



Şişelenmiş sularda ve tatlı su çeşme sularında trihalometan konsantrasyonları Trihalomethane concentrations in bottled water and fresh water taps

Arzu Ulvi^{1,*} , Senar Aydın² , Mehmet Emin Aydın³ 

^{1,2} Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

³ Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

Öz

Dünya çapında ekonomik ve çevresel maliyetine rağmen şişelenmiş sulara olan ilgi artmaktadır. Şişelenmiş sulara erişim gücü az olan kesimler ise şehirlerde bulunan tatlı su çeşmelerinden içme suyu ihtiyaçlarını karşılamaya çalışmaktadırlar. Bu çalışmada Konya’da satılan şişelenmiş suların 24 adet doğal kaynak suyu, 4 adet doğal mineralli su ve 28 adet tatlı su çeşmelerinden alınan numunelerde başlıca dezenfeksiyon yan ürünlerinden olan trihalometan (THM) (kloroform, bromodiklorometan, klorodibromometan, bromoform) bileşiklerinin varlığı araştırılmıştır. Piyasadan temin edilen 28 adet şişelenmiş suda THM bileşikleri dedeksiyon limitinin altında tespit edilmiştir. Tatlı su çeşmelerinden alınan 28 adet numunede ise bromoform hariç diğer THM bileşiklerinin varlığı tespit edilmiştir. Kloroform bileşiği 43.73 µg/L olarak en yüksek konsantrasyon da tespit edilen THM olmuştur. Bromodiklorometan bileşiği ise kloroform bileşiğinden sonra en sık tespit edilen bileşik olmuştur ve maksimum 5.37 µg/L konsantrasyonunda tespit edilmiştir. Toplam THM konsantrasyonlarına bakıldığında, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik’te verilen toplam THM’ler için 100 µg/L olan kalite standartlarını aşmadığı tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Şişelenmiş su, İçme suyu, Trihalometan, THM, Tatlı su çeşmesi

1 Giriş

Su kaynaklı bulaşıcı hastalıkları azaltmak için içme sularının dezenfeksiyonuna başlanmıştır ve bu büyük bir halk sağlığı başarısı olarak görülmüştür [1]. Suların dezenfeksiyonu kaynatma gibi fiziki işlemler ile ve UV ışınları, metal iyonları, halojenler, ozon, potasyum permanganat gibi oksidantlar kullanılarak yapılabilmektedir. [2]. Klorlama, kolay uygulanabilir olması, etkili oksitleme potansiyeli ve maliyetinden dolayı, en yaygın kullanılan dezenfeksiyon yöntemidir [3, 4]. İçme sularının klor ile dezenfeksiyonu, potansiyel olarak su kaynaklı ölümcül hastalıkların bulaşmasını önemli ölçüde azaltmıştır. Klorlama ile yapılan dezenfeksiyon çok etkili olmasına rağmen toksik dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) oluşturmasından dolayı kullanımı ile ilgili endişeler mevcuttur [1].

Dezenfeksiyon yan ürünleri, dezenfektanların organik ve inorganik maddelerle reaksiyona girmesi sonucu oluşan

Abstract

Despite the worldwide economic and environmental cost, interest in bottled water has been increasing. Those who have little access to bottled water try to meet their drinking water needs from fresh water fountains in cities. In this study, the presence of trihalomethane (THM) (chloroform, bromodichloromethane, chlorodibromomethane, bromoform) compounds, which are among the main disinfection by-products, were investigated in the samples taken from 24 natural spring waters, 4 natural mineral waters and 28 fresh water fountains sold in Konya. THM compounds were detected below the detection limit in 28 bottles of water supplied from the market. Except for bromoform, the presence of other THM compounds was detected in 28 samples taken from fresh water fountains. The chloroform compound was THM with the highest concentration of 43.73 µg/L. Bromodichloromethane compound was the most frequently detected compound after chloroform compound and was detected at a maximum concentration of 5.37 µg/L. Considering the total THM concentrations, it was determined that they did not exceed the quality standards of 100 µg/L for total THMs given in the Regulation on Water Intended for Human Consumption.

Keywords: Bottled water, Drinking water, Trihalomethane, THM, Fresh water fountain

istenmeyen bileşiklerdir. Doğal sularda ki toplam organik maddenin %80’inin çözünmüş organik madde (ÇOM)’den oluşmaktadır. ÇOM sudaki DYÜ oluşumunun başlıca sebebidir. ÇOM konsantrasyon ve özellikleri DYÜ’lerini oluşumunu ve çeşitliliğini etkiler. DYÜ oluşumunu etkileyen diğer faktörler ise bromür, iyodür, amonyak konsantrasyonu, klor dozu, pH, sıcaklık ve reaksiyon süresidir [1]. Trihalometanlar (THM’ler) ve haloasetik asitler (HAA’lar) klorlanmış sularda en sık ve en yüksek konsantrasyonlarda tespit edilen DYÜ’dir. Bunların dışında tanımlanmış 700’den fazla DYÜ bulunmaktadır [5]. THM’ler, klorlanmış suda ilk tanımlanan DYÜ’lerdir. THM’ler oda sıcaklığında ve yüksek dozlarda uçucudurlar ve ciltten geçebilen bileşiklerdir. Solunum ve yutmanın yanı sıra, duş alma, banyo yapma veya havuzda yüzme yoluyla deriden de alınabilirler [6]. THM oluşumu sıcaklık ile birlikte artmaktadır. İklim değişikliği ile ilgili yapılan çalışmalarda 2050 yılına kadar 1.8 °C sıcaklık artışı beklenmektedir. Bu

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: atekinay@erbakan.edu.tr (A. Ulvi)

Geliş / Received: 21.03.2022 Kabul / Accepted: 14.06.2022 Yayınlanma / Published: 18.07.2022

doi: 10.28948/ngumuh.1091070

durumun THM oluşumunu %39 oranında artmasına sebep olacağı öngörülmektedir [7, 8]. Dört hidrojen atomu içeren bir metan molekülündeki üç hidrojen atomu, klor ve brom ile yer değiştirirse en yaygın tespit edilen dört THM bileşiği oluşmaktadır. Triklorometan (CHCl₃, kloroform), bromodiklorometan (CHBrCl₂) klorodibromometan (CHBr₂Cl), tribromometan (CHBr₃, bromoform) en yaygın tespit edilen THM bileşikleridir. HAA'ler, THM'lerden sonra karşılaşılan esas dezenfeksiyon gruplarından biridir. Monokloroasetik asit, dikloroasetik asit, trikloroasetik asit, monobromoasetik asit, dibromoasetik asit, tribromoasetik asit, bromokloroasetik asit, bromodikloroasetik asit ve klorodibromoasetik asit olmak üzere başlıca 9 adet HAA vardır [9].

Düzenli olarak küçük miktarlarda maruz kalınan dezenfeksiyon yan ürünlerinin insan sağlığına olumsuz etkileri vardır [10]. THM grubunda kloroform, klorodibromometan, bromodiklorometan ve bromoform bileşiklerinin, HAA grubundan monokloroasetik asit, dikloroasetik asit, trikloroasetik asit, monobromoasetik asit, dibromoasetik asit bileşiklerinin kanser, sitotoksik, genotoksik, üreme anomalileri, doğum kusurları, böbrek ve karaciğer hasarı, sinir sistemi hasarı gibi sağlık etkileri ortaya çıkardığı bildirilmiştir [11-14].

Literatür çalışmaları incelendiğinde dezenfeksiyon yan ürünlerinin, su kaynaklarında, içme sularında ve içme suyu arıtma tesislerinde araştırıldığı görülmektedir. Örneğin THM'ler; Yunanistan da içme suyu dağıtım sisteminde 0.7-32.8 µg/L [15], Macaristan da içme suyu arıtma tesisinde 14.2-143 µg/L [16], İran da yüzeysel suda 92.9±43.7 µg/L [17], Hindistan da nehir suyunda 18.8 µg/L [18], Çin de yüzeysel sularında 35-228.4 µg/L [19], Pakistan da yeraltı sularında 189.97-431.26 µg/L [20], Katar da musluk sularında 0-89 µg/L [21] olarak tespit edilmiştir. Ülkemizde de DYÜ'ler ile ilgili yapılan çalışmalar mevcuttur. Örneğin, İzmir de içme suyunda toplam THM konsantrasyonu 2.86-183 µg/L aralığında tespit edilmiştir [22]. Aydın ve diğ., [23] Konya da yeraltı sularında THM konsantrasyonunu 20-295 µg/L aralığında tespit etmişlerdir. Ates ve diğ., [24] Türkiye'nin farklı bölgelerinden alınan yüzeysel su örneklerinde THM konsantrasyonunu 21-189 µg/L aralığında tespit etmişlerdir. Ankara içme suyu dağıtım şebekesinde THM konsantrasyonları, 25 farklı semtten alınan çeşme suyu örneklerinde incelenmiştir ve 25-105 µg/L aralığında tespit edilmiştir [25].

Dünya çapında ekonomik maliyeti ve çevresel zararlarına rağmen, şişelenmiş su kullanımı giderek artmıştır. Bu durum şişelenmiş suyun ulaşılabilirliği, sağladığı kolaylık, tat ve musluk suyundan daha güvenilir olduğu inancı ile bağlantılıdır [26]. Türkiye de 2020 yılında polietilen tereftalat (PET) ve cam şişelenmiş su üretimi 4.6 milyar litredir ve 2021 yılında ise 4.7 milyar litre olması beklenmektedir [27]. Şişelenmiş su üretiminde yüksek miktarda enerji ve kaynak kullanılmaktadır. Ayrıca şişelenmiş suyun ambalajlanması için PET yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle şişelenmiş suların en önemli çevresel etkileri üretim ve nakliyesinin yanı sıra ambalajlamadan kaynaklanan katı atıklardır [28]. Plastik ambalaj ürünleri sera gazları, partikül madde gibi çevreye

zararlı kimyasalların salınımında etkilidirler. Şişelenmiş suyun tüketiminin artması, dünya çapında plastik kirliliğinin de artmasına katkıda bulunmaktadır. Plastik kirliliği özellikle su ortamları için günümüzde ciddi çevre sorunları arasındadır [29]. Çevresel etkileri açısından değerlendirildiğinde, musluk suyu şişelenmiş suya göre daha iyi bir alternatiftir. İçme suyu kalitesi ile ilgili çalışmalar genellikle şebeke suyu için daha sık yapılmaktadır [30]. Şişelenmiş doğal kaynak suları ve doğal mineralli sular, işlenmemiş sular ve bu sebeple DYÜ'lerini içermedikleri var sayılır. Şişelenmiş sular organik bileşiklerin varlığı kalitesinin sorgulanmasına sebep olur. Şişelenmiş sular üç potansiyel organik kirlenme yolu vardır. Bunlar; akiferde kirlenici olarak bulunan bileşikler; şişeleme tesisinden kaynaklanan kontaminasyon ve ambalaj malzemesinden suya geçiş şeklinde sıralanabilir [31-33]. İsviçre'de yapılan çalışmalarda PET şişelerden organik bileşiklerin düşük konsantrasyonlarda da olsa suya geçtiği tespit edilmiştir [33]. Özellikle fitalatlar, şişelenmiş sular PET şişelerden suya geçmesi beklenen kirlenici gruplarındadır. Şişelenmiş suların depolanma koşulları, sıcaklık, zaman, maruz kaldığı güneş ışığı yoğunluğu, suyun pH değeri ve şişenin boyutu ambalajdan suya geçişi etkileyen faktörlerdendir. Yüksek sıcaklık ve depolama süresindeki artışlar ile kirlenicilerin suya geçişi arasında pozitif korelasyon mevcuttur [34]. Dört yıl süren bir Amerikan araştırmasında, analiz edilen şişelenmiş su örneklerinin üçte birinin, sınırları aşan seviyelerde bakteri veya diğer kimyasal kirlenicileri içerdiği belirlenmiştir [33]. Şişelenmiş sular mikroplastikleri de içerebilirler, bu nedenle son zamanlarda şişelenmiş sular mikroplastiklerin varlığı ile ilgili çalışmalar yapılmaya başlanmıştır [35]. Karaman ve diğ., [36] Yunanistan'da inceledikleri şişelenmiş su örneklerinde doğal radyo nüklidleri ve Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Se, Sn, Mo ağır metallerini tespit etmişlerdir. Aslında hem musluk suyu hem de şişelenmiş su sağlık ile ilgili zararlı maddeler içerebilir. Literatürde şişelenmiş sulardaki DYÜ'lerin araştırılması ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda şişelenmiş sular DYÜ'ler tespit edilmiştir [8, 26, 37, 33]. Yapılan bazı çalışmalarda ise şişelenmiş sular DYÜ'lere rastlanmamıştır [38-40, 30].

Konya'da şişelenmiş su tüketiminin yanı sıra şehrin farklı yerlerinde bulunan tatlı su çeşmeleri ile de insanlar içme suyu ihtiyaçlarını karşılamaktadırlar. Tatlı su çeşmelerine Çayırbağı, Dutlukırı, Kırantaya, Mukabil ve Beypınarı tatlı su kaynaklarından su verilmektedir. Çayırbağı, Dutlukırı, Kırantaya, Mukabil ve Beypınarı kaynaklarından alınan su, dağıtım şebekesinde karışmaktadır. Çayırbağı, Dutlukırı kaynaklarından alınan su depo çıkışlarında klorlanarak dağıtım şebekesine verilmektedir. Mukbil, Beypınarı ve Kırantaya kaynaklarından alınan su doğrudan dağıtım şebekesine verilmektedir [41].

Bu çalışmada Konya'da bulunan market, büfe gibi yerlerden halkın satışına sunulan 24 adet şişelenmiş doğal kaynak suyu ve 4 adet şişelenmiş doğal mineralli su temin edilmiştir. Ayrıca Konya'da bulunan tatlı su çeşmelerinden 28 adet (11 adet Selçuklu ilçesi, 11 adet Meram ilçesi, 6 adet Karatay ilçesi) su numunesi alınmıştır. Alınan içme suyu

örneklerinde THM (kloroform, bromodiklorometan, klorodibromometan, bromoform) bileşiklerinin varlığı araştırılmıştır.

2 Materyal ve metot

2.1 Araştırılan bileşikler ve kullanılan kimyasallar

Kloroform, bromodiklorometan, klorodibromometan, bromoform bileşiklerini içeren 1000 µg/mL konsantrasyonundaki standart Absolute Standards'dan temin edilmiştir. Ekstraksiyon için kullanılan Metil Tert Butil Eter (MTBE) solventi ve sodyum sülfat kimyasalı Merck firmasından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan deiyonize su Millipore marka safsu cihazından elde edilmiştir.

Tablo 1'de araştırılan THM bileşiklerin fiziko-kimyasal özellikleri verilmiştir

2.2 Su örnekleri

Çalışmada incelenen şişelenmiş su örnekleri, Konya'da marketlerde, büfelerde ve okul kantinlerinde sıklıkla satılan 500 mL hacminde 28 farklı marka şişelenmiş sudur. Çayırbağı, Dutlukırı, Kırantaya, Mukabil ve Beypınarı tatlı su kaynaklarından alınan sular tatlı su çeşmeleri ile halkın içme suyu ihtiyacı için kullanılmaktadır. Çayırbağı, Dutlukırı kaynaklarından alınan sular depo çıkışlarında klorlanarak tatlı su çeşmelerine verilmektedir. Selçuklu, Meram ve Karatay ilçelerinden bulunan tatlı su çeşmelerinden 28 adet su örneği alınmıştır.

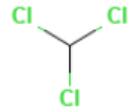
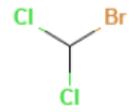
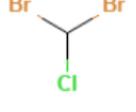
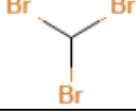
Şişelenmiş su numunelerinden doğal kaynak sularının alüminyum konsantrasyonları <0.02-19.08 µg/L, amonyum konsantrasyonları 0.01-13 µg/L, klorür konsantrasyonları 0.01-7.9 mg/L, iletkenlik değerleri 15-3000 µS/cm, pH değerleri 6.8-8.3, demir konsantrasyonları 1-16 µg/L, mangan konsantrasyonları 0.7-2.6 µg/L, oksitlenebilirlik

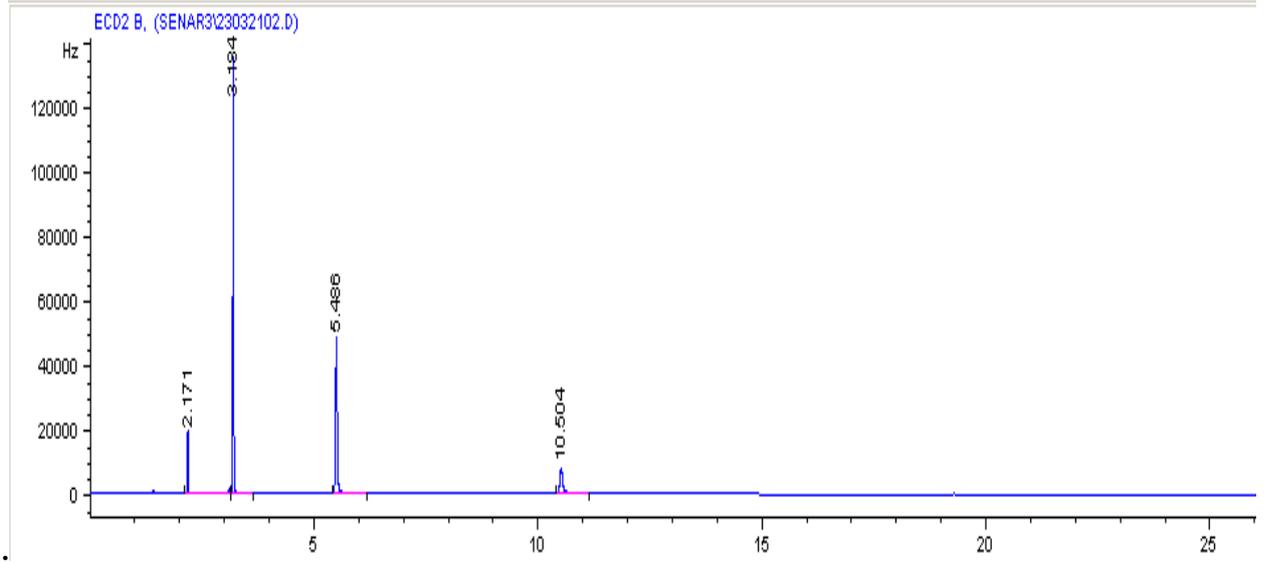
değerleri 0-5 mg/L, sülfat konsantrasyonları 0.005-29 mg/L, sodyum konsantrasyonları 0.008-73 mg/L aralığındadır. Doğal mineralli suların florür konsantrasyonları 0.03-0.096 mg/L, bikarbonat konsantrasyonları 85-176 mg/L, klorür konsantrasyonları 1-12 mg/L, sülfat konsantrasyonları 1.5-8 mg/L, kalsiyum konsantrasyonları 16-32 mg/L, mangan konsantrasyonları 3-8 mg/L, potasyum konsantrasyonları <0.2-6.7 mg/L, sodyum konsantrasyonları 2.2-9.6 mg/L, demir konsantrasyonları 0.007-0.028 mg/L ve toplam mineralizasyon konsantrasyonları 122-547.8 mg/L aralığındadır.

2.3 GC-µ-ECD analizleri

Metot optimizasyon çalışması için öncelikle GC-µ-ECD çalışma şartları optimize edilmiştir. Bunun için farklı sıcaklık programları ile çalışılmış ve en iyi pik ayrımı ve en iyi pik yüksekliğinin elde edildiği sıcaklık programı kullanılmıştır. Bu program için fırın sıcaklığı 35 °C'de 10 dakika tutulmuş, ardından 15 °C/dakika hızında 280 °C'ye çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 1 dakika beklenmiştir. Toplam analiz süresi 27.33 dakika sürmüştür. Enjektör ve dedektör sıcaklıkları 200 °C olarak alınmıştır. Enjeksiyon miktarı 1 µL'dir. Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum, tamamlayıcı gaz olarak ise yüksek saflıkta nitrojen kullanılmıştır. GC-µ-ECD sisteminde HP-5 5% phenylmethyl siloxane fused silica capillary kolon (30 m uzunluğunda, 0.32 mm iç çapında ve 0.25 mm film kalınlığında) kullanılmıştır. Şekil 1'de optimum çalışma şartlarında elde edilen 1 ng/µL konsantrasyonuna sahip THM standardının piki görülmektedir. Şekilde görülen pikler çıkış sırası ile kloroform, bromodiklorometan, klorodibromometan, bromoform bileşiklerine aittir. Tablo 2'de araştırılan bileşikler için GC-µ-ECD sisteminde elde edilen analitik parametreler verilmiştir.

Tablo 1. Araştırılan THM bileşiklerinin fiziko-kimyasal özellikleri

THM'ler	Kimyasal formül	Molekül ağırlığı (g/mol)	Kaynama noktası (°C)	Molekül yapısı
Kloroform	CHCl ₃	119.4	62	
Bromodiklorometan	CHBrCl ₂	163.8	90	
Klorodibromometan	CHBr ₂ Cl	208.2	117	
Bromoform	CHBr ₃	252.7	149	



Şekil 1. THM standardı piki (çıkış sırası: kloroform, bromodiklorometan, klorodibromometan, bromoform)

Tablo 2. Araştırılan bileşikler için GC- μ -ECD sisteminde elde edilen analitik parametreler

z	Dedeksiyon limiti (dl) (ng/ μ L)	Lineer aralık (μ g/L)	R ²	RSD (%) (n=5)
Kloroform	0.001	0.001-10	0.996	2.31
Bromodiklorometan	0.0001	0.001-10	0.997	1.25
Klorodibromometan	0.0004	0.001-10	0.998	1.42
Bromoform	0.001	0.001-10	0.999	2.23

Tablo 3. Gerçekleştirilen ekstraksiyon deneylerinin şartları

	Ekstraksiyon metodu 1	Ekstraksiyon metodu 2	Ekstraksiyon metodu 3
Numune hacmi (mL)	20	10	30
MTBE (mL)	8	3	2
Sodyum sülfat (g)	8.5	10	4

2.4 Ekstraksiyon çalışması

Ekstraksiyon metodunda bileşiklere ait geri kazanım değerlerinin belirlenmesi için THM bileşikleri ile spike yapılmış deiyonize su farklı ekstraksiyon metodları için çalışılmıştır. Kullanılan metotlarda farklı numune hacmi, MTBE hacmi ve sodyum sülfat miktarı kullanılarak hedef bileşiklere ait geri kazanım verimi hesaplanmıştır. Denenen üç farklı ekstraksiyon metodu ile ilgili kullanılan deneysel şartlar Tablo 3’de verilmiştir.

Ekstraksiyon için 1.0 ng/ μ L konsantrasyonun da THM bileşiklerini içeren numuneler 40 mL EPA vialı içerisine konulduktan sonra üzerine MTBE ve sodyum sülfat eklenmiş ve 4 dk hızlı bir şekilde çalkalanmıştır. Daha sonra solvent faz ayrımının gerçekleşmesi için 2 dk beklenildikten sonra ayrılan solvent fazdan 1 mL alınarak GC/ μ -ECD analizi için vial içerisine aktarılmıştır.

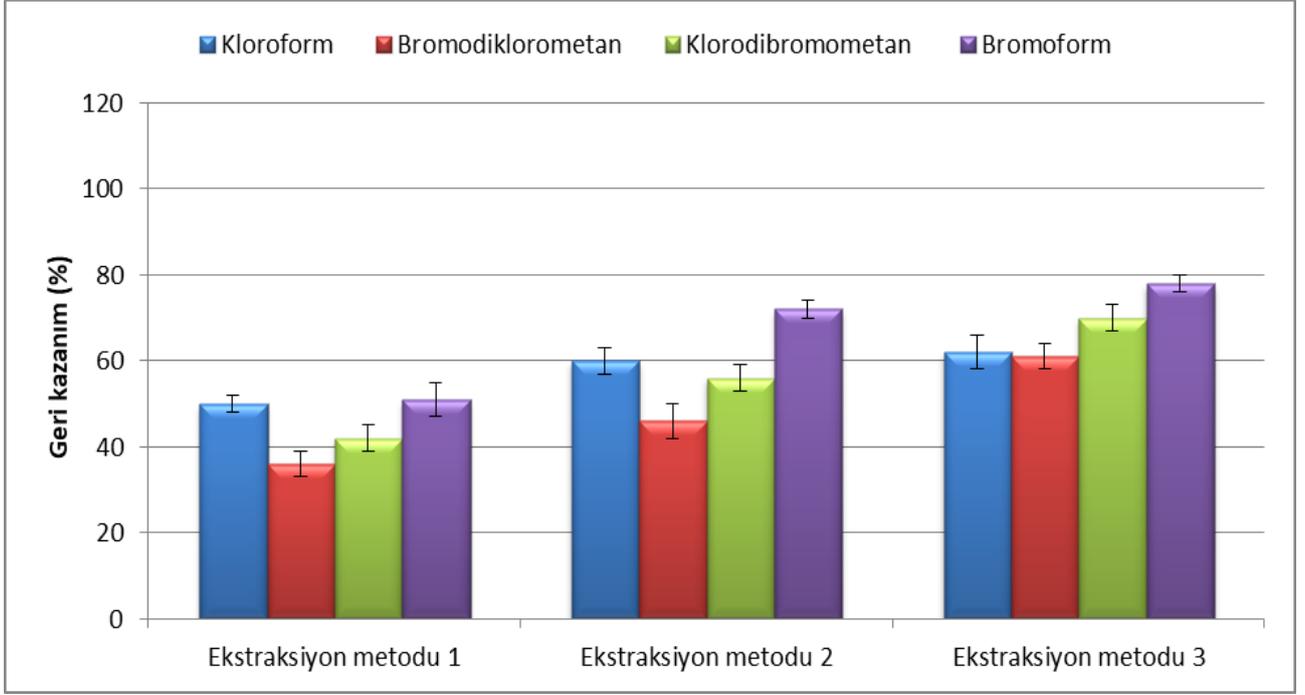
Analizler sonucunda hedef bileşiklere ait metot geri kazanım verimleri Şekil 2’de verilmiştir. Şekil 2

incelendiğinde bileşiklerin geri kazanım verimlerinin 1. ekstraksiyon metodunda maksimum %50’lerde olduğu, 2. ekstraksiyon metodunda sadece bir bileşik için geri kazanım veriminin %60’ı geçtiği, 3. ekstraksiyon metodunda ise bütün bileşiklerde %60-80 arasında geri kazanım verimi sağlandığı görülmektedir. Bu sonuçlar göz önüne alınarak ekstraksiyon metot optimizasyon çalışmalarına 3 nolu metot ile devam edilmiştir.

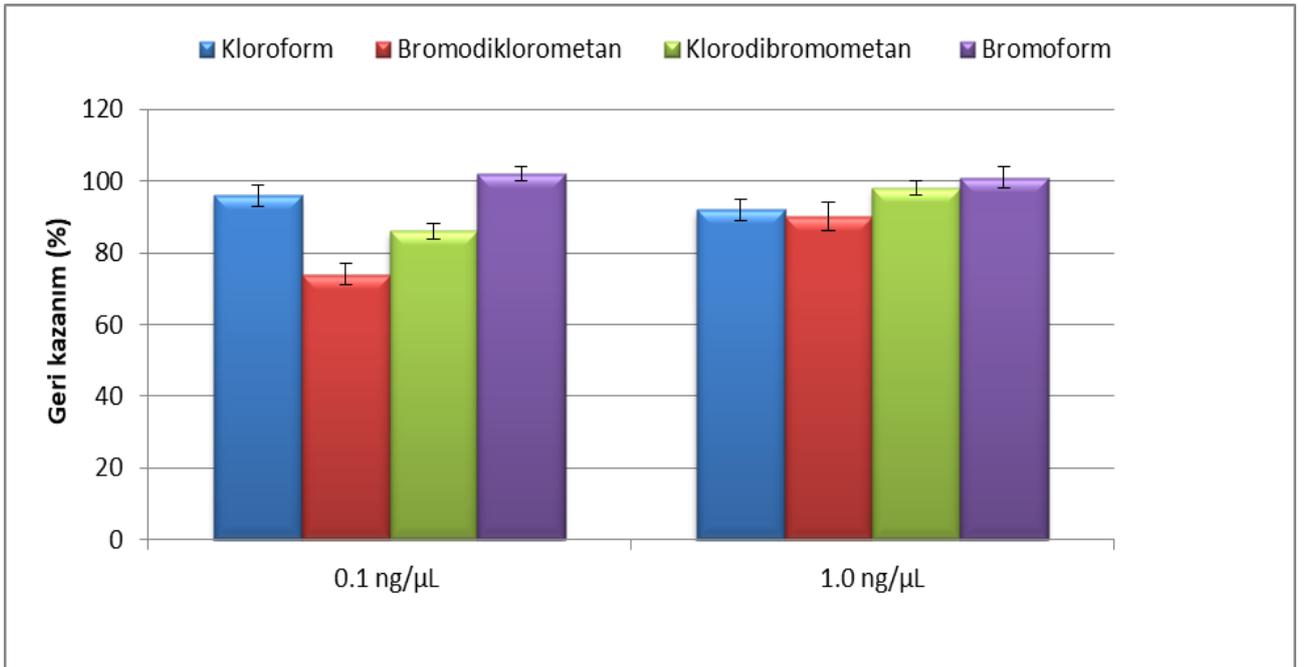
Farklı bileşik konsantrasyonlarının metot üzerindeki etkisini belirlemek için farklı fortifikasyon seviyelerinde çalışılmıştır ve ayrıca geri kazanım verimini iyileştirmek için modifiye edilmiştir. Bu amaçla 0.1 ng/ μ L ve 1.0 ng/ μ L konsantrasyonunda THM bileşikleri içeren 30 mL numune 40 mL EPA vialı içerisine konulmuştur. İçerisine 2 mL MTBE ve 4 g sodyum klorür konulduktan sonra 4 dk hızlı bir şekilde çalkalanmıştır. Daha sonra solvent faz ayrımının gerçekleşmesi için 2 dk bekletilmiştir. Ayrılan solvent faz vial içerisinden alınmıştır. 2 mL MTBE eklenerek ekstraksiyon bir kez daha tekrarlanmıştır.

Ve alınan solvent faz daha önceki solvent faz ile birleştirilerek GC'ye enjeksiyon gerçekleştirilmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki fortifikasyonlar için elde edilen metot geri kazanım sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3 incelendiğinde ekstraksiyon metodunda yapılan modifikasyonlar ile metot geri kazanım veriminin arttığı (%90-101) görülmektedir. Ayrıca araştırılan bileşik

konsantrasyonlarındaki değişimin ekstraksiyon metodu üzerine negatif etkisi olmadığı belirlenmiştir. Ekstraksiyon çalışmalarında GC/ μ -ECD sisteminde çalışılan lineer aralık 0.001-10 μ g/L'dir.



Şekil 2. Farklı ekstraksiyon metodları için THM bileşiklerine ait metot geri kazanım değerleri



Şekil 3. Farklı THM konsantrasyonları için THM bileşiklerine ait metot geri kazanım değerleri

3 Bulgular ve tartışma

Bu çalışmada incelenen şişelenmiş su numunelerinde THM bileşikleri tespit edilmemiştir. İncelenen şişelenmiş sular ozonla zenginleştirilmiş hava yöntemi ile oksijenleme işlemine tabi tutulmuştur. Klor ile dezenfeksiyon işlemi yapılmadığı için THM bileşiklerinin oluşmadığı düşünülmüştür. Tatlı su çeşmelerinden alınan su numunelerinde tespit edilen THM bileşiklerinin konsantrasyonları **Tablo 4** de verilmiştir.

Konya da tatlı su çeşmelerine su sağlanan beş kaynaktan ikisi klor ile dezenfeksiyon işleminden sonra dağıtım şebekesine verilmektedir. Diğer üç su kaynağına herhangi bir dezenfeksiyon işlemi uygulanmamaktadır. Hangi tatlı su çeşmesine hangi kaynaktan su verildiğine dair bir bilgi yoktur. Beş su kaynağından alınan su, dağıtım şebekesinde karışarak tatlı su çeşmelerine ulaşmaktadır. **Tablo 4** incelendiğinde bromoform bileşiğinin bütün numunelerde dedeksiyon limitinin altında tespit edildiği, klorodibromometan bileşiğinin bir numune dışında diğer numunelerde dedeksiyon limitinin altında tespit edildiği görülmektedir. İncelenen bileşikler için dedeksiyon limiti değerleri **Tablo 2** de verilmiştir. İncelenen 28 tatlı su çeşmesi numunesinin 20 tanesinde kloroform bileşiği, 8 tanesinde bromodiklorometan tespit edilmiştir. Kloroform bileşiği maksimum 43.7 µg/L, bromodiklorometan bileşiği maksimum 5.4 µg/L olarak tespit edilmiştir. Tatlı su kaynaklarından alınan suların klorlaması sonucu, genellikle oluşan THM'ler içinde ana bileşik kloroform bileşiğidir. Deniz suyundan içme suyu üretim proseslerinde ise bromürün fazla olmasından dolayı genellikle bromlu THM'ler baskın tür olarak bulunmaktadır [42, 43]. Bromoform genellikle klorlanmış içme sularında düşük konsantrasyonlarda bulunur [44]. Kaynak sularında değişen koşullara bağlı olarak reaksiyona girebilecek çözülmüş organik maddeler bulunabilir. Örneğin Leivarada ve diğ., [33] kloroform bileşiğini ilk numune alma sırasında tespit etmemelerine rağmen, soda numunelerinde dış ortam koşullarına maruz bırakıldığında kloroform tespit etmişlerdir. Sıcaklık ve güneş ışığı nedeniyle suda büyüyen mikroorganizmaların zamanla THM konsantrasyonlarında artışa sebep olduğu sonucuna varmışlardır.

Bu çalışmada en sık ve en yüksek konsantrasyonlarda kloroform bileşiği tespit edilmiştir. Tatlı su kaynaklarında bromür konsantrasyonlarının düşük olduğu bilinmektedir. Tatlı su çeşmelerine su sağlayan kaynaklardan ikisinin klor ile dezenfekte edilmesinden dolayı kloroform bileşiğinin yüksek konsantrasyonlarda tespit edildiği öngörülmektedir. Kloroform bileşiğinden sonra en sık ve en yüksek konsantrasyonlarda tespit edilen bileşik bromodiklorometan bileşiği olmuştur. S-7 ve K-27 nolu numunelerde bromodiklorometan bileşiği yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. Klorla dezenfekte edilen ve hiçbir dezenfeksiyon işlemine tabi tutulmayan sular, tatlı su çeşmelerine su dağıtım şebekesinde karışmaktadır. Hangi tatlı su çeşmesine hangi kaynaktan su geldiği bilinmemektedir. S-7 ve K-27 nolu numuneler de kloroform

bileşiği konsantrasyonu da yüksek tespit edilmiştir. Klorodibromometan bileşiği ise sadece S-7 nolu numunede tespit edilmiştir. Bu iki çeşmeye verilen suyun klorlanmış su kaynaklarından olabileceği bu yüzden konsantrasyonların yüksek olduğu öngörülmektedir.

Tablo 5'te ülkemizde ve dünyada toplam THM bileşikleri için belirlenen sınır değerler görülmektedir. Şişelenmiş sulara bütün THM bileşikleri dedeksiyon limitinin altında tespit edilmiş olup sınır değerlerin aşılmadığı belirlenmiştir. Tatlı su çeşmelerinde toplam THM konsantrasyonları <dl-43.7 µg/L arasındadır. **Tablo 5**'teki sınır değerler ile kıyaslandığında, tespit edilen konsantrasyonların sınır değerleri aşmadığı görülmektedir.

Şişelenmiş sulara THM bileşiklerinin varlığı ile ilgili literatürde bazı çalışmalar mevcuttur. Avusturalya da en yaygın tüketilen 6 farklı marka şişelenmiş sudaki DYÜ konsantrasyonları incelenmiştir. Tespit edilen en yüksek THM konsantrasyonu 30 µg/L olarak tespit edilmiştir. Şişelenmiş sulara da DYÜ'lerin bulunabileceği ispatlanmıştır [8]. Ikem [26], süpermarketten alınan kaynak, arıtılmış, damıtılmış ve meyve aromalı şişelenmiş sulara THM'lerde dahil olmak üzere uçucu organik kirleticileri araştırmıştır. Şişelenmiş su numunelerinde toplam THM konsantrasyonları 0-17.86±0.35 ng/L aralığında tespit edilmiştir. Khan ve diğ., [37] Suudi Arabistan da yerel süper marketlerden toplanan 11 adet şişelenmiş kaynak suyunda DYÜ'lerden perkloratı 5.33-32.74 mg/L, bromatı 7.52-16.43 mg/L aralığında bulmuşlardır. Çalışma da Türkiye'den alınan bir şişelenmiş kaynak suyu da incelenmiştir. Türkiyeden alınan numunede perklorat 22.64 mg/L, bromat 8.34 mg/L olarak bulmuşlardır. Yunanistan da doğal mineralli ve karbonize 13 adet şişelenmiş suda THM'ler maksimum 21.7 µg/L olarak tespit edilmiştir [33]. Yapılan bazı çalışmalarda ise şişelenmiş sulara THM'lere rastlanmamıştır [38-40, 30]. Farklı ülkelerde şişelenmiş sulara tespit edilen THM bileşikleri, şişelenmiş sulara uygulanan dezenfeksiyon işlemleri sonucu oluşabilirler, depolama, paketleme süreçlerinde bulaş yolu ile geçmiş olabilirler.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada incelenen şişelenmiş su numunelerinde araştırılan THM bileşikleri tespit edilmemiştir. Fakat şişelenmiş sularla ilgili yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde farklı ülkelerde şişelenmiş sulara THM bileşikleri ve farklı diğer kirleticilerin tespit edildiği görülmüştür. Şişelenmiş sular ile ilgili standart parametreler dışında uçucu organik ve inorganik kirleticilerin de takibinin yapılması gerekmektedir. Konya da içme suyu olarak halkın sıklıkla tükettiği tatlı su çeşmelerinin suları incelendiğinde ise THM bileşiklerine rastlanmıştır. Tatlı su çeşmelerine su temini yapılan beş kaynaktan ikisinin klorla dezenfekte edildiği, diğer üç su kaynağında dezenfeksiyon yapılmadığı bilinmektedir. Tespit edilen THM konsantrasyonları yönetmeliklerde belirlenen sınır değerleri aşmamaktadır. Kanserojen olarak sınıflandırılan THM bileşiklerinin insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri bilinmektedir. İnsanların

THM'lere sadece içme suyu kullanımında değil, aynı zamanda yemek pişirme, duş alma, temizlik yapma ve benzeri durumlarda da maruz kaldığı dikkate alınmalıdır.

Düşük konsantrasyonlarda sürekli maruziyetin oluşturabileceği sağlık etkileri göz önünde bulundurulmalıdır.

Tablo 4. Tatlı su çeşmelerinden alınan içme suyu örneklerinde tespit edilen THM konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$)

No	Kloroform	Bromodiklorometan	Klorodibromometan	Bromoform	Toplam THM
S-1	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
S-2	2.0	<dl	<dl	<dl	2.0
S-3	8.2	1.0	<dl	<dl	9.2
S-4	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
S-5	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
S-6	3.9	<dl	<dl	<dl	3.9
S-7	11.7	3.6	1.1	<dl	16.4
S-8	0.87	<dl	<dl	<dl	0.9
S-9	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
S-10	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
S-11	3.1	<dl	<dl	<dl	3.1
M-12	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
M-13	5.6	2.7	<dl	<dl	8.2
M-14	7.1	<dl	<dl	<dl	7.1
M-15	3.8	<dl	<dl	<dl	3.8
M-16	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
M-17	3.7	0.04	<dl	<dl	3.8
M-18	43.7	<dl	<dl	<dl	43.7
M-19	2.5	<dl	<dl	<dl	2.5
M-20	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
M-21	6.3	0.6	<dl	<dl	6.9
M-22	10.2	0.7	<dl	<dl	10.9
K-23	11.6	1.1	<dl	<dl	12.7
K-24	2.7	<dl	<dl	<dl	2.7
K-25	5.2	<dl	<dl	<dl	5.2
K-26	3.1	<dl	<dl	<dl	3.1
K-27	24.1	5.4	<dl	<dl	29.5
K-28	4.6	<dl	<dl	<dl	4.6

S: Selçuklu, M: Meram, K: Karatay <dl: dedeksiyon limitinin altında

Tablo 5. THM konsantrasyonları için sınır değerler (µg/L)

	IBWA	EU	EPA	İTASHY
Toplam THM'ler (Kloroform, Bromodiklorometan, Klorodibromometan, Bromoform)	10 ¹	100 ²	80 ³	100 ⁴

¹: IBWA (Uluslararası Şişelenmiş Su Birliği) tarafından şişelenmiş suların kalite standartları için verilen değerdir.

²: EU (Avrupa birliği) tarafından içme sularının kalite standartları için verilen sınır değerdir.

³: EPA (Çevre Koruma Ajansı) tarafından içme sularının kalite standartları için verilen sınır değerdir.

⁴: İTASHY (İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik)'te kaynak suları, içme suları ve içme-kullanma sularının kalite standartları için verilen sınır değerdir

Çıkar çatışması

Yazar(lar), bilinen herhangi bir çıkar çatışması veya herhangi bir kurum/kuruluş ya da kişi ile ortak çıkar bulunmadığını onaylamaktadırlar.

Benzerlik oranı (iThenticate): %5

Kaynaklar

- [1] T. Karanfil, S.W. Krasner, P. Westerhoff and Y. Xie, In Recent Advances in Disinfection By-Products; ACS Symposium Series. American Chemical Society: Washington, DC, 2015.
- [2] V. Eroğlu, Su Tasfiyesi. Çevre ve Orman Bakanlığı Yayınları, Türkiye, 2008.
- [3] S. Chowdhury, M.J. Rodriguez, R. Sadiq and J. Serodes, Modeling DBPs formation in drinking water in residential plumbing pipes and hot water tanks. *Water Research*, 45 (1), 337-347, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.002>.
- [4] A.R. Pardakhti, G.R.N. Bidhendi, A. Torabian, A. Karbassi and M. Yunesian, Comparative cancer risk assessment of THMs in drinking water from well water sources and surface water sources. *Environmental Monitoring and Assessment*, 179, 499-507, 2011. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1752-5>.
- [5] S. D. Richardson, Tackling unknown disinfection by-products: Lessons learned. *Journal of Hazardous Materials Letters*, 2, 100041, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2021.10004>.
- [6] S.M. Gordon, M.C. Brinkman, D.L. Ashley, B.C. Blount, C. Lyu, J. Masters and P.C. Singer, Changes in breath trihalomethane levels resulting from household water-use activities. *Environmental Health Perspectives*, 114, 514-521, 2006. <https://doi.org/10.1289/ehp.8171>.
- [7] M. Valdivia-Garcia, P. Weir, D.W. Graham and D. Werner, Predicted impact of climate change on trihalomethanes formation in drinking water treatment. *Scientific Reports*, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46238-0>.
- [8] J. Stanhope, K. McAuley, A. Cook and P. Weinstein, Estimating Trihalomethane Concentrations in Bottled Spring Water. *Exposure and Health*, 12:877-881, 2020, <https://doi.org/10.1007/s12403-020-00350-z>.
- [9] X. Zhang, C. Saini, C. Pohl and Y. Liu, Fast determination of nine haloacetic acids, bromate and

dalapon in drinking water samples using ion chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1621 (2020) 461052, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461052>.

- [10] C.J. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, J. Reif, S.E. Hrudey and P. Huston, Workshop report. Health risks of drinking water chlorination by-products: report of an expert working group. *Chronic diseases in Canada*, 19, 91-102, 1998.
- [11] S.H. Ewaid, A.M. Rabee and S.K. Al-Naseri, Carcinogenic risk assessment of trihalomethanes in major drinking water sources of Baghdad City. *Water Resources*, 45 (5), 803-812, 2018. <https://doi.org/10.1134/S0097807818050202>.
- [12] D. Stalter, E. O'Malley, U. von Gunten and B.I. Escher, Mixture effects of drinking water disinfection by-products: implications for risk assessment. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6 (9), 2341-2351, 2020. <https://doi.org/10.1039/C9EW00988D>.
- [13] E.D. Wagner and M.J. Plewa, CHO cell cytotoxicity and genotoxicity analyses of disinfection by-products: an updated review. *Journal of Environmental Sciences*, 58, 64-76, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.04.021>.
- [14] R. Mompremier, O.A. Fuentes Mariles, J.E. Becerril Bravo and K. Ghebremichael, Study of the variation of haloacetic acids in a simulated water distribution network. *Water Supply*, 19 (1), 88-96, 2019. <https://doi.org/10.2166/ws.2018.055>.
- [15] L. Kurajica, M.U. Bosnjak, M.N. Stankov, A.S. Kinsela, J. Stiglic, D.T. Waite and K. Capak, Disinfection by-products in Croatian drinking water supplies with special emphasis on the water supply network in the city of Zagreb. *Journal of Environmental Management*, 276, 111360, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111360>.
- [16] D. Stefan, N. Erdelyi, B. Izsak, G. Zaray and M. Vargha, Formation of chlorination by-products in drinking water treatment plants using breakpoint chlorination. *Microchemical Journal*, 149, 104008, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104008>.
- [17] S. Dobaradaran, E.S. Fard, A. Tekle-Rottering, M. Keshtkar, V.N. Karbasdehi, M. Abtahi, R. Gholamnia

- and R. Saeedi, Age-sex specific and cause-specific health risk and burden of disease induced by exposure to trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs) from drinking water: an assessment in four urban communities of Bushehr Province. *Environmental Research*, 182, 109062, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.109062>.
- [18] R.K. Padhi, S. Subramanian and K.K. Satpathy, Formation, distribution, and speciation of DBPs (THMs, HAAs, ClO₂, and ClO₃) during treatment of different source water with chlorine and chlorine dioxide. *Chemosphere*, 218, 540-550, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.100>.
- [19] R. Hao, Y. Zhang, T. Du, L. Yang, A.S. Adeleye and Y. Li, Effect of water chemistry on disinfection by-product formation in the complex surface water system. *Chemosphere*, 172, 384-391, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.034>.
- [20] S. Abbas, I. Hashmi, M.S.U. Rehman, I.A. Qazi, M.A. Awan, and H. Nasir, Monitoring of chlorination disinfection by-products and their associated health risks in drinking water of Pakistan. *Journal of Water and Health*, 13 (1), 270-284, 2014. <https://doi.org/10.2166/wh.2014.096>.
- [21] F. Al-Otoum, M.A. Al-Ghouti, T.A. Ahmed, M. Abu-Dieyeh and M. Ali, Disinfection by-products of chlorine dioxide (chlorite, chlorate, and trihalomethanes): occurrence in drinking water in Qatar. *Chemosphere*, 164, 64-656, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.008>.
- [22] D. Baytak, A. Sofuoğlu, F. Inal and S.C. Sofuoğlu, Seasonal variation in drinking water concentrations of disinfection by-products in Izmir and associated human health risks. *Science of The Total Environment*, 407 286-296, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.019>.
- [23] M. E. Aydın, A. Tor, G. Kara ve S. Yıldız, Konya Yeraltısuyunda Dezenfeksiyon Yan Ürünleri. *Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 20, 4, 2005.
- [24] N. Ates, S.S. Kaplan, E. Sahinkaya, M. Kitis, F. B. Dilek ve U. Yetis, Occurrence of disinfection by-products in low DOC surface waters in Turkey. *Journal of Hazardous Materials* 142, 526-534, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.076>.
- [25] B. Tokmak Cangir, G. Çapar, F. B. Dilek ve Ü. Yetiş, Ankara içme suyu dağıtım şebekesinde trihalometanlar. *Çevre, Bilim ve Teknoloji*, 1,3, 39-46, 2003.
- [26] A. Ikem, Measurement of volatile organic compounds in bottled and tap waters by purge and trap GC-MS: Are drinking water types different?. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23, 70-77, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2009.05.005>.
- [27] Genel yapı ve rakamsal büyüklük. <https://suder.org.tr/ambalajli-su/istatistik/>, Accessed 18 October 2021.
- [28] M. Garfi, E. Cadena, D. Sanchez-Ramos and I. Ferrera, Life cycle assessment of drinking water: Comparing conventional water treatment, reverse osmosis and mineral water in glass and plastic bottles. *Journal of Cleaner Production*, 137, 20, 997-1003, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.218>.
- [29] R. Geyer, J.R. Jambeck and K.L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3, e1700782, 2017. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.
- [30] C.M. Villanueva, B. Gagniere, C. Monfort, M.J. Nieuwenhuijsen and S. Cordier, Sources of variability in levels and exposure to trihalomethanes. *Environmental Research*, 103:211-220, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2006.11.001>.
- [31] N. Casajuana and S. Lacorte, Presence and release of phthalicesters and other endocrine disrupting compounds in drinking water. *Chromatographia*, 57, 649-655, 2003. <https://doi.org/10.1007/BF02491744>.
- [32] J. Nawrocki, A. Dabrowska and A. Borcz, Investigation of carbonyl compounds in bottled waters from Poland. *Water Research*, 36, 4893-4901, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00201-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00201-4).
- [33] S.V. Leivadara, A.D. Nikolaou, and T.D. Lekkas, Analytical methods determination of organic compounds in bottled waters. *Food Chemistry*, 108, 277-286, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.10.031>.
- [34] Q. Luo, Z. Liu, H. Yin, Z. Dang, P. Wu, N., Zhu, Z. Lin and Y. Liu, Review Migration and potential risk of trace phthalates in bottled water: A global situation. *Water Research* 147, 362-372, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.002>.
- [35] S.M. Praveena and S. Laohaprapanon, Quality assessment for methodological aspects of microplastics analysis in bottled water – A critical review, *Food Control*. 130, 108285, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108285>.
- [36] D. Karamanis, K. Stamoulis and K.G. Ioannides, Natural radionuclides and heavy metals in bottled water in Greece. *Desalination*, 213, 90-97, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.604>.
- [37] M.R. Khan, M.S. Samdani, M. Azam and M. Ouladsmane, UPLC-ESI/MS analysis of disinfection by-products (perchlorate, bromate, nitrate, nitrite and sulfite) in micro-filtered drinking water obtained from spring, well and tap water (desalinated) sources. *Journal of King Saud University- Science*, 33, 101408, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101408>.
- [38] N. Iszatt, M.J. Nieuwenhuijsen, P. Nelson, P. Elliott and M.B. Toledano, Water consumption and use, trihalomethane exposure, and the risk of hypospadias. *Pediatrics*, 127: 389-397, 2011. <https://doi.org/10.1542/peds.2009-3356>.
- [39] E. Patelarou, S. Kargaki, E.G. Stephanou, M. Nieuwenhuijsen, P. Sourtzi, E. Garcia, L. Chatzi, A. Koutis and M. Kogevinas, Exposure to brominated trihalomethanes in drinking water and reproductive outcomes. *Occupational and Environmental Medicine*, 68:438-445, 2011. <https://doi.org/10.1136/oem.2010.056150>.

- [40] J.M. Wright, P.A. Murphy, M.J. Nieuwenhuijsen and D.A. Savitz, The impact of water consumption, point-of-use filtration and exposure categorization on exposure misclassification of ingested drinking water contaminants. *Science of the Total Environment*, 366: 65–73, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.08.010>.
- [41] Tatlı su kaynakları. <https://www.koski.gov.tr/sayfa/tatli-su-kaynaklari>, Accessed 18 October 2021.
- [42] W. Elshorbagy and M. Abdulkarim, Chlorination byproducts in drinking water produced from desalination in United Arab Emirates. *Environmental Monitoring and Assessment*, 123:313–31, 2006. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9199-4>.
- [43] H.F. Al-Mudhaf, F.A. Alsharifi and A.-S.I. Abu-Shady, A survey of organic contaminants in household and bottled drinking waters in Kuwait. *Science of the total environment*, 407, 1658-1668, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.057>.
- [44] M. Genisoglu, C. Ergi-Kaytmaz and S.C. Sofuoglu, Multi-route-Multi-pathway exposure to trihalomethanes and associated cumulative health risks with response and dose addition. *Journal of Environmental Management*, 233, 823-831, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.009>.

