

Benzer yapılı kanserojen maddeler: Poliklorobifeniller ve organoklorürlü pestisitlerin ayrılarak tayin edilmeleri

Similar structured carcinogen substances: Separation and determination of polychlorobiphenyls and organochloride pesticides

Saadet Meral KARACAN¹, Behice YAVUZ-ERDOĞAN², Atiye Nur ONAR³

ÖZET

Poliklorobifeniller (PCB) ve organoklorürlü pestisitler (OCP) genellikle karbon ve hidrojen atomuna bağlı bir veya daha fazla sayıda klor atomu içeren organik moleküllerdir. Organoklorürlü pestisitler, geçmişte tarımsal amaçlarla ve salgın hastalıklarla mücadelede yaygın olarak kullanılırken, PCB'ler alev dayanıklılıkları nedeniyle endüstride önemli bir yere sahip olmuşlardır. Poliklorobifeniller ve organoklorürlü pestisitlerin benzer yapıda olmaları çevrede ve canlı dokularda aynı ortamda birikmelerine yol açmaktadırlar. Bu maddelerin kullanımları, insan sağlığı ve çevre açısından zararlı etkilere sahip olmaları nedeniyle birçok ülkede yasaklanmıştır. Ancak poliklorobifeniller ve organoklorürlü pestisitler, kimyasal ve biyolojik açıdan bozunmaya çok dirençli olduklarından çevrede yaygın olarak bulunmaktadır. Literatürde poliklorobifeniller ve organoklorürlü pestisitlerin bir arada tayin edildiği az sayıda yöntem bulunmaktadır. Bu bileşiklerin analizi için sıklıkla kullanılan teknikler; gaz kromatografisi (GC) ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)'dir. Bu tekniklerden en çok tercih edilen ise elektron yakalama dedektörlü gaz kromatografisi (GC-ECD) olup, klorürlü bileşiklere karşı duyarlı olduğu için her iki madde grubuna da cevap vermektedir. Poliklorobifeniller ve organoklorürlü pestisitler birarada elektron GC-ECD ile tayin edilmek istendiğinde kromatogramlarda üst üste pik verirler. PCB'lerin karışım halinde bulunmaları analizi daha da karmaşık hale getirmektedir. Söz konusu sorunu gidermek için, bu iki grup maddenin

ABSTRACT

Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorinated pesticides (OCPs) are organic molecules those contain one or more chlorine usually bonded to carbon atoms. In the past, while OCPs were widely used for agricultural purposes and in the fight against epidemic diseases, PCBs had an important area of usage in the industry because of their flame resistant property. The analogous chemical structure of polychlorinated biphenyls and organochlorinated pesticides leads accumulation of them in the same media of living organisms and the environment. The usages of polychlorinated biphenyls and organochlorinated pesticides have been prohibited in many countries due to their harmful effects in terms of human health and the environment. However, the presence of polychlorinated biphenyls and organochlorinated pesticides in the environment continues because of their highly resistant nature to chemical and biological degradation. There are few reported methods dealing with the simultaneous determination of polychlorinated biphenyls and organochlorinated pesticides in the literature. Frequently used techniques for the analysis of these compounds are gas chromatography (GC) and high-performance liquid chromatography (HPLC). The most commonly used technique for the analysis of both these compounds is gas chromatography with electron capture detector (GC-ECD) which is sensitive to chlorine containing compounds. However during the simultaneous analysis of PCBs and OCPs with GC-ECD, the signals overlap giving

¹ Refik Saydam Hifzısıhha Merkezi Başkanlığı, Samsun Hifzısıhha Enstitü Müdürlüğü, SAMSUN

² Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Terme Meslek Yüksek Okulu, Gıda Teknolojisi Programı, SAMSUN

³ Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, SAMSUN

İletişim / Corresponding Author : Saadet Meral KARACAN

Refik Saydam Hifzısıhha Merkezi Başkanlığı, Samsun Hifzısıhha Enstitü Müdürlüğü, SAMSUN

Tel : +90 362 233 77 21-201

E-posta / E-mail : meralk@omu.edu.tr

Geliş Tarihi / Received : 20.04.2011

Kabul Tarihi / Accepted : 24.08.2012

DOI ID : 10.5505/TurkHijyen.2012.85619

Karacan SM, Yavuz-Erdogan B, Onar AN. Benzer yapıli kanserojen maddeler: poliklorobifeniller ve organoklorürlü pestisitlerin ayrılarak tayin edilmeleri. Turk Hij Den Biyol Derg, 2012; 69(2): 111-9.

ayrımı ya özütleme aşamasında yapılmaya çalışılmış ya da poliklorobifeniller ve organoklorürlü pestisitlerden birinin ortadan kaldırılıp diğerinin tayin edilmesi yoluna gidilmiştir. Bu derlemede sırasıyla poliklorobifeniller ve organoklorürlü pestisitlerin fiziksel, kimyasal özellikleri, kullanım alanları, çevre ve canlı sağlığı üzerine etkileri açıklanmıştır. Ayrıca poliklorobifeniller ve organoklorürlü pestisitlerin ayrı ayrı analiz edilmelerine ilişkin örnekler sunulup, bir arada analiz edilmeleri için geliştirilen yöntemler ve bu konuda yaşanan sorunlar tartışılmıştır.

Anahtar Sözcükler: PCB, OCP, Gaz kromatografisi, UV

peaks at the same retention times in the chromatograms. The existence of PCBs as mixtures makes the problem more complex. In order to solve this problem, PCBs and OCPs had been either separated by extraction or by degradation of OCPs. In this article the chemical and physical properties of polychlorinated biphenyls and organochlorinated pesticides, their application areas, effects on the health and environment are explained. Then examples are presented for analysis of PCBs and OCPs individually. Methods developed for simultaneous determination of PCBs and OCPs are also described with a discussion of analytical problems.

Key Words: PCB, OCP, Gas chromatography, UV

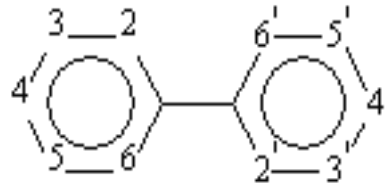
GİRİŞ

Poliklorobifeniller (PCB) ve organoklorürlü pestisitler (OCP) genellikle karbon ve hidrojen atomuna bağlı bir veya daha fazla sayıda klor atomu içeren organik moleküllerdir. OCP'ler, geçmişte tarımsal amaçlarla ve salgın hastalıklarla mücadelede yaygın olarak kullanılırken, PCB'ler alev dayanıklılıkları nedeniyle endüstride önemli bir yere sahip olmuşlardır. Bu maddelerin kullanımları, insan sağlığı ve çevre açısından zararlı etkilere sahip olmaları nedeniyle bir çok ülkede yasaklanmıştır. Ancak PCB ve OCP'ler, kimyasal ve biyolojik açıdan bozunmaya çok dirençli olduklarından, çevrede yaygın olarak bulunmaya devam etmektedirler (1).

PCB ve OCP'ler benzer yapıları nedeniyle çevrede bir arada bulunmaktadır. Ayrılarak analiz edilmelerindeki en büyük güçlük de benzer yapıda olmalarından kaynaklanmaktadır. Bu bileşiklerin analizi için en sık kullanılan teknik, elektron yakalama dedektörlü gaz kromatografisi (GC-ECD) olup, klorürlü bileşiklere karşı çok hassastır. PCB ile OCP'ler birarada GC-ECD ile tayin edilmek istendiğinde kromatogramlarda üst üste pik verirler. PCB'lerin karışım halinde bulunmaları bu sorunu daha karmaşık hale getirmektedir (2).

A. POLİKLOBİFENİLLER VE ÖZELLİKLERİ

PCB'ler yapı bakımından 2000'den fazla kimyasal bileşikle ilgili bir ailedir. İki benzen halkasından oluşurlar ve 1-10 klor atomu içerir. PCB'lerin basit yapısı Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. Poliklorobifenillerin kimyasal yapısı

Benzen halkası üzerinde 2-6 ve 2' - 6' numaralarının her biri klor atomlarının yerlerini gösterir. Toplam 209 adet özgün PCB üyesi vardır. Herbir PCB üyesi klor yeri bakımından tektir. Örneğin IUPAC'a göre 3,3'-4,4' tetraklorobifenil benzen şeklinde adlandırılan tetrabifenil PCB; iki benzen halkasının üç ve dört numaralı karbonlarına bağlı ikişer klor atomu içermektedir (3).

Bu maddelerin yoğunlukları klor içeriğine bağlı olarak 1,15 - 1,60 g cm⁻³ arasında değişir. Molekül ağırlıkları; yine klor içeriğine bağlı olarak 188 - 494 g mol⁻¹ aralığındadır. Fiziksel durumları, sıvı ve yağ görünümünde olup, saf PCB'ler renksizdir. Ancak ticari karışımları açık sarıdan koyuya doğru değişim gösterebilir (4).

PCB'ler yüz yıldan fazla bir zaman önce keşfedilmiş olup, üretimine ve ticari anlamda kullanılmalarına 1929 yılında başlanmıştır. PCB'lerin ticari adı Aroclor'dur. Örneğin; Aroclor 1.260'ta, 60 rakamı klor miktarının yüzde ağırlığını, 12 ise Aroclorun numarasını verir. PCB'lerin dikkate değer yalıtma kapasitesi ve aleve dayanıklılığı; transformatör ve bu özelliklerin önemli olduğu diğer elektrikli cihazlar içinde soğutucu ve yağlayıcı madde olarak kullanılmalarını sağlamıştır (3).

PCB'ler yasaklandıkları 1977 tarihine kadar plastik, parlaticı, boya, pestisit, karbonsuz kopya kağıdı, gazete kağıdı gibi ticari ürünlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmışlardır (3, 5).

A. 1. PCB'lerin Çevreye Yayılımı

Geçmişte PCB yüklü atıkların nehirlerden, akarsulardan ve açık alanlardan yayılımı yasal ve tehlikesiz olarak düşünülmüştür. PCB'ler bazen insanlar tarafından bilinçli olarak kirliliği azalttıkları veya bazı zirai pestisitlerin formülasyonu içinde yer aldıkları için çevreye verilmişlerdir. Kimyasal ürünler veya PCB içeren cihazların uygun olmayan şekilde elden çıkarılmaları veya PCB sıvısı bulunan transformatör ve kapasitörlerden sızma yoluyla kazara çevreye yayılım olmuştur.

PCB'ler uygun olmayan ve tam yanmanın sağlanmadığı, transformatör ve kapasitör yangınlarında yanma ürünleri olarak insanoğlu tarafından şimdiye kadar üretilmiş en zehirli kimyasallardan olan dioksin (poliklorürlübenzodioksinler) ve furanlara (poliklorürlübenzofuran) dönüşerek çevreye yayılmaktadırlar (3, 6).

A. 2. PCB'lerin İnsan ve Hayvan Sağlığı Üzerine Etkileri

İnsanlardaki çeşitli sağlık problemlerini mesleki nedenlerle ve gıda yoluyla maruz kalınan PCB ve bunların yanma ürünleri dioksinlerle ilişkilendirilmektedir. Bu sağlık problemleri arasında fetüs ve bebeklerde gelişim bozukluğu, üreme problemleri, cilt hastalıkları (klorakne), hormonal bozukluklar, duygu-durum değişikliği, zihinsel performans azalması, diyabet ve alyuvarlarda değişiklikler bulunmaktadır (7).

PCB'lerin insan sağlığı üzerindeki etkileri akut ve kronik olarak ikiye ayrılır. Akut etkiler, maruz kalımdan kısa bir süre sonra ortaya çıkan etkiler olarak tanımlanmaktadır. PCB'lerin akut etkisine Japonya'da 1968 yılında yaşanmış bir olay örnek verilebilir. Bu olayda PCB bulaşmış besinleri tüketen 1.800 civarı insanda klorakne, mide kanseri, karaciğer kanseri, akciğer neoplazması gibi hastalıklar görülmüş ve 149'u kazaya bağlı sebeplerden zaman içerisinde hayatını kaybetmiştir. Bir diğer kaza ise 1971 yılında Tayland'da yaşanmış ve 2.061 kişinin etkilendiği bu kaza da bir öncekiyle benzer belirtiler saptanmıştır (4, 8).

PCB'lerin yanma ürünlerinden, dioksini medyatik yapan olay ise Ukrayna Başkanı Viktor Yushchenko'nun 2004 yılında dioksinle zehirlenerek öldürülmek istenmesi iddiasıdır. Hastaneye kaldırılan Başkan başarılı bir tedavi edilmiş ancak ağır bir klorakne problemi yaşamıştır. Daha sonra yapılan tetkiklerde kanında bulunan 2,3,7,8-tetra kloradibenzodioksin(TCDD) miktarının normal bir insana göre 50 bin kat fazla olduğu anlaşılmıştır (7). Ayrıca, 2011'in ilk haftasında, Almanya'nın kuzeyinde bir fabrikanın ürettiği hayvan yemine dioksin karıştığı saptanmış ve yüzlerce çiftlik mühürlenip, tavuk çiftliklerinde itlaflar başlatılmıştır. Tavuk, hindi ve domuz çiftliklerinde kullanılan yeme sanayide kullanılan ve içinde dioksin bulunan yan ürünün karışmasının et ve yumurtada dioksin oranının yükselmesine neden olduğunu açıklanmıştır (9).

Kronik etkiler, PCB'lere uzun bir süre maruz kalındığında ortaya çıkan etkileri tanımlamaktadır. Uzun vadeli etkiler kısa süreli etkilerden daha önemli olup, PCB'lerin kansere neden olduğu yapılan hayvan deneyleriyle kanıtlanmıştır (10). PCB karışımlarının kanserojenik etki oluşturmada klor içeriği önemli bir faktördür. Son yıllardaki çalışmalar; PCB molekülü içindeki klorun pozisyonunun da kansere neden olmada belirleyici rol oynadığını göstermiştir.

Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarla PCB'lerin karaciğer, kan, bağışıklık sistemi, sinir sistemi ve diğer sistemler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sistemik zehirlenmenin, deri absorpsiyonundan daha çok sindirimle alınmalarının bir sonucu olduğu yapılan çalışmalar ile görülmüştür.

Dioksinin yağ dokularında birikmesi nedeniyle bir kişinin uzun yıllar boyunca maruz kaldığı miktar, anne sütünde de ölçüm yapılarak ortaya çıkarılabilmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) çeşitli endüstrilemiş ülkelerde anne sütünde bir dizi araştırma yaparak ülkeler arasındaki farkları ortaya koymuştur. 2007 yılında Türkiye'de de benzer bir çalışma yapılarak beş farklı ilden toplanan anne sütlerindeki poliklorürlü dibenzodioxin/poliklorürlü dibenzofuran ve PCB miktarları ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar diğer endüstrilemiş ülkelerle karşılaştırıldığında kayda değer farklılıklar göstermemekle birlikte balık tüketiminin çok olduğu bölgelerde seviyeler çok daha yüksek çıkmıştır (7).

B. ORGANOKLORÜRLÜ BİLEŞİKLER VE PESTİSİTLER

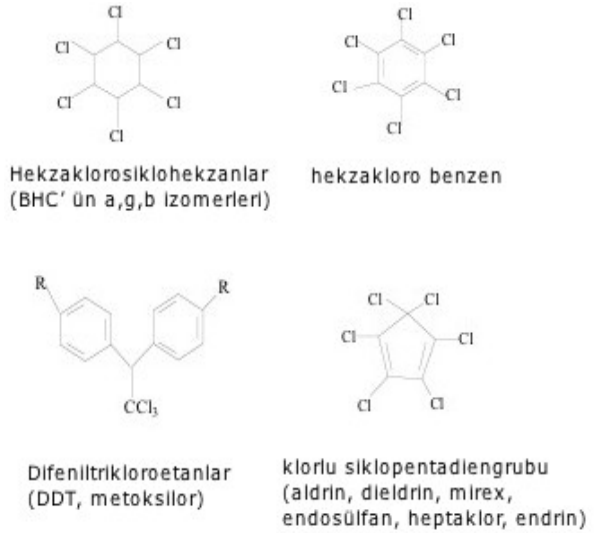
Organoklorürlü bileşiklerin kullanılmalarına 1940 yılında başlanmış 1950 ve 1960'lı yılların başlarında kullanımı doruk noktasına ulaşmıştır. Yapılarında klorür içeren organoklorürlü bileşikler, tarım ve endüstride farklı amaçlar ile kullanılmışlardır.

Organoklorürlü bileşikler daha çok pestisit olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Pestisitler artan nüfus ve beslenme ihtiyaçları karşısında bitkisel üretimi fazlaştırmak amacıyla tarımsal hastalıklara zararlı

ve yabancı otlara karşı kullanılan kimyasallardır. Pestisitler ayrıca insan sağlığını tehdit eden hastalık taşıyıcılarına karşı da kullanılmaktadır.

B.1. Organoklorürlü Pestisitler ve Özellikleri

Organik maddelerin klorlanmasıyla elde edilirler ve en kararlı pestisitler olarak değerlendirilirler. Organoklorürlü pestisitlerin en çok bilinenleri DDT, endrin, aldrin, lindan, klordan, heptaklor (Şekil 2) (1).



Şekil 2. Organoklorürlü pestisitlerin molekül yapıları

Organoklorürlü pestisitlerin kullanımından çevre kirliliğine yol açmaları, hedef olmayan türler üzerindeki etkileri, insan üzerinde kanserojen olma olasılıkları nedeniyle vazgeçilmiştir. Kullanımları durdurulmasına rağmen yüksek kararlılıkları nedeniyle çevrede halen yaygın olarak bulunmakta ve bu durum çevresel açıdan endişe yaratmaktadır (1).

Birçok ülkede olduğu gibi Türkiye'de de daha önceden ruhsatlı olarak kullanılan ancak toksikolojik ve ekotoksikolojik riskleri sebebiyle pek çok organoklorürlü pestisit aktif maddesinin kullanımı, imali ve ithali Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı'nca yasaklanmıştır. Yasaklanan bu aktif maddeler Tablo 1'de verilmiştir (11).

Tablo 1. Türkiye’de kullanımı yasaklanan organoklorürlü pestisitler

Organoklorürlü Pestisitler	Yasaklanma Yılı
Dieldrin	1971
Aldrin	1979
Endrin	1979
Lindon	1979
Heptaklor	1979
Klordon	1979
2,4,5-T	1979
Klordimeton	1979
Civalı İlaçlar (metoksietilcivaklorid, fenilciva asetat, fenilciva klorid)	1982
Klorbenzilat	1982
DDT (Kısıtlama 1978)	1985
BHC (Kısıtlama 1978)	1985
Klorpropilat	1987

Tablo 1’de verilen organoklorürlü pestisitler içinde en çok kullanılmış olan DDT’dir. DDT ilk olarak II. Dünya savaşı sırasında kullanılmaya başlanmıştır. DDT geniş bir etki alanına sahip olan bir insektisittir. 1970’lerin başlarında ekolojik etkilerinden dolayı birçok gelişmemiş ülkede halk sağlığının korunması için ihtiyaç duyulan durumlar dışında, kullanımı sınırlandırılmış ya da yasaklanmıştır (12).

DDT ve türevleri çevrede kararlı ve mikroorganizmalar tarafından tamamen parçalanmaya dirençli olmalarına rağmen fotokimyasal parçalanma meydana gelmektedir. DDT’nin dayanıklılığı tropikal iklimlerde ılıman iklimlerden daha düşüktür. DDT ve türevleri sediman ve toprağa kolaylıkla adsorplanırlar. Yüzeyle kuvvetle adsorplanma eğiliminden dolayı su ortamına giren DDT’nin büyük bir kısmı toprak parçacıklarına sıkıca bağlanmış halde kalır.

Düşük dozlarda DDT ve metabolitlerinin hemen hemen tamamına yakını insanlarda sindirim ve solunum yoluyla alımını takiben absorblanarak yağ dokuları ve sütte depolanır (12).

Organoklorürlü pestisitlerin bozunması kimyasal veya biyolojik yoldan olur. Bu pestisitlerin dehidroklorinasyon, oksidasyon, deklorinasyon, hidroliz ve fotokimyasal reaksiyonlara maruz kaldığı bilinmektedir (13). Bozunma sonucunda oluşan maddeler genellikle pestisit özelliği göstermezler.

C. POLİKLOBİFENİLLER İLE ORGANOKLORÜRLÜ BİLEŞİKLERİ TAYİN ve AYIRMA YÖNTEMLERİ

Pestisit kalıntı analizi için günümüzde en çok kullanılan teknikler; gaz kromatografisi (GC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisidir (HPLC). Elektron yakalayıcı dedektörler elektronegatif atomlar içeren bileşiklere karşı çok hassas olduğu için elektron yakalama dedektörlü gaz kromatografisi (GC-ECD), PCB ve OCP analizleri için daha sık tercih edilen yöntemdir. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisinin pestisit kalıntı analizlerinde kullanımı ise giderek artış göstermektedir. Uçucu olmayan bileşiklerin tayininde yüksek basınçlı sıvı kromatografisi, gaz kromatografisine üstün gelmektedir (2).

C.1. PCB’ler için Tayin Yöntemleri

Transformer yağı içindeki eser miktardaki PCB’leri tanımlamak amacıyla geliştirilen analitik yöntemde, sıvı-sıvı özütlemesi (LLE) ile katı faz özütlemesi beraber yapılarak ön işlem aşamalarının yararı artırılmış ve kütle spektrometre dedektörlü gaz kromatografisi (GC-MS) kullanılmıştır. Böylelikle az miktarda klor içeren PCB’lerin yüksek duyarlılıkla tayin edilmesine çalışılmıştır (14). Ön işlem için süper kritik sıvı özütleme (SFE) yöntemi kullanılarak yine GC-MS ile çam ağacı iğnesindeki PCB’ler izlenmiştir. Özütleme sıvısı olarak süper kritik karbondioksit kullanılmış, iyi özüt verimi ve geri alınabilirlik (%90) elde edilmiştir. Geleneksel çok aşamalı özütleme yöntemleri ile SFE karşılaştırıldığında karbondioksit ile SFE’nin daha kolay yapıldığı ve çam ağacı iğnesindeki PCB’lerin gözlenmesinde uygun bir özütleme seçeneği olduğu sonucuna varılmıştır (15).

Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansının (EPA) PCB'leri izlemek için önerdiği yol perklorinasyon, diğer bir deyişle klor katılmasıdır. Yöntem 508A adındaki bu testde PCB'ler özütledikten sonra demir katalizörü ve ısı varlığında antimon pentaklorür ile reaksiyona sokularak tüm PCB'ler için ortak ürün olan dekalorobifenil (DCB) haline dönüştürülür. DCB reaksiyon karışımından hekzan ile özütlenip, temizlendikten sonra GC-ECD ile tayin edilir. DCB için yöntem teşhis sınırı 0,50 µg L⁻¹'dir. Ancak yöntemin yanlış pozitif girişimlere yatkın olduğu bildirilmektedir (16).

C. 2. OCP'ler için Tayin Yöntemleri

Su ve sediman içindeki 15 organoklorürlü pestisit tanımlamak için farklı özütleme yöntemleri kullanılmış, bunlar birbirleriyle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Su içindeki pestisit tayini için sıvı-sıvı özütleme (LLE), sediman içindeki pestisit analizi için sokslet özütleme (SE) ve mikrodalga destekli özütleme (MAE) yöntemleri kullanılmıştır. Su içinde LLE yöntemi ile α-BHC'nin yüzde geri alınabilirliği %71 -101 arasında bulunmuştur. Yüzde geri alınabilirlik sediman içinde SE metodu ile endrinin için %88 ve B-BHC için ise %110, MAE yöntemi ile α BHC için %98 ve o,p'-DDT için %74 olarak bulunmuştur (17).

Diğer bir çalışmada; insan kan serumu içinde organoklorürlü bileşiklerin (lindan, aldrin, p,p'-DDT, o,p'-DDT ve p,p'-DDE) endokrin sisteme etkisini tanımlamak için duyarlı, seçici ve sağlam bir yöntem geliştirildiği bildirilmektedir. Bu analitik yöntemde serumdan pestisitler organik çözücüler ile özütlenip, sıvı kolon kromatografisi sistemi temizlenmiş, GC-ECD ve GC-MS ile saptanmıştır. Her iki gaz kromatografik yöntem ile doğrusalılık, kesinlik, geri alınabilirlik çalışmaları yapılmıştır. GC-ECD'nin daha doğru ve duyarlı sonuçlar vermesine karşılık GC-MS'in daha seçici olduğu gözlenmiştir (18).

C. 3. PCB ve OCP'lerin Bir arada Tayin Edilmesi için Geliştirilen Yöntemler

Literatürde bu iki grup maddenin bir arada iken ayrı ayrı tayin edilmelerine ait çok az sayıda çalışma bulunmaktadır.

Avrupa'da Danube Deltasındaki çeşitli su kuşu yumurtalarında organoklorürlü bileşiklerin seviyeleri araştırıldığı çalışmada DDT, HCB ve toplam PCB'lerin miktarları belirlenmiştir (19). Gaz kromatografisi elektron yakalama dedektörünün kullanıldığı bu çalışmada sıvı-sıvı ve katı-sıvı özütlemesi uygulayarak toplam PCB, DDT ve HCB'lerin ayrılması sağlanmıştır. Özütlemeye, Wakimoto ve ark. (20) ile Tanabe ve ark. (21)'nin geliştirdiği yöntemler kullanılmıştır.

EPA, OCP'lerin ve PCB'lerin beraber tayin edilmeleri için Yöntem 608 testini önermiştir (22). Bu yöntem; bazı PCB ve OCP'leri tanımayı içermektedir. Yöntem de OCP'ler ve PCB'ler sıvı-sıvı özütlemesi yapıp, florisil kolon ile temizlendikten sonra GC-ECD ile analiz edilmiştir. Eğer bu yöntem az bilinen PCB ve OCP üyelerini tanımlamak için kullanılıyor ise en az bir ek nitel teknik ile desteklenmesi gerekmektedir. Bu yöntemde ilk kolonun ölçümlerini doğrulamak için ikinci bir gaz kromatografi kolonu olabilir. Bütün parametrelerin nitel ve nicel sonuçlarını doğrulamak için de yine EPA'nın önerdiği Yöntem 625'den yararlanır (23). Yöntem 625'de ise organik bileşik yine özütleme işleminin ardından GC/MS ile tayin edilir. Nitel analiz, bileşiklerin alıkonma sürelerinden ve üç adet karakteristik kütlelerinden (m/z) yararlanılarak yapılır. Nicel tayin ise tek karakteristik m/z piki seçilerek iç standart tekniği ile gerçekleştirilir.

PCB ve OCP'lerin ayrılarak tayin edilmeleri konusunda literatürde sınırlı sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Bunlardan biri diklorodifeniltrikloroetan (DDT) ve poliklorobifenilin (Aroclor 1248 ve 1260) eş zamanlı ölçümleri için klorun uzaklaştırıldığı çalışmadır. Bu iki aşamalı klor uzaklaştırma reaksiyonunda, Mg ve Fe parçacıkları üzerinde biriktirilen palladyum, katalizör olarak kullanılmıştır. DDT ve poliklorobifeniller bozularak karşılık gelen hidrokarbonlara dönüşmüşlerdir. Bu hidrokarbonlar

alev iyonlaşma dedektörlü gaz kromatografisi (GC-FID) ile ayrılarak tayin edilmiştir. Poliklorobifenillere ait pikler gözlenmeye devam ederken DDT pikleri ortadan kalkmıştır. Bu işlem benzer pikler veren kompleks kromatografik örneklerin ayrılmasında yarar sağlamıştır (24).

PCB'lerin parçalanmasının sıcaklık ile ilişkisini araştıran bir çalışmada, titanyum katalizörü üzerine V2O5/WO3 tutturularak, 150-300 °C sıcaklık aralığında PCB'lerin parçalanması izlenmiştir. Bu çalışmada; 250 °C'nin altında klor oranı yüksek PCB'ler sadece birkaç dakika katalizör üzerinde kısmen değişmeden kalmıştır. Oysa 150 °C sıcaklıkta oksidasyon işlemleri saatlerce sürmüştür. Yaklaşık 200 °C sıcaklıkta veya aşağısında ise PCB'ler daha zehirli olan poliklorürüldibenzofurana (PCDF) yükseltgenmişlerdir. PCDF'nin katalizör üzerine

tutunduğu gözlenmiştir. Sıcaklık 250 °C'de iken PCDF belirlenememiştir ve 3.000 °C'de parçalanma ürünü bulunamamıştır (25).

Aroclor 1.260 ve DDT'nin, UV ışığına tutulduktan sonra elektron yakalamalı dedektör ile saptandığı bir diğer yöntem, domuz karaciğerinde denenmiştir. Gerekli ön hazırlık çalışmaları domuz karaciğerinin -30 ile 25 °C arasında 72 saat 1 mm-Hg vakum uygulanarak liyofilize edilmesi ve daha sonra n-hekzan/diklorometan ile özütlenmesiyle yapılmıştır. Elde edilen özütün bir kısmı GC-ECD ile analiz edilmiş, geri kalan kısmı ise 12 saat boyunca 254 nm ışığa maruz bırakılmıştır. GC-ECD ile analizde DDT'nin parçalandığını ancak Aroclor 1260'ın bozunmadığı kromatogramlardan gözlenen piklerden anlaşılmıştır. GC-ECD ile DDT türevlerinin geri alınabilirlikleri %72-90 arasında belirlenmiştir (2).

Tablo 2. PCB ve OCP'ler için ayrı ayrı veya aynı ortamda iken ayrılarak tayin edilmeleri için geliştirilen yöntemler

	Çalışılan Numune	Ön işlem ve Özütleme yöntemi	Tayin yöntemi	Kaynak Numarası
PCB'ler için tayin yöntemleri	Transformer yağı	Sıvı-sıvı özütlemesi (LLE) ve katı faz özütleme birlikte	GC-MS	14
	Çam ağacı iğnesi	Süper kritik sıvı özütlemesi (SFE)	GC-MS	15
	Su	Sıvı-sıvı özütlemesi (LLE)	GC-ECD	16
OCP'ler için tayin yöntemleri	Su ve sediman	Su için; sıvı-sıvı özütlemesi Sediman için; sokset ve mikrodalga destekli özütleme yöntemleri (MAE)	GC-ECD	17
	Kan serumu	Sıvı-sıvı özütlemesi (LLE)	GC-MS	18
PCB ve OCP'ler bir arada iken ayrı ayrı tayin edilmeleri için geliştirilen tayin yöntemleri	Su kuşu yumurtası	Sıvı-sıvı özütlemesi (LLE) ve Katı- faz özütleme yöntemleri	GC-ECD	19
	Su	Sıvı- sıvı özütlemesi	GC-ECD ve GC-MS	22, 23
	Su	Katalizör varlığında klor uzaklaştırma	GC-FID	24
PCB ve OCP'ler bir arada iken ayrılarak tayin edilmeleri için geliştirilen tayin yöntemleri	Transformer yağı	Katalizör varlığında sıcaklık uygulaması ile PCB'leri parçalama	GC-MS	25
	Domuz karaciğeri	UV ışığı OCP'leri parçalanması n-hekzan/diklorometan ile özütleme	GC-ECD	2
	Yumurta	Fotokataliz ile OCP'lerin parçalanması sokset özütlemesi	GC-ECD	26

Karakartal ve ark. (26)'nın geliştirdiği fotokatalitik yöntemde ise, Gonzales- Barros ve ark. (13)'da farklı olarak TiO_2 katalizörü kullanılmıştır. TiO_2 , ucuz, suda çözünmeyen, tekrar kullanılabilen ve toksik olmayan yarı iletken bir malzemedir. Aroclor 1.260 ve p,p'-DDT çözeltilerine TiO_2 ($0,030g mL^{-1}$) varlığında 254 nm dalga boyundaki UV lambası (40 Watt) ile 60 dak ışınlama yapılmıştır. Işınlama öncesi ve sonrası GC-ECD ile kromatogramları alınmıştır. Kromatogramlar karşılaştırıldığında p,p'-DDT piklerinde azalma gözlenirken Aroclor 1.260'ın piklerinde önemli bir değişikliğin olmadığı saptanmıştır. Alt teşhis sınırı p,p'-DDT, Aroclor 1.260 için sırasıyla $0,30 mg L^{-1}$ ve $0,15 mg L^{-1}$ olarak bulunmuştur. Geliştirilen bu yöntem tavuk yumurtasında denenmiştir. Eklenmiş yumurtadan p,p'-DDT'nin geri alınabilirliği %72 Aroclor 1.260'ın ise %82 olarak bulunmuştur (26).

SONUÇ

PCB ve OCP'lerin benzer yapıda olmaları çevrede ve canlı dokularda aynı ortamda birikmelerine yol açmaktadır. Gaz kromatografisi ve yüksek

performanslı sıvı kromatografisi ile bu maddeleri tayin etmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Gaz kromatografisinde elektron yakalama dedektörü klorürlü bileşiklere duyarlı olduğu için her iki madde grubuna cevap veren bir tekniktir.

PCB ve OCP'lerin ayrı ayrı veya aynı ortamda iken ayrılarak tayin edilmeleri için geliştirilen yöntemler Tablo 2'de özetlenmiştir.

Tablo 2'den de görüleceği üzere, tek başlarına iken PCB ve OCP'ler çalışılan numunede özütleme işlemi yapılarak tayin edilmiştir. Birlikte bulunduğu ortamda ayrılarak tayinlerinde ise ya çoklu özütleme yapılmış ya da özütleme işleminden önce bir ön işleme gerek duyulmuştur. Avrupa'da kuş yumurtalarının araştırıldığı çalışmada ve EPA'nın geliştirdiği yöntemlerde, yukarıda bahsedildiği gibi çoklu özütleme aşamaları kullanılmıştır. Bu yöntemlerin analiz basamağında ise çok pahalı teknikler olan GC-MS'e gereksinim duyulmaktadır.

Diğer yöntemler ise PCB'ler ve OCP'lerden birinin ortadan kaldırılıp diğerinin tayin edilmesini amaçlar. Bu yöntemler nispeten daha ekonomik olup doğru ve duyarlı sonuçlar verdikleri bildirilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Danse IR, Jaeger RJ, Kava R, Kroger M, London WM, Lu FC, et al. Public health concerns about environmental polychlorinated biphenyls (PCBs) 1,2. *Ecotox Environ Safe*, 1997: 38, 71-84 .
2. <http://www.cevreonline.com/atik2/pcbpc.htm>, 19/01/2011.
3. <http://www.bilgininadresi.net/Madde/35697/Poli-Klorlu-Bifenillerin-%C3%87evrede-Bulunu%C5%9Fu>, 19/01/2011.
4. <http://www.cygm.gov.tr/CYGM/Files/yayinlar/brosur/PCB.pdf>, 19/01/2011.
5. <http://www.gidateknolojisi.com.tr/n-71-dioksinpcb--analiz-gerekligi---turkiye.aspx>, 10/01/2011.
6. <http://www.danoneenstitusu.org.tr/newsfiles/111cevre-beslenme.pdf>, 15/04/2011.
7. <http://gidahareketi.org/Almanya-Caresiz--Dioksin-Hayvanlara-Da-Bulasti-1011-haberi.aspx>, 10/01/2011.
8. <http://web.deu.edu.tr/cevre/old/pala/5.%20Hafta.ppt#300,44,Slayt,44>, 20/01/2011.

9. Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Ankara: 2001.
10. Gutrie FE, Oerry II. Introduction to environmental toxicology, New York: Elsevier North Hooland Inc., 1980: 484.
11. WHO guidelines for drinking water quality, 2nd ed. Geneva: Health Criteria and Other Supporting Information, 1996; 973.
12. Chau ASY, Afghan BK. Analysis of pesticides in water. Florida: CRC Press Inc., Boca Raton, 1982.
13. Gonzales-Barros STC, Lozano JS, Yusty MAL. A Simple ultraviolet method for discriminating between polychlorobiphenyls and organochloride pesticides coeluting under gas chromatography with electron-capture detection, J Chromatogr Sci, 1998; 36 (5): 263-8.
14. Takada M, Toda H, Uchida RA. New rapid method for quantification of PCBs in transformer oil, Chemosphere, 2001; 43: 455-9.
15. Zhu XR, Lee HK. Monitoring polychlorinated biphenyls in pine needles using supercritical fluid extraction as a pretreatment method. J Chromatogr A, 2002; 976: 393-8.
16. Bellar TA. Method 508A Revision 1.0, Environmental monitoring systems laboratory office of research and development US, Enviromental Protection Agency, Ohio: Cincinnati, 1989; 45260 508A-1.
17. Fatoki OS, Awofolu RO. Methods for selective determination of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments by capillary gas chromatography and electron-capture detection, J Chromatogr A, 2003; 983: 225-36.
18. Moreno Frias M, Garrido Frenich A, Martinez Vidal JL, Mateu Sanchez M, et al. Analyses of lindane, vinclozolin, aldrin, p,p'-DDE, o,p'-DDT and p,p'-DDT in human serum using gas chromatography with electron capture detection and tandem mass spectrometry, J Chromatogr B, 2001; 760: 1-15.
19. Aurigi S, Focardi S, Hulea D, Renzoni A. Organochlorine contamination in bird's eggs from the danube delta. Environ Pollut, 2000; 109: 61-7.
20. Wakimoto T, Tatsukawa R, Ogawa T. Analytical methods of PCBs. J Environ Pollut Contam, 1971; 7: 517-22.
21. Tanabe S, Kannan N, Wakimoto T, Tatsukawa R. Method for determination of three non-ortho chlorine substituted coplanar PCBs in environmental samples at part-per-trillion levels. Int J Environ Analy Chem, 1987; 29: 199-213.
22. Appendix A to part 136 Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater, Method 608 Organochlorine Pesticides And PCBs.
23. Appendix A to part 136 Methods for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater. Method 625- Base/ Neutrals and Acids.
24. Engelmann MD, Hutcheson R, Henschied K, Neal R, Cheng IF. Simultaneous determination of total polychlorinated biphenyl and diclorodiphenyltrichloroethane (DDT) by dechlorination with Fe/Pd and Mg/Pd bimetallic particles and flame ionization detection gas chromatography. Microchem J, 2003; 74: 19-25.
25. Weber R, Sakurai T. Low temperature decomposition of PCB by TiO₂-based V2O5/WO3 Catalyst: Evaluation of the relevance of PCDF formation and insights into the first step of oxidative destruction of chlorinated aromatics, applied catalysis B. Environ, 2001; 34: 113-27.
26. Karakartal SM, Aygün ŞF, Onar AN. Gas chromatographic separation of PCB and OCP by photocatalytic degradation analytica. Chim Acta, 2005; 547(1): 89-93.