
DERLEME

SULARDA BULUNAN UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER VE SAĞLIĞA ETKİLERİ

Barış GÜZEL ^{1,*}, Oltan CANLI ¹, Elmas ÖKTEM OLGUN ¹

¹ Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Kocaeli, Türkiye

ÖZET

Çeşitli endüstriyel ve çevresel faaliyetler sonucunda ortaya çıkan uçucu organik bileşikler (UOB'ler), toksik, kanserojen ve biyobirikim özelliklerine sahip olan organik kimyasallardır. UOB'ler yüksek buhar basıncı nedeniyle su ortamında kolayca yayılabilmekte ve fiziksel ve kimyasal yapıları sayesinde lipid zarlardan geçerek insan DNA'sında tahribata ve zehirliliklerden ötürü de önemli ölçüde çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu sebeple, çevre ve insan yaşamı açısından kritik olan su matrisinde, maksimum bulunabilme miktarları ulusal ve uluslararası çevre ve sağlık örgütleri tarafından belirlenen bu maddelerin analiz edilmesi ve izlenmesi büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, yapılan literatür çalışmaları sonucunda, UOB'lerin fiziksel, kimyasal ve toksikolojik özellikleri, UOB kaynakları, UOB'lerin örnek hazırlama ve analiz yöntemleri ile çevre ve insan sağlığı üzerine olan etkileri derlenmiştir. Ayrıca, çalışmada değinilen UOB'lerin toksisite değerleri ortaya konarak, çevre ve özellikle insan sağlığı üzerine olası etkileri açıklanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Analiz, Örnek hazırlama, Sağlık, Su, Uçucu organik bileşikler

VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN WATERS AND THEIR HEALTH EFFECTS

ABSTRACT

Volatile organic compounds (VOCs) resulting from a variety of industrial and environmental activities are organic chemicals with toxic, carcinogenic and bioaccumulative properties. VOCs can easily spread in the water environment due to high vapour pressure and cause by passing through the lipid membranes by means of the physical and chemical structures the destruction to the human DNA and considerable environmental pollution because of their toxicities. For this reason, analysis and monitoring of these substances determined by national and international environmental and health organizations to the maximum quantities in the water matrix, which is critical for the environment and human life, is of great importance. In this study, as a result of the literature studies, the physical, chemical and toxicological properties of VOCs, their sources, sample preparation and analysis methods of VOCs and the effects on environment and human health were compiled. Possible effects of VOCs mentioned in the study on the environment and especially on human health were explained by setting forth their toxicity values.

Keywords: Analysis, Sample preparation, Health, Water, Volatile organic compounds

1. GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde hızla artan insan nüfusu, şehirleşme ve sanayileşme faaliyetleri beraberinde çevre sorunlarını da getirmektedir. Her ne kadar sanayileşme faaliyetleri insan yaşamını kolaylaştırma yönünde pozitif etkiye sahip olsa da, insan sağlığı ve çevre kirliliği konusunda ciddi sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Canlı yaşamının temel kaynakları olan toprak, hava ve su, bu çevresel kirliliklere sebep olan faaliyetlerden önemli ölçüde etkilenmektedir [1]. Söz konusu etkilenme, canlı yaşamının tüm evrelerinde insan yapımı kimyasallar, gübreler, pestisitler gibi maddelerin miktarına bağlı olarak artış ve azalış göstererek devam etmektedir.

Son yıllarda artan çevre bilinci ile beraber toprak ve su kaynaklarının kullanımı ve sürdürülebilir yönetimi büyük önem kazanmıştır. Özellikle, kimyasal maddelerin; üretiminden tüketimine kadar bütün aşamalarının çevre uyumlu olmasını ve sürdürülebilir temiz üretim teknolojilerinin kullanılması insan sağlığı açısından kritik önem taşımaktadır [2, 3]. 1900'lü yılların başlarına kadar, kullanılan kimyasal maddelerin sayısı birkaç binler ile ifade edilmekteyken, özellikle yaşadığımız çeyrek asırda endüstriyel faaliyetlerde meydana gelen hızlı artış, bu maddelerin sayısında da artışa sebep olmuştur. Günümüzde, doğal ve sentetik yollarla elde edilen yaklaşık 70.000 civarında kimyasal maddenin canlı yaşamının çeşitli evrelerinde kullanıldığı bilinmektedir [3, 4]. Üretilen bu kimyasallara dünyanın her yerinde kolaylıkla ulaşılabilmekte ve sentetik yollarla elde edilen bu maddelerin etkileri, insan ve çevre de bulunun diğer canlılarda kolayca gözlemlenebilmektedir. Dahası, bu maddelerin bazılarında maruz kalındığında, geri dönüşümü olmayan ve kalıcı hasarlar ortaya çıkabilmektedir [4].

Endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan atıklar ve sanayi gazları, tarımda kullanılan ilaçlar, pek çok zararlı kimyasal madde içerdiklerinden ötürü çevrenin önemli kirleticileri arasında yer almaktadır. Ağır metaller, pestisitler, poliklorlu bifeniller, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, dioksin/furanlar, uçucu organik bileşikler ve kükürt dioksit gibi kalıcı ve toksik kimyasallar içeren bu faaliyetler çevre açısından risk oluşturmakta ve insan sağlığı açısından da kanser gibi önemli sağlık problemlerine sebep olmaktadır. Bu maddelere, uzun süre az miktarlarda dahi maruz kalınması, insan vücudunda biyobirikime sebep olduğundan hava, su ve topraktaki miktarlarının sürekli kontrol edilmesi ve izlenmesi gerekmektedir. Bu toksik ve kanserojen kimyasalların hava, su ve toprakta maksimum bulunabilme miktarları ulusal ve uluslararası çevre ve sağlık örgütleri tarafından belirlenir ve kontrolü yapılır [1, 5-7]. Bu nedenlerden dolayı, ekosistemde var olan çok sayıda uçucu organik kirleticilerin (UOB) tespiti çevre ve insan sağlığı açısından ciddi önem taşımaktadır. Bu çalışmada, su kalitesine etki eden UOB'lerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, örnek hazırlama ve analiz yöntemleri ve insan sağlığı üzerine etkileri detaylı bir şekilde ortaya konmuştur.

2. UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER (UOB)

Yapısal olarak hidrojen, oksijen ve azot gibi diğer elementlerle birleşmiş karbon içeren moleküler maddeler organik bileşik olarak tanımlanmaktadır [8]. Bu bileşikler, temelde uçucu, yarı uçucu ve uçucu olmayan organik bileşikler olmak üzere üç ana gruba ayrılarak sınıflandırılmaktadır [9].

2.1. UOB'lerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

UOB'ler, karbon zincirlerinden oluşan, normal oda sıcaklığında yüksek buhar basıncına sahip organik kimyasallardır. Amerikan Test ve Malzeme Kurumu'nun D3960 test yöntemine göre, UOB'ler 25°C'de 13,3 Pa (0,1 mm Hg)'dan daha büyük bir buhar basıncına sahiptirler [10]. UOB'lerin kaynama noktaları 40 °C ile 260 °C arasında değişmektedir (Çizelge 1) [9]. Buna ek olarak, Dünya Sağlık Örgütü (WHO), 50 °C ile 100 °C arasında kaynama noktasına sahip bileşikleri çok uçucu organik bileşikler (ÇUOB) olarak sınıflandırmaktadır [11].

UOB'ler sahip oldukları kimyasal yapıları ve fiziksel özellikleri sayesinde su ortamında kolayca yayılabilmektedirler. Özellikle, suda çözünürlük, log K_{ow} , akışkanlık, iyonlaşma potansiyeli, yüzey gerilimi parametreleri bu maddelerin ortama yayılma durumlarını belirleyen en önemli özelliklerin başında gelmektedir. Henry sabiti ise kimyasal denge durumunda olan bir maddenin su içindeki derişimi ve uçuculuk potansiyeli hakkında fikir vermektedir [1]. Sudaki koku eşiği, insan kokusu duygusu tarafından algılanabilen belirli bir bileşiğin sudaki en düşük konsantrasyonudur [16]. Çizelge 1'de su matrisi içinde bulunan bazı önemli UOB'lerin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 1. Suda bulunan bazı önemli UOB'lerin fiziksel ve kimyasal özellikleri [12-15, 17-26]

Uçucu Organik Bileşik	Molekül Formülü	Kaynama Noktası (°C)	Buhar Basıncı (mm Hg)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Renk	Suda Çözünürlük (mg/L) (25 °C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Suda Koku Eşiği (mg/L)	Yüzey Gerilimi (dynes/cm)	Akışkanlık (mP)	İyonizasyon Potansiyeli (eV)	Log K _{ow}	Henry Sabiti (atm.m ³ /mol)
Diklorometan	CH ₂ Cl ₂	39,6	58,4 (25°C)	84,93	Renksiz	13200	1,33	-	28,2	4,4	11,32	1,25	2,19x10 ⁻³
1,1-dikloroetan	C ₂ H ₄ Cl ₂	57,3	180,0 (20°C)	98,95	Renksiz	8600	1,24	-	24,1	8,4	11,05	1,48	5,62x10 ⁻³
Triklorometan	CHCl ₃	61,0	158,3 (20°C)	119,37	Renksiz	7950	1,48	2,4	27,1	5,6	11,42	1,97	3,67x10 ⁻³
1,2-dikloroetan	C ₂ H ₄ Cl ₂	83,5	61,0 (20°C)	98,95	Renksiz	8600	1,25	-	32,2	8,4	11,05	1,48	9,79x10 ⁻⁴
Benzen	C ₆ H ₆	80,1	95,2 (25°C)	78,11	Açık Sarı	1790	0,88	2,0	28,2	6,0	9,24	2,13	5,55x10 ⁻³
Trikloroetilen	C ₂ HCl ₃	86,7	58,0 (20°C)	131,38	Renksiz	1280	1,46	0,5	29,3	5,5	9,45	2,61	1,00x10 ⁻²
Bromodiklorometan	CHBrCl ₂	92,1	50,1 (20°C)	163,82	Renksiz	3968	1,90	-	-	-	10,88	2,00	1,60x10 ⁻³
Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	110,6	28,4 (25°C)	92,14	Renksiz	526	0,87	2,1	29,4	5,6	8,82	2,73	6,64x10 ⁻³
Dibromoklorometan	CHBr ₂ Cl	119,0	5,5 (25°C)	208,28	Açık Sarı	2700	2,38	-	-	-	10,59	2,16	7,83x10 ⁻⁴
Tetrakloroeten	C ₂ Cl ₄	121,3	12,8 (20°C)	165,82	Renksiz	206	1,62	4,7	31,7	9,3	9,32	3,40	1,84x10 ⁻²
Tetraklorometan	CCl ₄	76,5	91,3 (20°C)	153,81	Renksiz	793	1,59	50,0	-	2,0	11,47	2,83	3,04x10 ⁻²
Etilbenzen	C ₈ H ₁₀	136,0	6,8 (20°C)	106,17	Renksiz	169	0,90	-	29,2	6,4	8,76	3,15	7,88x10 ⁻³
m-ksilen	C ₈ H ₁₀	139,4	8,4 (25°C)	106,17	Renksiz	160	0,86	-	28,8	5,8	8,56	3,20	7,18x10 ⁻⁴
p- ksilen	C ₈ H ₁₀	138,4	8,8 (25°C)	106,17	Renksiz	165	0,86	-	28,0	6,0	8,44	3,15	6,90x10 ⁻⁴
o-ksilen	C ₈ H ₁₀	144,4	6,7 (25°C)	106,17	Renksiz	178	0,88	1,8	29,8	6,7	8,56	3,12	5,18x10 ⁻⁴
Stiren	C ₈ H ₈	145,2	4,5 (20°C)	104,15	Açık Sarı	300	0,91	0,7	32,3	7,0	8,47	2,95	2,75x10 ⁻⁵
Tribromometan	CHBr ₃	149,5	5,3 (20°C)	252,73	Renksiz	3100	2,89	0,3	41,5	-	10,48	2,40	5,35x10 ⁻⁴
İzopropilbenzen	C ₉ H ₁₂	152,4	4,5 (25°C)	120,20	Renksiz	50	0,86	-	27,7	7,4	8,75	3,66	1,15x10 ⁻³
n-propilbenzen	C ₉ H ₁₂	159,2	3,4 (25°C)	120,20	Renksiz	23	0,86	-	-	-	8,72	3,69	1,05x10 ⁻³
1,3,5-trimetilbenzen	C ₉ H ₁₂	164,7	1,9 (20°C)	120,20	Renksiz	48	0,86	0,2	2,8	-	8,39	3,42	8,77x10 ⁻⁴
1,2,4-trimetilbenzen	C ₉ H ₁₂	168,0	7,0 (44°C)	120,20	Renksiz	57	0,88	-	29,7	-	8,27	3,78	6,16 x10 ⁻³
1,3-diklorobenzen	C ₆ H ₄ Cl ₂	214,0	3,4 (38°C)	146,99	Renksiz	125	1,29	-	36,2	10,4	9,07	3,53	3,10x10 ⁻³
1,4-diklorobenzen	C ₆ H ₄ Cl ₂	173,0	2,2 (25°C)	146,99	Renksiz	79	1,25	-	31,4	8,4	8,98	3,44	2,43x10 ⁻³
1,2-diklorobenzen	C ₆ H ₄ Cl ₂	174,1	1,7 (25°C)	146,99	Açık Sarı	156	1,30	0,3	36,6	13,2	9,06	3,38	1,90x10 ⁻³
1,3,5-triklorobenzen	C ₆ H ₃ Cl ₃	180,1	1,4 (25°C)	181,44	Renksiz	6	1,46	-	-	8,4	-	4,19	1,89x10 ⁻⁴
1,2,4-triklorobenzen	C ₆ H ₃ Cl ₃	208,0	10,0 (78°C)	181,44	Renksiz	49	1,45	3,0	-	-	-	4,02	1,42x10 ⁻³
1,2,3-triklorobenzen	C ₆ H ₃ Cl ₃	213,5	1,0 (25°C)	181,44	Renksiz	30	1,45	3,0	-	16,8	-	4,05	1,25x10 ⁻³
Naftalin	C ₁₀ H ₈	218,0	0,1 (25°C)	128,17	Kahverengi	31	1,16	6,8	31,8	7,5	8,12	3,30	4,83x10 ⁻⁴
Hekzakloro-1,3-bütadien	C ₄ Cl ₆	215,0	0,2 (25°C)	260,74	Renksiz	3	1,56	-	-	24,5	-	4,78	8,15x10 ⁻³

UOB'lerin yüksek buhar basıncı (düşük kaynama noktası), çok sayıda molekülünün daha serbest olarak hareket edip, maddenin hızlı bir biçimde form değiştirmesine sebep olur. Bu durum, maddelerin bulunduğu ortama kolayca yayılmalarına neden olmaktadır [27]. Çoğu UOB'nin, ortamda kalıcı ve hareketli olmasını sağlayan çeşitli özellikleri mevcuttur [28]. Bu sebeple, insanlara ve sucul organizmalara ulaşarak, kanserojenik, mutajenik ve toksik etki yapabilmektedir[27]. Özetle, Tablo 1'de yer alan parametreler maddelerin uçuculuk ve buldukları ortama yayılma özellikleri hakkında bilgi vermektedir.

UOB'ler insan yapımıdır ve su ortamında bulunması, çoğu zaman bir üretim alanından gelen bir kimyasal dökülme veya endüstriyel kirlilik belirtisidir. UOB'ler yağ giderici çözücüler, yakıtlar, boyalar, yapışkanlar, soğutucular, deodorantlar, petrol esaslı yakıtlarla ve farmasötik ve tarımsal ürünlerin üretiminde bulunabilmektedir [29-31]. Endüstriyel ve üretim süreçlerinde kullanılan kloroform, içme suyunun klorlanması sırasında üretilmektedir. Ayrıca, topraklarda doğal olarak oluştuğu da görülmektedir [32]. Çözücüler kullanıldığında çevreye hızlı bir şekilde yayılır ve çevreye yayılan kimyasallar hem atmosferi hem de su ortamlarını kirletir. Benzen, toluen, ksilen, dikloroetan (çözücü), trikloroetilen, tetrakloroeten ve 1,1,1-trikloroetan (temizleme işlemi) ve tetraklorometan (kloroflorokarbonlar için bir hammadde) gibi birçok UOB bileşiği çeşitli su alanlarında bulunmaktadır. Endüstriyel ürünlerin üretiminde hammaddelerin kullanımından sonra suda diklorobenzen, triklorobenzen ve stiren bulunur. Metal yıkama ve temizleme işlemlerinde yaygın olarak kullanılan trikloroetilen, tetrakloroetilen ve 1,1,1-trikloroetan, çoğunlukla yeraltı suyu kirliliğine neden olmaktadır [27].

2.2. UOB'lerin Örnek Hazırlama ve Analiz Yöntemleri

Çevresel sularda analiz edilmesi giderek daha fazla gerekli olan önemli bir kimyasal madde sınıfı da UOB'lerdir. Bunlar; metilbenzen (toluen), dimetilbenzenler (ksilenler), naftalenler gibi aromatikler ve tetraklorometan ve trikloroeten gibi çevresel olarak kalıcı olan maddeleri içermektedir [33]. Sudaki

UOB'lerin tespiti için ilgili kılavuzlar, sınır değerler ve klasik ölçüm yöntemleri, ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) gibi ilgili kurumlar tarafından tanımlanmıştır [34, 35]. UOB'lerin içme suyu ve çevresel sulardaki standartları, çoğunlukla Avrupa Birliği İçme Suyu Direktifi (98/83/EC) veya ilgili uluslararası (örneğin; WHO) ya da ulusal standartlarda ortaya konan eşik değerlere dayandırılarak belirlenmiştir. Üye ülkelerin yarısından fazlası (% 56) çevresel kalite hedeflerini - uluslararası (örneğin, EQS Yönergesi - 2008/105/EC) veya ulusal - ilgili olduğu ölçüde değerlendirmiştir [34, 36, 37]. Tablo 2'de içme ve çevresel sularda belirli ve öncelikli UOB'lerin sınır değerleri verilmiştir. Bu kapsamda, ülkemizde yerüstü su kaynakları için öncelikli maddeler ve çevresel kalite standartları belirlemek için "Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği (YSSK)" ve insani tüketim amaçlı kullanılan içme suyu gibi suların teknik ve hijyenik şartlara uygunluğu ve bu suların kalite standartlarının sağlanması için gerekli usul ve esasları detaylı içeren "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliği (İTASHY)" bulunmaktadır. [38, 39]. Yurtiçi ve yurt dışında yayınlanan bu ve benzeri ulusal standartlar ve yönetmelikler ile UOB ve benzeri kirleticilerin varlığı ve miktarları kontrol altında tutulmaktadır.

Tablo 2. İçme ve çevresel sulardaki UOB'lerin ulusal ve uluslararası sınır değerleri [34, 36-40]

Uçucu Organik Bileşik	İçme Suyu				Çevresel Su			
	İTASHY (µg/L)	EPA (µg/L)	EU (µg/L)	WHO (µg/L)	YSKY (µg/L)		EU (µg/L)	
					Kıyı ve Geçiş Suları	Nehirler/Göller	İç Yüzey Sular	Diğer Yüzey Sular
Diklorometan	-	5	-	-	20	20	20	20
1,1-dikloroetan	-	7	-	-	1000	1000	-	-
Triklorometan	-	-	-	-	2,5	2,5	2,5	2,5
1,2-dikloroetan	3	5	3	30	10	10	10	10
Benzen	1	5	1	10	8	10	10	8
Trikloroetilen	10	5	10	70	177	177	10	10
-Toluen	-	1000	-	700	-	-	-	-
Tetrakloroeten	10	5	10	40	-	-	10	10
Tetraklorometan	-	5	-	2	7,2	7,2	12	12
Etilbenzen	-	700	-	300	-	-	-	-
m-ksilen	-	-	-	-	1,4	24	-	-
p- ksilen	-	-	-	-	-	-	-	-
o-ksilen	-	-	-	-	1,8	24	-	-
Stiren	-	100	-	20	5,1	6,3	-	-
Izopropilbenzen	-	-	-	-	35	35	-	-
n-propilbenzen	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-
1,3,5-trimetilbenzen	-	-	-	-	0,8	9	-	-
1,2,4-trimetilbenzen	-	-	-	-	0,3	7,4	-	-
1,3-diklorobenzen	-	-	-	-	58	58	-	-
1,4- diklorobenzen	-	-	-	300	38	38	-	-
1,2- diklorobenzen	-	75	-	1000	-	-	-	-
1,3,5-triklorobenzen	-	600	-	-	-	-	-	-
1,2,3-triklorobenzen	-	70	-	-	-	-	-	-
Naftalin	-	-	-	-	2	2	2,4	1,2
Hekzakloro-1,3-bütadien	-	-	-	0,6	-	-	0,1	0,1
Toplam Ksilenler (o-m-p-ksilen)	-	10000	-	500	5,6	5,6	-	-
Toplam Trihalometanlar (Triklorometan, Tribromometan, Bromodiklorometan, Dibromoklorometan)	100	80	100	-	-	-	-	-
Toplam Triklorobenzenler (1,2,3-triklorobenzen, 1,2,4-triklorobenzen, 1,3,5-triklorobenzen)	-	-	-	20	0,4	0,4	0,4	0,4

Yasaklanmış veya düzenlenmiş bileşiklerin yer aldığı ulusal ve uluslararası listelerde bu bileşiklerin birçoğu bulunmakta olup, hem çevrede hem de potansiyel deşarj kaynaklarında izleme yapmak için güçlü analiz yöntemlerine gereksinim vardır [33]. İlgili tüm alanlarda UOB'nin oluşumu, durumu ve

davranışıyla ilgili bilgi sahibi olmak için hassas ve doğru analitik teknikler önemli yer tutmaktadır. Analiz edilmesi hedeflenen bileşiklerin fiziksel-kimyasal özellikleri incelendiğinde, en yaygın analitik yöntemler arasında, gaz kromatografisi (GC) ile on-line kütle spektrometresi (MS), alev iyonizasyon dedeksiyonu (FID) veya elektron yakalama dedeksiyonu (ECD) yer almaktadır [41, 42]. GC-MS, yüksek hassasiyet ve seçicilik nedeniyle UOB analizi için en umut verici tekniklerin başında gelmektedir. Ancak, su ve sulu örneklerdeki az miktarda UOB'nin belirlenmesi için GC-MS analizinden önce genellikle yeterli bir ekstraksiyon işlemi gereklidir. Purge-Trap (Tasfiye-Tutma) (PT) ekstraksiyonu, bu tür örneklerin hazırlanması için en yaygın tekniktir [43]. Günümüzde, PT işlemi tamamen otomatiktir ve su örneklerinde pek çok UOB'nin hassas olarak ölçülmesi için PT-GC-MS kullanılmaktadır. Bununla birlikte, örneğin hazırlanması için nispeten pahalı aletler gerekmektedir. Su örneklerinde oluşan su buharı girişimi ve su buharı uzaklaştırmak için kuru temizleme (dry purging) aşaması sırasında metanol, asetaldehit gibi çok yüksek uçuculuğu sahip UOB'lerin kaybı gibi bir takım ek problemler de ortaya çıkmaktadır [44]. Bu yüzden, çok yüksek uçuculuğa sahip UOB'ler için bu işlem uygun görülmemektedir. Suda çözünür yüksek uçuculuğu sahip UOB'lerin hassas olarak belirlenmesinde bir ekstraksiyon işlemi ile beraber bilinen GC-MS/MS sistemlerinin kullanılması daha kayda değer ve yenilikçi olacaktır [45]. Son zamanlarda, eğer uygulanabilirliği mümkün ise, atomik emisyon spektroskopisi (AES) GC için duyarlı ve oldukça seçici bir algılama sistemi olarak da düşünülmektedir [46, 47].

Analitik prosedürler sadece hedef bileşiklerin analizinin ayırma ve tespit etme gibi aşamalarını açıklamakla kalmaz. Özellikle UOB konsantrasyonlarının düşük olduğu (çoğunlukla, pg L^{-1} ile μgL^{-1} seviyeleri) çevresel matrislerde, analitik aletin hassasiyetine uymak için uygun örnekleme ve ön-işlem teknikleri gereklidir [48]. Örnek hazırlama, analitik çalışmada genellikle tıkanıklık yaratan ve en çok zaman alan işler [42]. Güvenilir ve sağlam ekstraksiyon, örnek içinden toplama ve/veya zenginleştirme tekniklerinin geliştirilmesi ve optimizasyonu için artan ilgi, bu alanda yoğun araştırmalara yol açmıştır [44].

İçme ve doğal su örneklerinde bulunan UOB konsantrasyon seviyeleri genellikle $\text{ppt (ng L}^{-1})$ ile $\text{ppb (}\mu\text{g L}^{-1})$ arasında olmaktadır [49, 50]. Yüksek hacimli enjeksiyon uygulanabilir değilse, kılcal GC kolonu kullanılır ve enjeksiyon hacmi mikrolitre (ler) ile sınırlıdır [50]. Çoğu dedektörün hassasiyeti dikkate alındığında, sudaki UOB'nin analizi için örnek hazırlama işlemi sırasında genellikle yüksek ön konsantrasyon unsurları gereklidir. Bu tür analizlerde, çözücü ekstraksiyonu uzun zamandır tercih edilen yöntem olmuştur, ancak "çevreci" analitik kimya çalışmaları kapsamında mevcut zorluklar "çözücü-minimizasyonu" ve "çözücü içermeyen" örnek hazırlama yöntemlerinin geliştirilmesini desteklemektedir. Son yapılan çalışmalar, hareketsiz hale getirilmiş sorbent fazlarındaki ve membran malzemelerindeki UOB ekstraksiyonunu ya direkt olarak sulu fazdan (daldırma yöntemleri) veya headspace (tepe boşluğu) boyunca aktarılmasını içerir [44].

2.2.1. Doğrudan (Direk) Sıvı Enjeksiyon (DSE)

Sıvı bir numuneyi kromatografi kolonuna doğrudan enjekte etmek, numunenin ön işleme tabi tutulmasını ortadan kaldırarak uçucu analitlerin kayıplarını ve aynı zamanda numune kirliliğini en aza indirmektedir. [53].

2.2.2. Çözücü Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu (SSE) ve buhar distilasyon ekstraksiyonu (BDE), analitik kimyada varolan en eski ön işlem teknikleridir [50, 54]. Son yıllarda, geleneksel SSE yöntemlerinin kısıtlamalarına çözüm üretmek için, yenilikçi çözücü mikroekstraksiyon (ÇME) teknikleri büyük ilgi görmeye başlamıştır [55]. ÇME metodolojileri iki ana gruba ayrılabilir: (i) tek damla mikroekstraksiyon (TDME), (ii) sıvı faz mikroekstraksiyonu (SFME) [56].

2.2.3. Sabit Sorbentlerde UOB Zenginleştirilmesi

Katı faz ekstraksiyonu (KFE), SSE'ye nazaran daha az çözücü kullanımına ihtiyaç duyan bir yöntem olup, SSE için iyi bilinen bir alternatiftir. Bununla birlikte, yarı-uçucu UOB analizi için katı faz ekstraksiyonu çok kullanışlı bir yöntemdir [42, 54]. UOB'nin zenginleştirilmesi işlemi için çoğunlukla bileşiklerin uçuculuğuna bağlı olarak kayıpların meydana gelme riskinden dolayı, sadece birkaç çeşit katı faz ekstraksiyon uygulaması kullanılabilir [54]. Son yapılan çalışmalarda, BTEX bileşiklerinin nehir suyundan zenginleştirilmesi için optimize edilmiş KFE prosedürleri mevcuttur. Ayrıca, Katı faz mikroekstraksiyonu (KFME), son zamanlarda uçucu halokarbonlar, monosiklik ve sübstitüe edilmiş aromatik bileşikler, karbonil bileşikler ve belirli endüstriyel prosesler tarafından yayılan diğer UOB'ler için bildirilen uygulamalarla birlikte su numunelerinde UOB'lerin analizi için önemli bir zenginleştirme tekniği olmuştur [44].

2.2.4. Membran Ekstraksiyonu

UOB'nin sudan zenginleştirilmesi için birçok membran ekstraksiyon tekniği kullanılmaktadır. Bunlar; sıvı membran ekstraksiyonu (SME), mikrogözenekli membran sıvı-sıvı ekstraksiyonu (MMSSE), polimerik membran ekstraksiyonu (PME), membran yardımcı çözücü ekstraksiyonu (MYÇE) [57, 58]. Sudaki kirleticilerin izlenmesi için membran yardımcı pasif örnekleme teknikleri 2005 yılında Vrana ve arkadaşları [59] tarafından yapılan çalışmada detaylı olarak açıklanmıştır.

2.2.5. Headspace Teknikleri

Headspace yaklaşımı temel olarak, sulu matrislerden UOB ekstraksiyonu için yaygın olarak kullanılmaktadır [62, 63]. Temel olarak, Headspace teknikleri kendi içinde iki gruba ayrılmaktadır. Birinci grup, statik headspace tekniğini içerir; burada sulu faz arasındaki parçalanma dengesi sağlanana kadar, ekstraksiyon işlemi devam eder. İkinci grupta, dinamik headspace tekniği yer almaktadır; burada da sulu matris de bulunan tüm analitler, tasfiye ve tutma (purge and trap) (PT) ile ekstrakte edilmektedir [44].

Statik headspace tekniğinde, yoğunlaşmış bir fazla termodinamik dengede olan bir buhar fazının bir bölümü analiz edilir [64]. Ön konsantrasyon işlemi olmaksızın basit bir headspace şırıngasıyla örnekleme yapılmaktadır [65]. Yöntemin, $g L^{-1}$ 'in altındaki seviyesine kadar nitel UOB taramasında ve $ng L^{-1}$ seviyesinde (tek iyon görüntüleme (SIM) modunda) nicel tayin için uygulanabilir olduğu açıklanmıştır [44].

Dinamik headspace tekniğinde UOB, sulu bir örneğin içinden inert bir gaz akımı ile tasfiye edilir ve daha sonra tüm UOB'ler toplanarak konsantre edilir. Tasfiye işlemi genellikle su örneği içine daldırılan ince bir borudan gelen inert gazın kabarcıklar ortaya çıkarması ile gerçekleştirilir. [44].

Özetle, Tablo 3'te UOB'lerin analizinde kullanılan yöntemlerin avantaj, dezavantaj ve LOD bakımından karşılaştırılması yer almaktadır.

Tablo 3. UOB'lerin analiz yöntemlerinin karşılaştırılması

Yöntem	Avantajlar	Dezavantajlar	LOD (µg/L)	Kaynak
Doğrudan Sıvı Enjeksiyon (DSE)	Ön işleme ihtiyaç olmaması ve son derece hassas bir detektör ile nispeten yüksek konsantrasyonlarda bulunan oldukça az sayıda UOB'nin analizi	Matris etkilerinden kaynaklanabilecek muhtemel girişimler ve suyun, çoğu kılcal kolon durağan fazları ile uyumsuzluk	0,001-0,05 0,6-1,1 1	[53] [53] [53]
Uçucu Organohalojenler				
BTEX Aseton				
Çözücü Ekstraksiyonu	Yenilikçi çalışmalar ile çözücü kullanımında büyük azalma (yaklaşık 1000 faktör) ve tek adımda ekstraksiyon, ön konsantrasyon ve numune girişi entegrasyonunun mümkün olması	Kromatogramda çözücünün var olması ölçülebilir UOB aralığını sınırlandırması, ekstrakte edilecek bileşiklerin yüksek uçuculuğu nedeniyle numune kaybı meydana gelmesi, toksik çözücüler kullanılması ve uzun zaman gerektirmesi	0,23-0,45 0,004-0,008 0,007-0,030	[44] [44] [44]
Trihalometanlar				
Klorobenzenler BTEX				
Sabit Sorbentlerde UOB Zenginleştirme	Örneklene matris içindeki mevcut dengenin ihmal edilebilir bozukluklar olması ve yüksek ekstraksiyon hızı	Az miktarda analit çıkartılması nedeniyle, miktar belirleme problemleri oluşması	0,07-0,24	[44, 54]
BTEX				
Membran Ekstraksiyonu	Az çözücü kullanımı, membranın atılabilir yapısı nedeniyle, ardışık analizler arasında taşınmanın ortadan kaldırılması ve karmaşık matrisler ön işlemini minimize etmesi	Genel olarak düşük hassasiyet ve zayıf seçicilik	0,01-0,2 0,023-4,75 0,005 0,05	[60] [61] [44] [44]
Trihalometanlar				
Hidroksikarboniller Tetrakloroeten				
Triklorometan				
Headspace Teknikleri	Ekstraksiyon fazı (hava veya inert bir gaz) çoğu analitik cihazlarla uyumlu, saha operasyonları için ve matris etkileri en aza indirmiş olması, PT teknikleriyle (genel olarak ng L ⁻¹ den düşük g L ⁻¹ aralığında) elde edilen LOD'lar, statik headspace tekniğiyle elde edilenlerden 10 kat daha düşük	Özellikle çevrimiçi ve gerçek zamanlı izleme için gerekli olan oldukça kompleks enstrümantasyon, olası su buharı girişimleri, çapraz bulaşma ve köpürme gerçekleşmesi	0,2-0,4 1-97 0,02-3,5	[62] [63] [63]
Statik Headspace				
BTEX Alkoller Eterler				
Dinamik Headspace	Ekstraksiyon fazı (hava veya inert bir gaz) çoğu analitik cihazlarla uyumlu, saha operasyonları için ve matris etkileri en aza indirmiş olması, PT teknikleriyle (genel olarak ng L ⁻¹ den düşük g L ⁻¹ aralığında) elde edilen LOD'lar, statik headspace tekniğiyle elde edilenlerden 10 kat daha düşük	Özellikle çevrimiçi ve gerçek zamanlı izleme için gerekli olan oldukça kompleks enstrümantasyon, olası su buharı girişimleri, çapraz bulaşma ve köpürme gerçekleşmesi	0,2-0,4 1-97 0,02-3,5	[62] [63] [63]
BTEX ve Halojenli UOB'ler				

2.3. UOB'lerin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

UOB'ler (i) gıda ve koku endüstrisi, (ii) tıbbi, farmasötik ve adli bilimler, ve (iii) çevre bilimleri gibi farklı disiplinlerde aktif olarak çalışan dünyanın birçok bilim adamı için büyük bir endişe kaynağıdır. Çünkü, UOB'lerin gün geçtikçe hem insan sağlığı hem de küresel çevre üzerindeki etkisi gittikçe artmaktadır [44]. Bu kimyasallar sahip oldukları fiziksel, kimyasal ve toksikolojik özellikleri sebebiyle insanlar için önemli sağlık riskleri oluştururken, yüksek uçuculukları ve toksisiteyi nedeniyle de büyük çevre kirleticileri haline gelirler [5]. Kanserojen ve toksik özelliğe sahip olan benzen, toluen, triklorometan, tetraklorometan, ksilenler, tribromometan, stiren ve etilbenzen insan ve çevre sağlığı açısından risk taşıyan en önemli UOB'lerin başında gelmektedir [66, 67]. Tablo 4'te suda bulunan önemli UOB'lerin toksisite değerleri sunulmuştur. Yapılan bilimsel çalışmalar sonucunda, alınan kimyasalın dozu ile kişinin sağlığı arasında lineer bir ilişki olduğu kabul edilerek sağlık riski sayısallaştırılmıştır. Bu ilişki kanserojen maddeler için kanserojenlik faktörü adı verilen katsayı ile kanserojen olmayan maddeler için ise referans doz ile kurulmuştur. Tablo 4'te yer alan Referans Doz (RfD), yaşam süresi boyunca maruz kalma sonucunda genel insan popülasyonu üzerinde (duyarlı alt gruplar da dahil olmak üzere) kayda değer bir zararlı etki riski oluşturmayacak günlük maruziyet miktarının (mg/kg/gün) tahminidir (belirsizlik faktörlerinin bir basamak büyüklüğü kapsayabilir). Referans doz, kirleticinin tüm veri tabanının profesyonel değerlendirmesi baz alınarak, NOAEL (Gözlemlenmemiş-Ters-Etki Seviyesi, bir kirleticinin hiçbir toksik (yani, zararlı) etkisinin gözlenmediği en yüksek dozdur.)'den veya LOAEL (Gözlemlenen En Düşük Zararlı (Ters) Etki Seviyesi. Bir kirleticinin; deney ya da gözlem yoluyla saptanan, hedef organizmaların morfoloji, fonksiyonel

kapasite, büyüme, gelişme veya ömründe olumsuz değişimlere neden olan, en düşük konsantrasyonu veya miktarı.)'e, RfD'yi tahmin etmek için kullanılan çeşitli verileri yansıtan belirsizlik katsayıları ve ek bir değişiklik etmeni uygulanarak elde edilir. Kanserojenlik faktörü ise, maddenin ömür boyunca belli bir dozda alındığında kanser oluşturma potansiyelini göstermektedir. [76-78]. Bu parametreler kullanılarak, ortamdaki her bir madde için bir toksisite puanı belirlenir.

Tablo 4. UOB'lerin toksisite sınır değerleri [76-78]

Uçucu Organik Bileşik	Referans Doz (mg/kg/gün)	Kanserojenlik Faktörü (mg/kg/gün) ⁻¹	EPA Kanser Sınıflandırması*
Diklorometan	6,0x10 ⁻³	2,0x10 ⁻³	B2
1,1-dikloroetan	2,0x10 ⁻¹	5,7x10 ⁻³	-
Triklorometan	1,0x10 ⁻²	3,1x10 ⁻²	B2
1,2-dikloroetan	6,0x10 ⁻³	9,1x10 ⁻²	-
Benzen	4,0x10 ⁻³	5,5x10 ⁻²	A
Trikloroetilen	5,0x10 ⁻⁴	4,6x10 ⁻²	B2
Bromodiklorometan	2,0x10 ⁻²	6,2x10 ⁻²	B2
Toluen	8,0x10 ⁻²	-	-
Dibromoklorometan	2,0x10 ⁻²	8,4x10 ⁻²	C
Tetrakloroeten	6,0x10 ⁻³	2,1x10 ⁻³	B2
Tetraklorometan	4,0x10 ⁻³	7,0x10 ⁻²	B2
Etilbenzen	1,0x10 ⁻¹	1,1x10 ⁻²	-
m-ksilen	2,0x10 ⁻¹	-	-
p- ksilen	2,0x10 ⁻¹	-	-
o-ksilen	2,0x10 ⁻¹	-	-
Stiren	2,0x10 ⁻¹	-	-
Tribromometan	2,0x10 ⁻²	7,9x10 ⁻³	B2
Izopropilbenzen	1,0x10 ⁻¹	-	-
n-propilbenzen	1,0x10 ⁻¹	-	-
1,3,5-trimetilbenzen	1,0x10 ⁻²	-	-
1,2,4-trimetilbenzen	1,0x10 ⁻²	-	-
1,3-diklorobenzen	-	-	-
1,4- diklorobenzen	7,0x10 ⁻²	5,4x10 ⁻³	-
1,2- diklorobenzen	9,0x10 ⁻²	-	-
1,3,5-triklorobenzen	-	-	-
1,2,4-triklorobenzen	1,0x10 ⁻²	2,9x10 ⁻²	-
1,2,3-triklorobenzen	8,0x10 ⁻⁴	-	-
Naftalin	2,0x10 ⁻²	-	C
Hekzakloro-1,3-bütadien	1,0x10 ⁻³	7,8x10 ⁻²	C

*A: Kanserojen, B2: Kanserojen olma olasılığı yüksek, C: Kanserojen olma ihtimali var.

UOB'ler fiziksel özelliklerinden dolayı kolayca lipit zarlardan geçebilir ve hızlı bir şekilde vücut içindeki organlara dağılırlar. Bu yüzden, UOB'lere maruz kalma akut ve kronik sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Hem UOB hem de bozunma ürünleri, solunum yolu hastalıklarının epidemiyolojisinde ve kanserde önemli bir yer tutmaktadır [68, 69]. Geçmişten günümüze bazı deney hayvanları ile yapılan çalışmaların sonuçlarına göre, uzun süre maruz kalınması halinde karaciğer ve böbrek yetmezliği, bağırsak yolu ve merkezi sinir sistemi rahatsızlıklarına, yüksek seviyelerde maruz kalınması halinde ise kanser riskini artırdığı ve baş dönmesine hatta ölümlere neden olduğuna işaret etmektedir. Benzen, vinil klorür, kloroform ve tetraklorometanın miktarları, 1x10⁻⁶ olasılığındaki kanser riskini en az 10 kat yükseltmektedir [70]. UOB'ler insan sağlığı açısından öncelikle göz, burun ve boğazda meydana gelen hafif tahrişler ile anlaşılabilir [71, 72]. Buna ek olarak, UOB'ler küresel ısınma, stratosferik ozon tüketimi, fotokimyasal ozon oluşumu ve koku rahatsızlığı gibi önemli çevre sorunlarına sebep olmaktadır [73]. Yapılan başka çalışmalarda, stiren, 1,1,1 trikloroetan, ksilen türevleri, diklorometan ve 1,2,4 trimetil benzen gibi bileşiklerin atmosferde ozonla kimyasal reaksiyona girme eğilimlerinin yüksek olduğu açıklanmıştır [74]. Kimyasal etkileşim ve reaksiyonlar sonucu meydana çıkan serbest radikaller ortamda bulunan diğer maddeler ile reaksiyonlara girerek organik asitlerin oluşmasına sebep olmaktadır [75]. İsviçre'de 20 ila 45 yaşları arasındaki 88 astım hastasında yapılan çalışmada, UOB'lere maruziyet sonucunda hastalarda nefes darlığı şikayetlerinin artış gösterdiği açıklanmıştır [79]. Bununla birlikte, Lee ve arkadaşlarının [80] yaptıkları derleme çalışmasına göre, UOB maruziyetinin astım

riskini artırdığı ve çocukların hayat boyu astım riski ile pozitif ilişkisi olduğu; benzen, toluen ve etilbenzenin diğer UOB'e göre çocukluk astımında daha büyük rol oynadığı bildirilmiştir. UOB içinde yer alan kanser yapıcı bileşiklerin bazı AB ülkeleri için risk değerlerinin hesaplandığı derlemenin [81] bulgularına göre seviyeler kabul edilebilir risk düzeyinin (milyonda bir) 10 ila 100 kat daha yüksek seviyelerdedir. Aynı derlemenin kronik-toksik sağlık etkileri için bildirdiği risk düzeyleri formaldehit hariç neredeyse ihmal edilebilir seviyelerdedir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Son yıllarda artan çevre bilinci ve gerçekleştirilen temiz üretim teknolojileri çalışmaları ile beraber, diğer organik kirleticiler gibi, UOB'lerin varlığı da giderek artan bir öneme sahiptir. Bu yüzden, insan yaşamının temel yapı taşlarından olan suda bu kirleticilerin analiz edilmesi ve izlenmesi kritik önem taşımaktadır. Diğer kirleticilere nazaran, sahip oldukları düşük kaynakları sebebiyle UOB'ler su ortamından kolayca yayılabilmektedir. Ayrıca, fiziko-kimyasal yapıları ve özellikleri sayesinde buldukları su ortamından dokular vasıtasıyla insan vücuduna kolayca geçebilmektedirler. Suda bulunan UOB'lerin en önemli kaynakları boya, tekstil, petrol gibi endüstriyel faaliyetler ile kentsel akış ve atıksu deşarjlarıdır [27, 29, 31, 62]. Yapılan bilimsel çalışmalar neticesinde, ülkemiz ve Avrupa Birliği yönetmelikleri ile EPA, WHO gibi kuruluşların kılavuz dokümanlarında, içme ve çevresel su UOB çalışmaları için genel olarak 1,2-dikloroetan, benzen, trikloroetilen, ksilenler (o-m-p-ksilen), tetrakloroeten, trihalometanlar (triklorometan, tribromometan, bromodiklorometan, dibromoklorometan), toluen, naftalin, heksakloro-1,3-bütadien parametreleri izlenmektedir. Bu ve benzeri maddeler için, EPA tarafından kanserojen olma durumunu belirleyen sınıflandırma çalışmaları neticesinde, benzenin kanserojen madde sınıfına; triklorometan, diklorometan, trikloroetilen, bromodiklorometan, tetrakloroeten, tribromometan, tetraklorometanın kanserojen olma olasılığı yüksek olan maddeler sınıfına; dibromoklorometan, naftalin, heksakloro-1,3-bütadien ise kanserojen olma olasılığı olan maddeler sınıfına girdiği belirlenmiştir [76, 77]. Sonuç olarak, insan varlığı açısından kritik öneme sahip olan içme ve çevresel sularda, bu maddelerin uygun yöntemlerle doğru şekilde analiz edilmesi gerekmektedir. Literatürden günümüze kadar ulaşan çok çeşitli analiz çalışmaları ve metotları mevcuttur. PT ekstraksiyonu, bu tür örneklerin analize hazır hale getirilmesi için kullanılan tekniklerin başında gelmektedir. Günümüzde, teknolojinin gelişmesi ile beraber PT işlemi GC-MS sistemlerine entegre edilerek tamamen otomatik hale getirilmiştir. Ayrıca, bu yöntem ile su örneklerinde pek çok UOB'nin yüksek geri kazanım ile ppb seviyelerinde hassas olarak ölçülmesi mümkündür.

KAYNAKLAR

- [1] Erol A, Ayla D, Mustafa Ö. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve sağlığa etkileri. Mehmet Akif Üni Fen Bilim Enst Derg 2012; 3(1): 45-52.
- [2] Schneider MJ. Introduction to Public Health, Jones & Bartlett Learning, Sudbury, 2010.
- [3] Ömer Faruk T. Çevre sağlığı, Ankara GATA Basımevi, Ankara, 2010. pp. 10-11.
- [4] Vural N. Toksikoloji, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, Ankara, 2005.
- [5] Bilge A, Sevil V. İç ortam havasında bulunan uçucu organik bileşikler ve sağlık üzerine etkileri. Trakya Uni J Natur Sci 2006; 2: 109-116.
- [6] Mehmet Emin A, Senar A, Fatma B, Arzu T. Atıksuların sulamada kullanımı: toprak ve üründe kalıcı organik kirleticiler. Uludağ Üni Mühen Fakül Derg 2015; 20(2): 99-110.
- [7] Tehrani R, Van Aken B. Hydroxylated polychlorinated biphenyls in the environment: sources, fate, and toxicities. Environ Sci and Pollut Res 2014; 21(10): 6334-6345.

- [8] Ebbing DD, Gammon SD. General Chemistry, Houghton Mifflin Company, New York, USA, 2009. pp. 59-60.
- [9] Maroni M, Seifert B, Lindvall T. Indoor Air Quality—A Comprehensive Reference Book, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [10] ASTM. The ASTM standard practice for determining volatile organic compounds (VOC) contents of paints and related coating (D3960), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 1989.
- [11] WHO. Indoor air quality: Organic pollutants, Report on a WHO Meeting, World Health Organization, Berlin, 1987.
- [12] ATSDR. Agency for toxic substances and registry, U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Service, Atlanta, 1997.
- [13] EPA. Volatile organic compounds in water, soil, soil gas, and air by direct sampling ion trap mass spectrometry (DSITMS), U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Service, USA, 2002.
- [14] Daubert TE, Danner RP. Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals Data Compilation, Taylor and Francis, Washington, 1989.
- [15] Callahan MA, Slimak NW, Gabel NW, May IP, Fowler CF, Freed JR., Jennings P, Durfee RL, Whitmore FC, Maestri B, Mabey WR, Holt BR, Gould C. Water-Related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, 1989. pp. 1-59.
- [16] Baek HH, Cadwallader KR. Contribution of free and glycosidically bound volatile compounds to the aroma of muscadine grape juice. *J Food Sci* 1999; 64(3): 441–444.
- [17] IARC. Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Geneva: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, 1979. pp. 429-430.
- [18] Riddick JA, Bunger WB, Sakano TK. Techniques of Chemistry, Volume II. Organic Solvents John Wiley and Sons., New York, 1985.
- [19] EPA, (1987). Health advisories for 25 organics: benzene, Environmental Criteria and Assessment Office, Washington.
- [20] Hansch C, Leo A, Hoekman D. Exploring QSAR-Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants, American Chemical Society., Washington, 1995. pp. 3-60.
- [21] Prager JC. Environmental Contaminant Reference Databook, Van Nostrand Reinhold, New York, 1995. pp. 453-589.
- [22] Lewis RJ. Hawley's Condensed Chemical Dictionary, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997. pp. 183-827.
- [23] Lide DR. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press LLC, Boca Raton, 2000. pp. 3-490.

- [24] O'Neil MJ. An Encyclopaedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, Whitehouse Station, Merck and Cooperation, New Jersey, 2006. pp. 3-232.
- [25] Yalkowsky SH, Yan H, Jain P. Handbook of Aqueous Solubility Data, CRC Press, Boca Raton, 2010. pp. 4-468.
- [26] Haynes WM. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press LLC, Boca Raton, 2014. pp. 3-514.
- [27] Tsuchiya Y. Organical Chemicals as Contaminants of Water Bodies and Drinking Water, Water Quality and Standards, Volume II, 2010.
- [28] Ayers MA, Kennen JG, Stackelberg PE. Water Quality in the Long Island–New Jersey Coastal Drainages New Jersey and New York, U.S. Geological Survey Circular 1201, New Jersey, 2000. pp. 40.
- [29] Bloemen HJ, Burn J. Chemistry and Analyses of Volatile Organic Compounds in the Environment, Blackie Academic and Professional, Glasgow, Scotland, 1993. pp. 290.
- [30] Smith JA, Witkowski PJ, Fusillo TV. Manmade Organic Compounds In The Surface Waters Of The United States—A Review Of Current Understanding, U.S. Geological Survey Circular 1007, New Jersey, 1988. pp. 92.
- [31] Verschueren K. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, Van Nostrand Rheinhold Company Inc., New York, 1983.
- [32] Hoekstra EJ, DeLeer EWB, Brinkman UATh. Natural formation of chloroform and brominated trihalomethanes in soil. Environ Sci and Technol 1998; 32: 3724-3729.
- [33] Tombs MC. Volatile Organic Compounds in Water: Gas Chromatography, Encyclopaedia of Separation Science, North West Water Limited, Warrington, United Kingdom, 2000.
- [34] EPA. Method 524.3: Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry, U.S. Department of Health and Human Service, USA, 2009.
- [35] WHO. Guidelines for drinking-water quality, A Public Health Perspective, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2001.
- [36] WHO. Guidelines for drinking water quality, Drinking Water Standards, A public health perspective, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 1993.
- [37] EU. Environmental quality standards directive. Council Directive 2008/105/EC, 2008.
- [38] İTASHY (İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik). Resmi Gazete Tarihi: 17.02.2005, Sayı: 25730, 2005.
- [39] YSSK (Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği). Resmi Gazete Tarihi: 10.08.2016, Sayı: 29797, 2016.
- [40] EU. The quality of water intended for human consumption. Drinking Water Directive, Council Directive 98/83/EC, 1998.

- [41] Dewulf J, Van Langenhove H, Wittmann G. Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography. *Trends Anal Chem* 2002; 21: 637.
- [42] Santos FJ, Galceran MT. The application of gas chromatography to environmental analysis. *Trends Anal Chem* 2002; 21: 672–685.
- [43] Chary NS, Fernandez-Alba AR. Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters. *Trends Anal Chem* 2012; 32: 60–75.
- [44] Demeestere K, Dewulf J, De Witte B, Van Langenhove H. Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices. *J Chromatogr A* 2007; 1153: 130–144.
- [45] Ueta I, Mitsumori T, Suzuki Y, Kawakubo S, Saito Y. Determination of very volatile organic compounds in water samples by purge and trap analysis with a needle-type extraction device. *J Chromatogr A* 2015; 1397: 27–31.
- [46] Van Stee LLP, Brinkman UA, Bagheri H. (Gas chromatography with atomic emission detection: a powerful technique. *Trends Anal Chem* 2002; 21: 618-626.
- [47] Campillo N, Vinas P, Lopez-Garcia I, Aguinaga N, Hernandez-Cordoba M. Purge-and-trap capillary gas chromatography with atomic emission detection for volatile halogenated organic compounds determination in waters and beverages. *J Chromatogr A* 2004; 1035: 1.
- [48] Michulec M, Wardencki W, Partyka M, Namiesnik J. Analytical techniques used in monitoring of atmospheric air pollutants. *Crit Rev Anal Chem* 2005; 35: 117.
- [49] Kuo HW, Chiang TF, Lo II, Lai JS, Chan CC, Wang JD. VOC concentration in Taiwan's household drinking water. *Science of the Total Environ* 1997; 208(1-2): 41-7.
- [50] Dewulf J, Van Langenhove H. Anthropogenic volatile organic compounds in ambient air and natural waters: a review on recent developments of analytical methodology, performance and interpretation of field measurements. *J Chromatogr A* 1999; 843: 163.
- [51] Huybrechts T, Dewulf J, Van Langenhove H. State-of-the-art of gas chromatography-based methods for analysis of anthropogenic volatile organic compounds in estuarine waters. *J Chromatogr A* 2003; 1000(1-2): 283-97.
- [52] Kubinec R, Adamuscin J, Jurdakov H, Foltin M, Ostrovsk I, Kraus A, Sojak L. Multivariate statistical comparison of analytical procedures for benzene and phenol determination with respect to their environmental impact. *J Chromatogr A* 2005; 1084: 90.
- [53] Polkowska Z. Determination of volatile organohalogen compounds in urban precipitation in Tricity area (Gdańsk, Gdynia, Sopot). *Chemosphere*, 2004; 57: 1265.
- [54] Delinsky AD, Bruckner JV, Bartlett MG. A review of analytical methods for the determination of trichloroethylene and its major metabolites chloral hydrate, trichloroacetic acid and dichloroacetic acid. *Biomed Chromatogr* 2005; 19: 617-639.
- [55] Psillakis E, Kalogerakis N. Developments in liquid-phase microextraction. *Trends Anal Chem* 2003; 22: 565.

- [56] Tor A, Aydın ME. Application of liquid-phase microextraction to the analysis of trihalomethanes in water. *Anal Chim Acta*, 2006; 575: 138.
- [57] Ketola RA, Kotiaho T, Cisper ME, Allen TM. Environmental applications of membrane introduction mass spectrometry. *J Mass Spectr* 2002; 37: 457.
- [58] Jakubowska N, Polkowska Ż, Namieśnik J, Przyjazny A. Analytical application and environmental liquid sample preparation. *Crit Rev Anal Chem* 2005; 35: 217-235.
- [59] Vrana B, Mills GA, Allan LJ, Dominiak E, Svensson K, Knutsson J, Morrison G, Greenwood R. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends Anal Chem* 2005; 24: 845.
- [60] Vora-adisak N, Varanusupakul P. A Simple supported liquid hollow fiber membrane microextraction for sample preparation of trihalomethanes in water samples. *J Chromatogr A* 2006; 1121: 236.
- [61] Chen PS, Huang SD. Coupled two-step microextraction devices with derivatizations to identify hydroxycarbonyls in rain samples by gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr A* 2006; 1118: 161.
- [62] Schmidt TC. Analysis of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) in ground and surface water. *Trends Anal Chem* 2003; 22: 776-784.
- [63] Mohammadi A, Alizadeh N. Automated dynamic headspace organic solvent film microextraction for benzene, toluene, ethylbenzene and xylene. *J Chromatogr A* 2006: 1107; 19.
- [64] Mangani F, Maione M, Palma P. GC-MS analysis of halocarbons in the environment, *Adv in Chromatogr* 2003; 42: 139.
- [65] Russo MV, Campanella L, Avino P. Identification of halocarbons in the Tiber and Marta rivers by static headspace and liquid-liquid extraction analysis. *J Sepa Sci* 2003; 26: 376.
- [66] Lee SC, Lam S, Fai HK. Characterization of VOCs, ozone, and PM10 emissions from office equipment in an environmental chamber. *Build and Environ* 2001; 36: 837-842.
- [67] Leovic KW, Whitaker DA, Northeim C, Sheldon ILS. Evaluation of test method for measuring indoor air emission from dry-process photocopiers *J Air & Waste Manag Assoc* 1998; 48: 915-923.
- [68] Larson RB, Weber EJ. *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*, Lewis Publishers, Boca Raton, 1994.
- [69] Forst L, Conroy LM. *Odor and VOC Control Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1998.
- [70] Wallace LA. Comparison of risks from outdoor and indoor exposure to toxic chemicals. *Environ Health Perspect* 1991; 95(1): 7-13.
- [71] Sandmeyer EE. *Aromatic Hydrocarbons*, Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Wiley Cooperation, New York, 1982.
- [72] Otto D, Hundell H, House D, Molhave L, Counts W. Exposure of humans to a volatile organic mixture. I. Behavioural assessment. *Arch Environ Health* 1992; 47(1): 23-30.

- [73] Calvert JG. The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1994.
- [74] Wechsler CJ. Ozone in indoor environments: concentration chemistry. *Indoor Air J* 2000; 10: 269-288.
- [75] Tamas G, Weschler JC, Toftum J, Fanger PO. Influence of ozone-limonene reactions on perceived air quality. *Indoor Air J* 2006; 16: 168-178.
- [76] EPA. Health assessment summary tables, Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, 1993a.
- [77] EPA. Integrated risk information system (IRIS). Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Cincinnati, 1993b.
- [78] ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists). Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices, Cincinnati, 58, 2010.
- [79] Norback D, Bjornsson E, Janson C, Widstrom J, Boman G. Asthma and the indoor environment: the significance of emission of formaldehyde and volatile organic compounds from newly painted indoor surfaces. *Occup and Environ Med* 1995; 52(69): 388-395.
- [80] Lee JY, Lee SN, Bae GN. A review of the association between air pollutant exposure and allergic diseases in children. *Atmos Pollut Res* 2014; 5: 616-629.
- [81] Sarigiannis DA, Karakitsios SP, Gotti A, Liakos IL, Katsoyiannis A, Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in european indoor environments and associated health risk. *Environ Inter* 2011; 37: 743-765.