

İSTANBUL İÇME SULARINDAKİ ORGANOKLORLU PESTİSİT KALINTILARININ KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRMEYEN SONRA GAZ KROMATOĞRAFİK TAYINLERİ*

GAS CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF CHLORINATED HYDROCARBONS RESIDUE IN DRINKING WATER OF ISTANBUL AFTER ENRICHMENT BY SOLID PHASE EXTRACTION*

Mahmure Üstün ÖZGÜR** – Alper Mert ACAR** – Günay BAĞ**

SUMMARY

Chlorinated hydrocarbons (such as DDT, BHC, Dieldrin) are not biodegradable and persist for prolonged periods in the environment. These compounds are extremely lipid soluble and therefore, accumulate in body adipose tissues and are classified as neurotoxic.

This practical research has been carried out in order to investigate the chlorinated hydrocarbons residue in drinking water of Istanbul.

Water samples were enriched by using C 18 SPE (Solid Phase Extraction) column and then they were analyzed by using GC/ECD (Gas Chromatography/Electron Capture Detection) system with a column containing 1.5% OV-17+1.95% OV-210.

Keywords: Chlorinated hydrocarbons, solid phase extraction, drinking water.

ÖZET

Klorlanmış pestisitler (DDT, BHC, Dieldrin gibi) çevrede kalıcılığı olan ve canlılar için toksikolojik önemi olan tarım ilaçlarıdır. Bu bileşiklerin yağda erime özellikleri oldukça yüksek olduğu için vücutta yağ dokusunda birikir ve nörotoksik etki gösterirler.

Bu çalışma İstanbul çevresindeki yüzeysel su kaynaklarındaki pestisitlerin saptanması ve izlenmesi amacıyla yapıldı.

Katı faz ekstraksiyonu (C 18 SPE kolon) ile sudan alınan klorlu pestisitler % 1.5 OV-17+ % 1.95 OV 210 ile doldurulmuş gaz kromatografik kolondan geçirilip, elektron yakalama dedektörü ile tayin edildiler.

Anahtar kelimeler: Organoklorlu pestisitler, katı faz ekstraksiyonu, içme suyu.

GİRİŞ

Tarım üretiminin her aşamasında, ürün çeşitli zararlıların (yabancı ot, böcek, mantar, kemirgenler vb.) tehdidi altındadır. Bu zararlılara (pestilere) karşı kullanılan kimyasal maddelere pestisit adı verilmektedir. Pestisitlerin kullanıldığı zararlı grubuna karşı

* Bu proje İSKİ tarafından desteklenmiştir.

** Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Şişli – İSTANBUL.

etkin olmasının yanısıra sahip olması gereken temel özelliklerden biri de, uygulamadan belirli bir süre sonra tabii şartlarda parçalanarak toksik olmayan maddelere dönüşmesidir. DDT, BHC, Aldrin, Dieltrin, Endrin ve Heptaklor gibi klorlanmış hidrokarbon türü pestisitler ise bulaştıkları ortamda çok uzun süreler bozunmadan kalmakta ve çevre kirlenmesinde etkili bir rol oynamaktadırlar (1). Çevreye saçılan tarım ilaçları suya, eti-sütü yenen hayvanlara, sebze ve meyvelere bulaşmaktadır.

Klorlu hidrokarbon türü pestisitler, çevre kirliliği yönünden üzerinde en çok durulan maddelerdir. Söz konusu maddelerin akut toksisitesi düşük olmakla birlikte; bitki, toprak, su, insan ve hayvan yağ dokusunda uzun süre kalmaları ve birikmeleri sonucu yüksek kronik toksisiteye sahiptirler.

Dünya nüfusunun hızla arttığı çağımızda tarım üretimini arttırmak için birçok kimyasal kullanılması toplum sağlığını gittikçe artan boyutlarda tehdit etmeye başlamıştır.

Dünyadaki tüm nüfusu yakından ilgilendiren bu kimyasalların kullanımından doğan zararın fazla olması nedeniyle birçok ülkede hava, su, gıda maddeleri ve canlılardaki mevcut düzeyleri ölçülerek toksisite değerlendirilmesi yapılmaktadır.

Bugün dünya ülkelerinin büyük çoğunluğunda klorlu hidrokarbon türü pestisitlerin (özellikle DDT) kullanımı yasaklanmıştır. Ülkemizde ise 1982'ye kadar piyasada bulunabilen DDT, BHC gibi pestisitlerin ruhsatları 1985'de iptal edilmiştir (2). Günümüzde bazı bölgelerde gelişigüzel ve bilinçsizce pestisit kullanımı yapıldığından, bunların kalıntılarının miktarlarının belirlenmesi önem kazanmaktadır.

Ülkemizde yapılan çalışmalarda canlı balıklarda (3), balık unu ve yağında (4), süt ve süt ürünlerinde (5), tütünde (6), meyve ve sebzelerde (7), insan sütünde (8), tarım işçilerinin kanında (9), içme sularında (10) ve insan yağ dokusunda (11) bu bileşiklerin kalıntılarına rastlanmıştır.

Bu çalışmada İstanbul içme suyu havzalarında klorlu hidrokarbon türü pestisit kalıntı miktarlarının kalitatif ve kantitatif analizini yapmak, dolayısıyla çevrenin ve bu suları kullanan insanların maruz kalabilecekleri pestisit kirliliğinin belirlenmesi amaç edinilmiştir.

DENEYSEL KISIM

Araç ve Gereçler

Gaz kromatografisi: Çift dedektörlü (FID, ECD) Varian 3700

Kolon : % 1.5 OV-17+%1.95 OV-210

Dedektör : ECD (Elektron yakalama dedektörü) Ni⁶³

Enjektör: Hamilton 5 µl

Katı faz temizleme kolonu: Bakerbond spe-500, 6ml (500 mg)

Muhtelif cam malzeme: Schott, Teknik cam.

Materyal

Sonuçlar tablosunda belirtildiği üzere çeşitli tarihlerde EPA (13) standartlarına uygun olarak İSKİ elemanlarınca farklı havzalardan alınan su örnekleri.

Kimyasallar ve Pestisit Standartları

Toluen, n-hekzan, dietiler, metanol kromatografik saflıkta; diğer kimyasallar analitik saflıkta Merck (Darmstadt), klorlu hidrokarbon pestisit standartları ise Polyscience Corp.'dan temin edilmişlerdir.

Standart Çözeltiler

Herbir pestisit için, ana stok çözeltileri toluende ve 200 ng/µl konsantrasyonunda hazırlandı. Bu çözeltiler buzdolabında muhafaza edildiğinde 1 yıl süreyle stabildir. Bu ana stok çözeltilerinin 2 ng/µl'ye n-hekzan ile seyreltilmesi ile ara stok çözeltileri hazırlandı.

METOD

Sularda pestisitlerin tayini için çeşitli metodlar geliştirilmiştir. Bunlar temel olarak üç basamağı içerir.

1. Pestisitlerin sudan alınması ve zenginleştirilmesi (ekstraksiyon ve konsantre edilmesi)

2. İstenmeyen diğer maddelerin ayrılması (fraksiyonlama, clean-up)

3. Teşhis ve tayin

Özellikle içme sularındaki pestisit kalıntıları, analiz metodunun tayin sınırının altındadır ve bu yüzden zenginleştirme işlemlerinin uygulanması gerekir. Bu amaçla çeşitli metodlardan yararlanılır (12). Genelde kullanılan metodlar ise sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve adsorpsiyon metodlarıdır. İkinci kademede ise zenginleştirme sırasında pestisitlerle beraber gelen ve analizi etkileyebilen yabancı maddelerin uzaklaştırılması işlemi gerçekleştirilir. Günümüzde bu iki kademeyi bir arada gerçekleştiren ve sıvı-katı ekstraksiyonu esasına dayanan kolonlar geliştirilmiş ve bunların üstünlükleri gösterilmiştir (4). Çalışmamızda bu amaçla en iyi geri alınabilirlik sonuçları veren C18 SPE kolonları kullanılmıştır.

Eser miktardaki pestisit tayininde gaz kromatografisi tayin sınırı ve duyarlılığı açısından en çok tercih edilen methodtur. Bu amaçla çeşitli kolonlar kullanılmaktadır. Klorlu hidrokarbon türü pestisitler için en duyarlı dedektör ise elektron yakalama dedektörüdür (ECD). Bu çalışmada OV-17+OV-210 karışımı kolon ve ECD dedektörü kullanılmıştır.

Kromatografik Şartlar

Sıcaklıklar;

Kolon: 200°C

Dedektör: 250°C

Enjeksiyon: 220°C

Taşıyıcı gaz: Azot (BOS), 30 ml/dak

Atenosyon :4

Kağıt hızı: 0.5 cm/dk

Dedektör: ECD, Ni⁶³

İşlem

Kolonun hazırlanması: 6 ml n-hekzan/eter (1:1) kolondan geçirildi. Kolon 1-2 dakika vakum altında kurutuldu. 12 ml metanol ve 10 ml HPLC saflıkta su geçirildi (kolonun kurumamasına dikkat edilmelidir).

Standart ve örneklerin kolondan geçirilmesi:

Standart ve örnek çözeltileri 5 ml/dak hızı geçmeyecek şekilde kolondan geçirildi. Kolon 1 ml HPLC saflıktaki su ile yıkandı ve vakum altında 10 dak kurutuldu. 2.5 ml eter/n-hekzan (1:1) karışımı ile küçük bir tübe elüe edildi. Sonunda zayıf vakum ile son solvent damlları da alındı. Solvent azot akımı altında kuruluğa kadar uçuruldu ve 2.5 ml hekzan ilave edildikten sonra 1 µl'lik çözelti GC'ye enjekte edilerek kromatogramlar alındı.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kalitatif ve kantitatif değerlendirme; standart pestisit ve örnek çözeltilerinin belirtilen şartlarda, GC'den elde edilen kromatogramlarından (Şekil 1) hesaplanan bağıl alıkonma ve pik alanlarını karşılaştırmak suretiyle yapıldı.

Tablo 1'den de anlaşılacağı üzere, bazı pestisitlerin retensiyon zamanlarının birbirine yakın olması sebebiyle üç ayrı standart karışımı ile çalışıldı.

S1 karışımı: aldrin, klordan, metoksiklor, DDT, DDE, TDE.

S2 karışımı: aldrin, lindan, heptaklor, endrin, dieldrin, endosülfan.

S3 karışımı: aldrin, endosülfan, dieldrin, endrin, heptaklor.

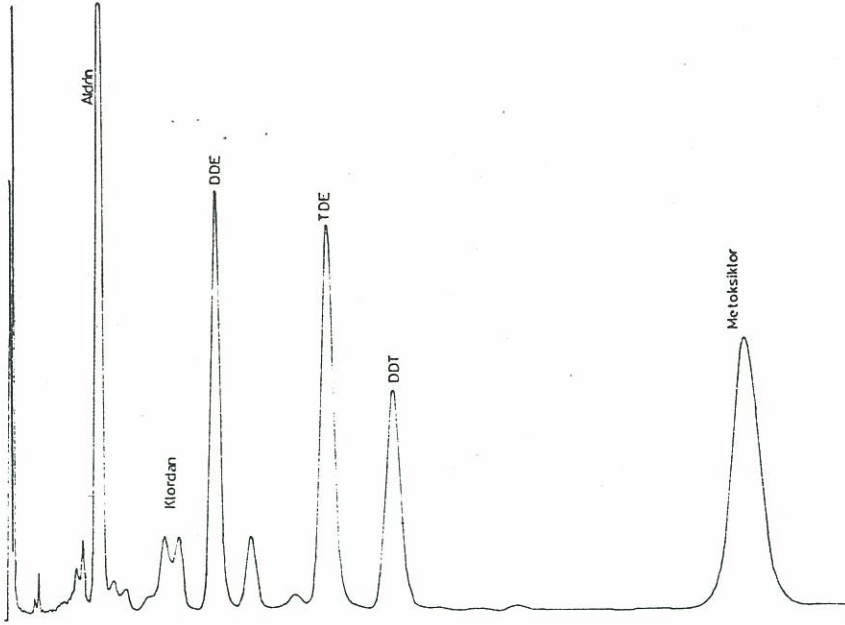
Tablo 1. Kullanılan pestisitlerin retensiyon ve bağıl retensiyon (aldrine göre) zamanları

PESTİSİT	Retensiyon zamanı(dak)	Bağıl ret. zamanı	Enjekte edilen hacim(µl)	Konsantrasyon (ng/µl)
DDT	22.82	4.18	1	2
DDE	12.17	2.23	1	2
Endrin	15.99	2.93	1	2
BHC α	2.94	0.54	2	2
BHC β	4.36	0.80	1	2
BHC γ	3.76	0.69	1	2
Klordan α	10.00	1.86	1	2
Klordan γ	9.22	1.69	1	2
Metoksiklor	44.22	8.10	5	2
Heptaklor	4.47	0.82	1	2
Dieldrin	13.10	2.40	1	2
TDE	12.28	2.25	2	2
Endosülfan	10.64	1.95	1	2
Aldrin	5.46	1.00	1	2

*Retensiyon zamanları 3 ayrı çalışmanın ortalamasıdır.

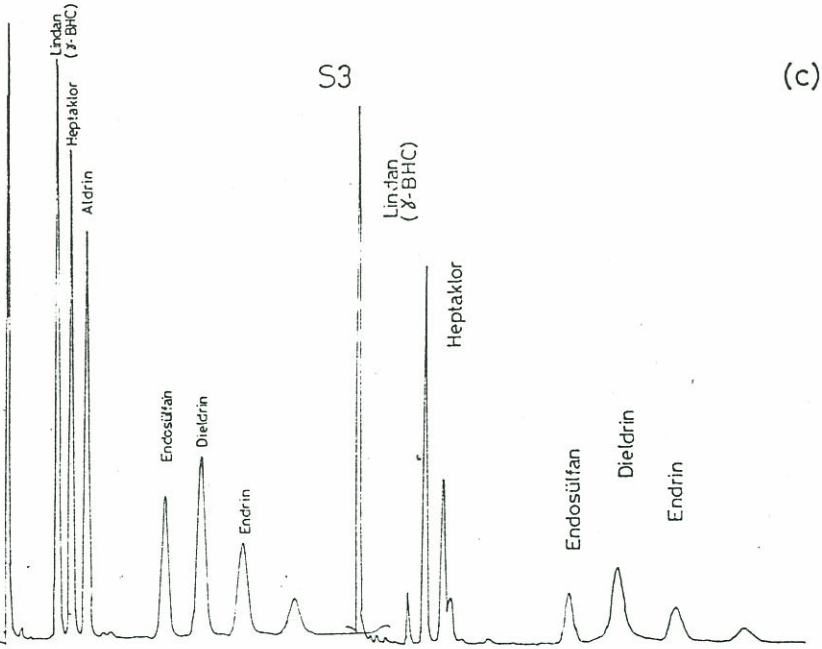
(a)

S1



S2

(b)



(c)

Şekil 1. Pestisit standartlarının kromatogramları
(a) S1 (b) S2 (c) S3 karışımına ait kromatogram.

Yurdumuzda içme suyu kaynaklarında bulunabilecek maksimum organik klorlu pestisit miktarını veren herhangi bir standart yoktur. Avrupa standartlarına göre bu miktar toplam olarak 0.5 µg/l, herbir pestisit için ise 0.1 µg/l'den az olmalıdır (8).

Yapılan çalışmada İSKİ elemanlarınca bölümümüze getirilen örneklerin sadece birinde 1.5 µg/l konsantrasyonunda BHC'ye rastlanmış, diğer örneklerde cihazın dedeksiyon limitleri içerisinde çalışılan pestisitlerin kalıntılarında rastlanmamıştır. Örneklerin alındığı yer ve tarihler ile bulunan sonuçlar Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Çalışma Sonuçları

Örneğin Alındığı Yer	Cinsi	Alındığı tarih	Analiz tarihi	Sonuç
Alibey	ham su	03.11.1993	06.11.1993	---
Terkos galeri hattı	ham su	03.11.1993	08.11.1993	---
Ömerli arıtma tesisi	ham su	21.02.1994	25.02.1994	---
Ömerli arıtma tesisi	işlenmiş	21.02.1994	26.02.1994	---
Büyükçekmece	ham su	13.12.1993	15.12.1993	1.5 µg/ml
Büyükçekmece	ham su	21.02.1994	23.02.1994	---
Büyükçekmece	işlenmiş	21.02.1994	23.02.1994	---

KAYNAKLAR

- ÖZTÜRK, S. Tarım İlaçları, Hasat Yayıncılık ve Reklamcılık İstanbul, 1990.
- DELEN, N., Tarım İlaçlarının Çevre Kirliliğindeki Rollerini, Çevre 86 Sempozyumu, 2-5 Haziran 1986 .E.Ü. Atatürk Kültür Merkezi , İzmir.
- KORKMAZ, H., TINKILIÇ, N., ÖZCİMDER.M., Değişik Balık Örneklerinde Organik Klorlu Pestisitler İçin Katı Faz Temizleme Metodları Ve Gaz Kromatografik Tayini. VIII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu Volum 1. 251.1992 7-11 Eylül, İstanbul.
- AKMAN, M.Ş., CEYLAN, S., ŞANLI, Y., GÜRTUNA, S. , AKŞİRAY , F., Karadenizde Avlanan Balıklarda Ve Bunlardan Elde Edilen Balık Unu Ve Yağında Klorlu Hidrokarbon İnsektisit Residülerinin Araştırılması, Tübitak . VHAG-191 No lu Proje Raporu, 1978.
- KONER, A., Çukurova Bölgesinde Üretilen Süt Ve Süt Mamüllerinde Organik Klorlu Mücadele İlaç Kalıntıları Üzerinde Araştırmalar, Tübitak, TOAK-282 no'lu Proje Raporu, 1977.

6. YİĞİT, V., Türk Tütünlerinde Organik Korlu Pestisit Kalıntıları, Tübitak, Marmara Bilimsel Ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü Yayınları , no 15 ,1976.
7. YİĞİT, V., Türkiye'de Meyve ve Sebzelerde Bulunan Pestisit Kalıntıları Üzerinde Araştırmalar, Tübitak Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü Yayınları, no 21, 1976.
8. KELLE, A., Diyarbakır Yöresinde İnsan Sütlerinde Klorlu Hidrokarbon Pestisit Rezidüleri, Dicle Ü. Tıp. Fak. Dergisi 16(1) ,1, 1989.
9. GÜVEN, H., ÖZCİMDER, M., GÜVEN , K., YILMAZ, H., GİDENER, S., Tarım İşçilerinde Kan Klorlu İnsektisit Düzeyi , Ondokuzmayıs Ü. Tıp. Fak. Dergisi ,7 (1), 15, 1990.
10. KORKMAZ, H., ÖZCİMDER, M., YILMAZ, H., ALAMAN, H., Ondokuzmayıs Ü. ve Samsun İçme Sularında Klorlu Organik İnsektisit Kalıntısı, Ondokuzmayıs Ü. Fen Dergisi ,1 (2),191,1988.
11. KELLE, A. İnsan Yağ Dokusunda (Diyarbakır) Organoklor Pestisit Rezidülerinin Gaz Kromatoğrafik Analizleri, Dicle Üniv. Tıp Fak. Derg.,16 (2),1,1989.
12. YILMAZ, F., Sularda Bulunan Pestisit Kalıntılarının Saptanması Ve Miktar Tayini, Y.T.Ü., Fen–Edebiyat Fak. Kimya Böl. Bitirme Tezi 1992, İstanbul.
13. United States Environmental Protection Agency "Methods for organochlorine pesticides and Chlorophenoxy acid herbicides in drinking water and raw source water", EPA 600/4-81-0.53.

(Received April 5, 1997)