

KONYA YERALTISULARINDA KLORLU FENOLLER

Mehmet Emin AYDIN, Senar ÖZCAN

Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fak., Çevre Mühendisliği Bölümü, Konya

Makalenin Geliş Tarihi: 03.12.2004

ÖZET: Fenoller tekstil, ilaç, plastik, kağıt ve boya sanayinden, tarım ilaçlarının ve dezenfektan maddelerin yapısından ve yanma prosesleri sonucu oluşan emisyonlarla çevreye yayılmaktadır. Fenoller çok düşük konsantrasyonlarda dahi suda tat ve koku problemi oluşturan, yüksek konsantrasyonlarda ise insan ve su yaşamı bakımından toksik etkisi bulunan bir grup organik bileşiklerdir. Amerika Çevre Koruma Teşkilatı (EPA) ve Avrupa Birliği (EC) tarafından içme suyunda öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılan fenoller için maksimum izin verilen konsantrasyon 0.5 µg/L olarak verilmiştir. Türkiye’de içme suyu standartları TS 266 ile belirlenmiştir ve incelenen klorlu fenol bileşikleri ile ilgili sınırlamalar yer almamaktadır. Çalışmada Konya içme suyu kaynağı olarak kullanılan kuyu suyu ve pınar suyu kaynaklarından alınan numunelerde fenol, 2,4-diklorofenol (2,4-DKF), 2,6-diklorofenol (2,6-DKF), 2,4,6-triklorofenol (2,4,6-TKF), 2,3,4,6-tetraklorofenol (2,3,4,6-TKF) ve pentaklorofenol (PKF) bileşiklerinin varlığı araştırılmıştır. Analizler EPA Metot 8041A (Phenols by Gas Chromatography) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İçme sularında incelenen fenol bileşiklerinin pg/L seviyelerinde tespiti için sıvı-sıvı ekstraksiyon, derivatizasyon, numune temizleme ve GC/ECD ile kantifikasyon aşamalarının optimizasyonu yapılarak metot belirlenmiştir. EPA Method 3510C’ye göre sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminin optimizasyonu yapılarak, fortifikasyon deneyleri ile geri kazanım oranı ve ölçüm limiti belirlenmiştir. Ekstraksiyondan sonra su numuneleri pentaflorobenzilbromür (PFBBBr) derivatizasyon yöntemi kullanılarak derivatize edildikten sonra EPA Metot 3630C kullanılarak temizlenmiştir. Analizler DB-5 kapiler kolon, elektron yakalayıcı dedektör (ECD), 6890 seri autosampler ile donatılmış Hewlett Packard 5890 Seri II gaz kromatografisinde, HP Chem-station programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yeraltısuyu, klorlu fenol, gaz kromatografi, Konya.

Chlorinated Phenols in Konya Groundwaters

ABSTRACT: Phenols are produced during in various industrial activities including textile, medicine, plastics, paper, paints, pesticides, disinfectants productions. Phenols cause taste and odor problems in drinking waters even in small concentrations. In higher concentrations however, phenols are toxic for humans and aquatic life. Phenols are classified as priority pollutants by EPA and EC and maximum allowable concentration is set as 0.5 µg/L for phenols. In this work, water samples taken from drinking water sources and well waters are analysed in terms of phenol, 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP), 2,6-dichlorophenol (2,6-DCP), 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-TCP), 2,3,4,6-tetrachlorophenol (2,3,4,6-TCP) and pentachlorophenol (PCP). Analyses were carried out according to Method 8041A given by EPA. Extraction method was optimized modifying Method 3510C by EPA. Recovery ratios in the analyses of fortified samples and detection and quantitation limits were determined using the optimized method. Phenols in water samples were derivatized by Pentafluorobenzylbromide (PFBBBr) derivatization method following the extraction step. Samples were cleaned-up according to Method 3630C by EPA. After derivatization analyses were carried out using Hewlett Packard 5890 series II gas chromatography equipped with DB-5 capillary column, electron capture detector (ECD) and 6890 series autosampler.

Key Words: Groundwater, chlorinated phenol, gas chromatography, Konya.

GİRİŞ

Fenoller çok düşük konsantrasyonlarda dahi suda tat ve koku problemi oluşturan, yüksek konsantrasyonlarda ise insan ve su yaşamı bakımından toksik etkisi bulunan bir grup organik bileşiklerdir. Fenoller ilk defa 1867 yılında cerrahi uygulamalarda dezenfektan olarak kullanılmıştır. Bu bileşikler diğer organik bileşiklere göre daha polar olup, su ortamında ng-µg/L seviyelerinde tespit edilebilmektedir (Nukatsuka ve diğ., 2000).

Su kalitesi konusunda dünyada kullanılan standartlar suyun kullanımına bağlı olarak ülkeden ülkeye farklılık göstermektedir. Türkiye’de içme suyu kalitesine bir standart getirmek amacıyla 1965 yılında TS 266 sayılı Türk Standardı çıkartılmıştır. TS 266 çıkartıldığı günden bu yana 3 defa revize edilmiş ve ilk sayısında 26 parametre için standart getirilmişken 1997’de 53 parametre için standart konulmuştur (Akar ve Kınacı, 2002). TS 266’nın 1965 yılı baskısında içme sularının fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgili sınırlandırmaların yer aldığı maddeler arasında fenolik maddeler parametresi bulunmaktadır. Kaynak sularında fenolik maddeler aranmazken, içme sularında maksimum değer 0.002 mg/L olarak verilmiştir. TS 266’nın revize edildiği 1986 baskısında fenolik maddeler parametresinde bir değişiklik yapılmamıştır. Revize edilmiş son 1997 baskısında ise fenolik maddeler parametresinin ismi fenoller (klor ile reaksiyona girmeyen tabi fenoller hariç, fenol indeksi olarak µg C₆H₅OH/L) olarak değiştirilmiş ve müsaade edilecek maksimum değer 0.5 µg C₆H₅OH/L ile sınırlandırılmıştır (TS 266, 1997).

Avrupa ve Amerika’da endüstriyel faaliyetlerin gelişimi ve çeşitli maddeler hakkında toksikolojik bilgilerin birikimine paralel olarak içme suyu standartları sürekli güncellenmektedir. Avrupa Birliği, içme suları için 41 parametreye “maksimum izin verilebilir konsantrasyon” (MAC) değeri belirlemiştir. 12 parametreye “izin verilebilir seviye”, 16 parametreye de “maksimum izin verilebilir konsantrasyon” ve “izin verilebilir seviye” belirlemiştir. Amerika’da EPA içme suyu standartlarını oluşturmakla görevlidir. Bu standartları uygulamakla eyalet yönetimleri

birinci dereceden sorumludur. EPA 83 organik mikro kirletici için “maksimum kirletici hedef seviyesi” ve “maksimum kirletici seviyesi” belirlemiştir ve bu listeye her üç yılda öncelikli kirleticiler listesinden seçilen 25 kirletici eklenmektedir. Öncelikli kirleticiler listesi de EPA tarafından her üç yılda bir güncellenmektedir. WHO 1984’de içme suları için izin verilebilen değerler yayınlamıştır. Bu değerler standart geliştirmeye başlangıç olması bakımından ve Dünyanın çeşitli ülkelerindeki ekonomik, siyasi, kültürel, ve çevre şartları göz önüne alınarak belirlenmiştir (Aydın, 2002).

Önemli miktarlarda yeraltı suları, yüzeysel sular, içme ve kullanma sularında tespit edilen fenol, 2-KF (2-klorofenol), 2,4-DKF, 2,4,6-TKF ve PKF bileşikleri EPA tarafından öncelikli kirleticiler olarak yayınlanmıştır. EPA’nın 2002 yılında yayınlanan İçme Suyu Standartları ve sağlıkla ilgili tavsiyelerine göre PKF için maksimum kontaminant seviyesi 1 µg/L iken diğer bileşikler için belirtilmemiştir. PKF ve 2,4,6-TKF’ün karaciğer ve böbrek problemlerine neden olduğu ve muhtemelen insanlar için kanserojen olduğu, bunun için insanlar üzerinde yapılmış yeterli araştırmanın olmadığı fakat hayvanlar üzerinde yeterli araştırmanın yapıldığı ve kanserojenik etkisinin olduğu belirtilmektedir (EPA, 2002).

Avrupa Birliği içme suyu standartlarına (EEC, 80/778/EEC) göre 2,4-DKF, 2,4,6-TKF ve 2-KF için maksimum izin verilebilir konsantrasyon değeri 0.5 µg/L iken PKF için bu değer 0.1 µg/L olarak belirtilmiştir.

WHO’nun içme sularında PKF için izin verilen değer 9 µg/L’dir. Kanada içme suyu standartlarında 2,4-DKF, 2,4,6-TKF, 2,3,4,6-TKF ve PKF bileşikleri için sırasıyla maksimum kabul edilebilir konsantrasyonlar 0.9 mg/L, 0.005 mg/L, 0.1 mg/L, 0.06 mg/L olarak verilmiştir.

TS 266’nın revize edildiği son 1997 baskısında EPA, WHO, EC ve Kanada’nın içme suyu standartlarında yer alan fenol, 2-KF, 2,4-DKF, 2,4,6-TKF, 2,3,4,6-TKF ve PKF bileşikleriyle ilgili herhangi bir sınırlama yer almamaktadır.

1986 yılında Yugoslavya’da içme suyu kaynağı olarak kullanılan kuyularda 8-30 ng/L 2,4-DKF, Finlandiya’daki kuyu sularında ise 0.01-0.57 µg/L konsantrasyonunda 2,3,4,6-TKF bileşiği tespit edilmiştir. Florida deponi sahası

yakınındaki yeraltısularında yaklaşık 17 µg/L konsantrasyon değerlerinde fenol tespit edilmiştir. 1980 yılında Amerika'da askeri bölgede kontamine olmamış kuyu sularında ortalama 26 µg/L değerinde, zararlı atık deponi sahası sızıntı sularında 248 µg/L değerinde, Kanada'da 12 farklı alandan alınan yeraltısuyu numunelerinde, Avusturalya'da organik atık deponi sahasıyla birleşen yeraltısularında 2,4-DKF tespit edilmiştir (HSDB, 1998).

Klorlu fenoller pestisit, dezenfektan madde, ahşap koruyucu üretimi ve kullanımında, tekstil sanayi, kimya endüstrisi, mobilya üretim merkezleri ve kâğıt fabrikalarından oldukça önemli miktarlarda çevreye yayılmaktadırlar. Klorlu fenollerin çevredeki durumu ve toksisitesi hakkında sürekli artan bilgiler, bu bileşiklerin resmi olarak denetim altına alınmasını gerektirmektedir.

Nüfusun hızlı bir şekilde artması ve sanayileşmenin yaygınlaşması sonucu kirletici cins ve miktarları gün geçtikçe artmakta ve bu durum içme suyu standartlarının sürekli yenilenmesini gerektirmektedir. Pek çok ülkenin içme suyu kalite standartlarında öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılan fenollerin Konya içme suyu kaynaklarında varlığının araştırılması ve bu konuyla ilgili olarak Türkiye'de İçme Suyu Kalitesini belirten TS 266'ya fenol bileşiklerinin tespiti ve maksimum müsaade edilebilecek miktarı konusunda bir parametrenin eklenmesi gerekliliğinden yola çıkılarak bu çalışma gerçekleştirilmiştir.

MATERYAL ve METOT

Su Numuneleri

Konya'da sulama suyu şebekesi, kullanma suyu şebekesi ve tatlı su şebekesi olmak üzere üç ayrı su şebekesi bulunmaktadır. Geçmişte şehrin su ihtiyacını karşılayan Mukbil, Beypınarı, Dutlu Kırı ve Çayırbağ pınar suyu kaynakları 1990'da yapılan bir projeye ayrı bir şebeke hattıyla mahallelere yapılan 697 çeşmeyle ücretsiz olarak halkın kullanımına sunulmuştur. Bu pınar suları çıktıkları yerlerde toplanarak cazibeli akışla şebekeye iletilmektedirler. Pınar sularının toplam debisi 78.6 L/s'dir. Pınarların çevresinde

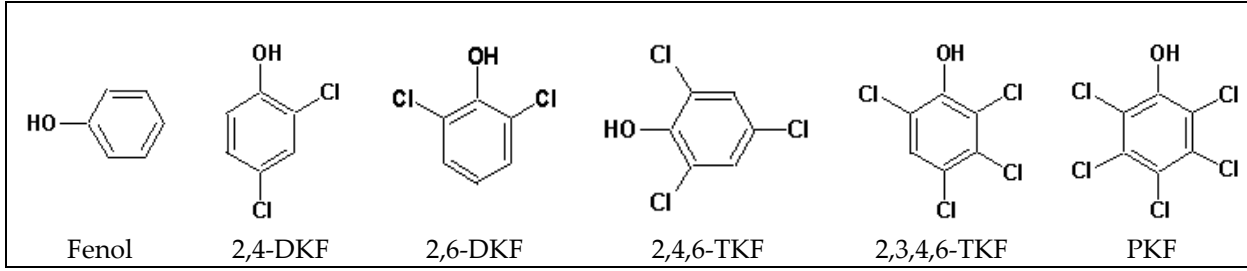
herhangi bir yerleşim birimi veya kirletici unsur bulunmadığından suları temiz olup dağıtım şebekesinde oluşabilecek bir kirliliğe karşı klorlanarak şebekeye verilmektedir. Pınar sularının kullanımının olmadığı saatlerde Çayırbağ kaynağı hattı üzerinde 2000 m³lük, Dutlu Kırı kaynağı hattı üzerinde 3000 m³lük gömme depolarda fazla sular depolanmakta ve gündüz saatlerinde çeşmelerin kesintisiz akması sağlanmaktadır. Tatlı su ve kullanma suyu kaynakları koruma altında olup, yakınında kirletici hiçbir unsur bulunmamakta ve yapılaşmaya müsaade edilmemektedir (KOSKİ, 2004).

KOSKİ Genel Müdürlüğü 2004 yılında barajdan 33 milyon m³, yeraltından ise 57 milyon m³ su olarak halkın kullanımına sunmuştur. Üç ayrı içme suyu şebekesine ve şehir merkezinde sulama suyu sistemine sahip olan Konya'da su kaynakları, kuyular ve baraj aracılığıyla elde edilen suların kontrolü günlük olarak gerçekleştirilmektedir. Kuyuların statik su seviyeleri 13-62 m aralığında değişmektedir (KOSKİ, 2004).

Standart ve Kimyasallar

Çalışmada kullanılan standartları Riedel'den temin edilmiştir. Stok standart çözeltiler n-hekzan çözücüsü kullanılarak hazırlanmıştır. Kullanılan solventler (aseton, n-hekzan, toluen, etilasetat, diklorometan), kimyasallar (Na₂SO₄, K₂CO₃, H₂SO₄, Na₂S₂O₃) ve silika gel 60 (0.063-0200 mm) Merck'ten, derivatizasyon reaktifi 2,3,4,5,6-Pentaflorobenzilbromür Aldrich'den, GC/ECD için PFB derivatizasyonu yapılmış stok karışık fenol standardı AccuStandard'dan temin edilmiştir. Konsantrasyon etme işlemlerinde rotary evaporatör ve azot gazı kullanılmıştır.

Şekil 1'de çalışmada incelenen fenollerin kimyasal yapıları, Tablo 1'de ise fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir. Şekil 1'de de görüldüğü gibi klorlu fenoller, klor atomunun fenol köküne bağlanmasıyla oluşmaktadır. Oda sıcaklığında tüm bileşikler katı halde bulunmaktadır. Tablo 1'de fenol bileşiklerinin erime noktalarının genelde düşük olduğu, suda çözünürlüklerinin yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 1. Çalışmada incelenen fenollerin kimyasal yapıları (HSDB, 1998).

Figure 1. Chemical structures of phenols considered in this work (HSDB, 1998).

Tablo 1. Çalışmada incelenen fenollerin kimyasal ve fiziksel özellikleri (HSDB, 1998).

Table 1. Chemical and physical characteristics of phenols considered in this work (HSDB, 1998).

Bileşik Adı	Molekül Formülü	Formül Ağırlığı	Erime Noktası, (°C)	Suda çözünürlüğü, (mg/L) (25 °C)	Buhar Basıncı, (mm Hg) (25 °C)	pK _{ow}
Fenol	C ₆ H ₆ O	94.11	40.91	67	0.35	1.46
2,4-DKF	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163	45	4500	0.12	3.06
2,6-DKF	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163	68.5	2650	0.036	2.75
2,4,6-TKF	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197.45	69	800	0.008	3.69
2,3,4,6-TKF	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231.89	70	1000	0.00423	4.45
PKF	C ₆ HCl ₅ O	266.35	190	14 (20 °C)	0.00011	5.01

pK_{ow}: oktanol-su dağılıma katsayısı

Kullanılan Cihaz

Analizler, DB-5 kapiler kolon (film kalınlığı 0.25 µm, iç çapı 0.25 mm, uzunluk 30 m), elektron yakalayıcı dedektör (ECD), 6890 seri II autosampler ile donatılmış Hewlett Packard 5890 seri II gaz kromatografisinde, HP 3396 series II integratör ve HP Chem-station program kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Split/splitless enjektör ile yapılan çalışmada splitless modda çalışılmıştır. Taşıyıcı gaz (akış hızı 1.41 mL/dk) ve make-up gaz olarak (akış hızı 45 mL/dk) azot kullanılmıştır. Enjeksiyon hacmi 1 µL'dir. Çalışılan Gaz Kromatografi şartları; injektör sıcaklığı 250 °C, dedektör sıcaklığı 320 °C'dir. Başlangıçtaki fırın sıcaklığı 150 °C olup bir dakika bu sıcaklıkta tutulduktan sonra 3 °C/dakika oranında 275 °C'ye artırılmış ve iki dakika bu sıcaklıkta tutulmuştur. Çalışma süresi 44.66 dakika sürmüştür.

Metot

İçme suyu numunelerindeki fenollerin tayininde EPA Metot 8041A kullanılmıştır. Bu metot fenollerin analizi için tek/çift kolon ya da

dedektör kullanarak açık tüp, kapiler kolon gaz kromatografi uygulamalarını tanımlamaktadır. Numuneler uygun bir numune hazırlama metodu kullanılarak ekstrakte edilirler. Analizden önce ekstrakt gerekirse temizlenir ve dedektör ile uygun bir solventle değiştirilir. Derivatize olmayan (türevlenmeyen) fenoller uygun tek ya da çift kolon kullanılarak GC/FID ile analiz edilebilir. Bu metot ayrıca diazometan ya da -bromo,2,3,4,5,6-penta-florotoluen (ayrıca pentaflorobenzilbromür, PFBBBr olarak bilinen) kullanılarak fenollerin derivatizasyonu için metotları içerir. Derivatizasyondan sonra fenoller GC/FID ya da GC/ECD ile tayin edilebilirler.

Su numuneleri ekstraksiyon işleminden önce içerisindeki kalıntı klor olma ihtimaline karşı 80 mg/L Na₂S₂O₃ eklenerek iyice çalkalandıktan sonra ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işleminde EPA Metot 3510C kullanılmıştır. Ekstraksiyon işleminde geri kazanım oranlarını belirleyebilmek için fortifikasyon deneyleri yapılmıştır. 250 mL'lik ayırma hunisi içerisine konan 200 mL saf su içerisine 5 ng/µL ve 1 ng/µL olacak şekilde karışık fenol standardı eklenmiştir ve ekstraksiyondan önce çalkalanarak su ile

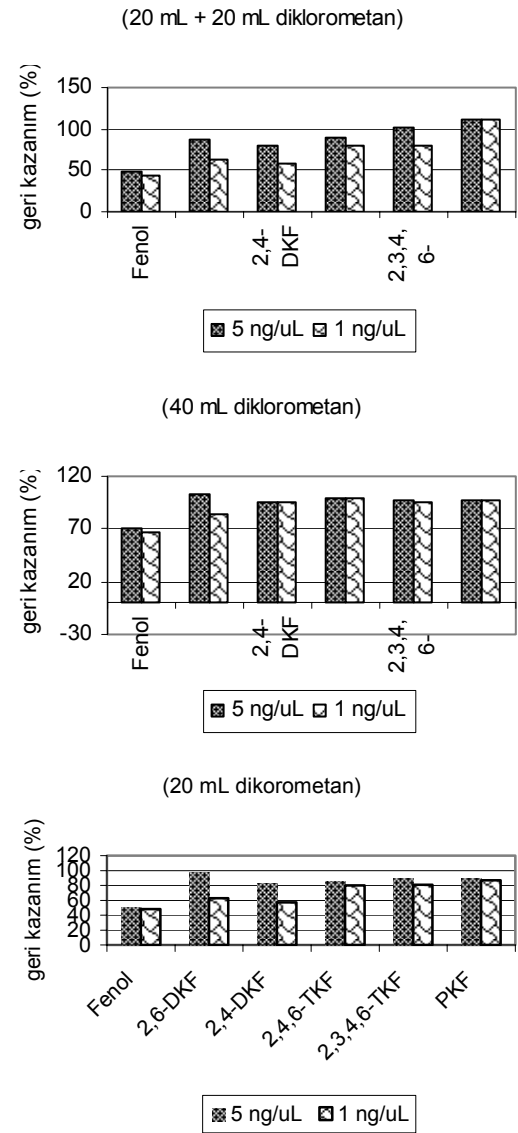
karışması sağlanmıştır. Fenol bileşiklerinin su ortamında ekstraksiyon ile organik faza alınmasını sağlamak için önce pH'sı H_2SO_4 (1:1, v/v) kullanılarak yaklaşık 2'ye ayarlanmıştır. Ekstraksiyon aşamasında organik çözücü olarak diklorometan kullanılmıştır. İlk denemede, dozlama yapılmış su 20 mL diklorometan ile 5 dakika süresince çalkalanmış ve organik fazın sudan ayrılması için 10 dakika beklendikten sonra alınan organik faz 1 mL'ye konsantre edilmiş ve diklorometan n-hekzan ile değiştirildikten sonra optimum GC/ECD şartlarında kantitatif analizi yapılmıştır. İkinci denemede, ekstraksiyon işlemine 20 mL diklorometan ile ekstrakte edilen su numunesi tekrar 20 mL diklorometan ile ekstrakte edilmiş ve alınan solvent fazları birleştirilerek konsantre edilmiş ve tayinleri yapılmıştır. Üçüncü denemede ise, 40 mL diklorometan ile ekstraksiyon yapılmıştır.

Şekil 2'de elde edilen fortifikasyon deneyi geri kazanım sonuçları görülmektedir. 20 mL diklorometan ile yapılan ilk denemede geri kazanım oranları, 5 ng/ μ L için %50-97 aralığında, 1 ng/ μ L için %48-89 aralığında elde edilmiştir. İkinci denemede 20 mL + 20 mL diklorometan ile yapılan ekstraksiyon deneyinde 5 ng/ μ L için %48-112 aralığında, 1 ng/ μ L için %43-111 aralığında elde edilmiştir. Üçüncü denemede ise, 5 ng/ μ L için %70-116, 1 ng/ μ L içinse % 67-116 aralığında elde edilmiştir. Bu nedenle su numunelerinin ekstraksiyonu 40 mL diklorometan kullanılarak yapılmıştır.

Çalışmada PFBBBr derivatizasyon metodu kullanılmıştır. % 5'lik PFBBBr reaktifi aseton içerisinde, %10'luk K_2CO_3 çözeltisi ise saf su ile hazırlanmıştır. Konsantrasyon tüpünün içerisine 1 mL 5 ng/ μ L konsantrasyonundaki stok karışık fenol standardı konulduktan sonra, 100 μ L %5 PFBBBr reaktifi, 100 μ L %10 K_2CO_3 çözeltisi eklenerek konsantrasyon tüpünün ağzı sıkıca kapatılmış ve 1 saat boyunca 60 °C'deki su banyosunda bekletilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözelti soğutulmuş ve 0.5 mL'ye konsantre edilmiştir. n-hekzan ile solvent değişimi yapılmış ve son hacim 1 mL'ye konsantre edilmiştir. Fenollerin derivatizasyon verimini belirleyebilmek için derivatize edilmiş 5 ng/ μ L konsantrasyonundaki fenol karışık stok solüsyonu, AccuStandard'dan temin edilen

GC/ECD için PFB derivatizasyonu yapılmış (M-8040-PFB-SET) karışık fenol solüsyonu ile kıyaslanmış ve derivatizasyon verimleri %90-100 aralığında elde edilmiştir.

Su numunelerinde bulunan ve numunelerin derivatizasyonu esnasında kaynaklanan kirleticilerin temizlenmesi amacıyla numuneler EPA Metot 3630C kullanılarak temizlenmiştir. Temizleme işlemine kullanılan silika gel (100/200 mesh) kullanılmadan önce 210 °C'de 2 saat aktive edildikten sonra su ile (%2) deaktive edilmiştir.



Şekil 2. Ekstraksiyon deneyi geri kazanım sonuçları (n=3).

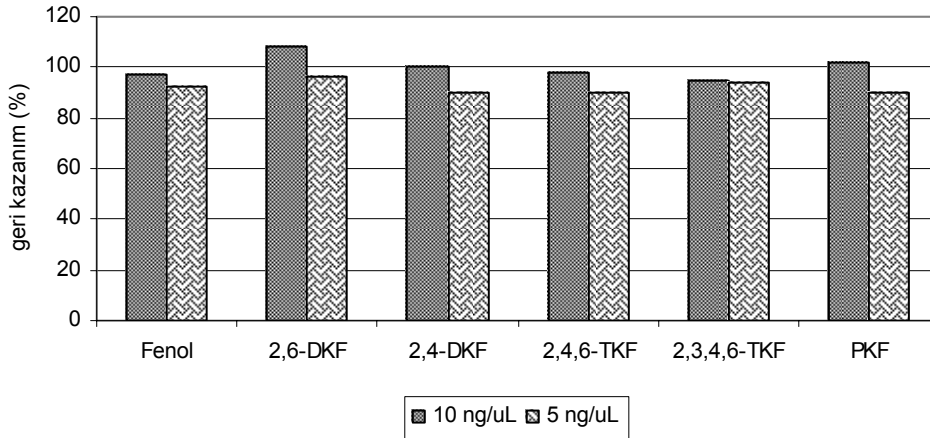
Figure 2. Recovery results of extraction experiments (n=3).

Metoda göre 4 g silika gel (%2 deaktif) ve 2 g Na_2SO_4 (1.5 cm çapında, 30 cm uzunluğunda) kolona yerleştirildikten sonra, 2 mL n-hekzan içerisindeki 10 ng/ μL ve 5 ng/ μL konsantrasyonundaki derivatize karışık standart kolona verilmiştir. 2 mL/dakika akış hızında 10 mL n-hekzan ile ön elusyon yapılmış ve eluat atılmıştır. Daha sonra elusyon işlemi %15 toluen içeren 10 mL n-hekzan (fraksiyon 1) ve %40 toluen içeren 10 mL n-hekzan (fraksiyon 2) ile yapılmıştır. Elde edilen eluatlar birleştirilerek 1 mL'ye konsantre edilmiş ve optimum GC/ECD şartlarında kantitatif analizi yapılmıştır. Şekil 3'de kolon deneyi geri kazanım sonuçları görülmektedir. Geri kazanım değerleri 10 ng/ μL karışık fenol standardı için %95-108 aralığında, 5 ng/ μL içinse %90-97 aralığında elde edilmiştir.

Ekstraksiyon, derivatizasyon, temizleme işlemlerinin optimizasyonu yapıldıktan sonra, içme suyu kaynaklarından alınan su numunelerinin; sıvı-sıvı ekstraksiyon (40 mL dikorometan), derivatizasyon (PFBBr

derivatizasyon metodu), numune temizleme (kolon sabit fazı; 4 g silika gel (%2 deaktif) ve 2 g Na_2SO_4 ; hareketli faz; fraksiyon 1 (10 mL n-hekzan), fraksiyon 2 (%15 toluen içeren 10 mL n-hekzan) ve fraksiyon 3 (%40 toluen içeren 10 mL n-hekzan)), GC-ECD ile kantitatif analizleri yapılmıştır.

Çalışmada kullanılan fenol bileşikleri için ölçüm limiti (LOD) ve kantitasyon limiti (LOQ) belirleme çalışması yapılmıştır. Bunun için 1 pg/ μL konsantrasyonundaki her bir fenol bileşiğinin ECD sinyal değerlerine ait standart sapma değerleri ve kalibrasyon grafiklerindeki eğim değerleri kullanılarak LOD ve LOQ değerleri hesaplanmıştır. Her bir bileşik için hesaplanan bu değerler Tablo 2'de görülmektedir. Tespit edilen bu değerler su numunelerinde elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Şekil 4'de 5 ng/ μL konsantrasyonundaki karışık fenol standardının kromatogramı görülmektedir.



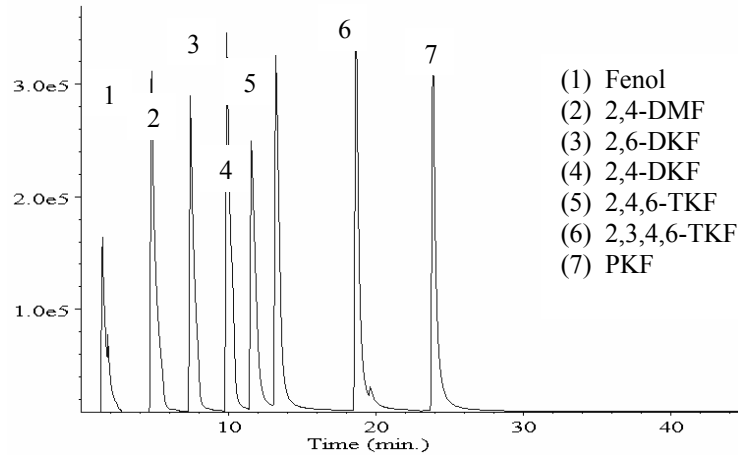
Şekil 3. Kolon deneyi geri kazanım oranları (%) (n=3).

Figure 3. Recovery ratios of column experiments (%) (n=3).

Tablo 2. Fenol bileşiklerinin LOD ve LOQ değerleri (pg/ μL).

Table 2. LOD and LOQ values of phenol compounds (pg/ μL).

Bileşik	LOD	LOQ
Fenol	0.002	0.006
2,6-DKF	0.342	1.138
2,4-DKF	0.388	1.292
2,4,6-TKF	0.869	2.893
2,3,4,6-TKF	0.218	0.726
PKF	0.044	0.146



Şekil 4. 5 ng/μL konsantrasyonundaki karışık fenol standardı kromatogramı.

Figure 4. Chromatogram of the 5 ng/μL mixture phenols Standard.

Ölçüm Tekniği Araştırma Sonuçlarının Tartışılması

Tor ve diğerleri (2003), atıksuda klorlu fenollerin analizi için analitik metot optimizasyonu yapmışlardır. Çalışmada 2-KF, 2,4-DKF, 2,4,6-TKF, PKF bileşikleri için tespit edilen LOD değerleri 12-28 pg/μL, LOQ değerleri de 40-93 pg/μL aralığında tespit edilmiştir. Bu sonuçlar bizim elde ettiğimiz LOD ve LOQ değerleri ile karşılaştırıldığında dedektör hassasiyetimizin daha yüksek olduğu görülmektedir.

Reitzel ve Ledin (2002), katı atık deponi sahalarından kirleticilerin sızması sonucu yeraltısularının kontamine olması nedeniyle deponi sahası sızıntı suyunda ve sızıntı suyuyla kontamine olan yeraltısularında bu organik kirleticilerden birisi olan fenollerini araştırmışlardır. Çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiş olup, ilk aşamada 27 fenol bileşiği için SPE metodunun optimizasyonu yapılmış, ikinci aşamada metot gerçek numunelere uygulanmıştır. Geri kazanım oranı %79-104 aralığında bulunmuştur. Dört farklı deponi sahasından alınan sızıntı sularında 12 farklı fenolün konsantrasyon değerleri 0.01-29 μg/L aralığında bulunmuştur.

Mol ve diğerlerinin (2000) yapmış oldukları çalışmada yüzey sularında bazı fenollerin tespitinde derivatizasyon reaksiyonunu etkileyen sıcaklık, zaman, pH, solvent türü, matriks ve derivatizasyon reaktif miktarı gibi parametrelerin etkinliğini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda minimum reaksiyon süresi

30 dakika, optimum sıcaklık 75 °C, en uygun solvent etilasetat, pH = 4 olarak tespit edilmiştir. Katı faz ekstraksiyon yöntemine göre geri kazanım oranı %58-106, sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde ise %109-117 aralığında bulunmuştur. Çalışmada ölçüm limiti 4-6 ng/L olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada elde ettiğimiz geri kazanım değerleri bu iki çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar ile karşılaştırıldığında sonuçların birbirleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve DEĞERLENDİRME

Mukbil, Beypınarı, Dutlu Kırı ve Çayırbağ pınar suyu kaynaklarından, sekiz farklı kuyudan ve Çayırbağ kaynak sularının toplandığı Hatip deposundan ve kuyu sularının toplandığı Dere deposundan kompozit olarak alınan su numunelerinin sıvı-sıvı ekstraksiyon, derivatizasyon, numune temizleme ve GC-ECD ile kantifikasyonu sonucu tespit edilen fenol bileşikleri Tablo 3'de verilmiştir.

Tablodan görüldüğü gibi 2,6-DKF, 2,4-DKF, 2,4,6-TKF ve 2,3,4,6-TKF bileşikleri hiçbir numunede bulunmazken, fenol ve PKF bileşikleri tespit edilmiştir.

Konya şehrinin içme suyu ihtiyacını karşılayan Mukbil, Çayırbağ, Dutlu Kırı ve Beypınarı pınar suyu kaynakları hiçbir arıtma işlemine tabi tutulmadan çıktıkları yerde toplanarak, şebekede uğrayabilecekleri bir kirlenmeye karşı klorlanarak şehre dağıtılmaktadır. Bu kaynaklardan Çayırbağ

pınar suyu kaynağında 1.29 µg/L ve Beypınarı tatlı su kaynağında 0.05 µg/L konsantrasyonunda PKF bileşiği tespit edilmiştir. Pınar suyu kaynaklarında fenol bileşiğinin varlığı bu bileşiği içeren bir kirlenici tarafından kirlendiğini, PKF'ün varlığı ise klorla dezenfeksiyonun bir sonucu olduğu tahmin edilmektedir. Konya şehrinin içme suyu ihtiyacını karşılayan bir diğer su kaynağı olan kuyulardan Yunus Emre kuyusunda 0.35 µg/L ve Çakıl Harmanlar I kuyusunda 2.28 µg/L konsantrasyon değerlerinde fenol bileşiği tespit edilmiştir.

Konya yeraltı su kaynaklarında tespit edilen fenol bileşikleri EPA içme suyu standartlarında PKF için verilen maksimum kirlenici konsantrasyon değeri olan 1.0 µg/L, Avrupa Birliği içme suyu standartlarına göre 0.1 µg/L, WHO içme suyu standartlarına göre 9 µg/L değerini aşmamaktadır.

Toksikolojik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda klorlu fenollerin toksikolojik etkisinin klorlama seviyesinin artmasıyla arttığı tespit edilmiştir. Hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalar kanserojen etkisinin kesinliğini gösterirken, insanlar üzerindeki etkisi ise bu bileşiklerin bulunduğu ortamlarda çalışan insanlar üzerinde gözlenmiştir. 1985 yılında Amerika'da 2,4-DKF ve fenol içeren çeşitli

herbisit üretimi yapan bir fabrikada çalışan işçilerde akciğer kanseri ve doku yumuşaması gibi risklerin arttığı görülmüştür. Yine bu bileşiklerin katı ve toz halinin deri ve gözü tahriş ettiği belirlenmiştir (HSDB, 1998).

SONUÇ ve ÖNERİLER

Araştırma sonucunda, içme sularında fenol, 2,6-DKF, 2,4-DKF, 2,4,6-TKF, 2,3,4,6-TKF ve PKF bileşiklerinin pg/L seviyelerinde tespiti için sıvı-sıvı ekstraksiyon, derivatizasyon, numune temizleme ve GC/ECD ile kantifikasyon aşamalarının optimizasyonu yapılarak metod belirlenmiştir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde 40 mL diklorometan ile %70-116 geri kazanım oranı elde edilmiştir. PFBBBr derivatizasyon yöntemi %90-100 verimle gerçekleştirilmiştir. Numune temizleme aşamasında sabit faz olarak 4 g silika gel (%2 deaktif) ve 2 g Na₂SO₄, hareketli faz olarak fraksiyon 1 (10 mL n-hekzan), fraksiyon 2 (%15 toluen içeren 10 mL n-hekzan) ve fraksiyon 3 (%40 toluen içeren 10 mL n-hekzan) kullanılmış ve geri kazanım oranı %90-97 aralığında elde edilmiştir. Kantitatif analizlerde GC-ECD kullanılmış ve ölçüm limiti 0.002-0.869 pg/µL, kantitasyon limiti 0.006-2.893 pg/µL olarak tespit edilmiştir.

Tablo 3. Su numunelerinde tespit edilen fenol bileşikleri (µg/L).

Table 3. Phenol compounds found in water samples (µg/L).

Numune Noktası	Fenol	2,6-DKF	2,4-DKF	2,4,6-TKF	2,3,4,6-TKF	PKF
Pınar Suyu Kaynakları						
Mukbil	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
Çayırbağı	1.29	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
Dutlu Kırı	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
Beypınarı	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	0.05
Hatip Depo	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
Kuyu Suları						
Selimsultan kuyusu	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
Esentepe II	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
Aydınlık III	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
Yunus Emre	0.35	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
Çakıl Harmanlar I	2.28	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
Yaylapınarı II	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
P3 Pompa İstasyonu	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
Mengene I	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
Dere Caddesi Depo	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl

<dl: ölçüm limiti altında

Konya içme suyu kaynaklarından alınan su numunelerinin analizi sonucunda 2,6-DKF, 2,4-DKF, 2,4,6-TKF ve 2,3,4,6-TKF bileşikleri hiçbir numunede bulunmazken, fenol ve PKF bileşikleri ise 0.05-2.28 ng/ μ L konsantrasyon aralığında tespit edilmiştir. Bu değerler Çevre Koruma Teşkilatı, Dünya Sağlık Örgütü ve Avrupa Birliği'nin içme suyu standartlarında araştırılan PKF bileşikleri ile ilgili belirtilen maksimum izin verilebilir değerleri aşmamaktadır.

Türkiye'de yürürlükte olan TS 266 ile US EPA, EC, WHO ve Kanada'nın içme ve kullanma suyu standartları karşılaştırıldığında çok önemli farklılıklar bulunmaktadır. Kanada ve ABD standartlarında kanserojenik etkisi olan fenol, trihalometan (THM) ve pestisitlerle ilgili parametrelerin yoğunlukta olduğu

görülmektedir. Özellikle fenol bileşikleri konusunda dünyanın pek çok ülkesinde 1970'li yıllardan bu yana çeşitli çalışmalar sürdürülmektedir. Yeraltısuları, yüzeysel sular, içme ve kullanma suları, deponi sahası sızıntı suları ve pek çok ortamda fenol bileşiklerinin tespiti konusunda çalışmalarda bulunulmuştur. Özellikle klorlu fenol bileşiklerinin toksisitesi ve çevredeki geniş yayılımı konusundaki araştırmalar sonucunda bu bileşiklerle ilgili sınırlamalar konulmuş ve içme suyu standartlarında bu bileşiklerle ilgili düzenlemeler yapılmıştır. Türkiye'de İçme Suyu Kalitesini belirten TS 266'da fenol bileşikleri ile ilgili düzenlemelerin yapılması ve içme sularının rutin kalite kontrolünde bu bileşiklere de yer verilmesi önerilir.

KAYNAKLAR

- Akar, A., Kınacı, C., 2002, "TS 266 İçme Suyu Kalite Standardının ve Türkiyede su kalite izleme çalışmalarının değerlendirilmesi", I. Ulusal Çevre Sorunları Sempozyumu, 13-20, Erzurum.
- Aydın, M.E., 2002, "Suda ve atıksuda organik mikrokirleticiler", III. Ulusal Kromatografi Kongresi, 106-114, 19-21 Haziran, Isparta.
- EPA., 2002, 2002 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories, United States Environmental Protection Agency,
- EPA Method 8041 A, 2000, Phenols by Gas Chromatography.
- EPA Method 3510 C, 1996, Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction.
- EPA Method 3630 C, 1996, Silica Gel Cleanup.
- HSDB, 1998, Hazardous Substances Data Bank. National Library of Medicine, National Toxicology Information Program, USA.
- KOSKİ Su Arıtma Tesisi, 2004, Konya.
- Mol, H.G.J., Sunarto, S., Steijger, O.M., 2000, "Determination of endocrine disruptors in water after derivatization with N-methyl-N (tert.-butyldimethyltrifluoroacetamide) using gas chromatography with mass spectrometric detection, J. Chromatog. A, **879**: 97-112.
- Nukatsuka, I., Nakamura, S., Watanabe, K., Ohzeki, K., 2000, "Determination of phenol in tap water and river water samples by solid-phase spectrophotometry", Anal. Sci., **16**: 269-273.
- Reitzel, L.A., Ledin, A., 2002, "Determination of phenols in landfill leachate-contaminated groundwaters by solid-phase extraction", J. Chromatog. A, **972**: 175-182.
- Rodriguez, I., Mejuto, M.C., Bollain, M.H., Cela, R., 1997, "Evaluation of two solid-phase extraction procedures for the preconcentration of chlorophenols in drinking water", J. Chromatog. A, **786**: 285-292.
- Tor, A., Cengelöglu, Y., Aydın, M.E., Kir, E., Ersoz, M., Gur, K., 2003, "A study on the analytical method for the analysis of selected chlorinated phenols in wastewater", 12th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region, October 4-8, Antalya, Turkey.
- TS 266 Türk Standardı, 1997, Sular-İçme ve Kullanma Suları, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

