

## ÇEVRESEL ÖRNEKLERDE PESTİSİT ANALİZİ; SU VE TOPRAK KİRLİLİĞİ

K M SIFATULLAH<sup>(\*)</sup>, Semra G. TUNCEL

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

### ÖZET

Önemli bir tarım ilacı olan klorlu pestisitler yoğun kullanıldığında sadece toprağı değil yeraltı suyu ve havayı da kirletmektedir. Bu amaçla 16 toprak, ve 4 adet tarla su örneği Ayaş, Ankara, bölgesinde 2 adet tarladan toplanmış ve GC-MS ile analiz edilmiştir. Su örnekleri katı faz tekniğiyle özütlenmiştir. Toprak örnekleri ise ultrasonik banyo tekniği ile özütlenmiştir. Toprak ve su için özütleme verimi sırasıyla % 47, % 58 dir, konsantrasyon aralığı ise sırasıyla 4,31-62,7 µg/kg, 0,136-5,80 µg/L dir. Kalite kontrol / kalite güvence araştırması sonuçlarına göre, hata sonuçları % 5,90-55,6 arasında değişmektedir, ve kalibrasyon eğrilerinin doğrusallığı 0.99 civarındadır. Tayin sınırı değerleri su için 0,680-23,7µg/L, ve toprak için 0,370-25,7 µg/kg dir. Endrin aldehit hariç diğer klorlu pestisit kirliliği bakımından sıralama toprak>su şeklindedir. Bulunan ortalama pestisit konsantrasyonlarını diğer ülkelerle karşılaştırmak amacıyla Anova analizi yapılmıştır ve sonuçlara göre Türkiye'nin sıralamada ortalarda yer aldığı belirlenmiştir. Maksimum artık seviyesi karşılaştırmalarına göre sulama suları bir miktar kirlenmiştir. Toprakta suya pestisit transferinin incelendiği araştırmaya göre suya en düşük oranda pp-DDT (%4) ve yüksek oranda ise endrin aldehit (%22) geçmektedir. Bulunan konsantrasyonlar Türkiye-Ayaş bölgesinin pestisit kirliliği seviyesi açısından bir veribankası niteliği taşımaktadır.

### ABSTRACT

Speciation of chlorinated pesticides in soil-water is researched in connection with environmental pollution. For this purpose 16 soil and 4 water samples were collected from selected two fields in Ayaş, Ankara, Turkey and analyzed with GC-MS system. Water samples were extracted by using solid phase extraction. On the other hand, soil samples were extracted by using ultrasonic bath. The extraction efficiencies were determined as % 58.0, and 47.0 for water, and soil respectively. The concentration ranges of pesticides in soil and water samples are 4.31-62.7 µg/kg and 0.136-5.80 µg/L respectively. According to quality control/ quality assurance (QC/QA) studies, % error values are changing between % 5.90-55.6 and calibration curves has good linearity (r= 0.99). LOD values are 0.680-23.7 µg/kg for water and 0.370-25.7 µg/kg for soil. The order of pesticide contamination is like soil>water except Endrin aldehyde. For the comparison of the average pesticide concentrations with literature data, ANOVA analysis was utilized and according to results, Turkey is moderately polluted country. According to Maximum Residue Level (MRL) values, water used for irrigation is slightly contaminated with chlorinated pesticides. The investigation of pesticide transition from soil to water reveals that the highest % transfer ratio for Endrine aldehyde (%22) and lowest ratio is for pp-DDT (%4) for soil to water. The found concentrations will be a database for chlorinated pesticide pollution level in Turkey.

\* siflat27@yahoo.com

## ANAHTAR SÖZCÜKLER

Organoklorlu pestisit, Toprak, Su, Gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi.

### 1. GİRİŞ

Pestisitler gıdalara zararlı böcekleri ve istenmeyen bitkileri ortadan kaldırmak amacıyla kullanılan kimyasallardır. Tarımsal ürünler için oldukça büyük bir öneme sahiptirler. Çiftçiler daha çok ve daha kaliteli ürün almak sebebiyle pestisit kullanırlar. Fakat bu kimyasallar yüksek oranda kullanıldığında çeşitli sorunlara sebebiyet verir. İkinci dünya savaşından sonra pestisitler insan ve hayvan hastalıklarının tedavisinde kullanılmıştır (Zhou ve arkadaşları, 2006). Şu an piyasada pek çok pestisit çeşidi bulunmaktadır. Bunlar arasında herbisitler, insektisitler ve fungusitler en önemlilerindedir. Türkiye’de genellikle organofosforlu ya da organoklorlu pestisitlerin analizi yapılmaktadır (Ozcan ve arkadaşları, 2009). Çevresel örnekler olarak da gıda ürünleri, toprak, su ve hava örnekleri analiz edilmektedir. Örnekler tayin sınırı düşük olan cihazlarla analiz edilmeden önce uygun özütleme sistemleriyle analize hazır hale getirilmektedir (Latif ve arkadaşları, 2011). Kullanılan cihazlar genellikle GC-MS, GC-ECD, GC-NPD, LC-MS ve HPLC dir (Goncalves ve Alpendurada, 2005).

Bu çalışmada toprak ve su örneklerindeki 12 adet organoklorlu pestisitinin analizi yapılmıştır. Toprak ve su örnekleri Ankara Ayaş’ta bulunan bir domates tarlasından alınmıştır. Bu bölgeden 16 adet toprak, 4 adet de su örneği alınmıştır. Toprak örnekleri ultrasonik banyo ile, su örnekleri ise katı faz özütleme sistemi ile özütlendikten sonra GC-MS ile analiz edilmiştir.

### 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 (siklohegzan, hegzan, aseton) yüksek saflıkta olup Merck markadır. Standartlar +4°C’de buzdolabında saklanmıştır. Hamilton marka şırınga ve 1.5 ml cam şişe kullanılmıştır. Ultrasonik banyo Branson markadır. Supelco marka katı faz özütleme filtreleri kullanılmıştır. Supelco mini buharlaştırıcı ve Heidolph marka rotavap ile örnekler uygun hacme getirilmiştir. Kullanılan organoklorlu pestisit; 1000 ng/µL lik derişime sahip olan EPA Method 508-Chlorinated Pesticide Mix 1, surrogate standart; 2,4,5,6 tetrachloro-m-xylene ve decachlorobiphenyl, internal standart; pentachloronitrobenzene dir.

### 3. SONUÇLAR

#### 3.1. Toprak analizi

Ankara Ayaş’taki domates tarlasından 16 toprak örneği toplanmıştır. Her örnek 2 şer kere ultrasonik banyo yardımıyla özütlenmiş ve daha sonra GC-MS ile analiz edilmiştir. Deney prosedürü aşağıda verildiği gibidir.

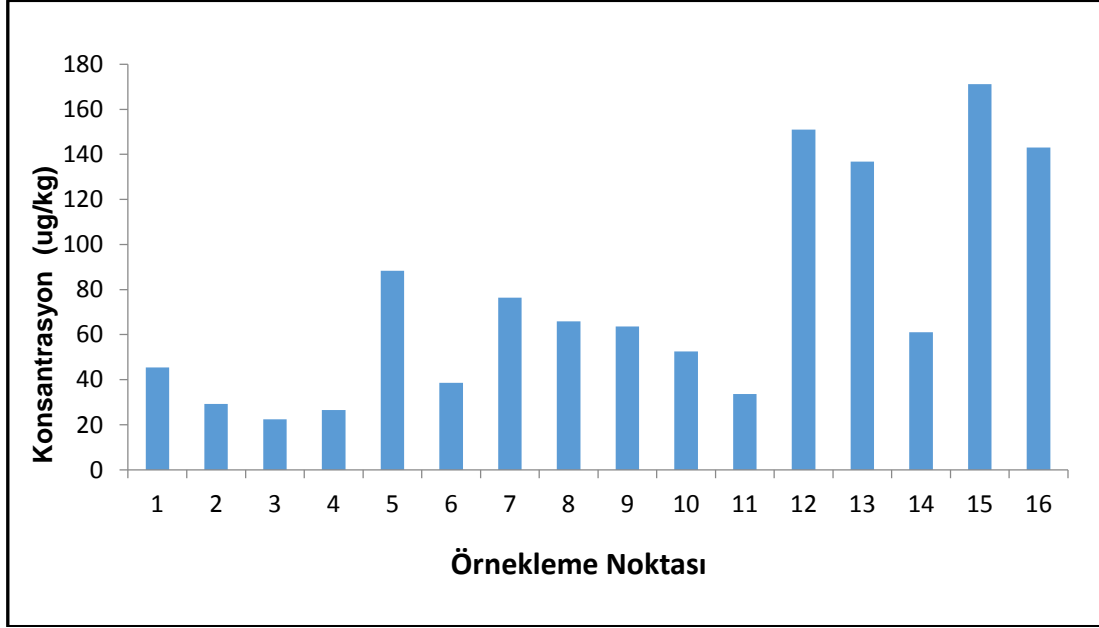
1. 2 g toprak örneği alınır.
2. 1.0 µg/mL surrogate standart (2,4,5,6 Tetrachloro-m-xylene ve decachlorobiphenyl) eklenir, üzerine 60 ml hegzan: aseton (3:1) eklenir.

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

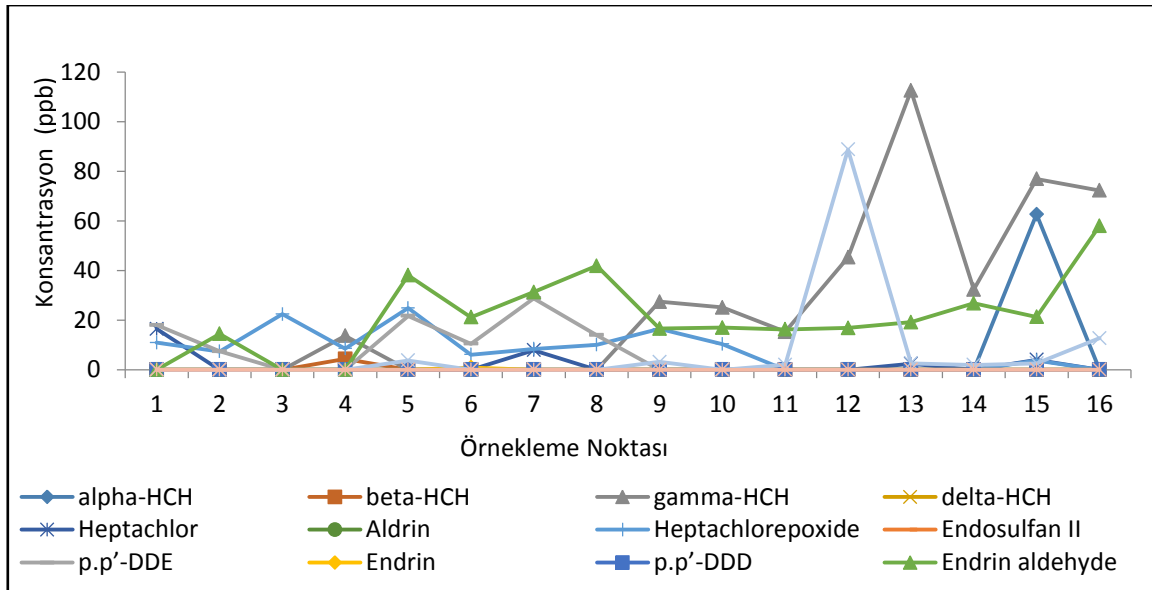
3. Ultrasonik banyoda 2 saat oda sıcaklığında ekstrak edilip, sodyum sülfat kolonundan süzülür.

4. Son hacim olan 1 ml ye getirilmeden üzerine 1.0 mL internal standart (pentachloronitrobenzene, 1.0 µg/ml) eklenir.

Örnekler 2 tarladan alınmıştır. 1-8 nolu örnekler tarla 1 den, 9-16 nolu örnekler ise 2. tarladan alınmıştır. Örneklerdeki pestisit konsantrasyonu şekil 1’de verildiği gibidir. Şekilden de anlaşılacağı gibi 2 nolu tarla daha kirlidir.



Şekil 1. Topraktaki toplam pestisit konsantrasyonu



Şekil 2. Topraktaki pestisit konsantrasyonları

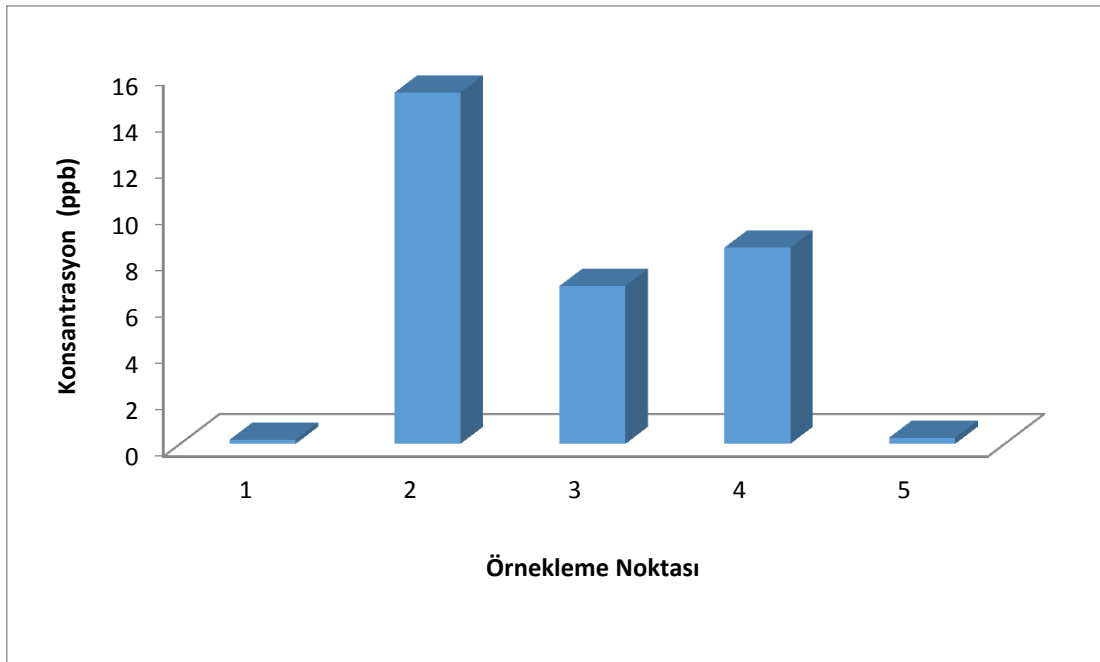
Tarla 1 deki pestisit konsantrasyonları 20-90 µg/kg arasında, tarla 2 deki konsantrasyonlar ise 30-160 µg/kg arasındadır. Tarla 1 de 3 nolu örnek en az kirli olan 5 nolu örnek ise en çok kirli olandır. Tarla 2 de ise 11 nolu örnek en temiz, 15 nolu örnek ise en çok kirli olandır.

Şekil her bir nokta için pestisit konsantrasyonlarını ayrı ayrı göstermektedir. Gama-HCH, pp-DDT ve alpha-HCH en yüksek konsantrasyona sahiptirler. Tarla 1 de örnekler arasındaki kirlilik farkı 2'dekine oranla daha azdır.

### 3.2. Su örnekleri

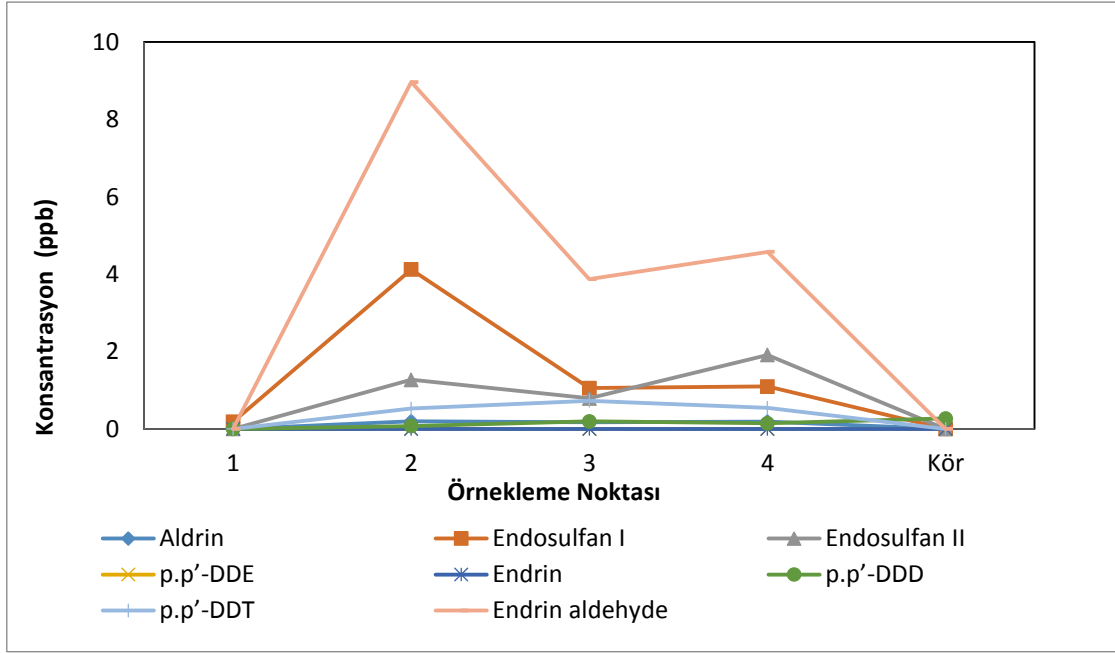
Su örnekleri 2 tarladan 2'şer tane; yani toplam 4 tane olarak toplanmıştır. Her bir örnek 2 şer kere katı faz özütleme ile özütlendikten sonra GC-MS ile analiz edilmiştir. Özütleme prosedürü aşağıdaki gibidir:

1. Disk organik çözücüyle ıslatılır ve surrogate std. (SS1: ,4,5,6- Tetrachloro-m-xylene ve SS2:Decachlorobiphenyl) eklenir.
2. 10 ml DCM,10 ml metanol, 10 ml deiyonize su geçirilerek disk şartlanır.
3. Daha sonra örnek süzülür.
4. 20 ml DCM eklenir ve süzütüsü erlene alınır.
5. Süzütü sodium sülfat kolonundan süzülür
6. Internal standart pentachloronitrobenzene eklenir ve son hacim asetonla 1 ml ye tamamlanır.



Şekil 3. Su örneklerindeki toplam pestisit konsantrasyonu

Her tarladan 2'şer tane su örneği toplamak üzere toplam 4 tane örnek toplanmıştır. 1-2 nolu örnekler tarla 1'deki giriş ve çıkış sularıdır. 3-4 ise Tarla 2 deki giriş ve çıkış sularıdır. Örnek 5 kör olup 2 tanesinin averajıdır. Her iki tarladada giriş suları daha az kirlidir ve çıkış suları daha çok kirlidir. Kör örneğinde ise çok düşük seviyede pp-DDD gözlemlenmiştir. Tarla 1 in giriş suyu tarla 2 den daha temizdir. Fakat Tarla 1'de çıkış suyu daha kirlidir.



Şekil 4. Su örneklerindeki pestisit konsantrasyonları

Şekil 4'e baktığımız zaman Endrin Aldehyde ve Endosulfan I in en yüksek konsantrasyona sahip olduğu görülür. Diğer pestisitlerin konsantrasyonları birbirine yakındır.

#### 4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Tablo 1. Toprak ve sudaki averaj pestisit konsantrasyonu (ppb)

	Toprak ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Su ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
alpha-HCH	62,65	BLOQ
beta-HCH	4,314	BLOQ
gamma-HCH	46,79 ± 33,59	BLOQ
delta-HCH	BLOQ	BLOQ
Heptachlor	7,784±6,209	BLOQ
Aldrin	BLOQ	0,1865±0,01316
Endosulfan I	BLOQ	1,612±1,723
Heptachlorepoide	9,349±8,322	BLOQ
Endosulfan II	BLOQ	1,324±0,5632
p.p'-DDE	7,938±5,092	BLOQ
Endrin	BLOQ	BLOQ
p.p'-DDD	BLOQ	0,13614±0,05887
Endrinaldehyde	26,17±13,16	5,803±2,760
p.p'-DDT	14,78±30,13	0,600±0,1118
Methoxychlor	BLOQ	BLOQ

Tablo 1 toprak ve sudaki pestisit değerlerini ayrı ayrı göstermektedir. Hesap sınırının altında olan değerler BLOQ olarak belirtilmiştir. Tabloya göre toprak suya göre daha kirlidir. Fakat suda da toprakta olmayan bazı pestisitler düşük miktarda gözlenmektedir (Aldrin Endosulfan I, EndosulfanII ve pp-DDT). Buna sebep olarak behsedilen analitlerin suda daha çok çözümleri gösterilebilir. Topraktaki alpha, beta, gamma-HCH, heptachloroepoxide, pp-DDE nin suya transferi oldukça düşük görülmektedir. Bunun sebebi olarak bu analitlerin suda düşük çözünürlük değerine sahip olmaları gösterilebilir.

## 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Kullanılan özütleme metodu ve analiz metodu pestisitlerin toprak ve sudaki analizi için uygun bulunmuştur. Tayin sınırı (LOD) değerleri su için 0.680-23.7, toprak için 0.330-25.7 arasındadır. Hesap sınırı (LOQ) değerleri ise su için 5.72-49.8, toprak için 1.51-76.9 aralığındadır. Tespit edilen fakat hesap sınırının altında kalan değerler için BLOQ ibaresi kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrileri 0.25-5 mg/L lik standartlar kullanılarak çizilmiştir ve eğrinin doğrusallık değeri uygun olarak bulunmuştur ( $r= 0.99$ ).

Cihazdan kaynaklanan hataları ortadan kaldırmak için internal standart ekleme metodu kullanılmıştır. Ayrıca doğruluk testi de referans maddeleri ( 2275, 2261, 2273) yardımıyla yapılmış olup yüzde hatalar 5.72-55.55 arasındadır.

Ultrasonik banyo ve katı faz özütleme sistemlerinin geri kazanım yüzdeleri hesaplanmış, ve sonuçlar su örnekleri için % 58, toprak örnekleri için % 47 olarak bulunmuştur.

Su için bulunan pestisit konsantrasyonları MRL değerleriyle karşılaştırılmıştır. Toplam pestisit için MRL değeri 0.5'tir. Toplam pestisit konsantrasyonu 9.7 olduğundan maksimum risk seviyesi olan 0.5'in çok üzerindedir.

## KAYNAKLAR

Goncalves C., Alpendurada M.F., 2005. Assessment of pesticide contamination in soil samples from an intensive horticulture area, using ultrasonic extraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta* 65, 1179–1189

Latif Y., Sherazi, S.T.H., Bhangar, M.I., 2011. Assessment of pesticide residues in commonly used vegetables in Hyderabad, Pakistan. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 74, 2299–2303.

Ozcan, S., Tor A., Aydın M. E., 2009. Application of miniaturised ultrasonic extraction to the analysis of organochlorine pesticides in soil. *Analytica Chimica Acta* 640, 52–57.

Zhou, R., Zhu, L., Yang, K., Chen, Y., 2006. Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China. *J. Hazard. Mater.* 137, 68-75.