

HAVA KİRLETİCİLERİNİN ULTRASONİK BANYO İLE EKSTRAKSİYONU VE GC-MS İLE ANALİZİ

Tansel TOPAL, Sifatullah M K, Gülşah KESKİN, Rabia Büşra AKKARTAL, Togrul
ALMAMADOV, Semra G. TUNCEL^(*)

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

ÖZET

Kalıcı organik kirleticiler (POPs) doğada uzun süre kalmaları ve toksik etkileri yüzünden oldukça önemlidir. Kalıcı organik kirleticilerin analizinin çevre koruma ve insan sağlığı açısından da önemi büyüktür. Bu nedenle konsantrasyonları tayin sınırına yakın olan bu kirleticileri hassas bir şekilde analiz edebilecek metodlar gerekmektedir. Bir çok farklı metot, prosedür ve cihaz kullanılabilir. Bu çalışmada hava, toprak ve gıda örnekleri (domates ve çilek) için ekstraksiyon ve analiz metodları geliştirilmiştir. Kalıcı organik kirleticiler arasından başlıca pestisit (organoklorlu ve organofosforlu), PCB (poliklorlu bifeniller) ve VOC (uçucu organik bileşikler) incelenmiştir. Ekstraksiyonlar ultrasonik banyo ile yapılmıştır. Analizler 6890 gas kromatografisi, 5973 kütle spektrometresi ile yapılmıştır. Kolon olarak 30.0 m x 0.250 mm x 0.25 µm, crosslinked 5% Phenyl-methylpolysiloxane, HP-5, kapiler kolon kullanılmıştır. Bütün analizler için tayin sınırı ve % geri kazanım (pestisitler için ~65 %) hesaplanmıştır. Konsantrasyonları tayin edilen kirleticiler önce sağlık limiti ve maksimum risk seviyesi ile karşılaştırılacaktır. Çalışmanın sonunda bütün teknikler karşılaştırılacak ve ultrasonik banyonun kalıcı organik kirleticiler için uygunluğu tartışılacaktır.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Geri Kazanım, Ultrasonik Banyo Ekstraksiyon, GC-MS, POPs.

ABSTRACT

Persistent organic pollutants (POPs) are important due to their persistence in the environment and toxic effects. Analysis of persistent organic pollutants environmental samples is very important nowadays because of protection of the environment and human health. Therefore it is required analytical methods which are sensitive enough to analyze POPs whose concentrations are close to detection limits (which are very low). A variety of techniques, procedures, and instruments can be used. In this study extraction and analysis methods were developed for air, soil and food (strawberry and tomato) samples. Among POPs; pesticides, pcbs and vocs were mainly investigated. Extractions were done mainly using ultrasonic bath method. Analysis were done by using HP 6890 Series GC System coupled with a 5973 mass selective detector. A 30.0 m x 0.250 mm x 0.25 µm, crosslinked 5% Phenyl-methylpolysiloxane, HP-5, capillary column was used for the analysis of POPs throughout the study. For all analyses detection limits and extraction recovery values (e.g for pesticides ~65 %) were determined. After determining concentrations of all the analytes they will be

* semratun@metu.edu.tr

discussed by comparing health limits or maximum risk level (MRL) values. At the end of the study comparison will be done for all extraction techniques and suitability of the ultrasonic bath extraction for POPs in different matrixes will be evaluated.

KEYWORDS

Extraction Efficiency, Ultrasonic Bath Extraction, GC-MS, POPs.

1. GİRİŞ

Kalıcı organik kirleticiler (KOK) çevrede kalıcı olan kimyasal bileşiklerdir. En önemli özellikleri biyoakümüle ve toksik olmalarıdır. Organik yapıda olan bu bileşikler doğada kimyasal ve biyolojik olarak kolayca bozunmamaktadırlar. Bu bileşikler arasında endüstriyel kimyasallar, pestisitler, pcb'ler ve voc'ler yer almaktadır. Diğerleri ise bazı pestisitlerin ya da atıkların yakılması işlemi sırasında yan ürün olarak oluşan bileşiklerdir. KOK ların insan sağlığı üzerinde oldukça olumsuz etkileri vardır ve doğal yaşama karşı bir tehdit oluşturmaktadırlar. Bu bileşiklere maruz kalındığında; kanserler, doğum anomalileri ve immunal bozukluklar gibi ciddi problemler ortaya çıkmaktadır (İstanbuluoğlu ve Tekbaş, 2013).

Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı kalıcı organik kirleticilerin uygun analitik prosedürlerle tayinleri çok önemlidir. Bu öncelikle uygun bir özütleme ardından tayin sınırı düşük bir cihazla konsantrasyonunun tayini aşamalarını içermektedir. Literatüre baktığımız zaman GC analizi için pek çok özütleme tekniği olduğu görülmektedir. Bunlar arasında soxhlet, basınçlı sıvı, mikrodalga destekli solvent, ses dalgaları-destekli sıvı, süperkritik akışkan özütlemesi gibi teknikler yer almaktadır. (Koning vd., 2009). Bu çalışmada özütleme tekniği olarak ultrasonik banyo kullanılmıştır. Seçilen özütleme tekniği tüm kalıcı organik bileşikler (pestisit, uçucu organik bileşikler ve poliklorlu bifeniller) için kullanılmıştır. Analizi yapılan matrisler pestisitler için domates ve çilek, poliklorlu bifeniller için toprak, uçucu organik bileşikler için havadır.

Ultrasonik banyonun çalışma prensibi kısaca şöyledir. Örneğe 20 kHz üstündeki frekanslarla akustik titreşimler uygulanır. Bu titreşimler sıvının içinde boşluk oluşumuna sebebiyet verir. Ultrasonik enerjinin yarattığı kavitasyon (boşluk oluşumu) sayesinde sıvı ortamda çok sayıda ufak kabarcıklar oluşur ve buda katıları sarsarak partiküllerin kopmasını sağlar. Ekstraksiyon sırasında genellikle 20-200 mL solvent kullanılır ve ekstraksiyon zamanı 2-20 dakika olarak belirlenir (Büyüktuncel, 2012).

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 um 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. Santrifuj cihazı NF 200 dür. 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), 10 mg/L sikloheksan içerisinde PCB-mix 3(Dr. Ehrenstorfer),ve 200 mg/L

metanol içerisinde SP-133931510-BZ VOC standart (Chem service)'tır.

3. SONUÇLAR

Bu çalışmada, kalıcı organik kirleticilerin (pestisit, PCB,VOC) analizi yapılmış ve çevresel örnekler ultrasonik banyo kullanılarak özütlenmiştir. Özütlenen örnekler daha sonra GC-MS ile analiz edilmiştir. Her bir kirletici türü için geri kazanım değerleri araştırılmıştır. Ultrasonik banyonun hangi kirletici türü için daha verimli sonuç verdiği araştırılmıştır. Her bir kirletici için deney prosedürü aşağıdaki gibidir.

3.1. Uçucu organik bileşiklerin analizi

Uçucu organik bileşikler hava örneklerinde aşağıdaki şekilde analiz edilmiştir.

1. Tenax tüpler hazırlandı. Aktif karbonla dolduruldu.
2. Hava örnekleri toplandı.
3. Aktif karbonlar bir adet cam deney tüpüne boşaltılıp üzerine 1 ml CS₂ eklendi. 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda ekstrakt edildi.
4. Yüksek devirde santrifüjlendi (10 dakika)
5. GC-MS ile analiz edildi.

Geri kazanım çalışması: VOC BTEX standardı kullanılarak geri kazanım çalışması yapıldı. Kullanılan standard başlıca; toluene, metazylene, pzylene,ozylene,1,3 diklorobenzen,1,4 diklorobenzen ve 1,2 diklorobenzen içermektedir. Averaj geri kazanım % 110 olarak bulunmuştur.

Tablo1. Uçucu organik bileşikler için geri kazanım değerleri

UOB Uçucu Organik Bileşikler	% Geri Kazanım
toluene	129
mzylene	118
pzylene	120
ozylene	106
1,3 dichlorobenzene	104
1,4 dichlorobenzene	99
1,2 dichlorobenzene	96

3.2. Organoklorlu ve organofosforlu pestisitlerin analizi

Marketlerden ve pazardan alınan çilek örneklerinde organoklorlu ve organofosforlu pestisitlerin analizi GC-MS ile yapılmıştır. Kullanılan özütleme tekniği yine ultrasonik banyodur.

1. 15 g çilek (yada domates) tartılarak el blenderi ile ezilir. Üzerine 30 ml diklorometan çözücüsü eklenir.
2. Karıştırıldıktan sonra üzerine 30 g sodyum sülfat eklenip tekrar karıştırılır.
3. İki dakika 40 °C deki ultrasonik banyoda özütlenir ve sodyum sülfat kolonundan süzülür.
4. Çözücü rotavap ile tamamen uçurulur ve üzerine 2 ml sikloheksan eklenir.

5. GC-MS cihazı ile analiz edilir

Geri kazanım çalışması: 2,4,5,6 tetrachloro-m-xylene and decachlorobiphenyl surrogate standart olarak kullanılmıştır. 1ml 1mg/L surrogate, örnekle beraber extract edilmiştir. % Geri kazanım , 65 olarak bulunmuştur.

3.3. Poliklorlu bifenillerin analizi

Poliklorlu bifeniller Kocaeli-Dilovası bölgesinden toplanan toprak örneklerinde bakılmıştır. Ultrasonik banyo ile özütlenen toprak örnekleri daha sonra GC-MS ile analiz edilmiştir.

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.

Geri kazanım çalışması: PCB 52 ve 138 geri kazanım çalışmalarında kullanılmıştır. Ortalama geri kazanım % 55 olarak bulunmuştur.

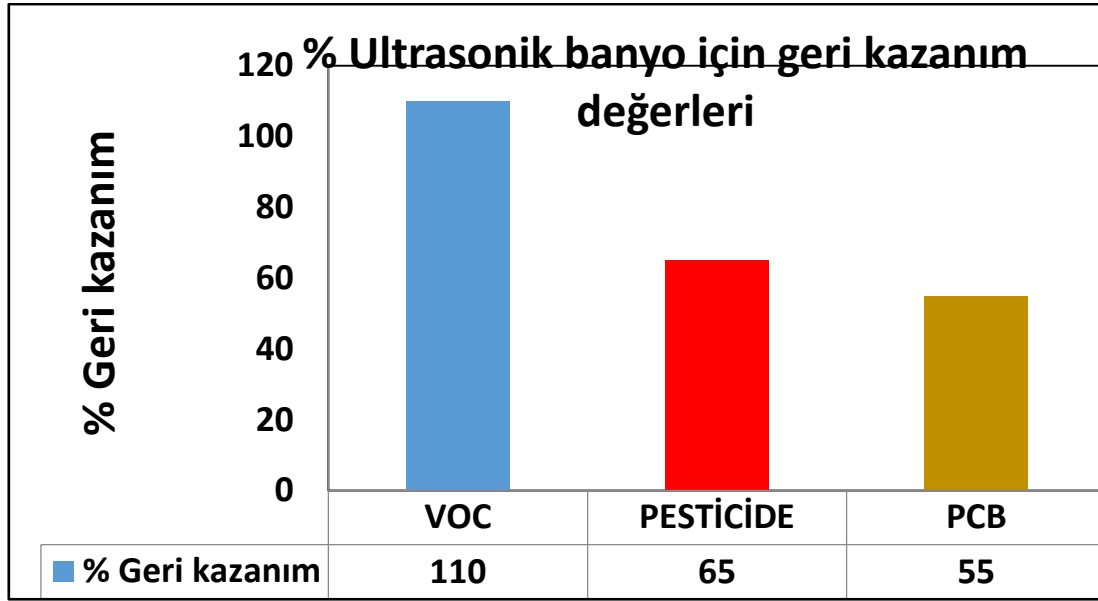
Tablo 2. Poliklorlu bifeniller için % geri kazanım değerleri

PCB	% Geri Kazanım
52	55,5
138	54,7
Averaj	55,1

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada hava, toprak ve çilek-domates örneklerinde sırasıyla VOC,PCB ve pestisit bakılmıştır. Örneklerin hepsi ultrasonik banyo ile özütlenerek , bu tekniğin kirleticiler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Özütlenen örneklerin hepsi tayin sınırı düşük olan GC-MS ile analiz edilmiştir.

Aşağıdaki figürde ultrasonik banyo ekstraksiyonu VOC, pestisist ve pcbler için karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırma sonucunda geri kazanım sıralaması VOC>Pestisit>PCB olarak bulunmuştur.



Şekil 1. Ultrasonik banyo için bulunan geri kazanım değerleri

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Ultrasonik banyo özütleme tekniğinin POPs lar üzerindeki özütleme başarısı incelendiğinde en iyi VOC ler için sonuç verdiği bulunmuştur. İkinci sırada pestisitler yer almaktadır. Üçüncü sırada ise PCB ler bulunmaktadır. Bunun sebebi olarak organik bileşiklerin matrinden ayrılma gücü düşünebilir. Bu durumda matrinden en zor ayrılan kirlenici türünün PCB olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

Büyüktuncel, E., 2012. Gelişmiş ekstraksiyon teknikleri I. *Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi* 32 (2), 209-242.

İstanbuluoğlu, H., Tekbaş, Ö.F., 2013. Kalıcı organik kirleniciler (KOK). *Türk Hij Den Biyol Derg.* 70(3), 163-74.

Koning S., Janssen H-G., Brinkman, U.A.T., 2009. Modern Methods of Sample Preparation for GC Analysis. *Chromatographia Supplement* 69, 33-78.