

TOPRAKTAKİ POLİKLORLU BİFENİLLER'İN (PCBs) ANALİZİ

Rabia Büşra AKKARTAL, Tansel TOPAL, Semra G. TUNCEL^(*)

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü 06531, Ankara, TÜRKİYE

ÖZET

Endüstriyel bölgelerdeki poliklorlu bifenillerin (PCBs) meydana getirdiği kirlilik kaçınılmazdır. PCB ler klorlu hidrokarbonlar olarak bilinirler. İlk üretimi 1929'da yapılan PCB'lerin 1979'a kadar üretimi devam etmiş, 1979'da ise yasaklanmıştır. Toksik yapısı ile bilinen PCB'LER , içeriklerine göre sarı açık renkli sıvılardan koyu renkli katılar halinde bulunabilirler. Sahip oldukları yanıcı olmayan özellikleri, kimyasal durgunluğu, yüksek kaynama noktaları ve elektrik insulator özellikleri sayesinde, yüzlerce endüstri alanında, ısı transfer ekipmanlarında, boyalarda, plastik ve lastik yapımında ve buna benzer diğer endüstri alanlarında oldukça sık tercih edilen organik maddelerdir. Bu çalışmada, Kocaeli ili Dilovası ilçesinden alınan toprak örneklerinin içerdiği PCB kirliliği, çevrenin farklı kompartmanlarına olası riskleri değerlendirilmiştir. Toprak örneklerinden PCB'yi ayırabilmek için uygun metod seçildikten sonra, ultrasonik banyo yardımıyla özütleme tamamlandı. Uygun sıcaklığı ayarlanan GC-MS cihazı ile standartlar yardımıyla kalibrasyon eğrisi çizildi ve toprak örneklerinde PCB oranı ölçümü yapıldı. Bu ölçüm değerleri 5.0-12.0 ppb arasında değiştiği saptandı. Çalışmamızı daha da büyük alanda devam ettirilmesi planlanmaktadır.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

PCB, Toprak, GC-MS.

ABSTRACT

Polychlorinated biphenyls (PCBs) contamination in industrial regions have attracted great certain. PCBs belong to a broad family of man-made organic chemicals known as chlorinated hydrocarbons. PCBs were domestically manufactured from 1929 until their manufacture was banned in 1979. They have a range of toxicity and vary in consistency from thin, light-colored liquids to yellow or black waxy solids. Due to their non-flammability, chemical stability, high boiling point, and electrical insulating properties, PCBs were used in hundreds of industrial and commercial applications including electrical, heat transfer, and hydraulic equipment; as plasticizers in paints, plastics, and rubber products; in pigments, dyes, and carbonless copy paper; and many other industrial applications. In this study, soil samples were collected to assess PCB contaminations in Dilovası, KOCAELİ, including spatial distributions in soils of the area and related risks. A method has been validated for the separation of polychlorinated biphenyls from soil samples. The extraction is accomplished using ultrasonic bath. GC-MS with an optimized temperature program was used for quantitation and target PCBs in the reference soils were measured. Observed concentrations of PCB analytes are in the range of 5.0-12.0 ppb. Study still continues and we aim to extend the analyses to a larger area.

* semratun@metu.edu.tr

KEYWORDS

PCB, Soil, GC-MS.

1.GİRİŞ

Poliklorlu bifeniller (PCBs) özellikle kapasitörlerde, transformatörlerde, boyalarda ve çok çeşitli endüstriyel işlemlerde kullanılmaktadır. Fakat, zararlı olmalarından dolayı üretimi ve kullanımı pekçok ülkede yasaklanmıştır (Zhang ve arkadaşları, 2013). PCB ler çevreye yasal olmayan ve uygunsuz deşarz (kanalizasyon çamuru) yoluyla, kirletilmiş yüzeylerden ve ürünlerden buharlaşarak, kazara saçılma ve kaçak olarak, eski elektrikli malzemelerden, PCB içeren malzemelerin tamiri esnasında, nehirlere ve kanalizasyona direk deşarz yoluyla yayılmaktadırlar (Aydın vd., 2013).

Bu çalışmadaki toprak örnekleri Dilovası'ndan toplanmıştır. Dilovası Marmara bölgesinde bulunan bir endüstri bölgesidir. Marmara bölgesi endüstriyel olarak Türkiye'nin % 45 lik iş alanını oluşturmaktadır. Bölgenin popülasyonu 42000 olup pek çok tarla ve tarımsal alan bu bölgede bulundurmaktadır (İlyas vd., 2011).

Dilovasının endüstriyel bir bölge olması ve buradaki halk sağlığı açısından, PCB kirliliğinin tayini zorunlu hale getirmektedir. Bu nedenle bu bölgede 6 örnekleme noktası belirlenmiştir. Örnekleme noktaları ağır ölçekli, orta ölçekli ve hafif ölçekli endüstri bölgeleriyle, endüstriden uzak bölgeleri içermektedir. Bölgenin batısı, doğusuna oranla daha büyük ölçekli endüstriyel işletmeler içermektedir.

2.MATERYAL VE METOD

Analizler Hewlett-Packard 6890 gaz kromatografisi ve 5973 kütle spektrometresi ile yapılmıştır. Gaz olarak yüksek saflıkta He kullanılmıştır. Kolon olarak HP-5 MS (30 m uzunluk x 0.25mm iç çap x 0.25 µm film kalınlığı) kullanılmıştır. Tüm çözücüler yüksek saflıkta olup Merck markadır. Standartlar +4 te buzdolabında saklanmıştır. Hamilton marka şırınga ve 1.5 ml cam şişe kullanılmıştır. Ultrasonik banyo Branson markadır. Supelco mini buharlaştırıcı ve Heidolph marka rotavap ile örnekler uygun hacme getirilmiştir. Kullanılan standartlar 10 mg/L etil asetat içerisinde pesticide mix-154 (Dr. Ehrenstorfer) ve çözücü olarak ta Merck marka yüksek saflıkta diklorometan , aseton ve hegzandır. Örnekteki suyu uzaklaştırmak için yüksek saflıkta susuz sodyum sülfat kullanılmıştır.

3. SONUÇLAR

Poliklorlu bifeniller Kocaeli-Dilovası bölgesinden toplanan toprak örneklerinde (6 adet) bakılmıştır. Ultrasonik banyo ile özütlenen toprak örnekleri daha sonra GC-MS ile analiz edilmiştir. DeneySEL prosedür aşağıda verildiği gibidir.

1. 9 g toprak örneği, 9 g susuz sodyum sülfatla karıştırılmıştır. Karıştırıldıktan sonra 20 ml diklorometan/aseton (1:1 v/v) eklenmiştir.
2. 15 dakika ultrasonik banyoda ekstrakt edilmiştir.
3. Sodyum sülfat kolonundan süzülüp rotavap ile çözücü tamamen uzaklaştırılır.
4. 1 ml diklorometan eklenir ve GC-MS ile analiz edilir.

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

Topraktaki PCB konsantrasyonları Tablo 1 de verilmektedir. Toprak örnekleri 1-6 arasında numaralandırılmıştır. Ortalama konsantrasyonlar ve standart sapmalar tabloda gösterilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde PCB 101 in en yüksek miktarda, PCB 153 ün ise en düşük miktarda olduğu gözlenmiştir.

Tablo 1. Toprakta bulunan pcb konsantrasyonları ($\mu\text{g/kg}$)

PCBs	1	2	3	4	5	6	Ortalama	Std. Sapma
28	-	1.136	-	0.080	1.328	0.635	0.795	0.559
52	0.676	0.838	0.038	0.028	0.638	0.403	0.437	0.342
101	0.696	2.098	0.071	0.032	0.303	0.172	0.562	0.780
118	0.754	-	0.021	-	0.170	0.003	0.237	0.353
138	1.219	-	-	0.014	0.160	0.046	0.360	0.576
153	-	0.199	-	-	0.170	-	0.185	0.0205
189	1.801	1.649	1.072	0.263	0.369	0.232	0.898	0.712

PCB ler için tayin sınırı değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 2. de verilmiştir. Tayin sınırı (LOD) değerleri sinyal/gürültü oranının 3'e eşit olduğu yerdeki konsantrasyon değeri olarak bulunmuştur. Hesaplama sınırı (LOQ) tayin sınırının (LOD) 3 ile çarpılmasıyla bulunmuştur.

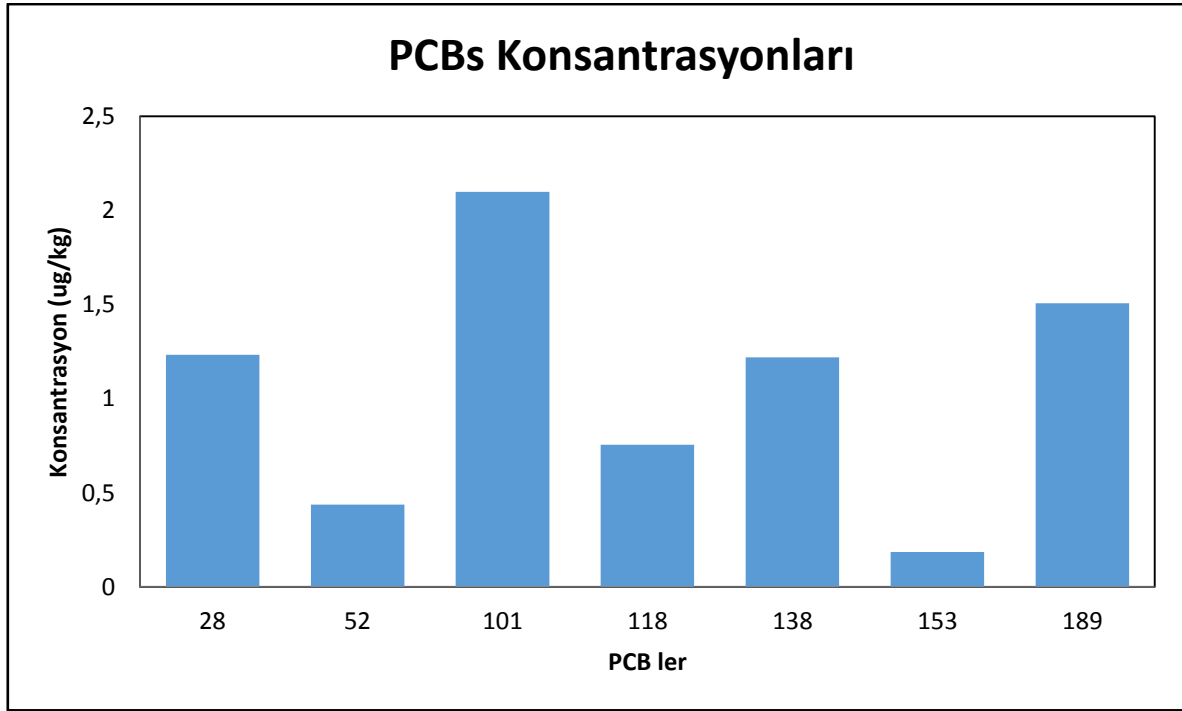
Tablo 2. Tayin sınırı (LOD) ve hesaplama sınırı (LOQ)

PCB No	LOD	LOQ
28	0.0010	0.0030
52	0.0011	0.0033
101	0.0041	0.012
118	0.0043	0.13
138	0.0057	0.017
153	0.0022	0.0066
189	0.0025	0.0076

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Topraktaki averaj pcb konsantrasyonları

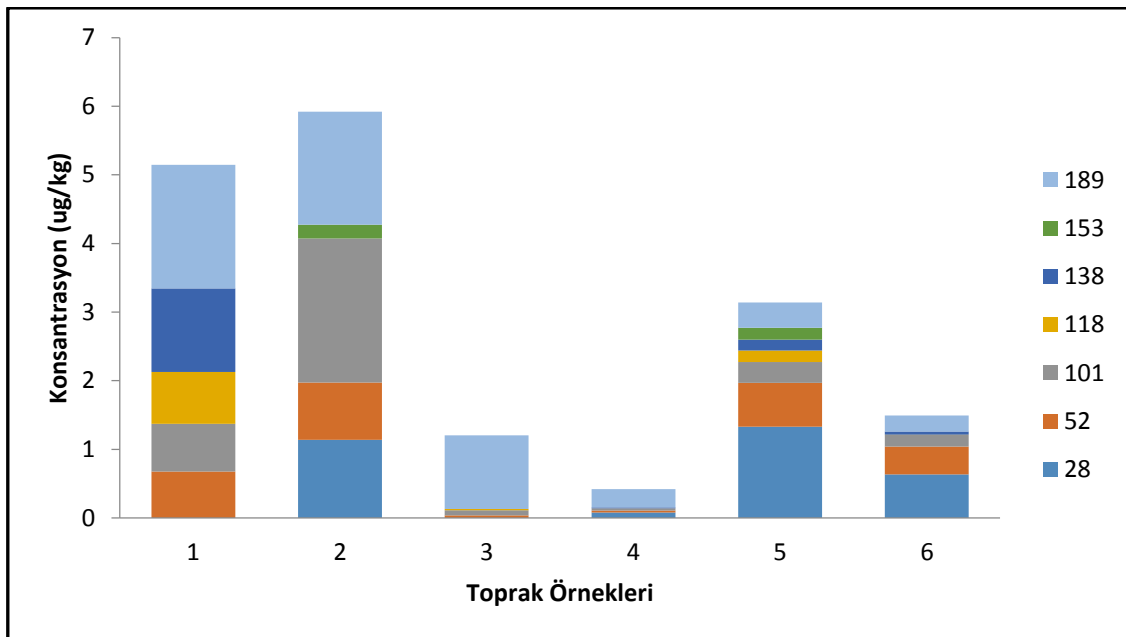
Şekil 1 den de görüleceği gibi PCB 101 en yüksek konsantrasyona sahiptir. PCB 28 ve 138 konsantrasyonları eşittir. PCB 153 çok nadir gözlenmektedir.



Şekil 1. Toprak örneklerindeki averaj PCB konsantrasyonları

4.2. Örnekleme noktalarındaki pcb kirlilik seviyesi

Toplam 6 örnekleme noktasından 6 toprak örneği toplanmıştır. Her bir örnek ultrasonik banyo yardımıyla ekstrakt edilmiş ve GC-MS ile analizi yapılmıştır. Şekil 2 ye göre en kirli örnekler 1 ve 2 dir. Fakat 3 ve 4 nolu örnekte çok az kirlilik vardır.



Şekil 2. Örneklerdeki toplam PCB konsantrasyonu

En yüksek konsantrasyon boya fabrikasının yanındaki örnekleme noktasından alınan 2 nolu örnekte gözlenmiştir.

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Dilovası bölgesindeki yüzey toprak örnekleri, ultrasonik banyo metodu ile özütlenmiş ve GC-MS ile analiz edilmiştir. Çalışmadan bu metodların PCB analizi için uygun olduğu anlaşılmıştır. PCB 52 ve 138 geri kazanım çalışmalarında kullanılmıştır. Ortalama geri kazanım % 55 olarak bulunmuştur. Kalibrasyon eğrileri 1-5 mg/L arasındaki standartlarla çizilmiş olup eğrilerin doğrusallığı uygun bulunmuştur ($r=0.99$). Averaj PCB konsantrasyonları 0.2-0.9 µg/kg arasındadır. En yüksek konsantrasyon 6 µg/kg olarak gözlemlenmiştir. En az kirli örnek ise 4 numaralı olandır (toplam PCB =1 µg/kg).

Averaj konsantrasyonlar literatür değerleriyle karşılaştırıldığında Dilovasından alınan toprak örneklerinin Asya topraklarından daha kirli ve Avrupa topraklarından daha temiz olduğu gözlenmiştir. Literatürde (VROM, 2000) toplam PCB konsantrasyonu için maksimum seviye 20 mg/kg olarak verilmiştir. Dilovası topraklarındaki PCB konsantrasyonu bu değerin çok altında olduğu için herhangi bir tehlike şimdilik oluşturmamaktadır. Fakat yinede gelecek açısından önlem alınması gerekmektedir. Anlaşılmıştır ki endüstriyel kaynaklara yakın olmak, trafik, emisyonların rüzgarla yayılması, uygun olmayan deşarzlar PCB ler için kaynak oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

Aydin Y.M., Kara M., Dumanoglu Y., Odabasi M., Elbir T., 2014. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air of an industrial region in Turkey, Faculty of Engineering. *Atmospheric Environment* 97, 271-285.

Ilyas M., Sudaryanto A., Setiawan I.E., Riyadi A.S., Isobe T., Ogawa S., Takahashi S., Tanabe S., 2011. Characterization of polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants in surface soils from Surabaya. *Chemosphere* 83, 783–791.

VROM (2000) Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, Circular on Target Values and Intervention Values for Soil Remediation, *Netherlands Government Gazette*, No. 39.

Zhang H., Luo Y., Teng Y., Wan, H., 2013. PCB contamination in soils of the Pearl River Delta, South China: levels, sources, and potential risks. *Environ Sci Pollut Res* 20, 5150–5159.