# GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ POLİETİLEN PLASTİKLERDE KOKU PROBLEMLERİNE ANALİTİK YAKLAŞIMLAR

**Büşra BİRCAN**

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ POLİETİLEN PLASTİKLERDE KOKU PROBLEMLERİNE ANALİTİK YAKLAŞIMLAR

Büşra BİRCAN
0009-0000-4048-8192

Prof. Dr. Elif TÜMAY ÖZER
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2025
**Her Hakkı Saklıdır**

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ POLİETİLEN PLASTİKLERDE KOKU PROBLEMLERİNE ANALİTİK YAKLAŞIMLAR

**Büşra BİRCAN**

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

**Danışman:** Prof. Dr. Elif TÜMAY ÖZER

Bu tez çalışması kapsamında; geri dönüştürülmüş polietilen yapılı plastiklerdeki koku problemine neden olan limonen analitinin tayinine yönelik, çözücü ekstraksiyonu metodu ve headspace GC-MS metodu olmak üzere iki metot geliştirildi. Headspace metodu kemometrik yaklaşımlar kullanılarak optimize edildi. Optimizasyon sonrasında, metodun analitik performansını değerlendirmek için doğrusallık, gözlenebilme sınırı (GS), tayin sınırı (TS) ve gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik gibi analitik parametreler belirlendi. Headspace metodu için GS ve TS sırası ile 0,163 mg/kg ve 0,544 mg/kg değerlerinde bulundu. Korelasyon katsayısının karesi 0,996 değerinde, yüzde bağıl standart sapma (%BSS) verileri iki farklı derişimde gerçekleştirilen çalışmada gün içi çalışmalar için 3,37-7,23 ve günler arası çalışmalar için 5,36-9,50 aralığında bulundu. Çözücü ekstraksiyonu metodunda, metodun analitik performansını değerlendirmek için doğrusallık, gözlenebilme sınırı (GS), tayin sınırı (TS) ve gün içi günler arası tekrarlanabilirlik gibi analitik parametreler belirlendi. Çözücü ekstraksiyonu metodu için GS ve TS sırası ile 1,490 mg/kg ve 4,967 mg/kg değerlerinde bulundu. Korelasyon katsayısının karesi 1,00 değerinde, yüzde bağıl standart sapma (%BSS) verileri iki farklı derişimde gerçekleştirilen çalışmada gün içi çalışmalar için 3,31-4,07 ve günler arası çalışmalar için 7,70-3,74 aralığında bulundu. Her iki metodun gerçek numunelere uygulanabilirliği belirlendi. Elde edilen veriler doğrultusunda, metodlar arasındaki farkları karşılaştırmak amacıyla t-testi uygulandı. Son olarak, metotların sürdürülebilirliği; Yeşil Analitik Prosedür Endeksi (GAPI), uygulanabilirliği ise Mavi Uygulanabilirlik Derecesi Endeksi (BAGI) yöntemleriyle değerlendirildi.

**Anahtar Kelimeler:** Geri dönüştürülmüş polietilen, limonen, headspace, GC-MS
**2015, vii + 149 sayfa.**

## ABSTRACT

MSc Thesis

ANALYTICAL APPROACHES TO ODOR PROBLEMS IN RECYCLED POLYETHYLENE PLASTICS

**Büşra BİRCAN**

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

**Supervisor:** Prof. Dr. Elif TÜMAY ÖZER

In this thesis study, two methods were developed for the determination of limonene, which causes odor problems in recycled polyethylene plastics, as solvent extraction and headspace GC-MS method. The headspace method was optimized using chemometric approaches. After optimization, analytical parameters such as linearity, limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) and intraday-interday reproducibility were determined to evaluate the analytical performance of the method. For headspace method, LOD and LOQ were found as 0.163 mg/kg and 0.544 mg/kg, respectively. The square of the correlation coefficient was 0.996, and the percent relative standard deviation (%RSD) data were found as 7.23-3.37 for intraday studies and 9.50-5.36 for interday studies in the study carried out at two different concentrations. In the solvent extraction method, analytical parameters such as linearity, limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) and intraday-interday repeatability were determined to evaluate the analytical performance of the method. For the solvent extraction method, LOD and LOQ were found to be 1.490 mg/kg and 4.967 mg/kg, respectively. The square of the correlation coefficient was 1.00, and the percent relative standard deviation (%RSD) data were found to be 3.31-4.07 for intraday studies and 7.70-3.74 for interday studies in the study carried out at two different concentrations. The applicability of both methods to real samples was investigated, and a t-test was performed to compare them and identify differences. Finally, the sustainability of the methods was also evaluated using the Green Analytical Procedure Index (GAPI), and practicality/blueness was assessed using Blue Applicability Grade Index (BAGI).



**Key words:** Recycled polyethylene, limonene, headspace, GC-MS
**2015, vii + 149 pages.**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecimde kıymetli bilgileri ve tecrübeleri ile yolumu aydınlatan, bana güvenen ve her adımda desteğini yanımda hissettiğim, öğrencisi olmaktan her daim onur duyacağım, hayatım boyunca insanlığı, hocalığı ve birçok yönüyle örnek alacağım değerli danışman hocam Prof. Dr. Elif TÜMAY ÖZER'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımdaki destekleri ve yardımlarının yanında, bu yolculukta arkadaşlığı ve hoş sohbeti ile bana eşlik eden yüksek lisansın bana kazandırdığı değerli arkadaşım Arş. Gör. Melike KÜÇÜK'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında vermiş oldukları desteklerden dolayı Burkasan Plastik Atık Yönetimi firması Genel Müdürü Birhan DENKTAŞ'a, Tesis Müdürü Beyzat OSMANOĞLU'na ve bu yolda bana öncülük eden çalışma arkadaşım Murat UYGUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatımın başladığı andan itibaren desteğini üzerimden hiç esirgemeyen, benim için her zaman daha iyisi olsun diye uğraşan kıymetlim, annem, Aynur MOLLAHÜSEYİN'e, beni her zaman sevgisi ve sabrıyla ayakta tutan, bu süreçte bana benden daha çok inanan sevgili eşim Cem BİRCAN'a ve neşe kaynağım, canım oğlum Göktürk BİRCAN'a bu süreçteki anlayışları ve destekleri için teşekkürlerimi sunarım.

FGA-2024-1948 nolu proje ile tez çalışmamı destekleyen Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine de teşekkür ederim.

Büşra BİRCAN
30/05/2025

# İÇİNDEKİLER

**Sayfa**

ÖZET ..... viii
ABSTRACT ..... ix
TEŞEKKÜR ..... x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ ..... xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... xv
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... xvii
1. GİRİŞ…… ..... 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI ..... 5
2.1.Plastikler…… ..... 5
2.1.1.Plastiklerin sınıflandırılması ..... 5
2.1.2. Türkiye plastik sektörü ..... 7
2.1.3.Plastiklerin geri dönüşümü ..... 8
2.2. Uçucu organik bileşikler (VOC) ve koku ..... 9
2.3.Plastik malzemelerde kokuya neden olan etmenler ..... 12
2.3.1. Geri dönüştürülmüş plastiklerde uçucu organik bileşenlerin analizi ..... 15
2.4. Geri dönüştürülmüş yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve koku ..... 21
2.5. Gaz Kromatografisi (GC) ..... 26
2.5.1. Gaz Kromatogrofisinin temel bileşenleri ..... 28
2.6. Kütle Spektrometresi (MS) ..... 32
2.7. Gaz kromatografisi- Kütle spektrometresi (GC-MS) ..... 33
2.8. Headspace (Tepe Boşluğu) Tekniği ..... 34
3. MATERYAL ve YÖNTEM ..... 39
3.1. MATERYAL ..... 39
3.1.1. Gaz Kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ..... 39
3.1.2. Terazi ..... 40
3.1.3. Saf su cihazı ..... 41
3.1.4. Etüv…… ..... 41
3.1.5. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve sarf malzemeler ..... 41
3.2. Yöntem…… ..... 41
3.2.1. Headspace ile örnekleme metodu (Metot A) ..... 42
3.2.1.1. Headspace metodunda kalibrasyon çözücüsünün seçimi ..... 42
3.2.1.2. Headspace cihaz parametrelerinin kemometrik optimizasyonu ..... 42
3.2.1.3. Headspace Örnekleme Sistemi ile Geliştirilen Metodun Validasyonu ..... 44
3.2.1.4. Headspace Metodunun Gerçek Örneklere Uygulanması ..... 44
3.2.2. Çözücü ekstraksiyonu ile örnekleme metodu (Metot B) ..... 45
3.2.2.1. Çözücü ekstraksiyonu metodunun validasyonu ..... 45
3.2.2.2. Çözücü ekstraksiyonu metodundaki ekstraksiyon çözücüsünün seçimi ..... 46
3.2.2.3. Çözücü ekstraksiyonu metodunun gerçek örneklere uygulanması ..... 46
4. BULGULAR ve TARTIŞMA ..... 48
4.1. Headspace ile örnekleme metodu (Metot A) ..... 48
4.1.1. Headspace metodunda kalibrasyon çözücüsünün seçimi ..... 48
4.1.2. Kemometrik analiz öncesinde limonenin headspace ile ekstraksiyonuna etki eden faktörlerin belirlenmesi ..... 49
4.1.3. Headspace koşullarının kemometrik optimizasyonu ..... 52

4.1.4. Headspace metot validasyonu ..... 61
4.2. Çözücü ekstraksiyonu ile örnekleme metodu (Metot B) ..... 63
4.2.1. Ekstraksiyon çözücüsünün seçimi ..... 63
4.2.2. PCR HDPE granüllerde limonen ekstraksiyonuna bekleme süresinin etkisi ..... 63
4.2.3. Ardışık ekstraksiyon ..... 65
4.2.4. Çözücü ekstraksiyonu metodunun validasyonu ..... 66
4.3. Optimizasyonu gerçekleştirilen iki metodun gerçek örneklere uygulanması ..... 68
4.4. PCR HDPE granül örneklerinde VOC'lerin kalitatif analizi ..... 70
4.5. Geliştirilen metotların sürdürülebilirlik açıdan değerlendirilmesi ..... 74
5. SONUÇ…. ..... 77
KAYNAKLAR ..... 80
ÖZGEÇMİŞ ..... 86

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| Simgeler | Açıklama |
|---|---|
| µL | Mikro litre |
| µm | Mikro metre |
| $cm^3$ | Santimetre küp |
| df | Serbestlik derecesi |
| dak | Dakika |
| g | Gram |
| K | Dağılma katsayısı |
| kg | Kilogram |
| m | Metre |
| mg | Miligram |
| mm | Milimetre |
| $^oC$ | Santigrat derece |
| Pa | Paskal |
| ppb | Milyarda bir kısım |
| ppm | Milyonda bir kısım |
| $R^2$ | Korelasyon katsayısı |

| Kısaltmalar | Açıklama |
|---|---|
| %BSS | Yüzde bağıl standart sapma |
| µCTE | Mikro odacık termal ekstraksiyon |
| B | Manyetik sektör |
| BHT | 2,6-di-tert-bütil- 4-metilfenol |
| CAR | Karboksen |
| CI | Kimyasal iyonizasyon |
| DBP | Diizobütil fitalat |
| DCM | Diklorometan |
| DEP | Dietil fitalat |
| D-HS | Dinamik headspace |
| DI-SPME | Doğrudan daldırma katı faz mikro ekstraksiyon |
| DVB | Divilbenzen |
| E | Elektrik sektör |
| ECD | Elektron yakalama dedektörü |
| EI | Elektron etki iyonizasyonu |
| ESA | Elektrik sektör |
| FAB | Hızlı atom bombardımanı |
| FID | Alev iyonizasyon dedektörü |
| FTCIR | Fourier dönüşümlü iyon siklotron rezonansı |
| FT-OT | Fourier dönüşümlü yörünge tuzağı |
| GC | Gaz kromatografisi |
| GC-FID | Gaz kromatografisi alev iyonizasyon dedektörü |
| GC-MS | Gaz kromatografisi kütle spektrometresi |
| GC-MS-O | Gaz kromatografisi kütle spektrometresi olfaktometri |

| | |
|---|---|
| GC-QTOF-MS | Gaz kromatografisi uçuş zamanlı kütle spektrometresi |
| GS | Gözlenebilme sınırı |
| HDPE | Yüksek yoğunluklu polietilen |
| HS | Headspace |
| HS-GC/IMS | Headspace gaz kromatografisi iyon hareketlilik spektrometresi |
| HS-GC/MS | Headspace gaz kromatografisi kütle spektrometresi |
| HS-SPME | Headspace katı faz mikro ekstraksiyon |
| IMS | İyon hareketlilik spektrometresi |
| IT | İyon tuzağı |
| LDPE | Alçak yoğunluklu polietilen |
| MALDI | Matriks destekli lazer desorpsiyon iyonizasyon |
| MS | Kütle spektrometresi |
| PAGEV | Türk plastik sanayicileri araştırma, geliştirme ve eğitim vakfı |
| PCR | Tüketici sonrası geri dönüştürülmüş plastik |
| PDMS | Polidimetilsiloksan |
| PE | Polietilen |
| PEG | Polietilenglikol |
| PET | Polietilen tereftalat |
| PETE | Polietilen tereftalat |
| PID | Fotoiyonizasyon dedektör |
| PO | Poliolefin |
| PP | Polipropilen |
| PS | Polistiren |
| PU | Poliüretan |
| PVC | Polivinil klorür |
| Q | Kuadrapol |
| S-HS | Statik headspace |
| SPME | Katı faz mikro ekstraksiyon |
| SVOC | Yarı uçucu organik bileşikler |
| TCD | Termal iletkenlik dedektörü |
| TID | Termoiyonik dedektör |
| TOF | Uçuş zamanı |
| TS | Tayin sınırı |
| TÜİK | Türkiye istatistik kurumu |
| TXIB | 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol diizobutirat |
| VOC | Uçucu organik bileşikler |
| VVOC | Çok uçucu organik bileşikler |

## ŞEKİLLER DİZİNİ


| | | Sayfa |
|---|---|---|
| Şekil 2.1. | 2022 yılı sektör bazında plastik üretimi……... | 7 |
| Şekil 2.2. | Plastik türüne göre hammadde üretim miktarları (%)…….. | 8 |
| Şekil 2.3. | İkincil VOC'lerin oluşumu…….. | 14 |
| Şekil 2.4. | Mekanik geri dönüşüm proses şeması……. | 22 |
| Şekil 2.5. | Limonenin kimyasal yapısı…….. | 23 |
| Şekil 2.6. | Gaz kromatografisi temel bileşenleri……... | 27 |
| Şekil 2.7. | GC'de kullanılan kolon çeşitleri…….. | 28 |
| Şekil 2.8. | Enjeksiyon bölmesi…….. | 30 |
| Şekil 2.9. | Kütle spektrometresinin temel prensibi……... | 32 |
| Şekil 2.10. | Gaz kromatogtrafisi-kütle spektrometresi…… | 34 |
| Şekil 2.11. | Statik headspace analizinde numune dengeleme sırasında uçucu bir analitin dağılımı……... | 36 |
| Şekil 3.1. | Çalışmada kullanılan örnek hazırlama metotları……. | 39 |
| Şekil 3.2. | Headspace metodunun gerçek örneklere uygulanması…… | 45 |
| Şekil 3.3. | Çözücü ekstraksiyonu metodu çözücü çalışması | 46 |
| Şekil 3.4. | Çözücü ekstraksiyonu ile geliştirilen metodun gerçek örneklere uygulanması……. | 47 |
| Şekil 4.1. | Headspace metodunda kullanılan kalibrasyon çözücülerinin analit pik alanına etkisi…… | 49 |
| Şekil 4.2. | Enjeksiyon süresinin limonenin pik alanına etkisi……... | 50 |
| Şekil 4.3. | Basınçlandırma süresinin limonenin pik alanına etkisi…… | 51 |
| Şekil 4.4. | Örnek dolum süresinin pik alanına etkisi……. | 51 |
| Şekil 4.5. | Örnek denge süresinin limonenin pik alanına etkisi…… | 52 |
| Şekil 4.6. | Vial denge süresi ve fırın sıcaklığı arasındaki ilişkiyi gösteren yüzey yanıt grafiği……. | 55 |
| Şekil 4.7. | Enjeksiyon süresi ve fırın sıcaklığı arasındaki ilişkiyi gösteren yüzey yanıt grafiği……. | 56 |
| Şekil 4.8. | Enjeksiyon süresi ve vial denge süresi arasındaki ilişkiyi gösteren yüzey yanıt grafiği……. | 57 |
| Şekil 4.9. | Basınçlandırma süresi ve fırın sıcaklığı arasındaki ilişkiyi gösteren yüzey yanıt grafiği……. | 58 |
| Şekil 4.10. | Basınçlandırma süresi ve vial denge süresi arasındaki ilişkiyi gösteren yüzey yanıt grafiği……. | 59 |
| Şekil 4.11. | Basınçlandırma süresi ve enjeksiyon süresi arasındaki ilişkiyi gösteren yüzey yanıt grafiği……. | 60 |
| Şekil 4.12. | Headspace metoduna ait kalibrasyon grafiği……... | 62 |
| Şekil 4.13. | Bekleme sürelerinin farklı çözücülerdeki analit derişimine etkisi……. | 64 |
| Şekil 4.14. | Hekzan ve DCM'ın kromatogramlarının karşılaştırılması….. | 65 |
| Şekil 4.15. | Ardışık ekstraksiyon çalışması…… | 66 |
| Şekil 4.16. | Çözücü ekstraksiyonu metodu kalibrasyon grafiği…….. | 67 |
| Şekil 4.17. | Headspace metodu ile tespit edilen VOC'lerin kromatogramları……... | 71 |
| Şekil 4.18. | Çözücü ekstraksiyonu metodu ile tespit edilen VOC'lerin kromatogramları…….. | 72 |

Şekil 4.19. Geliştirilen metodların BAGI değerlendirilmesi A) Headspace metodu B) Çözücü ekstraksiyonu metodu…… 75
Şekil 4.20. Geliştirilen metotların MoGAPI puanları A) Headspace metodu B) Çözücü ekstraksiyonu metodu…….. 76

## ÇİZELGELER DİZİNİ


| | | | Sayfa |
|---|---|---|---|
| Çizelge | 2.1. | Bazı plastik atık kodları ve kullanım alanları…… | 6 |
| Çizelge | 2.2. | VOC'lerin kimyasal olarak sınıflandırılması…… | 10 |
| Çizelge | 2.3. | VOC' lerin sınıflandırılması…….. | 11 |
| Çizelge | 2.4. | Bazı VOC'lerin sudaki (20 $^{o}$C) eşik değerleri……... | 11 |
| Çizelge | 2.5. | Geri dönüştürülmüş plastiklerde bulunan bazı VOC'ler…….... | 15 |
| Çizelge | 2.6. | Literatürde geri dönüştürülmüş plastiklerde VOC'leri analizine yönelik yapılan çalışmalar……... | 19 |
| Çizelge | 2.7. | Limonenin fiziksel özellikleri……... | 23 |
| Çizelge | 2.8. | Kapiler ve dolgulu kolonların fiziksel özellikleri……... | 29 |
| Çizelge | 2.9. | Kütle spektrometresi kütle analizörleri……... | 33 |
| Çizelge | 3.1. | Çalışmada kullanılan optimum headspace koşulları……... | 40 |
| Çizelge | 3.2. | Limonene ait alıkonma zamanı ve selektif iyon modundaki m/z değerleri…….. | 40 |
| Çizelge | 3.3. | Headspace cihaz parametrelerinin optimizasyonunda kullanılan deneysel dizayn…… | 43 |
| Çizelge | 3.4. | Headspace cihaz parametrelerinin gerçek ve kodlanmış değerleri …….. | 44 |
| Çizelge | 4.1. | Çözücü ekstraksiyonu metodu için kullanılan çözücüler ve kaynama noktaları……... | 49 |
| Çizelge | 4.2. | Matriks çözümünde y olarak kullanılan limonene ait pik alanları……. | 53 |
| Çizelge | 4.3. | Headspace koşullarının optimizasyonu varyans analizi (ANOVA)…… | 54 |
| Çizelge | 4.4. | Kuadratik polinom denklemi……..... | 55 |
| Çizelge | 4.5. | Headspace optimum koşulları……. | 61 |
| Çizelge | 4.6. | Headspace metoduna ait validasyon parametreleri……. | 62 |
| Çizelge | 4.7. | Çözücü ekstraksiyonu metoduna ait validasyon parametreleri | 67 |
| Çizelge | 4.8. | Geliştirilen iki metot için uygulanan t-testi sonuçları……. | 68 |
| Çizelge | 4.9. | Geri dönüştürülmüş plastiklerdeki limonen tayinine yönelik literatürde geliştirilen metotlar ile tez çalışmasının karşılaştırılması……... | 70 |
| Çizelge | 4.10. | Headspace metodu ile tespit edilen VOC'ler ve özellikleri…… | 71 |
| Çizelge | 4.11. | Çözücü ekstraksiyonu metodu ile tespit edilen VOC'ler ve özellikleri…… | 73 |

# 1. GİRİŞ

Modern yaşamın her bölümünde uygulama alanı bulunan plastiklerin kullanımı milattan önce 1600 yıllarına kadar uzanmaktadır. 1940'lı yıllarda seri üretimine geçilen plastikler, sentetik polimer malzemelerdir (Halden, 2010). Polimerler, kimyasal bağlarla birbirine bağlanmış birimlerin tekrarlanmasıyla oluşan uzun zincirli yapılardır. Bu yapılarından dolayı plastikler kolayca şekil alabilen, hafif, dayanıklı ve esnek özelliktedirler. Sahip oldukları özellikler plastiklerin kullanım oranlarının artmasında ve çeşitli alanlarda kullanılmasına olanak sağlamaktadır (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Plastikler genellikle termoplastikler ve termosetler olarak iki ana grupta incelenmektedirler. Termoplastikler ısıtılıp soğutularak tekrar tekrar yumuşatılıp sertleştirilebilirler. Termoplastiklerin kimyasal yapıları, biyolojik olarak parçalanmaya elverişli olmadıklarından biyobozunur özellik göstermezler. Termoplastik türleri başlıca, yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), polipropilen (PP) ve polistiren (PS) olmak üzere birçok alanda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Termosetler ise ısıtılarak eritildikten sonra katılaşırlar. Sıvı durumdan katı duruma geçiş süreçleri geri döndürülemez. Termosetlerin kimyasal özellikleri biyolojik olarak parçalanmaya elverişli olduklarından, biyobozunur özellik göstermektedirler. Termoset plastiklere, polietilen teraftalat (PET) ve poliüretan (PU) örnek verilebilmektedir. (Zheng vd., 2005).

Plastik üretimi çeşitli alanlarda dünya çapında 1950-2017'li yıllar arasında yaklaşık 9,2 milyar tonla katlanarak büyüyen, dünya ekonomisinin önemli bir parçası haline gelmektedir (Williams ve Rangel-Buitrago, 2022). Plastiklerin yaygın kullanım alanları ve gün geçtikçe artan tüketim miktarları, sahip oldukları kimyasal yapıları nedeniyle doğada uzun yıllar bozunmaya uğramadıkları ve atık olarak kaldıkları bilinmektedir. Plastik atıkların düzgün yönetilmemesinin toprak kirliliğine, su kirliliğine, hava kirliliğine, insan ve hayvan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere neden olduğu bildirilmiştir (Halden, 2010). 2020 yılı TÜİK (Türkiye İstatistik Kurumu) atık hizmeti veren belediyelerden bertaraf ve geri kazanım yöntemlerine göre belediye atık miktarlarının istatistiklerine bakıldığında; atıkların %70'i düzenli depolama alanlarına giderken, %17'si belediye çöplüklerine ve %13'ü geri kazanım tesislerine gönderildiği rapor

edilmiştir. Bu atıklar çeşidine göre ayrıldığında ise sadece %11'lik kısmı plastik atıkları içermektedir.

Plastik atıkların geri dönüşümü, çevresel etkileri azaltmak ve sürdürülebilir bir geleceğe katkıda bulunmak için kritik bir süreçtir. Geri dönüşüm ilk olarak, petrol ve doğal gaz gibi sınırlı kaynaklardan üretilen plastik hammaddelerin tüketimini azaltarak doğal kaynakların korunmasına yardımcı olur. Geri dönüşüm aynı zamanda atık yönetimi açısından da önemlidir. Geri dönüşüm, atıkların tekrar kullanılmasını sağlayarak çevre kirliliğini ve çöp depolama alanlarının doluluk oranının azaltılmasını sağlar. Bu süreç sadece çevresel faydalar sağlamanın ötesinde, aynı zamanda geri kazanılan malzemelerin yeniden kullanımı ile ekonomik getiriyi artırmaktadır. (Sevencan ve Vazioğlu, 2007).

Geri dönüşüm sektörü son yıllarda artan bir ivmeyle büyümekte ve geri dönüştürülmüş plastikler, birçok uygulama için düşük maliyetli ve çevre dostu bir alternatif olarak bilinmektedir. Günümüzde, özellikle ambalaj sektöründe geri dönüştürülmüş plastik ham maddeler kullanılarak, orijinal ürünlere ikame olarak üretilen ürünler raflarda yerini almaktadır. Bunun yanında küresel anlamda bilinen birçok firma geri dönüştürülmüş plastik hammaddelerin kullanımı adı altında çeşitli projeler gerçekleştirmektedir. Fakat geri dönüştürülmüş plastiklerde uçucu organik bileşiklerin (VOC) varlığından kaynaklanan hoş olmayan kokular, kullanılabilecekleri ürün yelpazesini sınırlandırmakta ve özellikle ambalaj sektöründe üretilen geri dönüştürülmüş ambalajlarda tüketici sorunu haline gelmektedir. Bununla birlikte plastik geri dönüşüm oranının artmasını engellemektedir (Fuller vd.,2020; Pajaro & Castro vd., 2014). Oda sıcaklığında buharlaşan veya süblimleşen, sıcaklık arttıkça yoğunlaşan kokular üreten uçucu organik bileşiklerin tanımlanması ve izlenmesi zordur. Bunlar geri dönüştürülmüş plastiklerin çeşitli ve sıklıkla değişen kaynaklarından gelme ihtimalinin yanı sıra temizleme ve işleme süreçlerinde de ortaya çıkabildiği bilinmektedir (Strangl vd., 2018; Yamashita vd., 2009). Ek olarak plastik malzemelerdeki koku oluşumunun nedenleri olarak başlangıç polimerin türü, katkı maddeleri, işleme koşulları, diğer malzemelerle teması, saklama koşulları gibi birçok nedenden söz edilmektedir (Wypych, 2023). Tüm bu parametrelere bağlı olarak da bünyelerinde birincil ve ikincil uçucu organik bileşenler olarak adlandırılan çeşitli bozunma ürünleri içermektedirler (Buettner, 2017). Fakat ortaya çıkan her uçucu organik bileşik kokuya neden olmamaktadır. Bu durum koku eşik değeriyle açıklanmaktadır. Koku eşiği, kişinin algılayabildiği en düşük derişimdeki kokudur. Bazı bileşenler çok

düşük derişimler de bile ağız ve dilde algılanabilirken, bazılarının algılanabilmesi ise çok daha yüksek derişimler gerekmektedir (Belitz vd., 2004). Geri dönüştürülmüş plastiklerinde, farklı koku eşiklerine sahip ve farklı sebeplerle ortaya çıkan çeşitli kokulu uçucu organik bileşikleri barındırdığı bilinmektedir (Strangl vd., 2017, 2018). Tespit edilenlerin arasında, birçok uçucu bileşen kompozisyonuna sahip olan geri dönüştürülmüş plastiklerde koku eşiği yüksek ve uçuculuğu orta düzeyde olan limonen, bir indikatör analit olarak kullanılarak, plastiğin tekrar tekrar kullanılabilirliği test edilmektedir. Özellikle çeşitli gıdalarda, ev ürünlerinde koku, tat verme amacıyla ve plastiğe yeni özellikler kazandırmak için katkı maddesi olarak yaygın şekilde kullanılan *d*-limonen, 'meyvemsi' olarak tanımlanan bir koku üretmektedir (Cain vd., 2007).

Ambalaj sektörünün önemli bir parçası olan yüksek yoğunluklu polietilenin de (HDPE) tekrar kullanımında problem yaratan en önemli parametre kokudur (Horodytska vd, 2020). Literatürde yapılan çalışmalarda limonenin HDPE'ye karşı güçlü bir afinitesinin olduğu ve tüketici sonrası geri dönüştürülmüş (PCR) HDPE'yi işledikten sonra bile limonen derişiminin yüksek seviyede bulunduğu tespit edilmiştir (Kwapong ve Hotchkıss, 1987; Sadler ve Braddok, 1991).

Bu tez çalışması kapsamında; geri dönüştürülmüş polietilen yapılı plastiklerdeki limonen tayinine yönelik, kemometrik metotlarla optimize edilen bir headspace GC-MS metodu ve çözücü ekstraksiyonu metodu olmak üzere iki farklı metot geliştirildi. Geliştirilen bu iki metot ile geri dönüşüm sektöründeki sorunların çözümüne bir ışık tutmak ve geri dönüştürülmüş plastik kullanım oranlarının artmasına katkıda bulunmak hedeflendi. Bu doğrultuda, headspace metodu için öncelikle kalibrasyon çözücüsünün seçimi yapıldı. Ardından limonenin pik alanına etki eden headspace cihaz parametreleri belirlenerek kemometrik yaklaşımlar ile optimize edildi. Optimizasyon sonrasında GC-MS metodunun validasyonu için kalibrasyon çalışmasının ardından korelasyon katsayısı ($R^2$), metoda ait GS ve TS değerleri, gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik değerleri hesaplandı. Çözücü ekstraksiyonu metodu için ise; ekstraksiyon çözücüsünün seçimi yapıldıktan sonra örneklerdeki limonen ekstraksiyonuna bekleme süresinin etkisi ve belirlenen şartların örneklerden limonen ekstraksiyonu için yeterli olup olmadığını tespit etmek amacıyla ardışık ekstraksiyon çalışmaları yapıldı. Uygun koşullar

belirlendikten sonra, çözücü ekstraksiyonu metodunun validasyonu için kalibrasyon çalışmasının ardından korelasyon katsayısı ($R^2$), metoda ait GS ve TS değerleri, gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik değerleri hesaplandı. Elde edilen veriler doğrultusunda, metotların karşılaştırılması ve iki metot arasındaki farkları görebilmek için t-testi uygulandı. Son olarak metotların sürdürülebilirliği ve çevresel uygunluğu değerlendirildi.

# 2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

## 2.1.Plastikler

Plastikler, monomerlerin kimyasal bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli polimerik yapılardır. Plastik kelimesi yunanca kökenli olup, istediği şekli alan anlamına gelen 'plastikos' kelimesinden günümüze kadar gelmektedir. Fakat genel anlamda yaygın olarak kullanımına avantaj sağlayan en önemli özellikleri kolayca şekil alabilmeleridir. Plastikler temel zincir yapılarını meydana getiren bileşenlere göre yarı sentetik ve tam sentetik plastikler olmak üzere iki grupta incelenebilirler (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

Plastikler günümüzde sağlık hizmetleri, teknoloji, inşaat, tekstil, oyuncak ve ambalaj sektörü gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Kolay şekil alabilmeleri, ısıya ve darbeye dayanıklılıkları, düşük maliyetli olmaları gibi özelliklere sahip olan plastikler, çeşitli alanlarda kullanılan metal, ahşap, cam gibi geleneksel malzemelerin yerini almaya başlamıştır (Goodship, 2007).

### 2.1.1.Plastiklerin sınıflandırılması

Plastikler sahip oldukları fiziksel özelliklerine göre termosetler ve termoplastikler olmak üzere iki grupta incelenebilirler:

**Termoset plastikler**; polimer zincirleri arasında çapraz bağ içeren ve bundan dolayı da oldukça sert yapıda olan polimer türlerindendir. Sıcaklığın etkisiyle yumuşama gösterirler, fakat hızlıca sertleşme özelliğine sahiptirler. Erime noktasına kadar ısıtıldıklarında ise kimyasal yapılarında değişimler meydana gelebilmektedir. Bu nedenle tekrardan şekil alabilme özelliğine sahip değillerdir. Bu da onları geri dönüşüm açısından elverişsiz hale getirmektedir (Gerengi ve Göksu, 2019). Yaygın kullanım alanına sahip termoset plastiklere polietilen tereftalat (PET) ve poliüretan (PUR) örnek olarak verilebilmektedir (Zheng vd., 2005).

**Termoplastikler**; ısıl plastikler olarak da bilinmektedirler. Isıya maruz kaldıklarında ve bu işlem tekrarlandığında bile kimyasal yapılarında önemli bir değişme olmadan tekrar şekil alabilme özelliğine sahiptiler. Bu özellik, termoplastiklerin geri dönüştürülebilir plastikler sınıfında yer almasını sağlamaktadır (Gerengi ve Göksü, 2019). Başlıca kullanılan termoplastik türlerine ise yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), düşük

yoğunluklu polietilen (LDPE), polivinil klorür (PVC), polistitren (PS), polipropilen (PP) örnek olarak verilebilmektedir (Zheng vd., 2005).

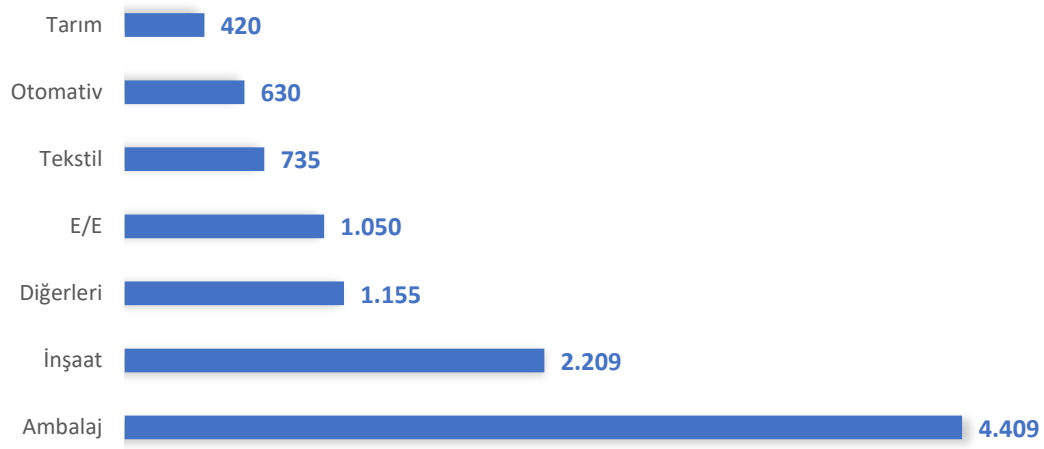
Yaygın olarak kullanım alanına sahip plastiklerin tanımlanmasında kullanılan atık kodları ve kullanım alanları Çizelge 2.1.' de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Bazı plastik atık kodları ve kullanım alanları (Merrington, 2024)

| Plastik türü | Atık kodu | Kullanım alanı |
|---|---|---|
| PET (PETE) |  | Elyaf, filmler, kozmetik ambalajları, gıda kapları, |
| HDPE |  | Ambalaj malzemesi, boru, saksılar, yer karoları |
| PVC |  | Zemin kaplamaları, paneller, hortumlar, filmler |
| LDPE |  | Gıda ambalaj filmleri, alışveriş poşetleri, çöp kutuları |
| PP |  | Otomobil parçaları, yiyecek kapları, süpürgeler |
| PS |  | Tek kullanımlık bardak tabaklar, köpük ambalajlar, ısı yalıtım malzemeleri |
| Diğer plastikler |  | Polikarbonat, naylon, biyolojik olarak parçalanabilen reçineler, karışık plastik ve karışımlar vb. |

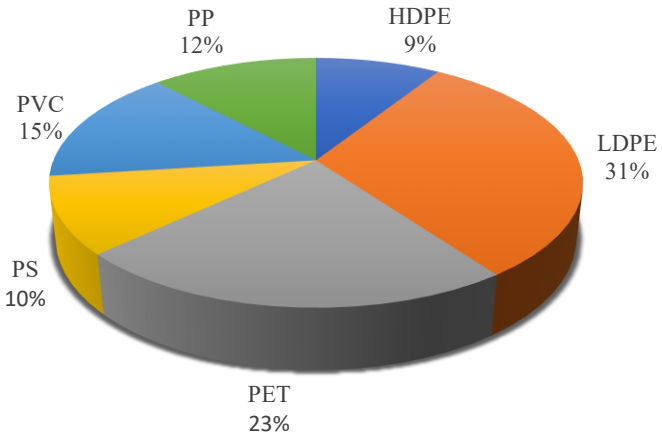
### 2.1.2. Türkiye plastik sektörü

Plastik üretimi, 1950 yıllarından sonra hızla artış göstererek 2019 yılına gelindiğinde küresel bazda 460 milyon tona kadar ulaşmıştır. Günümüzde de hızlı bir gelişme kaydeden Türkiye plastik sektörü global pazarlardaki yerini de gün geçtikçe büyütmektedir. Türk Plastik Sanayicileri Araştırma, Geliştirme ve Eğitim Vakfı (PAGEV)'nın yayınladığı son verilere göre; 2022 yılında toplamda 10,5 milyon ton plastik ürün üretimi gerçekleşmiştir. Üretilen bu plastikler sektör bazında değerlendirildiğinde ise 4,41 milyon tonluk kısım ile ambalaj sektörü başı çekmektedir. Şekil 2.1.' de özetlendiği gibi ambalaj sektörünün birinciliğini 2,21 milyon ton ile inşaat sektörü devam ettirmektedir.




**Şekil 2.1.** 2022 yılı sektör bazında plastik üretimi (1000 ton)

Plastik hammadde sektöründe ise PAGEV, 2022 yılında üretimin 1 milyon 14 bin ton civarında gerçekleştiğini bildirmiştir. Türkiye' de söz konusu dönemde üretilen plastik hammadde miktarları Şekil 2.2.'de özetlenmiştir.




**Şekil 2.2.** Plastik türüne göre hammadde üretim miktarları (%)

Bu veriler üretim kapasitesi olarak ülkemizin plastik sektöründe Avrupa'da ve dünyada önemli yeri olduğunu göstermektedir. Sektörün temel girdilerini ise termoset ve termoplastik hammaddeler ve bunlara ilave edilen katkı malzemelerinin olduğu bilinmektedir (Gerengi ve Göksu, 2019).

Plastiğin çok fazla ürünün yerine alternatif olarak kullanılması, günümüzde her alanda bulunması ve üretim verilerinin fazla oluşu ticari anlamda kazanç olarak algılansa da tüketim oranlarına bakıldığında ülkemizde ve dünyada ciddi bir çevre sorunu haline gelmeye başlamıştır (Williams ve Rangel-Buitrago, 2022).

### 2.1.3.Plastiklerin geri dönüşümü

Artan plastik talebi ile doğru orantılı olarak plastik atık miktarının da sürekli olarak arttığı bilinmektedir. Ambalaj sektörünün başını çektiği bu artış, mevcut doğrusal ekonominin de bir bedeli olarak okyanuslarda, çöplüklerde ve diğer karasal bölgelerde plastik atıkların yoğun birikimiyle çeşitli çevre sorunlarını ortaya çıkarmaktadır. Bu sorunların mevcut ekosistemi bozduğu, yaban hayatını ve insan sağlığını etkilediği de rapor edilmiştir (Lithner vd, 2011). Plastik geri dönüşümü, plastik kirliliğinin azaltmanın en önemli yollarından biridir (Su vd, 2021). Bu yüzden plastik geri dönüşümü gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Tüketici sonrası plastiklerin geri dönüştürülmesi plastik atıklarla mücadelenin ve dünya çapında endüstriyel ölçeğe ulaşmanın en etkili yolları haline gelmektedir (Zeng vd, 2023). Hâlihazırda pek çok geri dönüşüm yöntemi mevcuttur. Bunlardan küresel endüstride en yaygın olanı düşük maliyetli, çok fazla plastik çeşidi için

uygun olan mekanik geri dönüşümdür. Ancak plastikler birden fazla geri dönüşüm döngüsüne girdiğinde ve mekanik geri dönüşüm sürecine tabi tutulduklarında polimer bozularak sonunda bertaraf yöntemlerine başvurmak gerekmektedir. Aynı zamanda mekanik geri dönüşüm sonucunda gıda ile temasa uygun malzemeler üretilememektedir. Diğer geri dönüşüm türlerine örnek olarak piroliz temeline dayanan termal geri dönüşüm ve plastik matrislerin fiziksel formlarını değiştiren kimyasal geri dönüşüm örnek olarak verilebilmektedir (Williams ve Rangel-Buitrago, 2022). Geri dönüşüm sektörü önem kazanmaya devam ederken, geri dönüştürülmüş plastiklerin yeniden işlenmesi esnasında çeşitli dezavantajlar ortaya çıkmaktadır. Plastik polimerin ileri düzeyde bozulmasının yanı sıra geri dönüştürülmüş malzemedeki kirleticilerin seviyesi oldukça önem taşımaktadır. Tüketici sonrası plastik atıklarda bulunan kirletici maddelerin çoğu, başta uçucu organik bileşikler (VOC) olmak üzere organik bileşiklerden kaynaklı olduğu tespit edilmiştir (Cabanes vd., 2020). Uçucu organik bileşikler, geri dönüştürülmüş plastiklerin yeniden işleme ve hammaddeye dönüşümünde çeşitli kokulara sebep olmaktadır. Bu kokular, geri dönüştürülmüş plastik malzemelerin çevre dostu ve düşük maliyetli oluşunu arka planda bırakarak kullanım oranlarını azaltmaktadır (Fuller vd.,2020).

### 2.2. Uçucu organik bileşikler (VOC) ve koku

Uçucu organik bileşikler, yapılarında bulunan karbon zincirlerine oksijen, hidrojen gibi atomların bağlı olduğu yapılardır. Yapılarında bulundurdukları atomlara göre farklı şekillerde sınıflandırılabilirler. Çizelge 2.2.' da farklı kimyasal yapılarda bulunan yaygın olarak bilinen VOC'ler verilmiştir.

**Çizelge 2.2.** VOC'lerin kimyasal olarak sınıflandırılması (Wypych, 2023)

| **Kimyasal ailelerine göre uçucu organik bileşikler** |
|---|
| **Aldehitler**<br>Bütanal, pentanal, heksanal, heptanal, n-nonanal, benzaldehit, formaldehit |
| **Ketonlar**<br>Aseton, metiletilketon, sikloheksanon, asetofenon |
| **Halokarbonlar**<br>Diklorometan, kloroform, trikloroetilen, tetrakloroetilen, trikloronitrometan |
| **Esterler**<br>Metil asetat, etil asetat, bütil asetat, izo-propil asetat |
| **Aromatik hidrokarbonlar**<br>Benzen, toluen, etil benzen, stiren, tetrahidrofuran, naftalin |
| **Asitler**<br>Asetik asit, pentanoik asit, hekzanoik asit, oktanoik asit |
| **Terpenler**<br>DL-limonen, α-pinen, β-pinen, 3-karen |
| **Amitler**<br>N,N-dimetilformamit |
| **Organosülfürler**<br>Karbon disülfit |
| **Organonitrojenatlar**<br>Asetonitril |

Oda sıcaklığında yüksek buhar basıncına sahip olan VOC'ler, kaynama noktası farklarına göre çok uçucu, uçucu ve yarı uçucu olmak üzere sınıflandırılmaktadır (Maroni vd, 1995). Uçucu organik bileşiklerin sınıflandırılması Çizelge 2.3.' da verilmiştir.

**Çizelge 2.3.** VOC' lerin sınıflandırılması (World Health Organization, 1989)

| Tanım | Kısaltma | Kaynama noktası aralığı (°C) | Örnek bileşikler |
|---|---|---|---|
| Çok uçucu organik bileşikler | VVOC | 0 – 50 arası | Propan, bütan, metil klorid |
| Uçucu organik bileşikler | VOC | 50 – 260 arası | D-limonen, aseton, etanol |
| Yarı uçucu organik bileşikler | SVOC | 260 – 380 arası | Pestisitler |

Çizelge 2.3'te belirtildiği gibi VOC'ler kaynama noktası farklarına göre sınıflandırılmaktadır. Belirtilen kaynama noktalarına bakıldığında polimerlerde bulunan VOC'lerin kolayca uçucu hale gelmediğini ve üretimden sonra da matriste kalarak malzemenin kalitesine olumsuz yönde etki edeceği bilinmektedir (Cabanes vd., 2020). Uçucu organik bileşikler çok çeşitli ortamlarda ve materyallerde bulunabilir. Fakat sadece bazıları kokuları ile kendilerini belli edebilir. Yani her VOC kokulu değildir. VOC'lerin koku yoğunluğu, kimyasal bir bileşiğin karakteristik özelliği olarak tanımlanan koku eşiği ile ölçülür (Wypych, 2023). Çizelge 2.4.'da bazı VOC'ların koku eşik değerleri verilmektedir.

**Çizelge 2.4.** Bazı VOC'lerin sudaki (20 °C) eşik değerleri (Belitz vd, 2004)

| Bileşik | Eşik değeri (mg/L) |
|---|---|
| Etanol | 100 |
| Maltol | 35 |
| Heksanol | 2,5 |
| Furfural | 3,5 |
| Vanilin | 0,02 |
| Limonen | 0,01 |
| Linalol | 0,006 |
| Metiltiyol | 0,00002 |

**Koku eşiği**, uçucu bir bileşenin en düşük derişimdeki kokusuyla tanınabilmesidir. Koku eşiği ne kadar düşük olursa, koku o kadar yoğun olmaktadır (Wypych, 2023). Çizelge 2.4.'ten de anlaşılacağı gibi limonenin kokusunun algılanabilmesi için 0,01 mg/L yeterli olurken, etanolün algılanması için en az 100 mg/L gereklidir.

### 2.3.Plastik malzemelerde kokuya neden olan etmenler

Plastik malzemelerde kokular, istenmemekle birlikte yeniden kullanımının azalmasına ve atık oranlarının önemli ölçüde artmasına yol açmaktadır. Plastik malzemelerde koku, petrol rafinasyonundan başlayarak, polimerizasyonda kullanılan ham maddelerin bileşimi gibi çeşitli sebeplerden kaynaklanabilmektedir. Bunların yanında koku oluşumunun sebepleri;

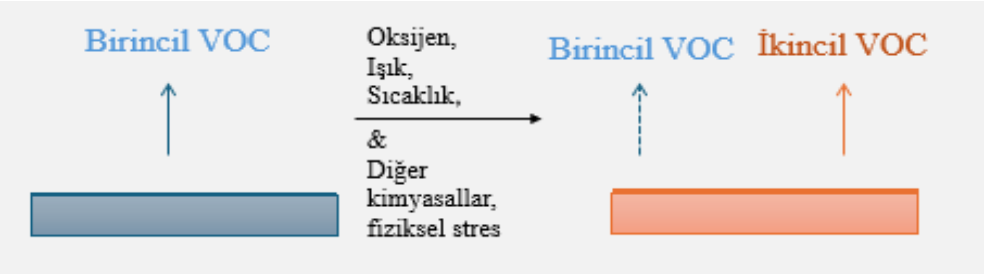
- Katkı maddelerinin etkisi
- İşleme koşullarının etkisi
- Diğer malzemelerle teması
- Saklama koşullarının etkisi
- Polimerin çeşidi
- Nemin etkisi
- Geri dönüşüm süreci olarak özetlenebilir (Wypych, 2023).

En önemli parametrelerden biri katkı maddeleridir. Bunlar; plastik üretimi esnasında, kullanılacağı alanda gerekli ihtiyacı karşılamak, kalitesini artırmak gibi çeşitli sebeplerden dolayı kullanılmaktadırlar. Plastik üretiminde yaygın olarak kullanılmakta olan katkı maddeleri; alev geciktiriciler, ısı stabilizerleri, plastikleştiriciler, dolgu maddeleri, antiblok ve esnekleştirme ajanları, antioksidanlar, yağlayıcılar olarak bilinmektedir (Özer, 2010). Katkı maddeleri plastiklerin hemen hemen hepsinde olan ve oda sıcaklığında buharlaşabilen düşük moleküller olduğundan kokunun temel sebepleri arasında değerlendirilmektedirler (Wypych, 2023). Literatürde yapılan bir çalışmada; Cain vd., (2005), katkı maddesi olarak kullanılan ve bir plastikleştirici olan TXIB (2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol diizobutirat) ve etanolün koku alma (olfaktori), oküler ve nazal kimya, yani kimyasal olarak uyarılmış his yoluyla tespit etme yeteneğini araştırmıştır. TXIB'nin koku tespiti 1 ppb'nin (v/v) altındaki derişimlerde başlayıp 1,2 ppb'ye doğru %50 tespit sağlanmıştır. Etanol için bu tespit neredeyse iki kat daha yüksek seviyede tespit edilebilmiştir. Katkı maddesinin kimyasal tespiti ise yaklaşık 500 ppb' de

başlamıştır. Etanolün kimyasal tespiti ise TXIB' ye göre üç kat daha yüksek seviyede gerçekleşmiştir. Yapılan bu çalışma katkı maddelerinin çok düşük derişimlerde koku alma ve kimyasal algılama yoluyla tespit edilebileceğini göstermektedir. Bu nedenle plastikleştiriciler yüksek buharlaşma sıcaklıklarına ve düşük buhar basınçlarına sahip olmalarına rağmen duyularımızla algılanabileceklerini ortaya koymaktadır. Ek olarak, plastikleştiriciler çevrelerinde temas halinde oldukları sıvı ve katı maddelere geçerek kimyasal algılama nedeniyle onları daha da güçlü kokulandırıcı hale getirebileceğini bildirmişlerdir (Cain vd., 2005).

Ham polimerler, ticari bir ürün (örneğin toz, granül vb.) oluşumu sırasında sıklıkla basınç, proseste kalma süresi ve sıcaklık gibi parametrelerden etkilenmektedirler. Polimerde bulunan bileşenler, bu yüksek sıcaklıklara ve basınca maruz kaldığında reaksiyona girebilir, bozunabilir ve yapısında bulunmayan bileşikler açığa çıkarabilmektedir. Ortaya çıkan bu bileşikler, polimerin çeşidine göre farklılık göstererek organoleptik olarak tespit edilebilir birbirinden farklı kokular üretebilmektedirler (Wypch, 2023).

Plastiklerin depolama koşullarının da koku oluşumuna etkisi yaygın olarak bilinen bir olgudur. Diğer malzemelerle temas veya yakınlık, uçucuların emilim hızına göre farklılık göstermektedir. Aynı zamanda birbirine yakın olan malzemeler çevredeki ürünlerin kontamine olduğu bir ortam oluşturur. Koku iletimini azaltmak adına aynı yerde depolanacak ürünlerin benzer şekilde seçilmesi önemli bir adımdır (Wypych, 2023).
Geri dönüşüm süreci, geri dönüştürülmüş plastikten üretilecek yeni materyallerde kokunun önemli kaynaklarındandır. Orijinal hammaddeden üretilen plastik ürünlerde hali hazırda uçucu organik bileşikler mevcuttur. Bunlar birincil (potansiyel) uçucu organik bileşikler olarak bilinmektedir. Şekil 2.3.'te gösterildiği gibi birincil VOC'ler sıcaklık, ışık, basınç ya da oksijene maruz kaldıklarında çeşitli oksidasyon ürünleri vermektedir. Bunlar ise ikincil uçucu organik bileşenler olarak adlandırılmaktadır (Buettner, 2017).




**Şekil 2.3.** İkincil VOC'lerin oluşumu (Buettner, 2017)

Geri dönüştürülmüş plastikler zaten işlenmiş olduklarından birincil ve ikincil uçucu organik bileşenleri ve koku oluşumuna sebep olan tüm etmenleri barındırmaları mümkündür. Bunlara ek olarak yeniden işleme sürecinde temizleme amaçlı çeşitli kimyasallara ve şekil verme amacıyla tekrardan ısıya maruz kalmaktadırlar. Bu işlemler sırasında termal bozunma ürünlerini artırabilecek, çevresel bozunma ürünlerini içermektedirler (Buettner, 2017). Polimerik malzemeler, temas halinde oldukları veya kendine yakın olan malzemelerdeki uçucuları adsorbe edebilirler. Örneğin, kozmetik ve deterjan ambalajları genellikle HDPE şişelerden oluşmaktadır. Deterjanların içerisinde bulunan koku verici kimyasallar içerisinde bulundukları HDPE şişede koku bırakmaktadırlar. HDPE' nin tekrar işlenmesi esnasında ekstrüde edilip granüle dönüşümü ve yeniden şekil verilme işlemlerinde yüksek sıcaklığa maruz kalmasıyla kalmış olan kokunun ortama yayıldığı bilinmektedir (Wypych, 2023).

Literatürde geri dönüştürülmüş plastiklerde alkanlar, alkenler, aromatik bileşikler, alkoller, fenolik bileşikler, aldehitler, tat ve koku bileşikleri, karboksilik asitler, ketonlar, esterler, aminler, amidler, kükürt ve halojenlenmiş bileşikler olmak üzere birçok VOC olduğu bildirilmiştir (Çizelge 2.5.). Tüketici sonrası geri dönüştürülmüş (PCR) plastiklerde α-izometilionon, β-iyonon, limonen, α-pinen, terpinolen, kamfen vb. gibi tat ve koku bileşiklerine büyük ölçüde rastlanmaktadır (Cabanes vd., 2020).

**Çizelge 2.5.** Geri dönüştürülmüş plastiklerde bulunan bazı VOC'ler (Cabanes vd., 2020)

| | **Bileşikler** | | **Bileşikler** |
|---|---|---|---|
| **Alkanlar** | Hekzan, Heptan, Oktan, Dekan, Tetradekan, Heksadekan, Heptadekan, Dodekan, Eikosan | **Alkoller** | 2-bütoksietanol, Eikosanol, Heksadekanol, Heptadekanol, Oktadekanol, P-kresol, Bütilatlanmış hidroksitolüen |
| **Alkenler** | 1-tetradekan, 1-heksadekan, 1-oktdekan, 1-nonadekan, 5-eikosan | **Fenolik bileşikler** | 2,5-di-tert-butilfenol |
| **Ketonlar** | 2,4-pentandion, Heptanon | **Karboksilik asitler** | Pentanoik asit Hekzanoik asit |
| **Aromatikler** | Etilbenzen, 1-pentilheptil benzen, (1-bütilheksil) benzen, (1-propilheptil) benzen, Ksilen, 2-metoksinaftalen | **Aldehitler** | Oktanal (E)-2-oktenal |
| **Esterler** | Vinil asetat | **Tat ve koku bileşikleri** | P-anisaldehit, Vanilin, Limonen, α-pinen, β-pinen, Kamfen, Linalol |

### 2.3.1. Geri dönüştürülmüş plastiklerde uçucu organik bileşenlerin analizi

Geri dönüştürülmüş plastiklerin çeşitli sebeplerden dolayı maruz kaldıkları ve yapısında bulundurduğu uçucu organik bileşiklerin kalitatif ve kantitatif analizi için kromatografik tekniklerden faydalanılır. Kromatografik tekniklerin yanı sıra, kokunun şiddeti ve özellikleri hakkında bilgi sahibi olabileceğimiz elektronik burun ve insan duyularının bir enstrüman gibi kullanıldığı, çalışılacak matriksin şekil, renk, kıvam gibi fiziksel özellikleri ile koku, gibi duyusal özelliklerini insan duyusuyla tepkilerini ölçen, analizleyen ve birçok standart çerçevesinde açıklayan duyusal analiz teknikleri de kullanılabilmektedir (Zeng vd., 2023). Fakat uçucu organik bileşiklerin analizinde sıklıkla; kalitatif ve kantitatif sonuçlar almamıza olanak sağlayan gaz kromatografisi

kütle spektrometresi (GC-MS) tercih edilir. GC-MS analizinden önce örnek hazırlama basamağı gereklidir ve uygulanan bu basamak analitlerin tespit limitini etkilemektedir. VOC'leri polimerik malzemeden ekstrakte etmek için headspace (kafa boşluğu) ve çözücü bazlı teknikler olmak üzere iki farklı örnek hazırlama basamağı uygulanabilmektedir (Cabanes vd., 2020). Genel olarak, geri dönüştürülmüş polimerlerden kaynaklanan VOC'lerin analizine ilişkin bilimsel çalışmaların çoğunluğu, headspace teknikleriyle ilgilidir. VOC'lerin tanımlanmasında headspace tekniklerinin daha yaygın şekilde kullanılmasının nedeni, bunların çevre dostu bir seçenek sunması ve örnek hazırlama adımının çözücü bazlı tekniklere göre daha az zaman almasıdır. Ayrıca iki tekniğin karşılaştırılmasında, headspace tekniklerinin VOC'lerin geri kazanımı konusunda çözücü ekstraksiyon tekniklerine eşit veya daha duyarlı olduğunu göstermektedir (Cabanes vd., 2020; Ramírez vd., 2010; Kimm vd., 2002). Headspace veya çözücü içermeyen teknikler, katı bir matristen gaz fazına geçen VOC'lerin toplanmasına dayanmaktadır. Adsorbanlar ve kriyojenik tuzaklar, analitlerin kromatografik olarak tayini öncesi deriştirilmesi için kullanılabilir. VOC'lerin polimerlerden ekstraksiyonu için genel olarak, statik headspace, termal desorpsiyon, headspace katı faz mikro ekstraksiyon, headspace karıştırma çubuğu emici ekstraksiyon ve headspace katı faz dinamik ekstraksiyon teknikleri kullanılmaktadır. Çözücü bazlı teknikte ise, polimere gömülü olan VOC'lerin bir çözücü ile ekstrakte edilmesi temeline dayanmaktadır (Mitra, 2004).

Literatürde, bu teknikler kullanılarak farklı türlerdeki plastiklerde VOC analizleri mevcuttur. Dutra ve diğerleri (2011), tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ise geri dönüştürülmüş PET ve HDPE örneklerindeki VOC'lerin, katı fazlı mikro ekstraksiyon (SPME) ve kütle spektrometresi tespiti ile birleştirilmiş gaz kromatografisi yoluyla headspace örneklemesi kullanılarak belirlenmesine yönelik bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem, geri dönüştürülmüş PET'ten VOC'nin giderilmesine yönelik temizleme işlemlerinin verimliliğini değerlendirmek için kullanılmıştır. Ayrıca yöntem, geri dönüştürülmüş HDPE malzemesi içeren çok katmanlı ambalaj malzemesindeki VOC kontaminasyon düzeyini değerlendirmek için de kullanılmıştır. SPME prosedürünü etkileyen önemli parametreleri ayırt etmek için merkezi yüz merkezli bir kompozit tasarım gerçekleştirilmiştir. Deney tasarımı, merkezde 37 deney artı 3 tekrardan oluşan

bir modelden oluşmuştur. İki optimizasyon kriteri bağımsız olarak değerlendirildi: birincisi seçilen 15 bileşiğin (alfa-terpinen, alfa-pinen, benzaldehit, stiren, limonen, bornil asetat, klorobenzen, toluen, diizobütil fitalat (DBP), naftalin, 2,4-di-tert-bütilfenol, 2,6-di-tert-bütil- 4-metilfenol (BHT), benzofenon, dietil fitalat (DEP) ve linalool) kromatografik pik alanlarının toplamının maksimize edilmesi, ikincisi ise bazı ilgili bileşikler için bireysel alanların maksimize edilmesiyle elde edilmiştir. Uçucu bileşikler için ekstraksiyon prosedürünün optimizasyonu yapılmış ve en iyi ekstraksiyon koşulları, 60 ºC'de 20 dakika boyunca 75 µm karboksen-polidimetilsiloksan (CAR-PDMS) fiberi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kamarulzaman ve diğerleri (2019) tarafından gerçekleştirilen farklı bir çalışmada ham kauçuk malzemelerden uçucu organik bileşikleri (VOC'ler) ölçme potansiyellerini değerlendirmek için farklı ekstraksiyon prosedürleri değerlendirilmiştir. Dört headspace örnekleme tekniği (Statik headspace (SHS), dinamik headspace (DHS), headspace mikroekstraksiyon (HS-SPME) ve mikro odacık termal ekstraksiyon (µCTE)) incelenmiştir. Her yöntem öncelikle performans güvenilirliğini sağlamak için optimize edilmiştir. Pasif örnekleme aynı zamanda arka plandaki VOC'lerin hızlı bir şekilde tanımlanması açısından da karşılaştırılmıştır. 71'i pasif örneklemeden ve 281'i aktif headspace örneklemesinden olmak üzere 352 VOC tanımlanmıştır; bunlardan 62'si daha önce bildirilmemiştir (heksanitril, oktanon, dekanal, indol, anilin, anisol, alfa-pinen ve ayrıca pentanol ve bütanol). Uçucular geniş bir kimyasal sınıf aralığına (ketonlar, aldehitler, aromatikler, asitler, alkanlar, alkol ve siklik) ait ve bunların termal etkileri (düşük kaynama noktaları) daha yüksek sıcaklıklarda bolluklarını büyük ölçüde etkilediği bildirilmiştir.

Roosen ve diğerleri (2022), tarafından yapılan bir diğer çalışmada PET, PE, PS, PP türlerinden oluşan farklı plastik materyallere farklı yıkama ortamları uygulanarak, bu yıkama ortamlarının koku giderme verimlilikleri araştırılmıştır. Yıkama işlemlerinin ardından örneklerdeki VOC'ler, katı fazlı mikro ekstraksiyon (SPME) ve kütle spektrometresi tespiti ile birleştirilmiş gaz kromatografisi yoluyla headspace örneklemesi kullanılarak tespit edilmiştir. Yapılan analiz sonucunda kullanılan tüm ambalaj türlerinde toplamda 169 adet VOC tespit edilmiştir. Tespit edilen VOC'ler terpenler, alkenler,

aromatikler, ketonlar, esterler, alkoller, aldehitler, fenolik bileşikler ve diğerleri olmak üzere sınıflandırılmıştır. Polimer tipine ve ambalaj tipinin ana uygulama alanına bağlı olarak, koku bileşikleri sayı ve fizikokimyasal özellikler bakımından farklılık gösterdiği belirtilmiştir. Hazırlanan farklı yıkama ortamları, polimerin yapısına bağlı olarak VOC gideriminde değişen verimlilikler sergilemiştir.

Chu ve diğerleri (2020), tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada hücre kültürü sırasında sıklıkla kullanılan plastik kapların, hücreye özgü uçucu maddelerle etkileşime girebilecek ve hatta yanlış bir sonuca yol açabilecek bazı VOC'leri serbest bırakma olasılıklarına karşın plastik kaplardaki VOC'ler değerlendirilmiştir. VOC'lerin analizi HS-SPME-GC/MS yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma için beş farklı markaya ait olan polistiren plastik hücre kültürü kapları kullanılmıştır. Çalışmanın sonucunda, kullanılan farklı kaplar için toplamda 35 adet VOC tespit edilmiştir. Toluen, stiren, dekan, benzaldehit, dodekan, tetradekan, 1,3-di-tert bütilbenzen, 2,4-di-tert-bütilfenol dahil olmak üzere beş markanın üst boşluklarında bu sekiz VOC bulunmuştur. Her marka için kullanılan kapların, kapakların, septumların hepsinin VOC'leri serbest bıraktığını görülmüştür.

Literatürde geri dönüştürülmüş plastiklerde VOC analizlerine yönelik çalışmalar Çizelge 2.6.' da verilmiştir.

**Çizelge 2.6.** Literatürde geri dönüştürülmüş plastiklerde VOC'lerin analizine yönelik yapılan çalışmalar

| **Matriks** | **Cihaz** | **Örnek Hazırlama Metodu** | **Referans** |
|---|---|---|---|
| PCR HDPE<br>+<br>PCR LDPE | GC-MS<br>Kolon: HP5 kapiler kolon (30m x 0,25mm) | HS-SPME<br>(Fiber: 75 µm CAR-PDMS)<br>+<br>Çözücü ekstraksiyonu<br>(DCM) | Horodytska vd., 2020 |
| Karışık plastik atıklar | GC-MS<br>Kolon: HP-5ms (30m × 0.25mm, 0.25µm) | Termal desorpsiyon<br>(Sorbent: Tenax-TA)<br>+<br>Çözücü desorpsiyon<br>($CS_2$)<br>+<br>HS-SPME<br>(Fiber: CAR/PDMS 75µm, PDMS 100µm) | Demets vd.,2020 |
| PCR PE film | GC-MS<br>Kolon: HP5<br>(30m × 0.25mm, 0.25µm) | HS-SPME<br>(Fiber: 100 µm PDMS, 75 µm CAR-PDMS)<br>+<br>Çözücü desorsiyon<br>($CS_2$)<br>+<br>Dinamik headspace | Roosen vd., 2023 |
| PCR PET<br>+<br>PET | GC-MS<br>Kolon: DB-VRX (20m x 0.18mm, 1 µm)<br>+<br>GC-FID<br>Kolon: DB (1-30m x 0,25mm, 0,25 µm) | Headspace<br>+<br>Çözücü ekstraksiyonu<br>(DCM) | Thoden van Velzen vd., 2020 |
| PCR PP | GC-MS<br>Kolon: CP SIL 8 CB<br>(30m x<br>0.32mm x 0.25 µm) | HS-SPME<br>(Fiber:100 µm PDMS-65 µm PDMS/<br>DVB) | Espert vd., 2005 |
| PCR PP | GC-MS-O<br>Kolon: HP-5MS<br>(30m × 25mm × 0.25µm) | HS-SPME<br>(Fiber:85 µm poliakrilat (PA), PDMS 100 µm, DVB/CAR/PDMS 50/30 µm) | Paiva vd., 2021 |
| PCR plastikler | GC-MS<br>Kolon: DB-624<br>(60m × 0.25mm × 1.40µm) | Headspace | Xu vd., 2021 |
| PCR PP | GC-MS<br>Kolon: CP SIL 8 CB<br>(30m x<br>0.32mm x 0.25 µm) | HS-SPME<br>(Fiber:100 µm PDMS-65 µm PDMS/<br>DVB) | Espert vd., 2005 |

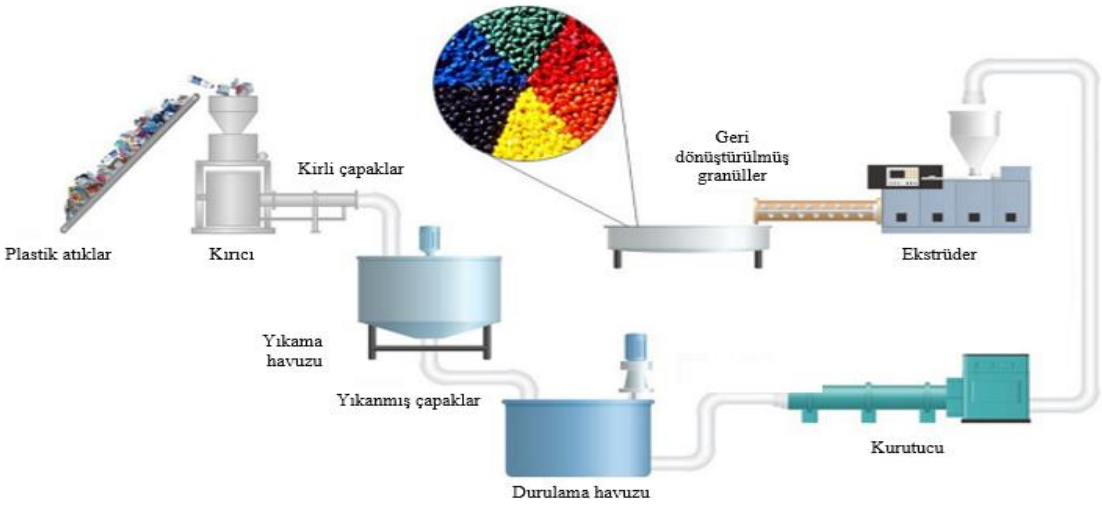
**Çizelge 2.6.** Literatürde geri dönüştürülmüş plastiklerde VOC'lerin analizine yönelik yapılan çalışmalar (devamı)

| Matriks | Cihaz | Örnek Hazırlama Metodu | Referans |
|---|---|---|---|
| PCR HDPE + PCR LDPE + HDPE + LDPE | GC-MS Kolon: HP-5ms (30m × 0.25mm, 0.25µm) | Headspace | Chen vd., 2020 |
| Karışık plastik film atıklar + PE | GC-MS Kolon: HP-5ms (30m × 0.25mm, 0.25µm) | HS-SPME + Çözücü ekstraksiyonu ($CS_2$) | De Somer vd.,2022 |
| PCR PET | GC-MS Kolon: HP-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm) | HS-SPME (Fiber: PMDMS) + Çözücü ekstraksiyonu (DCM) | Félix vd., 2011 |
| PCR PET | GC-FID Kolon:DB (30m × 25mm × 0.25µm) | Headspace | Franz vd., 2004 |
| PCR PET | GC-MS Kolon: Rtx-1, HP-5MS (30m x 0,32mm, 0.25 µm – 30m x 0.25mm, 0,1 µm) | Çözücü Ekstraksiyonu (DCM, etanol) + Headspace + Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ($CO_2$) | Nerin vd., 2003 |
| PCR PET | GC-QTOF-MS Kolon: DB-5MS, DB-17MS (30m × 0.25mm × 0.25µm - 1.1m× 180µm × 0.18µm) | HS-SPME (Fiber: DVB/CAR/PDMS) | Dong vd., 2023 |
| PCR Poliolefin (PO) | GC-MS Kolon: DB-5MS (30m x 0,25mm, 0,25 µm) | Doğrudan daldırma SPME (DI-SPME) (Fiber: DVB/CAR/PDMS) | Su vd., 2021 |
| PCR PE + PE | GC-MS Kolon: HP-5ms (30m × 0.25mm, 0.25µm) | Çözücü ekstraksiyonu (Etanol) | Chen vd., 2021 |

## 2.4. Geri dönüştürülmüş yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve koku

Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), yüksek molekül ağırlıklı ürünler oluşturacak şekilde bir araya getirilen karbon ve hidrojen atomlarından oluşan termoplastik bir malzemedir. Yoğunluğu 0,942 g/cm$^3$ ile 0,965 g/cm$^3$ aralığında değişebilmektedir. Diğer polimer türlerine kıyasla fiziksel dayanımları daha yüksektir ve rijittir (Yanmaz, 2016). HDPE, çeşitli solventlere karşı dayanıklıdır. Bu özelliği de onu birçok alanda kullanım sunmaktadır. Telekom kanalları, konteynerlar, plastik keresteler, deterjan şişeleri, süt şişeleri, kozmetik ambalajları, boru sistemleri, kablo sektörü olmak üzere çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Kumar vd., 2011). HDPE hacim bakımından PVC ve PP'den sonra dünyada üçüncü en büyük ticari malzemedir. 2009 yılı itibarıyla HDPE'ye yönelik küresel talep, yıllık %4,4 oranında artış göstererek 31,3 milyon metrik tona ulaşmıştır. Buna dayalı olarak da büyük bir tüketim ve atık kapasitesine sahiptir (Kumar vd., 2011). Özellikle ambalaj sektörü toplam plastik talebinin yaklaşık %40' ını temsil eden en önemli sektördür. HDPE ise plastik ambalaj sektöründeki en büyük talebi karşılamaktadır. Bu yüzden HDPE'nin geri dönüşümü oldukça önem arz etmektedir (Horodytska vd., 2020).

HDPE'nin geri dönüşümünde genellikle; plastik atıkların ayrıştırılarak, mümkün olduğunca kendi kimyasal özelliklerini kaybetmeden hammaddeye dönüştüğü, mekanik geri dönüşüm prosesi tercih edilir (Şekil 2.4.). Yüksek oranda ambalaj atığı olan HDPE plastikler kırma, yıkama ve yeniden granülasyon işlemleri sonrasında granül formunda hammadde olarak kullanıma hazır halde elde edilirler (Cabanes vd., 2020).



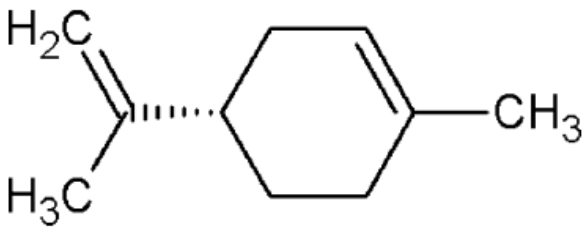

**Şekil 2.4.** Mekanik geri dönüşüm proses şeması (Cabanes vd., 2020)

Geri dönüşüm işlemi sonrasında elde edilen granül HDPE'nin yeniden kullanım alanları; motor yağı kapları, borular, plastik ev gereçleri ve özelikle deterjan ambalajlarıdır (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Fakat geri dönüştürülmüş hammadde kullanımının çeşitli dezavantajları mevcuttur. Bunlardan en önemlisi istenmeyen kokulardır (Cabanes vd., 2020). Literatürde yapılan bir çalışmada Strangl ve diğerleri (2017), kökeni önceki kullanım aşamasıyla ilgili olan tüketim sonrası plastiklerde istenmeyen kokulara neden olan maddeler tespit etmişlerdir. Özellikle tüketici sonrası plastik ambalajlarda tespit edilen koku aktif bileşiklerin, mikrobiyolojik bozulma süreçleri ve deterjan kalıntılarının yanı sıra plastik polimerin kendisinin bozulmasıyla üretilen maddelerle de ilişkilendirilebileceğini ortaya koymuşlardır. Strangl ve diğerlerinin 2018 yılında yapmış olduğu farklı bir çalışmada, tüketici sonrası HPDE ambalajlarını işlenmemiş HDPE ile karşılaştırmışlardır. İşlenmemiş HDPE numunesinden farklı olarak HDPE ambalajlarda sabunlu ve narenciye benzeri koku aktif maddelerin varlığını ortaya koymuşlardır. Tespit edilen kokunun ambalajın içerisine doldurulan koku, kozmetik ve temizlik ürünlerinden kalan katkı maddelerinin taşınmasından kaynaklı olabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Ambalaj atıklarının büyük yoğunluğunu oluşturan HDPE şişelerin yeniden işlenmesi esnasında ortaya çıkan başlıca koku ve tat bileşiği limonendir. Limonen, tüketici sonrası plastikler için uçuculuğu çok yüksek olmadığından majör bileşik olarak adlandırılabilir (Welle, 2005). Limonen turunçgillerin yapısında bulunan monosiklik bir terpendir. Oda sıcaklığında renksiz ve sıvı halde bulunan, uçucu bir bileşik olan limonenin fiziksel özellikleri Çizelge 2.7'de verilmiştir. Kimyasal yapısı Şekil 2.5.'te gösterilen limonen, *d*-limonen ve *l*-limonen olmak üzere iki optik izomere sahiptir. Limonenin baskın izomerik formu, tüm narenciye yağlarının yaklaşık %98'inde bulunan *d*-limonendir (Kim vd., 2013).

**Çizelge 2.7.** Limonenin fiziksel özellikleri (Kim vd., 2013)

| | |
|---|---|
| **IUPAC isimlendirmesi** | 1-Methyl-4-(1methylethenyl)-cyclohexene |
| **Molekül formülü** | $C_{10}H_{16}$ |
| **Moleküler ağırlık** | 136,24 g/mol |
| **Kaynama noktası** | 176 ◦C |
| **Yoğunluk (20°C)** | 0,8411 g/cm$^3$ |
| **Buhar basıncı (20°C)** | 190 Pa |
| **Suda çözünürlük (25°C)** | 13,8 mg/L |




**Şekil 2.5.** Limonenin kimyasal yapısı

Limonen, gıdalarda tat verme, kozmetikte güzel koku ve temizlik ürünlerinde yağ çözücü gibi özellikleri sayesinde çeşitli sektörlerde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Kim vd., 2013). Kullanıldığı sektörlerde, ürünlerin çoğu plastik ambalajlardan oluşmaktadır. Dolayısıyla bu plastik ambalajlar limonen başta olmak üzere birçok uçucu organik

bileşenin kontaminasyonuna maruz kalarak koku problemlerini ortaya çıkarmaktadır. Aynı zamanda literatürde yapılan bazı çalışmalarda limonenin HDPE'ye karşı güçlü bir afiniteye sahip olduğu, dolayısıyla tüketici sonrası geri dönüştürülmüş (PCR) HDPE'yi işledikten sonra bile limonen derişiminin yüksek seviyede olduğu tespit edilmiştir (Kwapong ve Hotchkıss, 1987; Sadler ve Braddok, 1991). Bunun yanında limonenin, plastik üretiminde ışık koruyucu, antioksidan, polimer stabilize edici gibi özellikleri sayesinde katkı maddesi olarak yaygın kullanım alanına sahip olan di-tert-bütilfenolün bozunma ürünü olduğu da bilinmektedir. (Welle, 2005; Zeng vd., 2023).

Literatürde HDPE' lerde uçucu organik bileşenlerin tayinine ilişkin çeşitli çalışmalar mevcuttur. Cabanes ve Fullana (2021) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, PCR HDPE'den VOC'lerin uzaklaştırılması için buharla sıyırma ve polietilenglikol (PEG) ile ekstraksiyon olmak üzere iki farklı yenilikçi yönteme odaklanılmıştır. Bu yeni yöntemler endüstride kullanılan sıcak hava ile giderme ve ekstrüzyonla gaz giderme yöntemleri ile kıyaslanmıştır. Kullanılan bu koku giderme işlemleri sonrasında PCR HDPE'de VOC'lerin tayini için HS-SPME-GC/MS yöntemi kullanılmıştır. Çalışmada, tespit edilen VOC'lere bakarak koku giderme yöntemleri karşılaştırılmıştır. Çalışmanın sonucunda elde edilen kromatogram alanları üç bölgeye ayrılmıştır. Birinci bölge; alıkonma zamanı 20 dakikanın altında kalan VOC'lere, ikinci bölge 20-40 dakika aralığında kalan ve üçüncü bölge ise 40 dakikadan sonra tespit VOC'lere karşılık gelmektedir. Koku giderme işlemleri uygulanmadan analiz gerçekleştirildiğinde çoğu VOC ikinci bölgede tespit edilmiştir. En düşük VOC içeriğinin, analiz türüne de bağlı olarak üçüncü bölgede tespit edildiği söylenmiştir. Ancak, uygulanan işlemlerden sonra ikinci bölge bileşikleri önemli ölçüde azalırken, 20 dakikadan önce ortaya çıkan VOC'ler beklenenden daha yüksek seviyelerde kaldığı görülmüştür. Prensip olarak, birinci bölgedeki VOC'ler, daha yüksek uçuculuklarından dolayı kolaylıkla uzaklaştırılmalıdır. Ancak bu aralıktaki en baskın VOC olan limonenin HDPE'ye olan güçlü bir afinitesinden dolayı PCR HDPE işlem gördükten sonra da yüksek bir seviyede göründüğü ve böylece birinci bölgede tespit edilen VOC'lerin artışına katkıda bulunduğu tespit edilmiştir. Kullanılan her iki yöntemde de ekstrüzyonla gaz giderme işlemine göre %70 oranda VOC'lerin azaldığı

gözlemlenmiştir. Aynı zamanda bu iki yeni yöntemin sıcak hava ile giderme işlemine göre de daha verimli oldukları belirtilmiştir.

Zeng ve diğerleri (2023), tarafından yapılan bir çalışmada, PCR HDPE'lerin koku problemine çözüm olabilmek için, elektronik burun, HS-GC/IMS ve HS-GC/MS teknikleri kullanılarak PCR HDPE'de bulunan VOC'leri tespit ederek işlenmemiş HDPE ile karşılaştırmak amaçlanmıştır. Farkı üreticilerin farklı üretim tesislerinden, işlenmemiş HDPE granül, geri dönüştürülmüş HDPE granül ve geri dönüştürülmüş HDPE çapak numuneleri alınarak uygun koşullarda saklanması sonrası analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, granül ve çapak formundaki HDPE'lerde tespit edilen uçucu bileşikler sınıflandırıldığında terpenlerin ve alifatik hidrokarbonların miktarı büyük bir paya sahip olduğu belirlenmiştir. PCR HDPE'deki VOC kaynaklarının, tüketim sonrası şişelerin kontaminasyonu ve bunların termal oksidatif bozunması olabileceği ön görülmüştür. Oktanal ve *d*-limonen ve ana uçucu kokulardan olduğu ve genel kokunun çoğuna katkıda bulunduğu anlaşılırken; aldehitler, alifatik hidrokarbonlar ve aromatik hidrokabonların da kokular üzerinde bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. *d*-limonen ve oktanal tarafından sunulan narenciye, tatlı ve çiçek kokularının büyük yoğunluğu PCR HDPE granülünde bulunan karakteristik kokular olarak tanımlanmıştır. Aynı zamanda PCR HDPE granülün yüksek *d*-limonen içeriği ve tespit edilen 0,034 mg/kg'lık eşik değeri, genel kokuya maksimum katkıyı gösterdiği vurgulanmıştır.

Fuller ve diğerleri (2020) tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise, geri dönüştürülmüş HDPE ve PP içeren granül formundaki örnekte istenmeyen kokulara sebep olan VOC'lerin analizi gerçekleştirilmiştir. VOC analizi, headspace katı faz mikroekstraksiyon (HS-SPME) ile birleştirilmiş GC/MS ile yapılmıştır. Çalışmada kullanılan örnek geri dönüştürülmüş HDPE ve PP granüllerden oluştuğundan karşılaştırma amacıyla işlenmemiş HDPE ve PP' de kullanılmıştır. Örneklerin analiz sonucunda toplamda 48 tane VOC tespit edilmiştir. Örneklerin kromatogramlarını incelediklerinde, geri dönüştürülmüş granüllerin ana piklerinin bir kısmının, işlenmemiş örneklerin pikleri ile örtüştüğünü gözlemlenmiştir. İşlenmemiş numunenin kromatogramlarında olmayıp geri dönüştürülmüş örneğin kromatogramlarında yükselişe

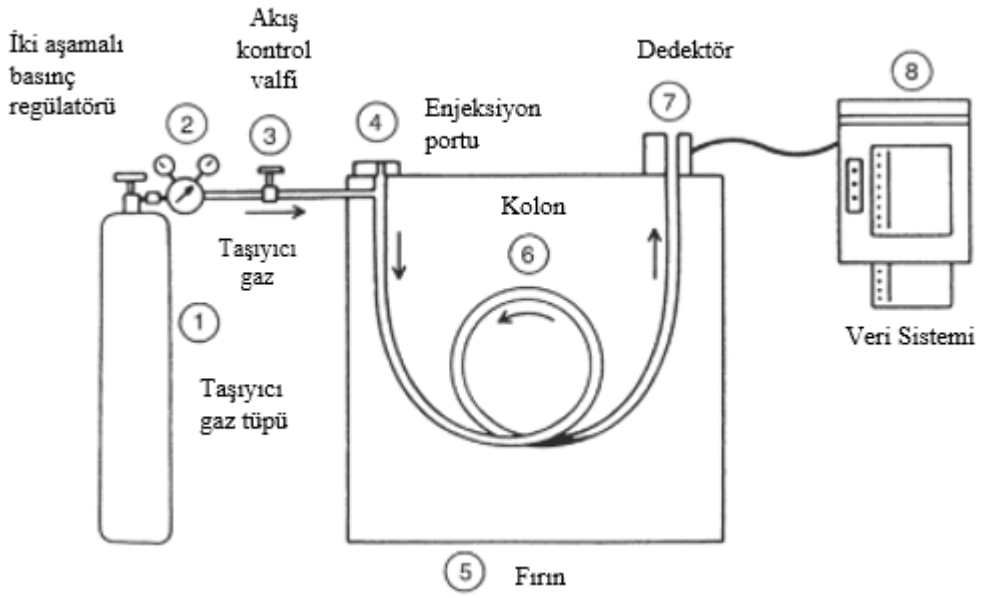
geçen pikleri; ham maddelerdeki kalıntılara, maruz kaldıkları kontaminasyona ve geri dönüşüm işlemi esnasında gerçekleşen bozulmadan ileri gelebileceğini söylenmiştir. Elde edilen kromatogramlarda oldukça geniş pik alanına sahip yedi tepe noktası elde edilmiştir. Birinci en büyük piki, yedi bileşik arasında kokulu tek bileşik olan *d*-limonen olarak tanımlanmıştır. Bu pikin aynı zamanda işlenmemiş HDPE ve PP numunesinde gözlemlenemeyen tek pik olduğu belirtilmiştir. Kalan altı büyük pik 11-15 karbonlu küçük parafinler olarak tanımlanmıştır. Bu piklerin işlenmemiş numunelerden gelen pikler ile de örtüştüğü belirtilmiştir.

Welle (2005), tarafından gerçekleştirilen diğer bir çalışmada, çeşitli yerlerden toplanan HDPE süt şişelerinin tüketici sonrası kontaminasyonu araştırılmıştır. HDPE süt şişeleri kırma işleminin ardından çapak haline getirilmiştir. Sonuçların karşılaştırılabilmesi için işlenmemiş granül HDPE örneği kullanılmıştır. Çalışmada aynı zamanda farklı yıkama çözeltileri hazırlanarak, en az kontaminasyonu elde etmek amacıyla bir geri dönüşüm süreci tasarlamak hedeflenmiştir. HDPE numunelerindeki temsili derişimlerin miktarının belirlenmesi için, polimer matrisin diklorometan ile şişmesi ve ekstraksiyonuna dayanan bir ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen ekstraktların analizi için HS-GC/FID yöntemi kullanılarak kantitatif bir ölçüm gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonucunda, geri dönüştürülmüş ve işlenmemiş HDPE numunelerindeki baskın kirleticilerin doymamış oligomerler olduğu belirtilmiştir. Buna ek olarak limonen, di-tert-bütilfenol ve doymuş oligomerler de tespit edilmiştir. Geri dönüştürülmüş HDPE numunesindeki bileşiklerin derişimleri, işlenmemiş HDPE numunesindeki derişime oranla benzer ve daha düşük aralıklarla sonuçlandırılmıştır. Geri dönüştürülmüş HDPE numunelerinde elde edilen düşük derişimleri geri dönüşüm prosesinde kullanılan temizleme işlemlerinin verimliliği ile ilişkilendirilmiştir.

### 2.5. Gaz Kromatografisi (GC)

James ve Martin tarafından 1952 yılında icat edilen gaz kromatografisi (GC), modern kimyada yaygın kullanım alanı bularak önemli bir yer edinmiştir (James ve Martin, 1952).

Gaz kromatografisi (GC), bir numunede bulunan uçucu organik bileşenlerin sahip olduğu kaynama noktası/buhar basıncı ve polarite farklılıklarından yararlanarak ayırma sağlayan kromatografik bir tekniktir. Çok sayıda avantajı bulunan GC, bir karışımdaki bileşenlerin tanımlanması ve miktarının belirlenmesi için çeşitli alanlarda birçok araştırmanın parçası olarak yaygın kullanıma sahiptir (AL-Bukhaiti vd., 2017).




**Şekil 2.6.** Gaz kromatografisi temel bileşenleri (McNair vd., 2019)

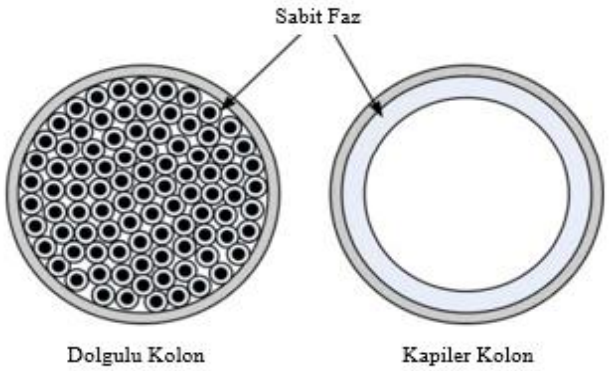
Gaz kromatografisinin bileşenleri Şekil 2.6.' da gösterilmektedir. Taşıyıcı gaz, enjeksiyon portu, fırın, kolon, dedektör ve dedektörden çıkan verilerin işlendiği veri sistemi olmak üzere temel olarak altı bölümden oluşmaktadır (McNair vd., 2019). Bir gaz kromatografisinin temel çalışma prensibi, numunenin ısıtılmış bir giriş (enjeksiyon) portunda buharlaştırılmasını, karışımın bileşenlerinin özel olarak hazırlanmış bir kolonda ayrılmasını ve her bir bileşenin dedektör tarafından tespit edilip veri sistemine işlenmesini içermektedir (Kitson vd., 1996). Numune buharlaştırılıp sisteme verildikten sonra, hareketli faz olarak bilinen inert özellikteki taşıyıcı gaz tarafından sabit fazı içeren kolona sürüklenir. Analitik kolon, karışımdaki bileşenleri ayırmak için analiz esnasında farklı sıcaklık programları uygulanan fırının içerisinde bulunur. Numune karışımında

gerçekleşen ayrılma, kolonda sürüklenme esnasında gerçekleşir. Kolonun çıkışı elektronik bir sinyal üreten dedektöre bağlıdır. Ayrılan bileşenler dedektöre ulaştığında kromatografik ayrım tamamlanmış olur (Stauffer vd., 2008).

### 2.5.1. Gaz Kromatogrofisinin temel bileşenleri

***Kolon***

Kromatografik kolon, gaz kromatografisi cihazının en önemli bileşenlerinden biridir. İçerisinde sabit fazın bulunduğu kolon, ayırmanın gerçekleştiği bölümdür (Mametov vd., 2021). Bu yüzden, kolon seçimi oldukça önemlidir. Uygun şekilde seçilmiş bir kolon doğru ve güvenilir bir analizin gerçekleşmesini sağlayan iyi bir kromatografik ayrım üretebilir. Yanlış kullanılan bir kolon ise sıklıkla karışıklığa, yetersiz ve zayıf ayrımlara neden olabilir. Bunun sonucunda geçersiz veya yorumlanması karmaşık sonuçlar meydana gelebilir (AL-Bukhaiti vd., 2017). GC' de dolgulu ve kapiler olmak üzere iki çeşit kolon kullanılmaktadır (Şekil 2.7.).




**Şekil 2.7.** GC'de kullanılan kolon çeşitleri (Ali, 2008)

Dolgulu kolonlar, sabit fazın inert bir destek materyaline emdirilmiş halde kolonun içinde bulunduğu genellikle çelikten yapılmış tüplerdir. Cam, nikel, teflon da alternatif inert destek materyali olarak kullanılmaktadır. Kapiler kolonlar, bir destek materyali ile doldurulmamışlardır. Bunun yerine, ince bir sıvı faz kolonun iç çeperini kaplamaktadır.

Kapiler kolonlar aynı zamanda açık borulu kolonlar olarak da bilinmektedir (Rahman vd., 2015). Dolgulu ve kapiler kolonlara ait özellikler Çizelge 2.8.' de verilmektedir.

**Çizelge 2.8.** Kapiler ve dolgulu kolonların fiziksel özellikleri (McNair vd., 2019)

| | **Kapiler Kolon** | **Dolgulu kolon** |
|---|---|---|
| **Uzunluk (m)** | 15 – 60 m | 1 – 2 m |
| **İç çap (mm)** | 0,25 mm | 2,2 mm |
| **Akış (mL/dak)** | 1 mL/dak | 20 mL/dak |
| **Faz hacim oranı** | 250 | 15 - 30 |
| **Plaka sayısı** | 180,000 | 4000 |
| **Film kalınlığı** | 0,25 µm | 5 µm |

Kapiler kolonlar, küçük iç çapları, uzun boyları ve düşük gaz akış dirençlerine sahip olmalarından dolayı, dolgulu kolonlara göre GC uygulamalarının büyük bir kısmında daha fazla tercih edilmektedir (Mametov vd., 2021).

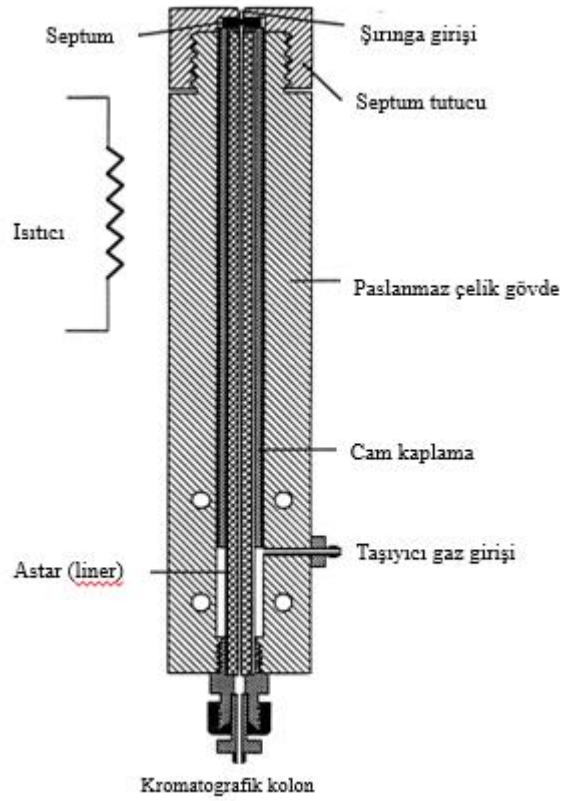
***Taşıyıcı gaz***

Gaz kromatografisinde, numunenin kolon içine sürüklenmesini sağlayan hareketli faz taşıyıcı gaz olarak bilinmektedir. Taşıyıcı gaz, kolonda gerçekleşen ayrımda önemli bir rol oynamaktadır. Bu yüzden taşıyıcı gaz seçilirken dikkat edilmesi gereken bazı noktalar bulunmaktadır. Seçilen taşıyıcı gaz; inert olmalıdır, sabit faz ve analit ile etkileşime girmemelidir, kullanılacak dedektöre uygun olmalıdır. Tüm bunların yanında uygulanacak deney koşulları göz önünde bulundurularak, saf, ucuz ve kolay temin edilebilir olmasına dikkat edilmelidir. GC'de yaygın olarak kullanılan taşıyıcı gazlar; helyum (He), azot ($N_2$), hidrojen ($H_2$) olarak bilinmektedir (AL-Bukhaiti vd., 2017; Stauffer vd., 2008).

***Enjeksiyon bölmesi***

Enjeksiyon bölmesi (Şekil 2.8.), analizi yapılacak numunenin gaz akışına verilmesini sağlamaktadır. Bu işlem sırasında numune; kolon girişinde bulunan ısıya dayanıklı

elastomerik bir septum içerisinden, bir mikro şırınga ile buharlaştırıcı bölmeye gönderilir (Bruno, 2000).




**Şekil 2.8.** Enjeksiyon bölmesi (Bruno, 2000)

Numunenin GC sistemine dâhil edilmesi kritik bir adımdır. Enjekte edilen numunenin tekrarlanabilirliği, sonuçların tekrarlanabilirliğini sağlamak için önemlidir. Bir numune sisteme, manuel ve otomatik örnekleyiciler sayesinde dâhil edilebilmektedir. GC'de kapiler ve dolgulu kolonlar için, bir numuneyi buharlaştırma ve analitik kolonun girişine aktarmayı sağlayan farklı teknikler bulunmaktadır. Bu teknikler; split (bölmeli), splitless (bölmesiz), direkt ve on-column enjeksiyon olarak bilinmektedir (AL-Bukhaiti vd., 2017).

***Kolon fırını***

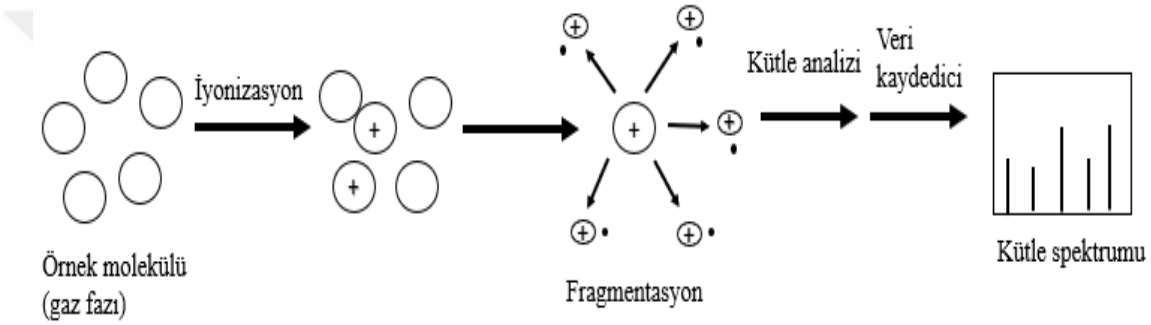
Kolonda gerçekleşen kromatografik ayrımı önemli ölçüde etkileyen faktörlerden biri de sıcaklıktır. Bu sıcaklığı sağlayabilmek için, GC kolonu bir fırının içine yerleştirilmiştir (Bartle ve Myers, 2002). Bir kolon fırının sıcaklığı, analiz süresi boyunca sabit tutulabilir ya da kontrollü sıcaklık programları ile artırılabilir. Numunenin içerisindeki bileşenlerin uçuculuk özellikleri, buhar basınçları veya kaynama noktaları göz önünde bulundurularak ayarlanan sıcaklık programları, çok karmaşık örneklerin bile kolayca ayrılmasını sağlayabilmektedir (Stauffer vd., 2008).

***Dedektör***

Gaz kromatografisi dedektörü, kolonda gerçekleşen ayrımın sonuçlarını öğrenmemizi sağlamaktadır. Dedektör olmadan kromatografi, yalnızca bir ayrımı gerçekleştirebilir. Gaz kromatografisi için kullanılan çeşitli dedektörler bulunmaktadır. Yaygın olarak kullanılan başlıca dedektör çeşitleri; elektron yakalama dedektörü (ECD), termoiyonik dedektör (TID), termal iletkenlik dedektörü (TCD), alev iyonlaşma dedektörü (FID), foto iyonizasyon dedektörü (PID) ve kütle dedektörü (MS) olarak bilinmektedir (Guiochon ve Guillemin, 1988). Dedektörlerin seçicilikleri, duyarlılıkları, çalışma aralıkları gibi özellikler birbirinden farklılık göstermektedir. Yapılacak analiz için en ideal dedektörü seçmek analizin doğruluğu ve güvenilirliği için önem arz etmektedir. İdeal dedektör seçiminde; tekrarlanabilirliği ve güvenilirliği yüksek, yapılacak analize uygun duyarlılık, hızlı cevap verme yeteneği, numuneyi bozmama ve geniş derişim aralığında lineer olarak çalışabilme gibi parametreleri göz önünde bulundurmak gerekmektedir (Guiochon ve Guillemin, 1988).

## 2.6. Kütle Spektrometresi (MS)

Kütle spektrometresi, analiz edilecek örneğin buharlaştırılması ve iyonlaştırılmasının ardından oluşan iyonların kütle/yük *(m/z)* oranlarına göre ayrılarak kaydedilmesini sağlamaktadır (Şekil 2.9.). Kütle spektrometrisinin amacı, elektron bombardımanın ardından oluşan pozitif yüklü parçacıkların *m/z* değerlerinin, bağıl bolluklarına karşı grafiğe geçirilerek elde edilen **kütle spektrumları** sayesinde molekül yapısını tayin etmektir. Kütle spektrometresi, bilinmeyen bileşiklerin yapı aydınlatmasının yanında bunların nicel tayini için de veri elde etmemizi sağlayan güçlü bir tekniktir (Dass, 2007).




**Şekil 2.9**. Kütle spektrometresinin temel prensibi (Dass, 2007)

Kütle spektrometresinin ilk basamağı iyonlaştırmadır. Analit molekülleri yüksek vakum altında çok çeşitli iyonlaştırma teknikleri ile iyonlaştırılırlar (Dass, 2007). Kütle spektrometresi iyonlaştırma teknikleri;

- Elektron etki iyonizasyonu (EI)
- Kimyasal iyonizasyon (CI)
- Hızlı atom bombardımanı (FAB)
- Matriks destekli lazer desorpsiyon iyonizasyon (MALDI)
- Elektrosprey iyonlaştırma
- Termosprey iyonlaştırma
- Atmosferik basınç iyonizasyonu
- Alan iyonizasyonu olarak bilinmektedir (De Hoffman ve Stroobant, 2007).

İyonlaştırma basamağının ardından, yüklü parçacıklar kütle analizörüne ulaşarak *m/z* oranlarına göre ayrılırlar. Kütle spektrometresinde kullanım alanına sahip kütle analizörleri Çizelge 2.9.' da gösterilmektedir. Kütle analizörü tarafından *m/z* oranlarına göre ayrılan yüklü parçacıkların sayısının belirlenmesi ve kütle spektrumunun oluşması için dedektöre gönderilir.

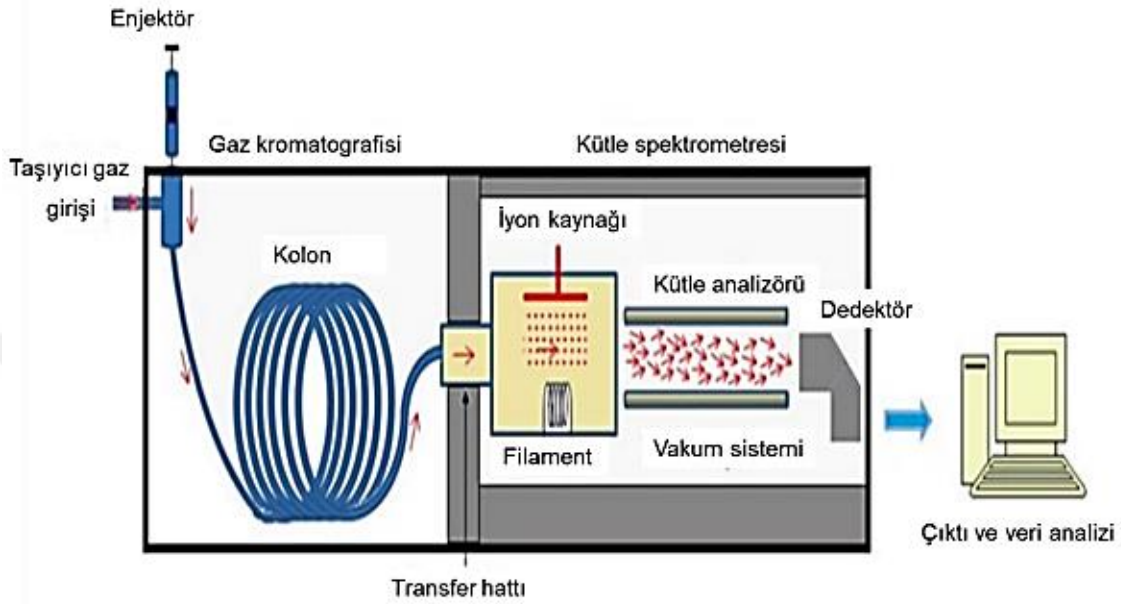
**Çizelge 2.9.** Kütle spektrometresi kütle analizörleri (De Hoffman ve Stroobant, 2007)

| Kütle analizörü | Simgesi | Ayırma prensibi |
|---|---|---|
| Elektrik sektör | E, ESA | Kinetik enerji |
| Manyetik sektör | B | Momentum |
| Kuadrapol | Q | *m/z* (yörünge kararlılığı) |
| İyon tuzağı | IT | *m/z* (rezonans frekansı) |
| Uçuş zamanlı | TOF | Hız (uçuş zamanı) |
| Fourier dönüşümlü iyon siklotron rezonansı | FTCIR | *m/z* (rezonans frekansı) |
| Fourier dönüşümlü yörünge tuzağı | FT-OT | *m/z* (rezonans frekansı) |

## 2.7. Gaz kromatografisi- Kütle spektrometresi (GC-MS)

Gaz kromatografisi ve kütle spektrometresinin birlikte kullanıldığı bir tekniktir (Şekil 2.10). GC, uçucu ve yarı uçucu bileşikleri yüksek bir çözünürlükte ayırır fakat bunları tanımlayamaz. MS ise çoğu bileşik hakkında tam olarak tanımlanabilecek şekilde ayrıntılı yapısal bilgi sağlayabilir, ancak bunları kolayca ayıramaz. GC-MS sisteminde, çok bileşenli kompleks karışımlarda, uçucu ve yarı uçucu organik bileşiklerin miktarının belirlenmesi, bilinmeyen organik bileşiklerin moleküler ağırlıklarının ve elementel bileşimlerinin tanımlanması mümkündür (Hites, 1997). GC-MS kombinasyonunda, MS sıklıkla dedektör görevinde bulunmaktadır. GC'de ayrımı gerçekleşen bileşikler kütle spektrometresine gönderilerek kromatogramları alındıktan sonra, her birinin kütle spektrumları belirlenip kalitatif bir analiz gerçekleşmektedir. Bu sayede örneklerin tüm kromatogramları izlenirken alıkonma zamanları ve her pikin kütle spektrumları hakkında

bilgi sahibi olmak mümkündür. GC-MS'in sağladığı çeşitli avantajlar sayesinde, çevre bilimi, adli tıp, sağlık hizmetleri, tıbbi ve biyolojik paketleme ve daha çok çeşitli alanlarda geniş bir kullanım alanına sahiptir (Sparkman vd., 2011).




**Şekil 2.10.** Gaz kromatografisi-Kütle Spektrometresi (Emwas vd., 2015)

### 2.8. Headspace (Tepe Boşluğu) Tekniği

Headspace (tepe boşluğu), numune gaz kromatografisine verilmeden önce uygulanan bir örnek hazırlama tekniğidir. Uçucu bir analitin karmaşık bir matris içinde çözündüğü veya adsorplandığı durumlarda numunenin direkt olarak GC' ye enjeksiyonu zorlaşır. Headspace örneklemesinde, uçucu analitler numuneden ekstrakte edilerek gaz kromatografisine enjeksiyon için hazır hale getirilmiş olur (Mitra, 2004). Uçucu organik bileşenlerin analizinde kullanılan headspace tekniğinin oldukça avantajlı olduğu bilinmektedir. Özellikle farklı fiziksel hallerde bulunan numuneleri doğrudan analiz imkânı sunmaktadır. Numune hazırlama aşamasının basit oluşu zamandan tasarruf ettirmektedir. Bir diğer avantajı da analiz esnasında çözücü kullanılmamasıdır. Çözücü kullanıldığı durumlarda, çözücünün gaz matriksi içerisine dağılarak analit ile

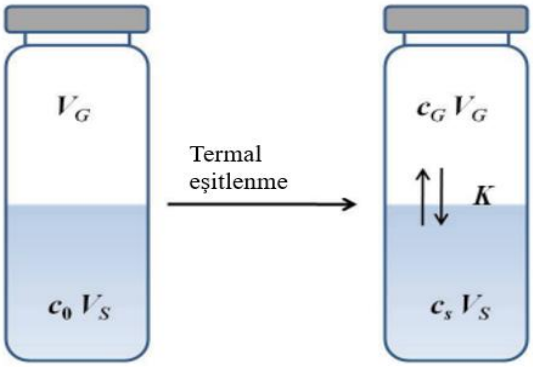
kromatogramda pik oluşturmaktadır. Oluşan bu pik zaman zaman karışıklığa sebep olup analit pikinin tanımlamasını zorlaştırabilmektedir (Altın ve Yüceer, 2005).

Headspace gaz kromatografisi, farklı numune türlerindeki uçucu bileşiklerin niteliksel ve niceliksel analizinde birçok uygulama alanı bulmuştur. Headspace örneklemesinin analitik uygulamalarının ana alanları arasında gıda, kozmetik ve bitkilerdeki tat ve kokuların karakterizasyonu, çevresel örneklerdeki VOC'lerin analizi, farmasötiklerdeki kalıntı çözücülerin belirlenmesi ve biyolojik örneklerdeki (kan, idrar vb.) uçucu maddelerin analizi yer almaktadır. HS-GC, analitik uygulamaların yanı sıra fizikokimyasal ölçümler için de kullanılabilmektedir (Lewandowski ve Szymczyk, 2017).

Genel olarak headspace analizi statik ve dinamik olmak üzere iki modda gerçekleştirilebilir. Statik modda (S-HS), uçucu bileşenler içeren sıvı veya katı bir numune, numune ile gaz fazı arasında uçucuların denge dağılımına ulaşması amacıyla ağzı sıkıca kapatılmış termostatlı bir viale yerleştirilir. Dengelemeden sonra, gaz fazının bir kısmı analiz için bir gaz kromatografisine enjekte edilir. Tepe boşluğu analizinin (D-HS) dinamik modunda, numuneden uçucu bileşenlerin tamamen çıkarılması için sürekli inert gaz akışı kullanılır. Çıkarılan uçucu maddeler, uygun bir tuzakta adsorpsiyon veya yoğunlaşma yoluyla yakalanır ve ardından termal desorpsiyon veya buharlaştırma yoluyla analiz için serbest hale geçirilir. Dinamik ekstraksiyon dengede olmayan bir işlemdir (Kolb ve Ettre, 2006).

Uçucu bileşenler içeren bir sıvı veya katı numune, kapalı bir viale yerleştirildiğinde, uçucu bileşikler termodinamik olarak kontrol edilen dengeye göre yoğunlaşmış (numune) ve gaz (üst boşluk) fazlar (Şekil 2.11.) arasında dağıtılır (Lewandowski ve Szymczyk, 2017). Şişenin toplam hacmi $V_V$, numune fazı hacmi $V_S$ ve gaz fazı hacmi $V_G$ ile gösterilirse sistemin hacim dengesi eşitlik 2.1. ile gösterilmektedir;

$$V_V = V_S + V_G \tag{2.1}$$




**Şekil 2.11.** Statik headspace analizinde numune dengeleme sırasında uçucu bir analitin dağılımı (Lewandowski ve Szymczyk, 2017)

Uçucu analitin gaz fazına göçü ile ilişkili numune hacmindeki değişikliğin ihmal edilmesi ve sırasıyla $c_0$, $c_S$, $c_G$ ile bir dengeye ulaştıktan sonra orijinal numunedeki ve yoğunlaşmış ve gaz fazlarındaki çözünen madde derişimlerinin kütle dengesi ile belirtilmesi analit denklem 1.2 ile verilmektedir:

$$c_0.V_S = c_S.V_S + c_G.V_G \tag{2.2}$$

Statik headpsace tekniğinin önemli kısmı olan denge, headspace ve örnek fazındaki bileşenlerin arasındaki ilişki ile ilgilidir. Bu iki fazın termodinamik özellikleri moleküllerin vial içerisinde nasıl dağılacağını belirlemektedir. İki faz arasındaki dağılım, dağılma katsayısı ($K$) terimiyle ifade edilmektedir (Kolb vd.,1992). Dağılma katsayısı; numunedeki analit derişimlerinin gaz fazı oranına bölünmesiyle elde edilmektedir. Dağılma katsayısı 1.3' te verilen eşitlik ile hesaplanmaktadır.

$$K = \frac{c_S}{c_G} \tag{2.3}$$

Headspace fazındaki analit derişimini etkileyen bir diğer parametre iste ($\beta$) faz oranıdır. Faz oranı ($\beta$); vial içerisindeki headspace fazında bulunan gaz hacminin, örnek faz hacmine oranıdır (1.4).

$$\beta = \frac{V_G}{V_S} \tag{2.4}$$

2.2 ve 2.4 eşitliklerinin birleştirilmesi ile dengedeki analitin gaz fazı derişimi ile orijinal numunedeki derişimi ile ilişki eşitlik 0.5 ile elde edilmektedir.

$$C_G = \frac{C_0}{K+\beta} \tag{2.5}$$

Vialden çekilen dengelenmiş gaz fazının bir kısmının kromatografik analizinden elde edilen analitin pik alanı, analitin gaz fazındaki derişimiyle orantılıdır;

$$A = f.C_G \tag{2.6}$$

Denklem 2.6'da verilen *f* orantı faktörü olarak bilinmektedir. Orantılılık faktörü (*f*), dedektör yanıt faktörü ve GC kolonuna enjekte edilen dengelenmiş gaz fazının hacminin vialdeki gaz fazının toplam hacmine oranı dâhil olmak üzere cihazın çalışma parametrelerine bağlıdır. Bu nedenle, tanımlanmış analit için sabit bir sıcaklıkta numune matris sistemi (*K*) ve tanımlanmış analitik parametrelerle (F ve $\beta$), üst boşluk analizindeki analitin tepe alanı, HS-GC'nin analitik uygulamalarının temelini oluşturan orijinal numunedeki analitin derişimiyle doğru orantılıdır.

$$A = \frac{f.C_0}{K+\beta} \tag{2.7}$$

Raoult yasasına göre, çözünmüş maddenin çözeltisi üzerindeki kısmi basıncı $p_i$, çözeltideki mol kesri $x_i$ ile doğru orantılıdır; orantı faktörü ise saf maddenin doymuş buhar basıncıdır $p_i^0$ ve eşitlik 0.8 ile ifade edilmektedir.

$$p_i = p_i^0.x_i \tag{2.8}$$

Raoult yasası yalnızca ideal çözeltiler için geçerlidir. Sıvı fazdaki ideal olmayan durumları hesaba katmak için aktivite katsayısının ($\gamma_i$) eşitlik 0.8' e dâhil edilmesi gerekmektedir;

$$p_i = p_i^0.\gamma_i.x_i \tag{2.9}$$

Headspace analizi sırasında vial içerisindeki toplam basıncın yeterince düşük olması koşuluyla, çözünen maddenin kısmi basıncı, ideal gaz kanunu kullanılarak gaz fazındaki çözünen maddenin molar derişimi ile eşitlik 2.10'da verildiği gibi ilişkilendirilebilir.

$$c_{G(i)} = \frac{n_{G(i)}}{V_G} = \frac{p_i}{R.T} = \frac{p_i^0}{R.T} = \gamma_i . x_i \tag{2.10}$$

Elde edilen 2.11 eşitliği; çalışılan derişim aralığında aktivite katsayısı sabitse, analitin pik alanının çözeltideki analitin molar fraksiyonunun doğrusal bir fonksiyonu olduğunu gösterir. Bu, yalnızca çözünen moleküllerin solvent molekülleri tarafından çevrelendiği ve yalnızca çözünen-çözücü etkileşimlerinin devreye girdiği seyreltilmiş çözeltiler için geçerlidir. Daha derişik çözeltiler için, çözünen-çözünen etkileşimlerin olasılığı artar ve aktivite katsayısı, çözünen derişiminin bir fonksiyonu haline gelir. Saf maddeler söz konusu olduğunda hem analitin molar fraksiyonu hem de aktivite katsayısı 1'e eşittir. Bu durumda pik alanı, maddenin buhar basıncıyla doğru orantılıdır (Lewandowski ve Szymczyk, 2017).

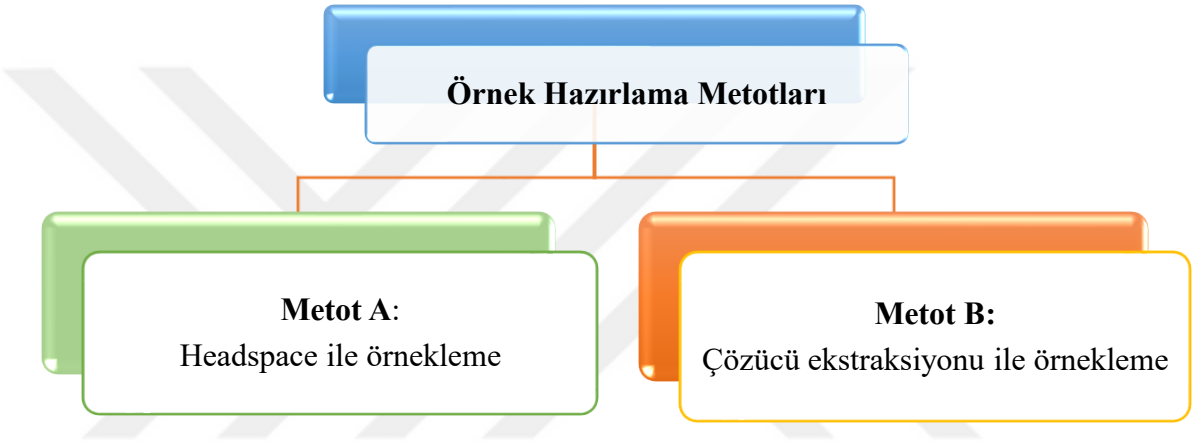
$$A_i = \frac{f_i . p_i^0}{R.T} . \gamma_i . x_i \tag{2.11}$$

# 3. MATERYAL ve YÖNTEM

## 3.1. MATERYAL

### 3.1.1. Gaz Kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS)

Geri dönüştürülmüş HDPE granüllerdeki limonen tayininde Agilent 7890A model Gaz Kromatografisi ve 5975C model Kütle Spektrometresi kullanıldı. Ayırmada kullanılan kolon (30 m uzunluk, 0,25 mm çap) HP-5MS' dir. Tez çalışması kapsamında kullanılan iki farklı örnek hazırlama ve örnekleme sistemi Şekil 3.1 'de verildi.




**Şekil 3.1.** Çalışmada kullanılan örnek hazırlama metotları

Metot A'da headspace örneklemesi ile geliştirilen metot için GC-MS ile birleştirilmiş G1888 Network model otomatik örnekleyici ile çalışıldı. Metot B'de ise sıvı ekstraksiyon örnekleme sistemi ile hazırlanan örneklerin GC-MS sistemine direkt sıvı enjeksiyonu için, GC-MS ile birleştirilmiş Agilent 7963 model oto örnekleyici sistemi kullanıldı. Geliştirilen her iki metot için enjeksiyon hacmi 1 µL, dedektör sıcaklığı 230 °C, enjektör sıcaklığı 280 °C'dir. Taşıyıcı gaz Helyum ve akış hızı 1 mL/dak'dır. Metot A için cihazda kullanılan fırın programı; 40 °C, 1 dak boyunca, 8 °C/dak artış hızı ile 180 °C'ye ısınma, 180 °C'de 5 dak bekleme ve ardından 280 °C'ye ısınma şeklindedir. Metot B için cihazda kullanılan fırın programı ise; 50 °C, 2 dak boyunca, 10 °C/dak artış hızı ile 300 °C'ye

ısınma, 300 °C'de 1 dak bekleme şeklindedir. Metot A için, çalışmada belirlenen optimum headpsace koşulları Çizelge 3.1.'de gösterilmektedir.

**Çizelge 3.1.** Çalışmada kullanılan optimum headspace koşulları

| **Headspace koşulları** | |
|---|---|
| Fırın sıcaklığı | 120°C |
| Örnekleme sıcaklığı °C | 130 °C |
| İletim hattı sıcaklığı °C | 140 °C |
| GC döngü süresi | 45 dak |
| Vial denge süresi | 30 dak |
| Basınçlandırma süreci | 0,05 dak |
| Örnek (Loop) dolum süresi | 0,5 dak |
| Örnek denge süresi | 0,1 dak |
| Enjeksiyon süresi | 1,21 dak |
| Vial çalkalama hızı | Düşük |

PCR HDPE granüllerden limonen tayini için geliştirilen iki metot için taramalı ve selektif iyon modunda analizler gerçekleştirildi. Çizelge 3.2' de hedef bileşenin selektif iyon moduna ait alıkonma zamanı ve m/z oranları verilmektedir.

**Çizelge 3.2.** Limonene ait alıkonma zamanı ve selektif iyon modundaki m/z değerleri

| **İsim** | **Alıkonma zamanı ($t_R$) (Metot A)** | **Alıkonma zamanı ($t_R$) (Metot B)** | **m/z** |
|---|---|---|---|
| **Limonen** | 7,55 dak. | 8,58 dak. | 41,1; 53; 67,1; 68,1; 79; 79,1; 93,1; 107,1; 121,1; 136,1 |

### 3.1.2. Terazi

PCR HDPE granüllerin kütle ölçümleri için 0,0000 g ± 0,0001 hassasiyetinde ölçüm özelliğine sahip Radwag (AS/220/C/2 model) marka analitik terazi kullanıldı.

### 3.1.3. Saf su cihazı

Analizler sırasında kullanılan saf suyun temininde ELGA PURELAB flex marka ultra saf su cihazı kullanıldı.

### 3.1.4. Etüv

Çalışmalarda PCR HDPE granüllerden limonen ekstraksiyonu için Binder Redline 53 model etüv kullanıldı.

### 3.1.5. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve sarf malzemeler

| Kimyasal adı | Firma adı | Katalog numarası |
|---|---|---|
| Etilen glikol ($C_2H_6O_2$) | Merck | 1.00949 |
| Etanol ($C_2H_6O$) | Merck | 1.11727 |
| Metanol ($CH_3OH$) | Merck | 1.06007 |
| Aseton ($C_3H_6O$) | Merck | 1.00013 |
| Diklorometan ($CH_2Cl_2$) | Merck | 1.06054 |
| Hekzan ($C_6H_{14}$) | Merck | 1.04367 |
| Toluen ($C_6H_5CH_3$) | Merck | 8.01595 |
| Etil asetat ($C_4H_8O_2$) | Merck | 1.10972 |
| Asetonitril ($C_2H_3N$) | Merck | 1.00030 |
| R-(+)-Limonene-%97 ($C_{10}H_{16}$) | Sigma-Aldrich | 5989-27-5 |

Agilent 20 mL cam headspace viali

## 3.2. Yöntem

Geri dönüştürülmüş HDPE granüllerinde limonen tayini için iki farklı örnek hazırlama ve örnekleme sistemi kullanıldı. Bunlar Şekil 3.1 ‘de verildiği gibi headspace ile örnekleme (Metot A) ve çözücü ekstraksiyonu ile örnekleme (Metot B) şeklindeydi. Her iki metodun da optimizasyonu gerçekleştirildi.

### 3.2.1. Headspace ile örnekleme metodu (Metot A)

#### 3.2.1.1. Headspace metodunda kalibrasyon çözücüsünün seçimi

Headspace metodunda kalibrasyon grafiği oluşturmadan önce bir çözücü çalışması gerçekleştirildi. Çözücü çalışması için limonen standardı etanol ile belirli oranlarda seyreltilerek stok çözeltisi hazırlandı. Viallerin içerisine toplam hacim 1000 µL olacak şekilde 900 µL seçilen çözücüden ve 100 µL stok çözeltisinden eklenerek vialler sıkıca kapatıldı. Vialler headspace ünitesine yerleştirilerek sıcaklıkla ekstraksiyon yapıldı ve GC-MS'de ölçümleri alındı. Headspace metodu çözücü seçimi için kullanılan çözücüler diklorometan, aseton, metanol, etanol, asetonitril, etilen glikol olarak seçildi.

#### 3.2.1.2. Headspace cihaz parametrelerinin kemometrik optimizasyonu

Kemometrik çalışma öncesinde headspace cihaz parametrelerinin limonen pik alanına etkileri araştırılarak, kemometrik optimizasyona dâhil edilecek parametrelerin hangileri olması gerektiği belirlendi. Enjeksiyon süresi, örnek dolum süresi, örnek denge süresi ve basınçlandırma süresi parametreleri seçildi. Her bir parametre farklı sürelerde değerlendirildi. Çalışmanın ardından, headspace ile örneklemede, limonen pik alanına etkisi araştırılacak parametreler; fırın sıcaklığı ($x_1$), vial denge süresi ($x_2$), enjeksiyon süresi ($x_3$), basınçlandırma süresi ($x_4$) olarak belirlendi. Headspace koşullarının optimizasyonunda kemometrik yüzey yanıt sistemi ile merkezi kompozit dizayn kullanıldı. Uygun koşulların belirlenmesi için dört faktörlü ve beş seviyeli bir merkezi kompozit dizayn oluşturuldu. Kemometrik çalışma için viallere 900 µL etilen glikol ve 100 µL 10 ppm standart *d*-limonen çözeltisi koyularak, değişen parametre koşullarında limonen ekstraksiyonu gerçekleştirildi. GC-MS'de limonen için elde edilen pik alanları dizaynda yanıt (y) olarak kullanıldı. Çizelge 3.3.'da her bir parametreye ait gerçek ve kodlanmış değerler sunuldu. Merkezi kompozit dizayn için Design Expert 7.0.0 (Stat-Ease inc. USA) programı kullanıldı.

**Çizelge 3.3.** Headspace cihaz parametrelerinin optimizasyonunda kullanılan deneysel dizayn

| Deney No | Fırın sıcaklığı (°C) ($x_1$) | Vial denge süresi (dak) ($x_2$) | Enjeksiyon süresi (dak) ($x_3$) | Basınçlandırma süresi (dak) ($x_4$) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 105 | 20 | 0,6 | 0,10 |
| 2 | 115 | 20 | 0,6 | 0,10 |
| 3 | 105 | 40 | 0,6 | 0,10 |
| 4 | 115 | 40 | 0,6 | 0,10 |
| 5 | 105 | 20 | 1,4 | 0,10 |
| 6 | 115 | 20 | 1,4 | 0,10 |
| 7 | 105 | 40 | 1,4 | 0,10 |
| 8 | 115 | 40 | 1,4 | 0,10 |
| 9 | 105 | 20 | 0,6 | 0,20 |
| 10 | 115 | 20 | 0,6 | 0,20 |
| 11 | 105 | 40 | 0,6 | 0,20 |
| 12 | 115 | 40 | 0,6 | 0,20 |
| 13 | 105 | 20 | 1,4 | 0,20 |
| 14 | 115 | 20 | 1,4 | 0,20 |
| 15 | 105 | 40 | 1,4 | 0,20 |
| 16 | 115 | 40 | 1,4 | 0,20 |
| 17 | 100 | 30 | 1,0 | 0,15 |
| 18 | 120 | 30 | 1,0 | 0,15 |
| 19 | 110 | 10 | 1,0 | 0,15 |
| 20 | 110 | 50 | 1,0 | 0,15 |
| 21 | 110 | 30 | 0,2 | 0,15 |
| 22 | 110 | 30 | 1,8 | 0,15 |
| 23 | 110 | 30 | 1,0 | 0,05 |
| 24 | 110 | 30 | 1,0 | 0,25 |
| 25 | 110 | 30 | 1,0 | 0,15 |
| 26 | 110 | 30 | 1,0 | 0,15 |
| 27 | 110 | 30 | 1,0 | 0,15 |
| 28 | 110 | 30 | 1,0 | 0,15 |
| 29 | 110 | 30 | 1,0 | 0,15 |
| 30 | 110 | 30 | 1,0 | 0,15 |

**Çizelge 3.4.** Headspace cihaz parametrelerinin gerçek ve kodlanmış değerleri

| **Kodlanmış değerler** | **-2** | **-1** | **0** | **+1** | **+2** |
|---|---|---|---|---|---|
| Fırın sıcaklığı (°C) ($x_1$) | 100 | 105 | 110 | 115 | 120 |
| Vial denge süresi (dak) ($x_2$) | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| Enjeksiyon süresi (dak) ($x_3$) | 0,2 | 0,6 | 1,0 | 1,4 | 1,8 |
| Basınçlandırma süresi (dak) ($x_4$) | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,20 | 0,25 |

### 3.2.1.3. Headspace Örnekleme Sistemi ile Geliştirilen Metodun Validasyonu

Analit için uygun çözücü ve optimum headspace koşulları belirlendikten sonra headspace GC-MS metodunun validasyonu için kalibrasyon çalışması yapıldı. Limonen analitik standardı ile çalışılarak 3, 5, 7, 10, 20 mg/L olmak üzere beş farklı derişimde kalibrasyon çözeltileri hazırlandı. Derişime karşı analit pik alanı kullanılarak doğrusal kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Oluşturulan kalibrasyon grafiği ile korelasyon katsayısı ($R^2$), metoda ait gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı değerleri hesaplandı. Gözlenebilme sınırı, minimum limonen derişiminin üç tekrarı ile elde edilen pik alanlarının standart sapma değerlerinin doğru eğimine bölünüp, üç ile çarpılmasıyla (3s/m) elde edildi. Bununla birlikte gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik çalışmaları için belirli derişimlerde analitik standart içeren çözeltiler hazırlandı ve headspace örnek verme sistemiyle GC-MS'de ölçümü gerçekleştirildi.

### 3.2.1.4. Headspace Metodunun Gerçek Örneklere Uygulanması

Optimizasyonu gerçekleştirilen metodun gerçek örneklere uygulanması PCR HDPE granül örneklerinde yapıldı. PCR HDPE granüller ticari olarak faaliyet gösteren bir plastik geri dönüşüm tesisinin üretim hattından temin edildi. Örnekler yaklaşık 0,1 gram tartılarak headspace vialine koyuldu ve 200°C etüvde 1 saat bekletildikten sonra doğrudan headspace ünitesine koyularak belirlenen optimum şartlarda HS-GC-MS ile limonen tayini gerçekleştirildi (Şekil 3.2.).




**Şekil 3.2.** Headspace metodunun gerçek örneklere uygulanması

### 3.2.2. Çözücü ekstraksiyonu ile örnekleme metodu (Metot B)

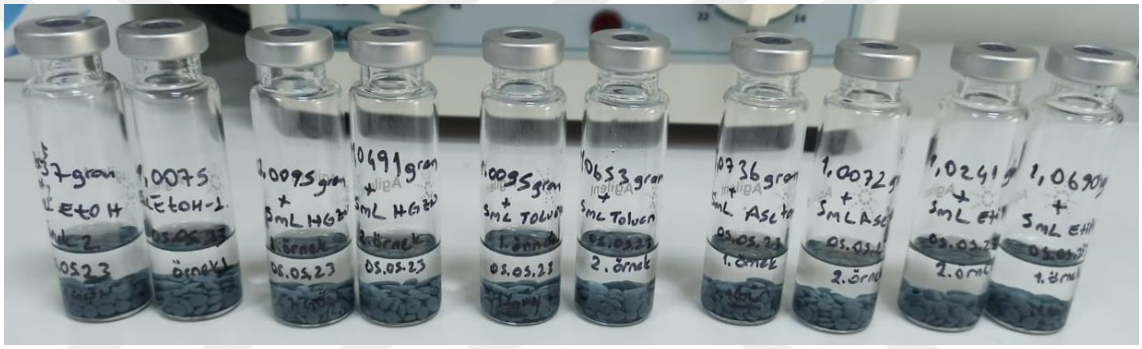
Limonenin PCR HDPE granülden ekstraksiyonu için klasik metotlarından biri olan çözücü ekstraksiyonu yöntemi de optimize edilerek, hazırlanan kalibrasyon standartları ve örnek ekstraktları direkt sıvı (likit) enjeksiyon yoluyla GC-MS'e verildi.

#### 3.2.2.1. Çözücü ekstraksiyonu metodunun validasyonu

Çalışmanın başında çözücü ekstraksiyonu metodu için bir kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Limonen analitik standardı belirli oranlarda diklorometan ile seyreltilerek; 1, 3, 5, 10, 20 mg/L olmak üzere beş farklı derişimde kalibrasyon çözeltileri hazırlandı. Derişime karşı analit pik alanı kullanılarak doğrusal kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Oluşturulan kalibrasyon grafiğinin korelasyon katsayısı ($R^2$), tayin ve gözlenebilme sınırı değerleri hesaplandı. Gözlenebilme sınırı, minimum limonen derişiminin üç tekrarı ile elde edilen pik alanlarının standart sapma değerlerinin doğru eğimine bölünüp, üç ile çarpılmasıyla (3s/m) elde edildi. Bununla birlikte gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik çalışmaları için belirli derişimlerde analitik standart içeren çözeltiler hazırlandı ve sıvı enjeksiyon örnek verme sistemiyle GC-MS'de ölçümü gerçekleştirildi.

### 3.2.2.2. Çözücü ekstraksiyonu metodundaki ekstraksiyon çözücüsünün seçimi

Limonenin PCR HDPE granülden ekstraksiyonu için etanol, hekzan, toluen, aseton, diklorometan, çözücüleri kullanıldı. Uygun çözücü seçimi için limonen pik alanına bekleme süresi ve sıcaklığın etkisi araştırıldı. Her bir çözücü için yaklaşık 1 gram PCR HDPE granül örneği tartılarak üzerine 5 mL seçilen çözücüden eklendi. 20 mL headspace vialinin içerisine koyulup kapakları sıkıca kapatıldı (Şekil 3.3.). Örneklerin çözücüde bekleme süresinin ekstraksiyon verimine etkisi araştırılması için seçilen sıcaklık noktalarında 1 gün ve 7 gün bekletildi. Bekleme süresinin ardından ekstraktlar, çözücü ekstraksiyonu metodu ile GC-MS'e verildi.



**Şekil 3.3.** Çözücü ekstraksiyonu metodu çözücü çalışması

### 3.2.2.3. Çözücü ekstraksiyonu metodunun gerçek örneklere uygulanması

Optimizasyonu gerçekleştirilen metodun, gerçek örneklere uygulanması için ticari olarak faaliyet gösteren bir geri dönüşüm tesisinin üretim hattından PCR HDPE granül örneği temin edildi. Örnekler yaklaşık 1 gram tartılarak headspace vialine koyuldu, üzerine 5 mL DCM çözücüsü eklenerek 40$^{o}$C etüvde 24 saat bekletildikten sonra sıvı enjeksiyon örnekleme sistemi ile GC-MS'e verilerek belirlenen optimum şartlarda analiz edildi (Şekil 3.4.).




**Şekil 3.4.** Çözücü ekstraksiyonu ile geliştirilen metodun gerçek örneklere uygulanması

# 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

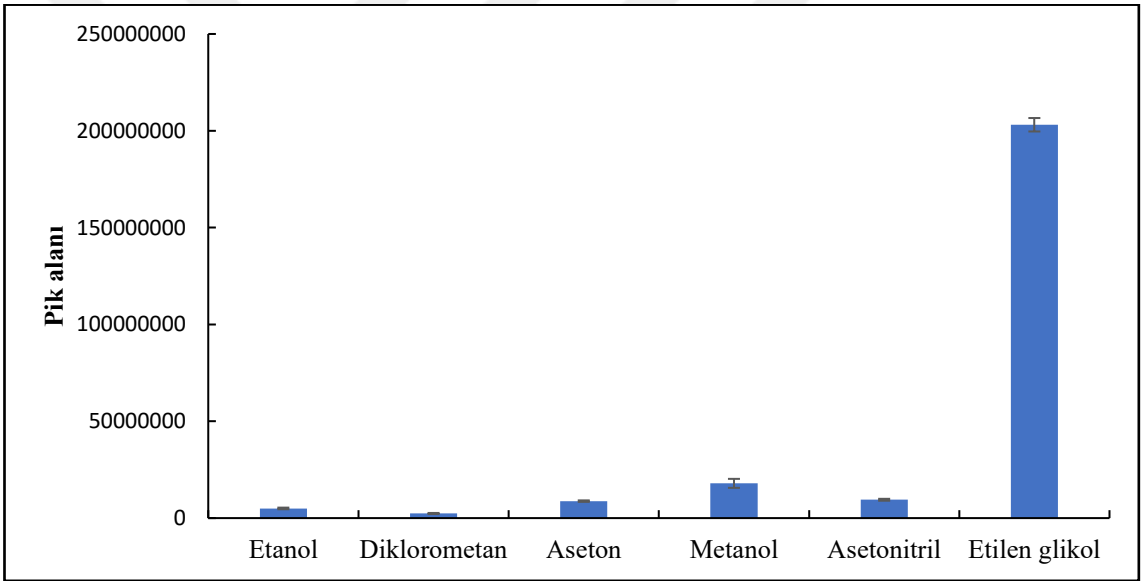
## 4.1. Headspace ile örnekleme metodu (Metot A)

### 4.1.1. Headspace metodunda kalibrasyon çözücüsünün seçimi

PCR HDPE granül örneklerinde bulunan limonen tayininde headspace metodunda kalibrasyon çözücüsünün seçimi önemli bir rol oynamaktadır. Uygun kalibrasyon çözücü seçiminde, limonenin uçuculuğu da göz önüne alınarak, PCR matrikslere benzeyen, kaynama noktası yüksek, uçuculuğu düşük bir çözücü araştırıldı. Tez çalışması kapsamında Çizelge 4.1.'de verilen çözücüler ile çalışıldı. Çalışmada her bir çözücü için üç deneme gerçekleştirildi. Toplam hacmi 1000 µL olacak şekilde her bir çözücüden 900 µL alınarak üzerine 100 µL 10 ppm standart limonen çözeltisi eklendi ve headspace cihazına yerleştirilerek, limonenin farklı çözücü ortamlarındaki ekstraksiyonu sabit headspace çalışma koşulları altında gerçekleştirildi. Deney sonucunda elde edilen kromatogramlar değerlendirilerek farklı kalibrasyon çözücü kullanımının limonenin pik alanlarına olan etkisi değerlendirildi. Raoult yasasına göre, çözünmüş maddenin çözeltisi üzerindeki kısmi basıncı $p_i$, çözeltideki mol kesri $x_i$ ve doymuş buhar basıncı $p_i^0$ ile doğru orantılıdır (Lewandowski ve Szymczyk, 2017). GC kolonuna enjekte edilecek dengelenmiş gaz fazının içerdiği analit miktarı da bulunduğu ortamdaki matriks etkisine bağlı olarak değişecektir. Bu nedenle katı ve uçucu olmayan bir matriksten termal yol ile ayrılacak uçucu bileşenlerin kantitatif tayininde kullanılacak kalibrasyon setinin hazırlanması da en önemli basamaklardan birini oluşturmaktadır. Kaynama noktası limonenden (176 °C) daha düşük çözücü sistemlerinin kalibrasyon setinin hazırlanmasında kullanımı ile buhar basıncı limonenden düşük olan çözücülerin gaz fazdaki molar fraksiyonu yüksek olacak ve bu da limonenin GC'deki pik alanının düşük çıkmasına neden olacaktır. Kaynama noktası limonenden (176 °C) yüksek olan ve dağılma katsayısını ($K$) düşürerek analitin gaz fazına daha kolay geçmesini sağlayan etilen glikol (197,3 °C), analitin GC'deki yanıtını artırarak en yüksek pik alanının elde edildiği çözücü oldu (Şekil 4.1.). PCR örneklerinin düşük buhar basınçları olduğu göz önünde tutularak, headspace metodu için PCR örneklerindeki matrikse en yakın buhar basıncı olan etilen glikol, kalibrasyon çözücüsü olarak seçildi.

**Çizelge 4.1.** Headspace metodu için kullanılan çözücüler ve kaynama noktaları

| Çözücü | Kaynama Noktası (°C) |
|---|---|
| Diklorometan | 39,6 |
| Aseton | 56,0 |
| Metanol | 64,7 |
| Hekzan | 68,7 |
| Etil Asetat | 77,1 |
| Etanol | 78,37 |
| Etilen glikol | 197,3 |

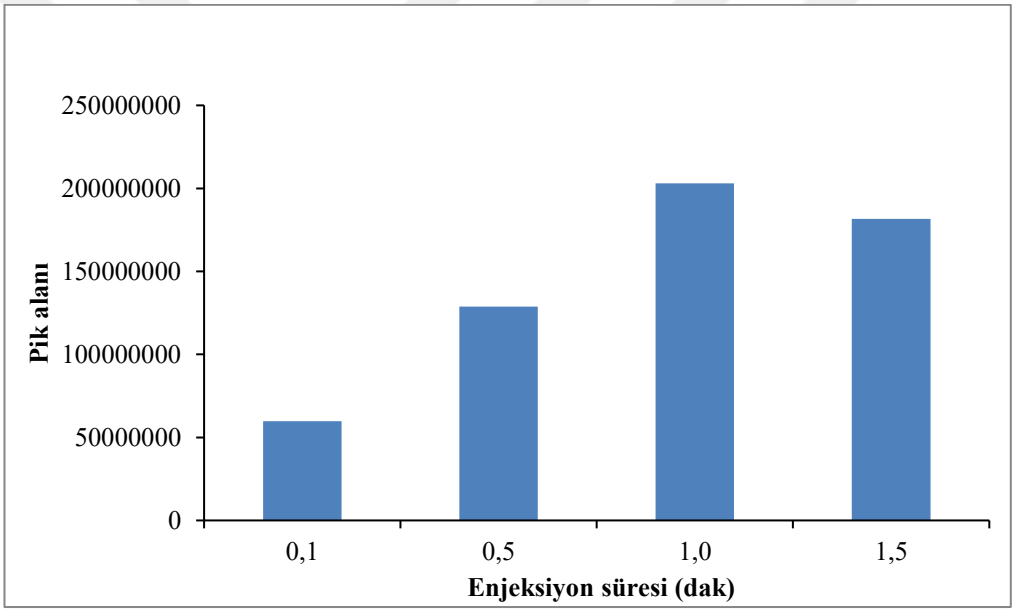



**Şekil 4.1**. Headspace metodunda kullanılan kalibrasyon çözücülerinin analit pik alanına etkileri

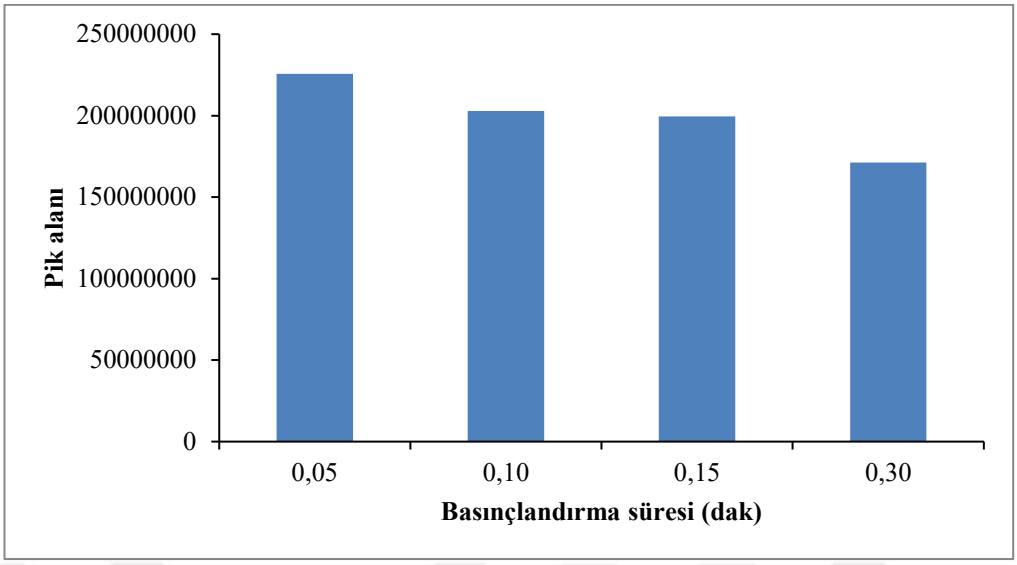
### 4.1.2. Kemometrik analiz öncesinde limonenin headspace ile ekstraksiyonuna etki eden faktörlerin belirlenmesi

İlk olarak, kemometrik çalışmaya dâhil edilecek headspace parametreleri için bir ön çalışma gerçekleştirildi. Bu çalışmada, enjeksiyon süresi, basınçlandırma süresi, örnek

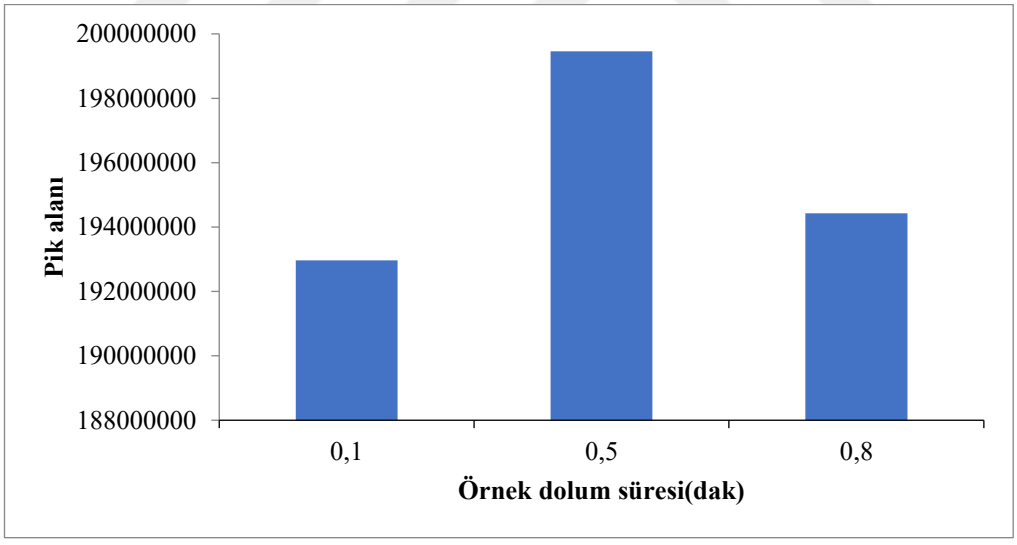
dolum süresi ve örnek denge süresi parametreleri seçildi. Çalışmada vial içerisine 900 µL etilen glikol ve 100 µL 10 ppm limonen çözeltisi eklendi ve headspacede limonen ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Elde edilen kromatogramlardan seçilen headspace parametrelerinin pik alanına etkileri değerlendirildi (Şekil 4.2.; Şekil 4.3.; Şekil 4.4.; Şekil 4.5.). Örnek dolum süresi ve örnek denge süreleri belirli bir zamanda pik alanında maksimum artış gösterdiklerinden dolayı kemometrik dizayna dahil edilmedi. Çalışmanın tamamında örnek dolum süresi 0,5 dakika, örnek denge süresi ise 0,1 dakikaya ayarlanarak çalışıldı. Fakat enjeksiyon süresi ve basınçlandırma süresi diğer parametreler kadar keskin bir artış göstermediğinden kemometrik optimizasyona dahil edilerek optimum koşulları belirlendi.



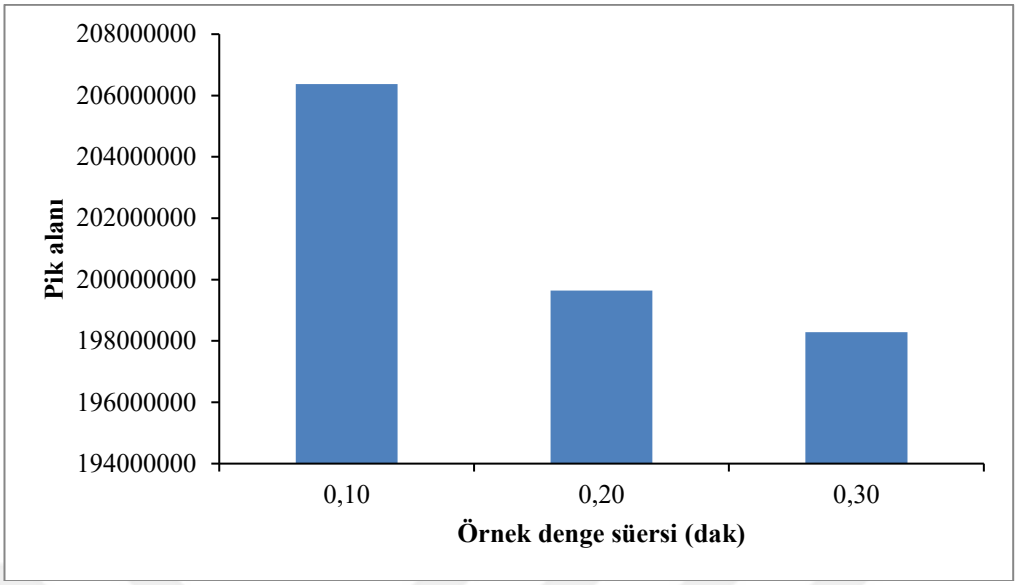

**Şekil 4.2.** Enjeksiyon süresinin limonenin pik alanına etkisi




**Şekil 4.3.** Basınçlandırma süresinin limonenin pik alanına etkisi




**Şekil 4.4.** Örnek dolum süresinin limonenin pik alanına etkisi




**Şekil 4.5.** Örnek denge süresinin limonenin pik alanına etkisi

### 4.1.3. Headspace koşullarının kemometrik optimizasyonu

Kemometri, matematik ve istatistik temellerini kullanarak kimyasal süreçlerden elde edilen verileri işleyen bir disiplindir (Ferreira, 2019). Kemometri ile sadece etkisini incelemek istediğimiz faktörlerin aldığımız cevaplar üzerindeki etkileri tasarımın önerdiği deneysel koşullar ile belirlenmektedir. Bu sayede, deneme sayısını azaltarak bir tayin metodu geliştirirken gerekli olan zamanı ve dolaylı olarak toplam maliyeti azaltmaya fayda sağlamaktadır (Konçe vd., 2021). Bu çalışmada kullanılan merkezi kompozit dizayn ile headspace parametrelerin analitin pik alanı üzerine etkisini ve parametrelerin birbiri ile olan etkileşimlerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

PCR HDPE granüllerde limonen tayini için kullanılacak headspace metodunun seçilen parametreleri, merkezi kompozit dizayn ile optimize edildi. Yapılan her deneyde farklı fırın sıcaklığı, vial denge süresi, enjeksiyon süresi ve basınçlandırma süresi kullanılarak değişen değerlerin limonenin GC-MS kromatogramlarındaki pik alanlarına olan etkisi incelendi. Bu çalışma amacıyla kullanılan merkezi kompozit dizayn matrisi Çizelge 3.4'de verildi. Headspace koşullarının kemometrik optimizasyonu için; $2.4+2^4+1=25$ deney ve 5 tane de merkez tekrarı olmak üzere toplamda 30 adet ölçüm gerçekleştirildi.

Matriste y değeri olarak Çizelge 4.2'de verilen limonene ait pik alanları kullanıldı. Matris çözümleri; Microsoft Office Excell Pogramı ve Design Expert 7.0.0 programı kullanılarak gerçekleştirildi. Design Expert programı ile model denklemin oluşturulmasında kullanılacak b katsayıları hesaplandı. Limonene ait hesaplanan y denklemindeki b katsayılarının ANOVA testi ile bulunan p (anlamlılık değeri) değerleri 0,05'den küçük olanlar dizayn açısından önemli parametreler olarak kabul edildi. ANOVA analizine ait sonuçlar Çizelge 4.3'te gösterilmektedir.

**Çizelge 4.2.** Matriks çözümünde y olarak kullanılan limonene ati pik alanları

| Deney No | Pik alanı | Deney No | Pik alanı |
|---|---|---|---|
| 1 | 158817178 | 16 | 223663343 |
| 2 | 204292461 | 17 | 142413846 |
| 3 | 164141772 | 18 | 243504568 |
| 4 | 206560038 | 19 | 189992997 |
| 5 | 191318064 | 20 | 197376423 |
| 6 | 235135750 | 21 | 139313746 |
| 7 | 193873428 | 22 | 219696603 |
| 8 | 238172057 | 23 | 212944134 |
| 9 | 142113728 | 24 | 177126099 |
| 10 | 185804908 | 25 | 197171928 |
| 11 | 146408074 | 26 | 198220964 |
| 12 | 192216212 | 27 | 197463442 |
| 13 | 173362204 | 28 | 196906729 |
| 14 | 216502109 | 29 | 196635570 |
| 15 | 176234647 | 30 | 194888647 |

**Çizelge 4.3.** Headspace koşullarının optimizasyonu varyans analizi (ANOVA)

| **Kaynak** | **Kareleri toplamı** | **df** | **Kareleri ortalaması** | **F-değeri** | **p-değeri** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Model** | 2,236E+016 | 14 | 1,597E+015 | 135,41 | < 0,0001 |
| $x_1$ | 1,299E+16 | 1 | 1,299E+16 | 1101,00 | < 0,0001 |
| $x_2$ | 9,878E+13 | 1 | 9,878E+13 | 8,38 | 0,0111 |
| $x_3$ | 6,959E+15 | 1 | 6,959E+15 | 590,02 | < 0,0001 |
| $x_4$ | 1,796E+15 | 1 | 1,796E+15 | 152,31 | < 0,0001 |
| $x_1x_2$ | 9,167E+011 | 1 | 9,167E+011 | 0,078 | 0,7842 |
| $x_1x_3$ | 1,043E+011 | 1 | 1,043E+011 | 8,846E-003 | 0,9263 |
| $x_1x_4$ | 1,029E+012 | 1 | 1,029E+012 | 0,087 | 0,7717 |
| $x_2x_3$ | 4,464E+011 | 1 | 4,464E+011 | 0,30 | 0,8484 |
| $x_2x_4$ | 3,568E+012 | 1 | 3,568E+012 | 0,3025 | 0,5904 |
| $x_3x_4$ | 1,348E+011 | 1 | 1,348E+011 | 0,011 | 0,9163 |
| $x_1^2$ | 2,424E+013 | 1 | 2,424E+013 | 2,06 | 0,1722 |
| $x_2^2$ | 1,579E+013 | 1 | 1,579E+013 | 1,34 | 0,2654 |
| $x_3^2$ | 5,080E+014 | 1 | 5,080E+014 | 43,07 | < 0,0001 |
| $x_4^2$ | 4,864E+012 | 1 | 4,864E+012 | 0,41 | 0,5304 |
| **Artan** | 1,769E+014 | 15 | 1,179E+013 | | |
| Uyumsuzluk değeri | 1,707E+014 | 10 | 1,707E+013 | 13,65 | 0,0050 |
| Saf hata | 6,250E+012 | 5 | 1,250E+012 | | |
| **Toplam korelasyon** | 2,254E+016 | 29 | | | |

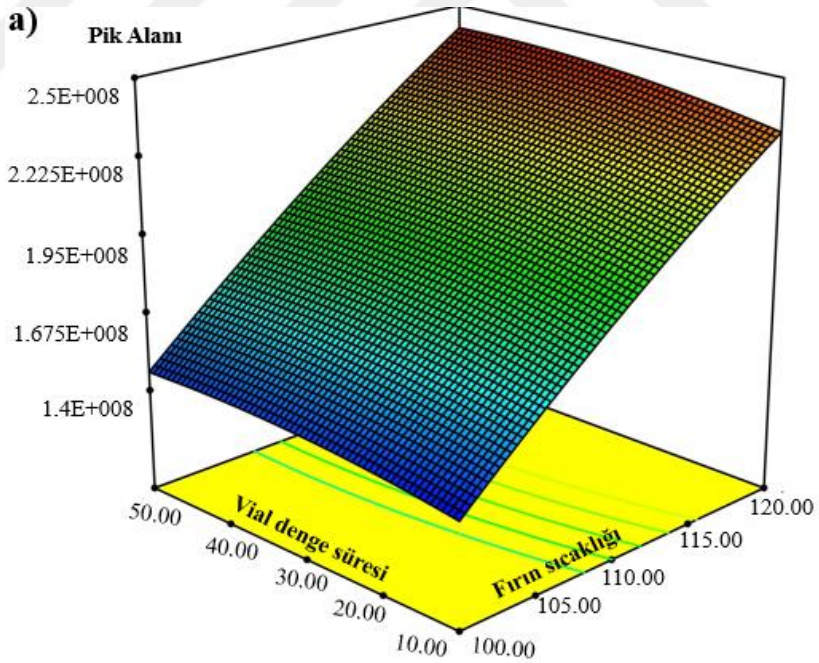
ANOVA analizi sonucunda anlamlı değerler ile oluşturulmuş kuadratik polinom denkleminin oluşturulmasında y denkleminin her bir parametre için türevi alınıp ve sıfıra eşitlenmektedir. Edilen denklemin çözümünden optimum kodlanmış değerlere ulaşılmaktadır. Ardından bu kodlanmış değerler gerçek değerlere dönüştürülerek,

optimum deneysel koşullar belirlenmektedir. Kuadratik polinom denklemi Çizelge 4.4.'te sunulmuştur.

**Çizelge 4.4.** Kuadratik polinom denklemi (fırın sıcaklığı $x_1$, vial denge süresi $x_2$, enjeksiyon süresi $x_3$, basınçlandırma süresi $x_4$)

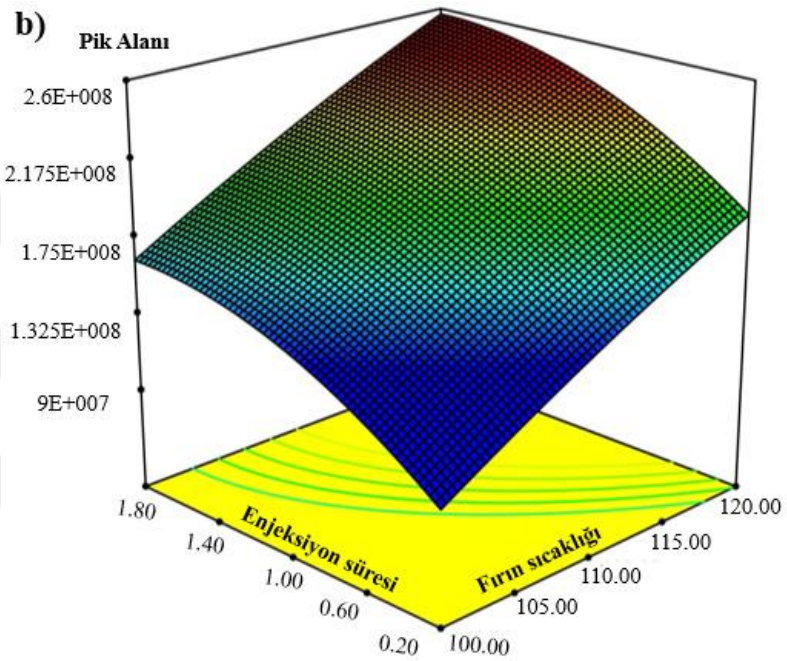
| Yanıt | Kuadratik polinom denklemi |
|---|---|
| Limonen | $y = 1{,}969.10^8 + 2{,}326.10^7 x_1 + 2{,}029.10^6 x_2 + 1{,}703.10^7 x_3 - 8{,}652.10^6 x_4 - 4{,}304.10^6 x_3^2$ |

Deney tasarımı ve optimizasyonunda kullanılan yüzey yanıt grafikleri, belirlenen koşullardaki bir yanıt değişkenin farklı girdi değişkenleri üzerindeki etkilerini görselleştirerek optimum çalışma koşullarına ulaşmamıza fayda sağlamaktadır. Merkezi kompozit dizayn verilerine dayanan ve belirlenen değişkenler arasındaki ilişkileri gösteren yüzey yanıt grafikleri Şekil 4.6.; Şekil 4.7.; Şekil 4.8.; Şekil 4.9.; Şekil 4.10. Şekil 4.11.' de sunulmuştur.



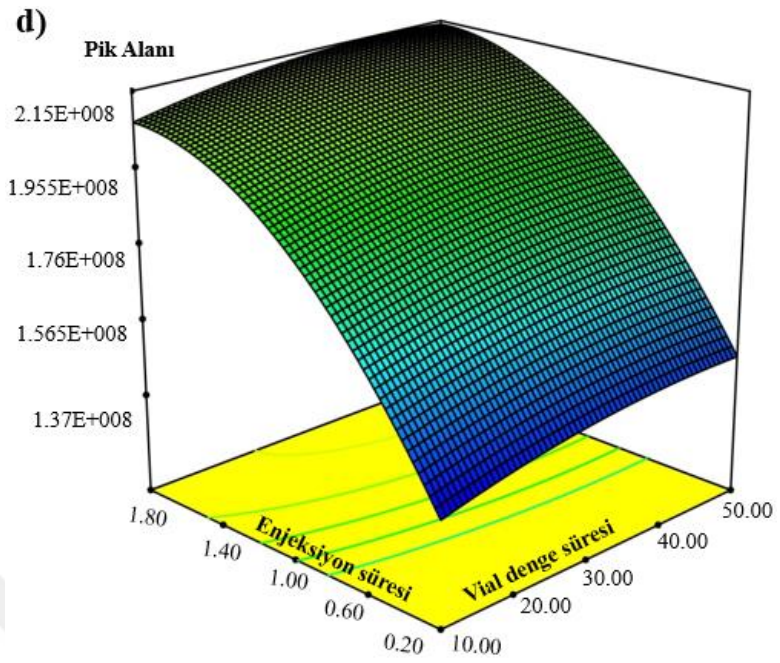

**Şekil 4.6.** Vial denge süresi ve fırın sıcaklığı arasındaki ilişkiyi gösteren yüzey yanıt grafiği

Şekil 4.6.'da vial denge süresi ve fırın sıcaklığının limonenin pik alanına etkisi üzerindeki ikili etkileşimleri verilmektedir. Yüzey yanıt grafiğine göre, hem fırın sıcaklığı hem de vial denge süresi limonenin pik alanını belirlemede kritik bir rol oynamaktadır. Optimum yanıt değerleri, bu iki parametrenin yüksek seviyelerde tutulduğu koşullarda elde edilmiştir.



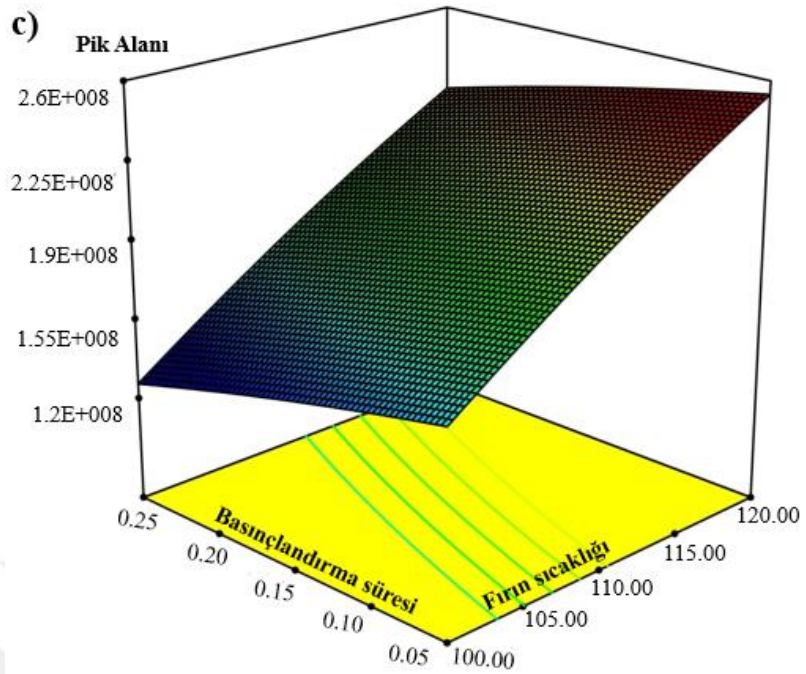

**Şekil 4.7.** Enjeksiyon süresi ve fırın sıcaklığı arasındaki ilişkiyi gösteren yüzey yanıt grafiği

Şekil 4.7.'da enjeksiyon süresi ve fırın sıcaklığının limonenin pik alanına etkisi üzerindeki ikili etkileşimleri verilmektedir. Enjeksiyon süresi ve fırın sıcaklığının birlikte artışı limonenin pik alanında önemli bir artışa sebep olmaktadır. Bu iki parametrenin birlikte optimize edilmesi, limonenin pik alanının maksimize edilmesinde önemli bir belirleyici faktör olarak öne çıkmaktadır.



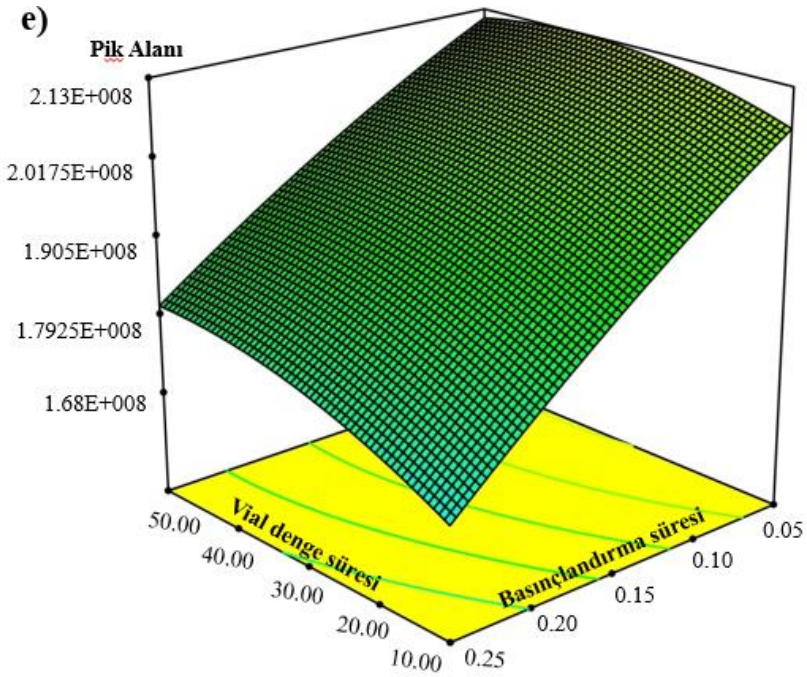

**Şekil 4.8.** Enjeksiyon süresi ve vial denge süresi arasındaki ilişkiyi gösteren yüzey yanıt grafiği

Şekil 4.8.'de enjeksiyon süresi ve vial denge süresinin limonenin pik alanına etkisi üzerindeki ikili etkileşimleri verilmektedir. Enjeksiyon süresi ve vial denge süresi birlikte değerlendirildiğinde, bu iki değişkenin sinerjik bir etkisinin olduğu görülmektedir. Özellikle kısa enjeksiyon süresi ile uzun vial denge süresinin birlikte uygulanması, pik alanını minimum seviyelere düşürmektedir. Maksimum pik alanı elde edebilmek için enjeksiyon süresinin artırılması, ancak vial denge süresinin çok uzun tutulmaması gerekmektedir.



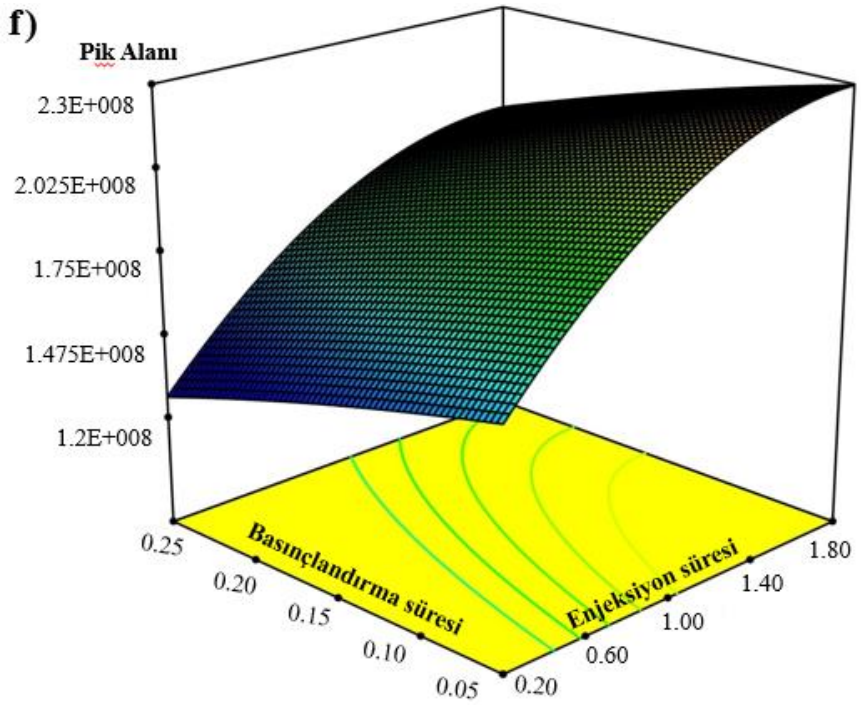

**Şekil 4.9.** Basınçlandırma süresi ve fırın sıcaklığı arasındaki ilişkiyi gösteren yüzey yanıt grafiği

Şekil 4.9.'da fırın sıcaklığı ve basınçlandırma süresinin limonenin pik alanına etkisi üzerindeki ikili etkileşimleri verilmektedir. Basınçlandırma süresi ve fırın sıcaklığı, limonenin analitik sinyal yoğunluğunu belirlemede kritik iki parametredir. Her iki değişkenin artışı, limonenin daha verimli ekstraksiyonunu sağlayarak pik alanını artırmaktadır. Bu durum, optimum analiz koşullarının belirlenmesinde önemli bir temel oluşturmaktadır.




**Şekil 4.10.** Basınçlandırma süresi ve vial denge süresi arasındaki ilişkiyi gösteren yüzey yanıt grafiği

Şekil 4.10.'da basınçlandırma süresi ve vial denge süresinin limonenin pik alanına etkisi üzerindeki ikili etkileşimleri verilmektedir. Yüzey yanıt grafiği incelendiğinde, bu iki parametrenin limonenin pik alanı üzerinde olumlu ve birlikte etkili olduğu görülmektedir. Optimum sonuçlar elde edebilmek için her iki parametrenin de belirli bir seviyenin üzerinde tutulması gerektiği anlaşılmaktadır.




**Şekil 4.11.** Basınçlandırma süresi ve enjeksiyon süresi arasındaki ilişkiyi gösteren yüzey yanıt grafiği

Şekil 4.11.'de enjeksiyon süresi ve basınçlandırma süresinin limonenin pik alanına etkisi üzerindeki ikili etkileşimleri verilmektedir. Yüzey yanıt grafiği incelendiğinde, grafik yüzeyinin kavisli yapısı, iki parametrenin birlikte arttıkça pik alanının daha yüksek değerlere ulaştığını ortaya koymaktadır. Her iki değişkenin optimum düzeyde kullanılması, pik alanının en üst düzeye çıkmasına olanak tanımaktadır.

Çizelge 4.5.'de merkezi kompozit dizayn ile optimize edilen parametreler gösterilmektedir.

**Çizelge 4.5.** Headspace optimum koşulları

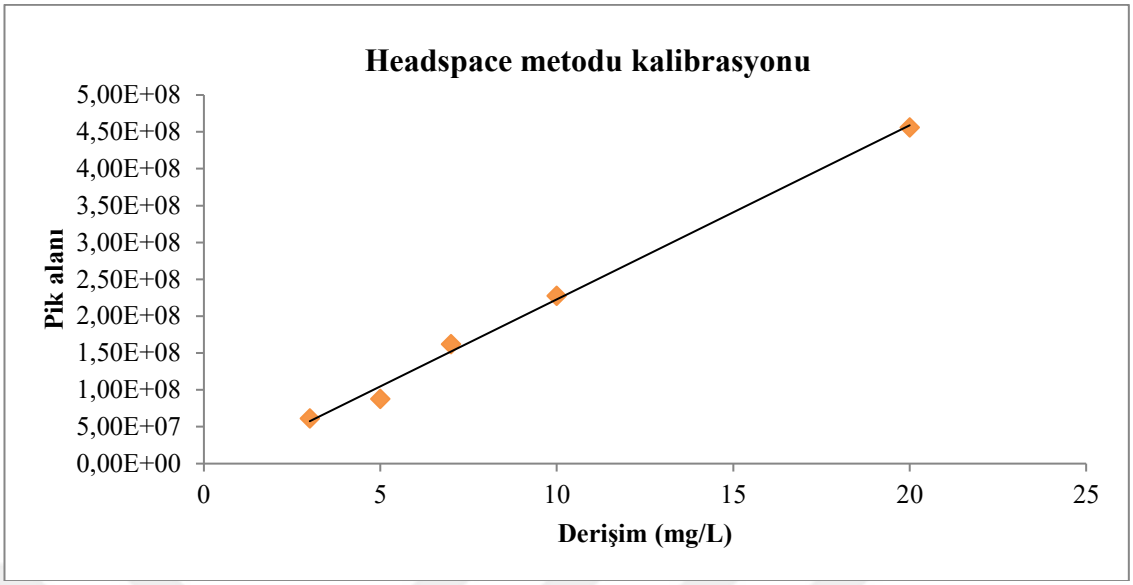
| Headspace parametreleri | Optimum koşullar |
|---|---|
| Fırın sıcaklığı (°C) | 120 |
| Vial denge süresi (dak) | 30 |
| Enjeksiyon süresi (dak) | 1,21 |
| Basınçlandırma süresi (dak) | 0,05 |

### 4.1.4. Headspace metot validasyonu

Validasyon (geçerlilik), bir yöntemin belirli performans kriterlerine uygunluğunu değerlendirmek için yapılan bir çalışmadır. Metot validasyonu, geliştirilen bir metodun ya da bir ölçüm yönteminin güvenilirliği ve doğruluğunu kontrol etmeyi sağlayan bir test ve ölçme işlemidir. Bu süreçte yöntemin parametreleri belirlenip incelenerek uluslararası kabul edilen çeşitli validasyon parametrelerine uygunluğu araştırılmaktadır. Validasyon parametreleri; doğruluk, kesinlik, doğrusallık, özgünlük, sağlamlık, stabilite, tekrarlanabilirlik, gözlenebilme sınırı (GS) ve tayin sınırı (TS)'dır.

Bu tez çalışması kapsamında; metodun analitik performansını değerlendirmek için doğrusallık, gözlenebilme sınırı (GS), tayin sınırı (TS) ve gün içi günler arası tekrarlanabilirlik parametreleri incelendi.

Beş farklı derişimde (3, 5, 7, 10, 20 mg/L) ve her birinden üçer adet olacak şekilde kalibrasyon çözeltileri hazırlandı. Kalibrasyon çözeltileri hazırlanırken seyreltme işlemi headspace metodu için belirlenen çözücü olan etilen glikol ile yapıldı. Hazırlanan kalibrasyon çözeltileri headspace örnekleme sistemi kullanılarak GC-MS'te analiz edildi. Çalışma sonucunda elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.12.'de sunuldu. Çalışmada tüm derişimler için bir doğrusallık elde edilirken, gözlenebilme sınırı (GS) 0,163 mg/kg ve tayin sınırı (TS) 0,544 mg/kg değerlerinde bulundu.




**Şekil 4.12.** Headspace metoduna ait kalibrasyon grafiği

Geliştirilen headspace metodunun doğruluğunu ve kesinliğini tespit etmek amacıyla, 5 ve 20 ppm derişimlerinde hazırlanan limonen standart çözeltileri beş tekrarlı olacak şekilde üç gün süreyle headspace GC-MS metoduyla analiz edildi. Çalışmanın sonucunda elde edilen veriler ile hesaplanan derişim ve standart sapma değerlerinden gün içi ve günler arası yüzde bağıl standart sapma (%BSS) (tekrarlanabilirlik) verileri hesaplandı. Headspace metoduna ait parametreler Çizelge 4.6.'da sunuldu. Aynı zamanda metoda ait geri kazanım çalışması sonucunda 5 ve 20 ppm için yüzde geri kazanım değerleri sırası ile %102,02 ve %77,42 olarak bulundu.

**Çizelge 4.6.** Headspace metoduna ait validasyon parametreleri

| **Analit** | **Doğrusal Aralık (mg/L)** | **$R^2$** | **GS (mg/kg)** | **TS (mg/kg)** | **Gün İçi (%BSS)** | | **Günler Arası (%BSS)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | **5 ppm** | **20 ppm** | **5 ppm** | **20 ppm** |
| Limonen | 3-20 | 0,996 | 0,163 | 0,544 | 7,23 | 3,37 | 9,50 | 5,36 |

### 4.2. Çözücü ekstraksiyonu ile örnekleme metodu (Metot B)

Klasik metotlardan biri olan çözücü ekstraksiyonunda; polimerik malzemeler uzun süreli olarak farklı çözücü veya çözücü karışımları ile muamele edilir ve ilgili analitlerin çözücü fazına tamamen geçmesi hedeflenir. Bu sırada ilgili analitler dışında örnekte bulunan ve ilgili çözücüler ile çözünebilen uçucu ve uçucu olmayan tüm matriks bileşenleri de çözücüye geçebilmektedir. Bu da çoğu zaman tayin öncesi ön bir ayırma işlemi gereksinimi ve uzun süreli örnek hazırlama işlemlerini getirmektedir.

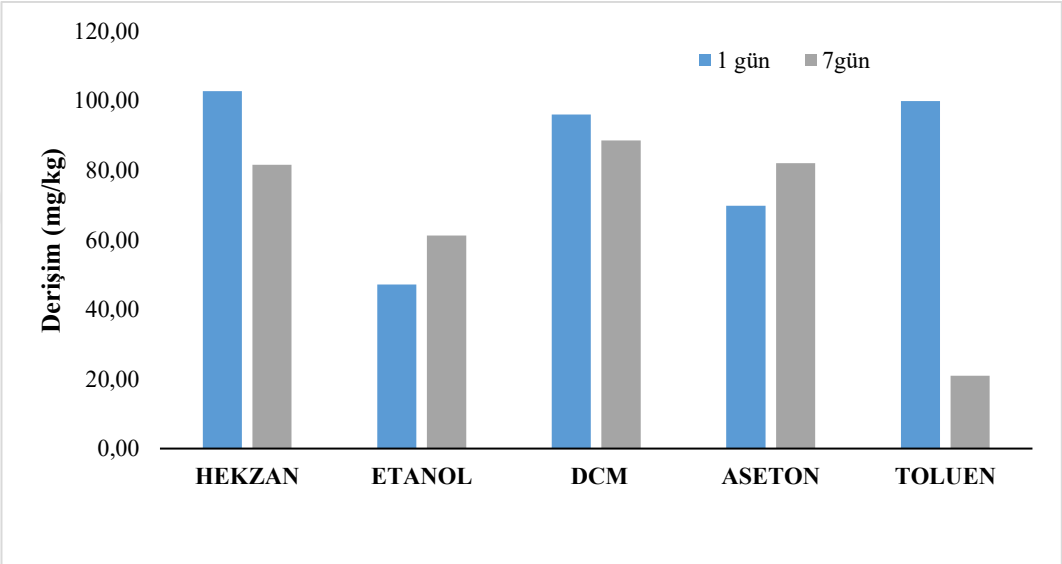
#### 4.2.1. Ekstraksiyon çözücüsünün seçimi

Çözücü ekstraksiyonunun mekanizması VOC'lerin polimer matrisinden, seçilen çözücü fazına difüzyonuna dayanır (Cabanes vd, 2020). Uygun çözücü seçimi polimer matrisinden VOC'lerin ekstraksiyonu için büyük önem taşır. Bu tez çalışmasında, PCR HDPE granül örneklerinden limoneni ekstrakte edebilmek için bir çözücü çalışması gerçekleştirildi. Çözücü çalışması için farklı organik çözücüler denendi. PCR HDPE granüllerden limonen ekstraksiyonu için örneklerin çözücü içerisindeki bekleme süresi ve bekleme sıcaklığının elde edilen analit derişimine etkisi değerlendirildi. Bu koşullarda en yüksek analit derişimini veren çözücü ekstraksiyon çözücüsü olarak belirlendi.

#### 4.2.2. PCR HDPE granüllerde limonen ekstraksiyonuna bekleme süresinin etkisi

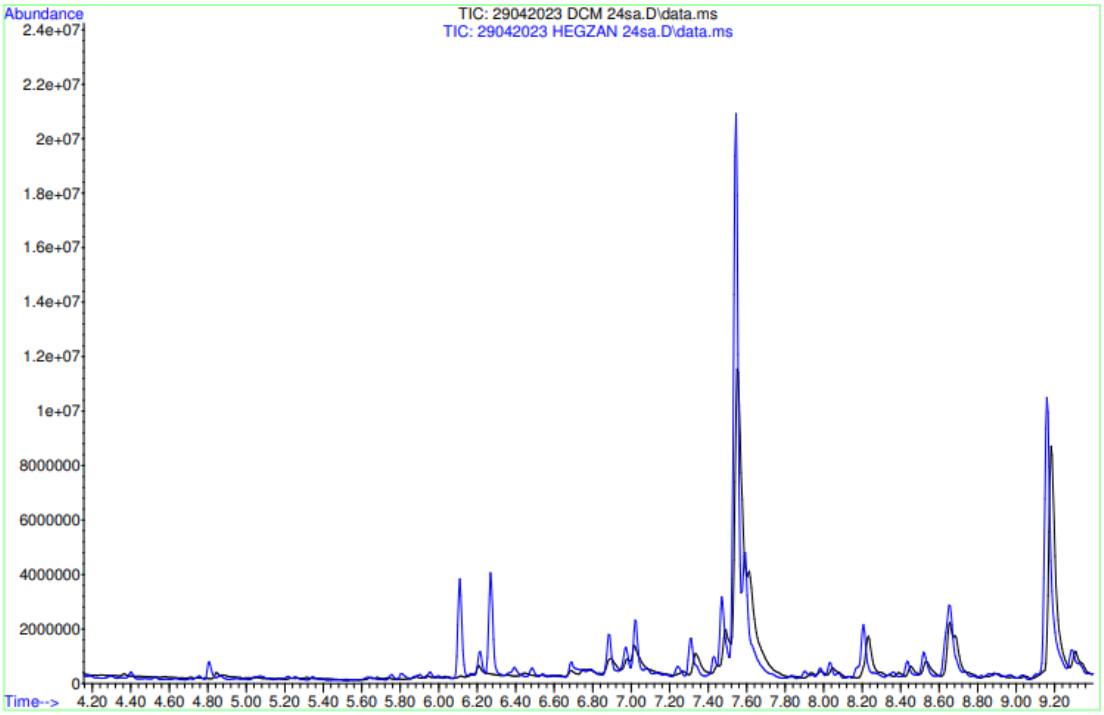
PCR HDPE granül örneklerinden limonen ekstraksiyonunda uygun çözücü ve çözücüde bekleme süresinin ekstraksiyon verimini etkisini belirlemek için; hekzan, etanol, diklorometan (DCM), aseton ve toluen ile çalışıldı. Yaklaşık 1 gram PCR HDPE granül örnekleri tartılarak headspace viallerine koyuldu. Üzerlerine seçilen çözücülerden 5 mL eklenerek viallerin ağzı sıkıca kapatıldı. 40$^{o}$C etüve atılarak belirlenen sürelerde beklendi. Deney sonucunda kromatogramlardaki pik alanlarından yola çıkarak limonen derişimi hesaplandı. Bekleme sürelerinin, granüllerden salınan limonen derişimine etkisine de bakılarak uygun çözücü belirlendi. 1 günlük bekleme süresinin ardından, en yüksek analit derişimi hekzanda (102,74 mg/kg), ikinci en yüksek analit derişimi ise toluen (99,93

mg/kg) ve ardından DCM (96,08 mg/kg) sırasıyla tespit edildi. Aynı işlem 7 gün bekleme süresi ile tekrarlandı. 7. günün sonunda çözücülerdeki analit derişimleri değerlendirildi. En yüksek analit derişimi DCM çözücüsünde (88,62 mg/kg) tespit edilirken, birinci günün sonunda en yüksek seviyede tespit edilen hekzan (81,61 mg/kg) ve toluen (20,90 mg/kg) çözücülerinde analit derişiminde uçuculuğa bağlı olarak bir azalma meydana geldiği tespit edildi (Şekil 4.1.).




**Şekil 4.13.** Bekleme sürelerinin farklı çözücülerdeki analit derişimine etkisi

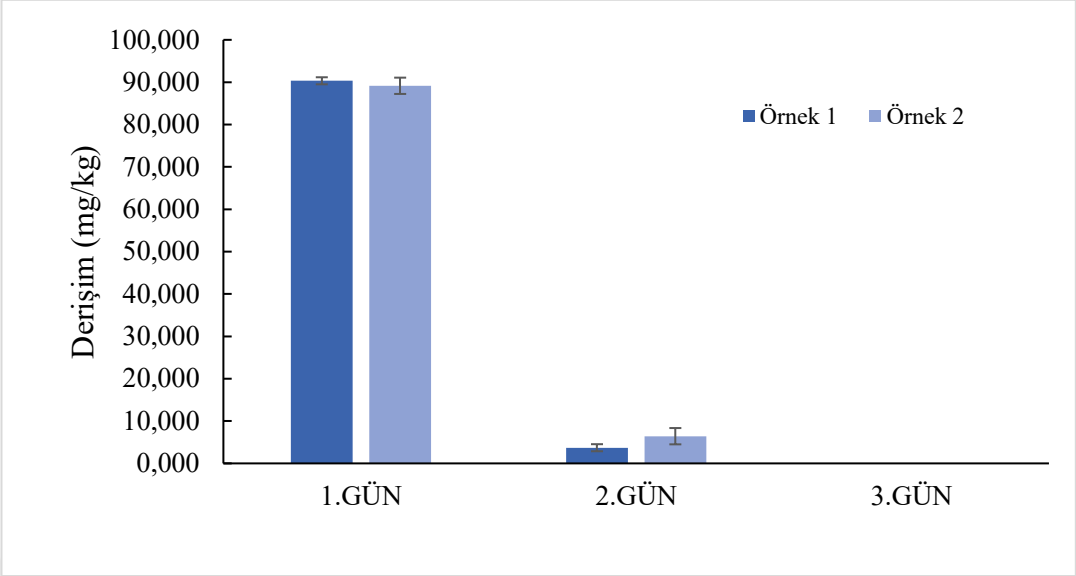
Toluen ile ilk günün sonunda yüksek analit derişimi elde edilmiş olsa da, yedinci günün sonundaki analit kaybı ve toluenin yüksek toksisiteye sahip olması nedeni ile ekstraksiyon çözücü olarak seçilmedi. Hekzan ile en yüksek analit derişimi elde edildi fakat yedinci günün sonunda DCM'a göre bir analit kaybı gerçekleşti. Aynı zamanda Şekil 4.14'te hekzan ve diklorometanın ekstraktlarına ait kromatogramları verildi.




**Şekil 4.14.** Hekzan ve DCM'ın kromatogramlarının karşılaştırılması

### 4.2.3. Ardışık ekstraksiyon

Belirlenen deney koşullarının, PCR HDPE granül örneklerinden limonen ekstraksiyonu için yeterli olup olmadığını tespit edebilmek amacıyla bir ardışık ekstraksiyon çalışması gerçekleştirildi. Yaklaşık 1 gram olarak tartılan PCR HDPE granül numunesinin üzerine 5 mL DCM eklendi. İki örnek hazırlanarak 40°C etüvde 24 saat bekletildi. Bekleme sonrası granüllerin üzerinden alınan ekstrakt çözücü ekstraksiyonu metodu ile GC-MS'e verildi. Aynı granüllerin üzerine tekrar 5 mL DCM eklenerek tekrar etüve atıldı. Bu işlem örnekte limonen derişimi gözlenebilme sınırının altına düşene kadar tekrarlandı. Deneysel çalışma sonucunda 3. Güne gelindiğinde örnekte limonen gözlenemezken, 1 günün PCR HDPE örneğinden limonen ekstraksiyonu için yeterli bir süre olduğu tespit edildi (Şekil 4.3.).

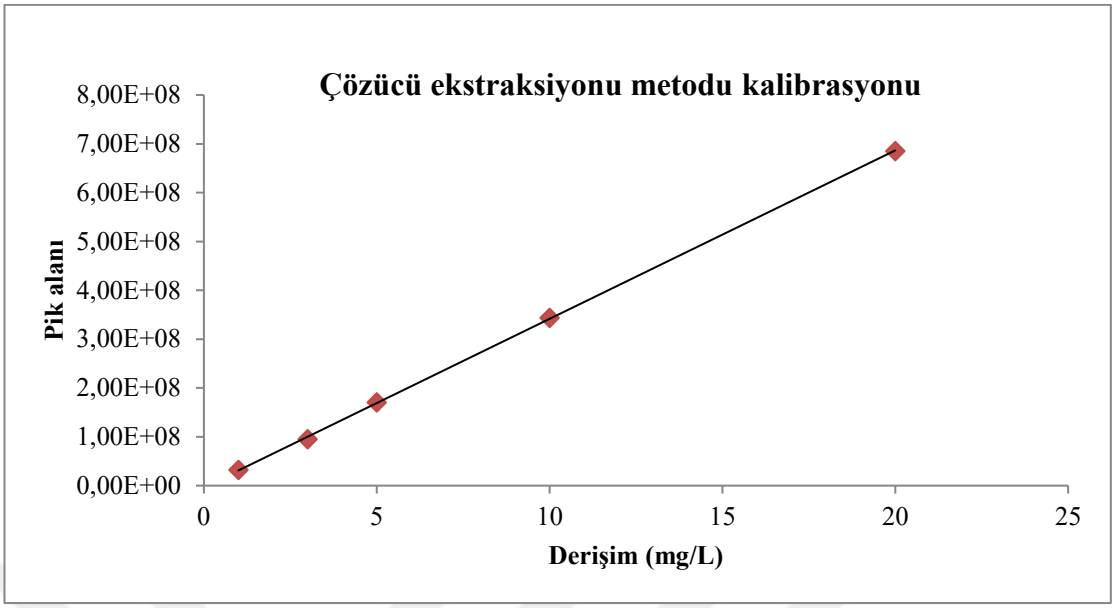



**Şekil 4.15.** Ardışık ekstraksiyon çalışması

### 4.2.4. Çözücü ekstraksiyonu metodunun validasyonu

Tez çalışması kapsamında; çözücü enjeksiyonu örnekleme sistemi ile geliştirilen metodun analitik performansını değerlendirmek, PCR HDPE granül örneklerindeki limonen miktarını belirlemek için; doğrusallık, gözlenebilme sınırı (GS), tayin sınırı (TS) ve gün içi günler arası tekrarlanabilirlik parametreleri incelendi.

Kalibrasyon çalışması için, beş farklı derişimde (1, 3, 5, 10, 20 mg/L) ve her birinden üçer adet olacak şekilde kalibrasyon çözeltileri hazırlandı. Kalibrasyon çözeltileri hazırlanırken seyreltme işlemi diklorometan ile yapıldı. Hazırlanan kalibrasyon çözeltileri sıvı enjeksiyon örnekleme sistemi kullanılarak GC-MS'te analiz edildi. Çalışma sonucunda elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.16.'da sunuldu. Çalışmada tüm derişimler için bir doğrusallık elde edilirken, gözlenebilme sınırı (GS) 1,490 mg/kg ve tayin sınırı (TS) 4,967 mg/kg değerlerinde bulundu.




**Şekil 4.16.** Çözücü ekstraksiyonu metodu kalibrasyon grafiği

Geliştirilen metodunun doğruluğunu ve kesinliğini tespit etmek amacıyla, 1 ve 10 ppm derişimlerinde hazırlanan limonen standart çözeltileri beş tekrarlı olacak şekilde üç gün süreyle çözücü ekstraksiyonu ile geliştirilen metot ile GC-MS' te analiz edildi. Çalışmanın sonucunda elde edilen veriler ile hesaplanan derişim ve standart sapma değerlerinden gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlikleri belirlendi. Çözücü ekstraksiyonu metoduna ait parametreler Çizelge 4.7.'da sunuldu. Çözücü ekstraksiyonu metodu için gerçekleştirilen geri kazanım çalışması sonucunda 1 ve 10 ppm için geri kazanım değerleri sırası ile 88,57 ve 93,96 olarak bulundu.

**Çizelge 4.7.** Çözücü ekstraksiyonu metoduna ait validasyon parametreleri

| **Analit** | **Doğrusal Aralık (mg/L)** | **$R^2$** | **GS (mg/kg)** | **TS (mg/kg)** | **Gün İçi (%BSS)** | | **Günler Arası (%BSS)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | **1 ppm** | **10 ppm** | **1 ppm** | **10 ppm** |
| Limonen | 1-20 | 1,00 | 1,490 | 4,967 | 3,31 | 4,07 | 7,70 | 3,74 |

### 4.3. Optimizasyonu gerçekleştirilen iki metodun gerçek örneklere uygulanması

Metotların gerçek örneklere uygulanması çalışmasında, ticari olarak faaliyet gösteren bir geri dönüşüm tesisinin üretim hattından boyutları; çap: 3,82-3,97 mm yükseklik: 1,93-2,38 mm uzunluğunda olan PCR HDPE granül örnekleri temin edildi. PCR HDPE granüllerde limonen tayininde her iki metot kullanıldı ve sonuçlar karşılaştırıldı. Sonuçların karşılaştırılabilir olması için deneylerde aynı örnek kullanılarak her metot ile on tekrarlı analiz gerçekleştirildi. Headspace metodu için; yaklaşık 0,1 gram örnek alınarak 200$^{o}$C sıcaklığa ayarlı etüvde 1 saat bekletildi. Ardından örnekler optimum koşullarda HS-GC-MS'te analiz edildi. Çözücü ekstraksiyonu metodu için ise yaklaşık 1 gram örnek alınarak üzerine 5 mL DCM eklendi ve 40$^{o}$C sıcaklığa ayarlı etüvde 24 saat bekletildikten sonra 1 mL ekstrakt sıvı enjeksiyon örnekleme sistemi ile GC-MS'e verildi. Analiz sonucunda headspace metodu ile analiz edilen PCR HDPE granül örneklerinde on örneğin içerdiği ortalama limonen derişimi 70,37 mg/kg bulunurken, çözücü ekstraksiyonu metodu için bu miktar 68,39 mg/kg bulundu. Yapılan analiz sonrası elde edilen verileri değerlendirmek ve iki metot arasındaki farkları görebilmek için yapılan t-testi sonuçları Çizelge 4.8.'de verildi. Analitik veriler varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirildiğinde; %95 güven aralığında iki metot arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak anlamlı olmadığı görüldü.

**Çizelge 4.8.** Geliştirilen iki metot için uygulanan t-testi sonuçları

| | **Headspace metodu** | **Çözücü ekstraksiyonu metodu** |
|---|---|---|
| **Ortalama derişim (mg/kg)** | 70,37 | 68,39 |
| **Varyans ($s^2$)** | 10,68 | 24,40 |
| **Gözlem (Deney sayısı)** | 10 | 10 |
| **Öngörülen Ortalama Farkı** | 0 | |
| **Serbestlik derecesi *(df)*** | 16 | |
| **t Stat** | 1,059 | |
| **P(T<=t) tek-uçlu** | 0,153 | |
| **t Kritik tek-uçlu** | 1,746 | |
| **P(T<=t) iki-uçlu** | 0,305 | |
| **t Kritik iki-uçlu** | 2,120 | |

PCR HDPE granüllerden limonen ekstraksiyonu için çözücü ekstraksiyonu ile geliştirilen metotta 24 saat ekstraksiyon süresi ve ekstraksiyon çözücüsü gerekirken headspace metodunda daha az örnek miktarı ve daha az bekleme süresinin ardından örneklerin doğrudan headspace ünitesine koyularak analizi mümkündür. Headspace metodu, kolay numune hazırlama basamağı, hızlı sonuç vermesi ve çözücüsüz bir teknik oluşuyla çevre dostu bir seçenek sunduğundan, çözücü ekstraksiyonu ile geliştirilen metoda göre daha avantajlı olduğu saptandı. Bunun yanında Çizelge 4.8.' da görüldüğü gibi headspace metodunun varyans değerinin çözücü ekstraksiyonu metoduna göre düşük oluşu headspace metodunun PCR HDPE granüllerde limonen tayini için kesinliği daha yüksek ve elde edilen ortalama limonen derişimleri de incelendiğinde çözücü ekstraksiyonu ile geliştirilen metoda göre daha duyarlı bir metot olduğu belirlendi.

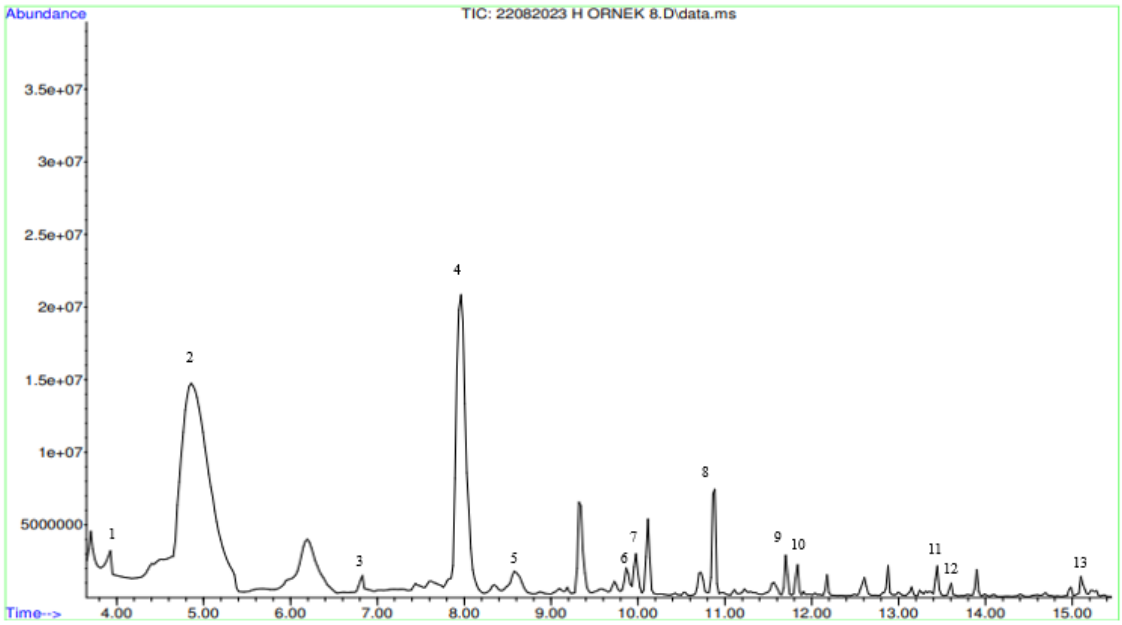
Literatürde, geri dönüştürülmüş plastiklerdeki limonen tayinine yönelik geliştirilen metotlar ile yapılan tez çalışmasının GS, TS ve $R^2$ değerleri ile Çizelge 4.9.'da karşılaştırıldı.

**Çizelge 4.9.** Geri dönüştürülmüş plastiklerdeki limonen tayinine yönelik literatürde geliştirilen metotlar ile tez çalışmasının karşılaştırılması

| Matriks | GS | TS | $R^2$ | Ölçüm Metodu | Örnek Hazırlama Metodu | Referans |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PCR HDPE | 0,022 mg/kg | 0,066 mg/kg | 0,973 | GC-MS | HS-SPME | Dutra vd., 2011 |
| PCR PET | $8.10^{-6}$ mg/kg | $2,6 .10^{-5}$ mg/kg | 0,993 | GC-MS | HS-SPME | Félix vd., 2011 |
| PCR PET | $5,41.10^{-3}$ mg/kg | $18,05.10^{-3}$ mg/kg | 0,998 | GC-MS | DCM ile çözücü ekstraksiyonu | Félix vd., 2011 |
| PCR PET | 7 mg/kg | 20 mg/kg | 0,999 | GC-FID | D-HS | Fabris vd., 2010 |
| PCR HDPE | 0,163 mg/kg | 0,544 mg/kg | 0,996 | GC-MS | HS/GC-MS | Tez Çalışması |
| PCR HDPE | 1,490 mg/kg | 4,967 mg/kg | 1,00 | GC-MS | DCM ile çözücü ekstraksiyonu | Tez Çalışması |

### 4.4. PCR HDPE granül örneklerinde VOC'lerin kalitatif analizi

PCR HDPE granül örneklerinde, limonen tayini için optimize edilen metotlar ile limonen dışındaki diğer uçucu organik bileşik piklerinin toplam iyon kromatogramlarındaki MS spektrumları, NIST 2017 GC-MS kütüphanesi ile karşılaştırılarak kalitatif olarak tespit edilmiştir. Geliştirilen headspace metodu ile tespit edilen VOC'lerin kromatogramları Şekil 4.17.' de, isimleri ve bazı fiziksel özellikleri ise Çizelge 4.9'da sunulmuştur. Çözücü ekstraksiyonu metodu ile tespit edilen VOC'lerin kromatogramları Şekil 4.18.'de, isimleri ve bazı fiziksel özellikleri ise Çizelge 4.10' da listelenmiştir.



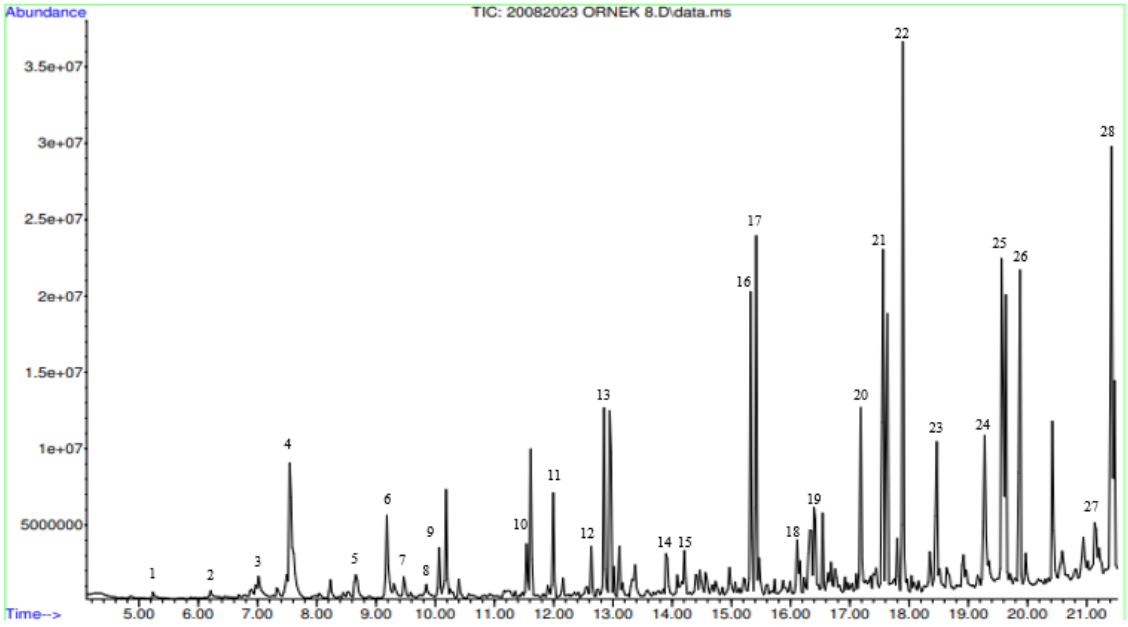

**Şekil 4.17.** Headspace metodu ile tespit edilen VOC'lerin kromatogramları

**Çizelge 4.10.** Headspace metodu ile tespit edilen VOC'ler ve özellikleri

| **Pik numarası** | **Molekülün adı** | **CAS no** | **Kaynama Noktası (ºC)** | **Benzerlik (%)** |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Heksametilsiklotrisiloksan | 000541-05-9 | 134 | 90 |
| 2 | γ-Bütirolakton | 000096-48-0 | 204 | 87 |
| 3 | Oktametilsiklotetrasiloksan ($D_4$) | 000556-67-2 | 175 | 90 |
| 4 | D-Limonen | 005989-27-5 | 176 | 99 |
| 5 | Undekan | 001120-21-4 | 196 | 95 |

**Çizelge 4.10.** Headspace metodu ile tespit edilen VOC'ler ve özellikleri (Devamı)

| Pik numarası | Molekülün adı | CAS no | Kaynama Noktası (ºC) | Benzerlik (%) |
|---|---|---|---|---|
| 6 | Nonanal | 000124-19-6 | 191 | 91 |
| 7 | Dekametilsiklopentasiloksan ($D_5$) | 000541-02-6 | 210 | 95 |
| 8 | Dodekan | 000112-40-3 | 216,2 | 96 |
| 9 | Dekanal | 000112-31-2 | 208 | 95 |
| 10 | Tridekane | 000629-50-5 | 234 | 95 |
| 11 | Undecanal | 000112-44-7 | 122 | 91 |
| 12 | Tetradekane | 000629-59-4 | 253,5 | 98 |




**Şekil 4.18.** Çözücü ekstraksiyonu metodu ile tespit edilen VOC'lerin kromatogramları

**Çizelge 4.11.** Çözücü ekstraksiyonu metodu ile tespit edilen VOC'ler ve özellikleri

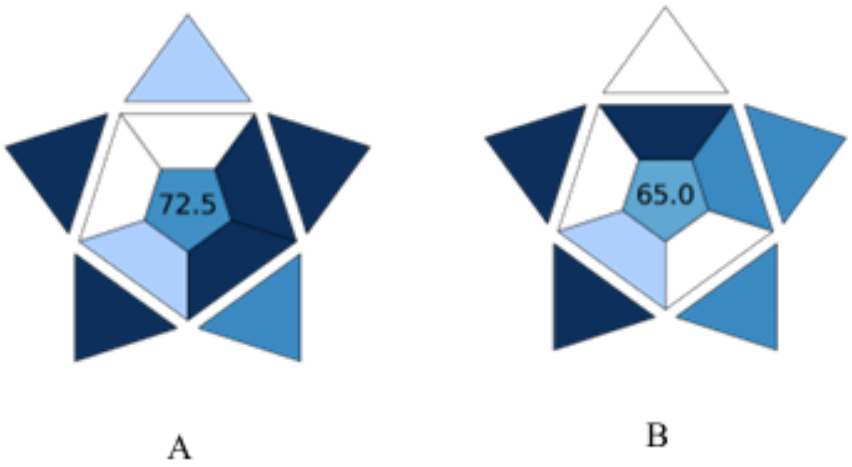
| Pik no | Molekülün adı | CAS no | Kaynama Noktası (°C) | Benzerlik (%) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Benzosiklobüten | 000694-87-1 | 150 | 92 |
| 2 | Kampen | 000079-92-5 | 160 | 97 |
| 3 | Dekan | 000124-18-5 | 174,1 | 90 |
| 4 | D-Limonen | 005989-27-5 | 176 | 99 |
| 5 | Undekan | 001120-21-4 | 196 | 91 |
| 6 | 4-Kloroanilin | 000095-51-2 | 232 | 96 |
| 7 | Dekametilsiklopentasiloksan ($D_5$) | 000541-02-6 | 210 | 86 |
| 8 | DL-Mentol | 000089-78-1 | 214,6 | 90 |
| 9 | 1-Dodesen | 000112-41-4 | 213,8 | 97 |
| 10 | İzobornil asetat | 000125-12-2 | 103 | 99 |
| 11 | 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonan | 004390-04-9 | 240 | 91 |
| 12 | 4-tert-Butilsiklohekzil asetat | 032210-23-4 | 230 | 91 |
| 13 | 1-Tetradesen | 001120-36-1 | 251 | 99 |
| 14 | 1-Dodekanol | 000112-53-8 | 229 | 95 |
| 15 | α-izometil iyonon | 000127-51-5 | 93 | 97 |
| 16 | Seten | 000629-73-2 | 284,4 | 99 |
| 17 | Heksadekan | 000544-76-3 | 286,9 | 99 |
| 18 | Metil dihidrojasmonat | 024851-98-7 | 307,8 | 95 |
| 19 | Hekzil salisilat | 006259-76-3 | 290 | 93 |
| 20 | 2-Benzilidenoktanal | 000101-86-0 | 308 | 99 |
| 21 | 1-Oktadesen | 000112-88-9 | 315 | 99 |

**Çizelge 4.11.** Çözücü ekstraksiyonu metodu ile tespit edilen VOC'ler ve özellikleri (Devamı)

| Pik no | Molekülün adı | CAS no | Kaynama Noktası (°C) | Benzerlik (%) |
|---|---|---|---|---|
| 22 | İzopropil Miristat | 000110-27-0 | 315 | 99 |
| 23 | Siklotetradekan | 000295-17-0 | 280 | 95 |
| 24 | n-Hekzadekanoik asit | 000057-10-3 | 351 | 99 |
| 25 | Heptadekan | 000629-78-7 | 301,9 | 97 |
| 26 | İzopropil palmitat | 000142-91-6 | 160 | 99 |
| 27 | Oktadekanoik acid | 000057-11-4 | 361 | 98 |
| 28 | 1-Docosene | 001599-67-3 | 162 | 95 |

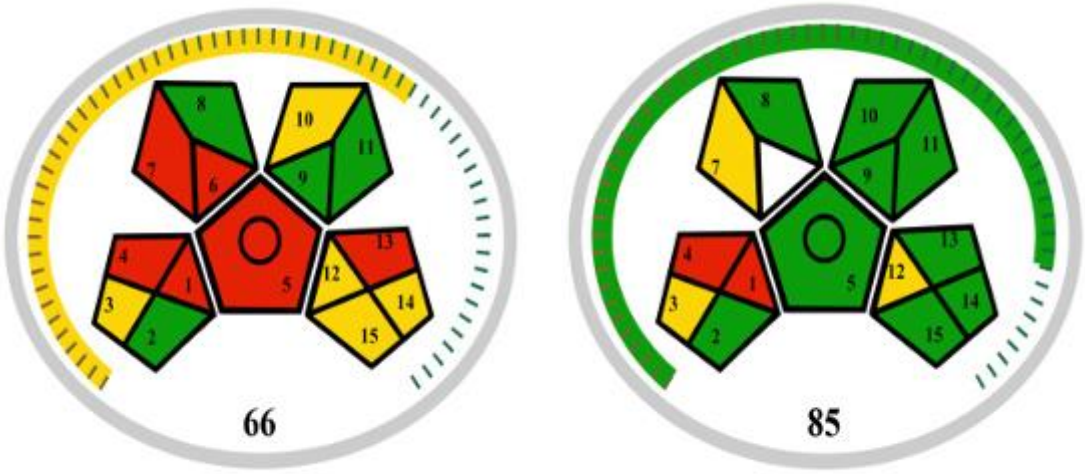
## 4.5. Geliştirilen metotların sürdürülebilirlik açıdan değerlendirilmesi

Analitik olarak önerilen yöntemlerin pratikliği ile çevresel ve yaşam döngüsü üzerindeki etkilerini değerlendirmek amacıyla, Mavi Uygulanabilirlik Derecesi Endeksi (BAGI) ve Yeşil Analitik Prosedür Endeksi (GAPI) puanlama metodolojileri kullanılmıştır. İki yöntemin avantaj ve dezavantajları, analitik kimyada bir yöntemin uygulanabilirliğini öngörmek için kullanılan bir metrik araç olan BAGI ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. BAGI programı, 25 ile 100 arasında değişen bir puanlama aralığına sahiptir. Elde edilen puan arttıkça yöntemin pratik uygulanabilirliği de artmaktadır. Bu değerlendirme sistemi; analiz türü, eş zamanlı analit belirleme kabiliyeti, kullanılan analitik teknik türü, numune hazırlama sürecinin eş zamanlılığı, bir saat içinde analiz edilebilecek numune sayısı, ön konsantrasyon yöntemi, kullanılan reaktif ve malzemelerin özellikleri, otomasyon düzeyi ve numune miktarı gibi on temel parametreyi dikkate alarak puanlama yapmaktadır (Manousi vd., 2023; Manousi vd., 2024). BAGI değerlendirmesi göz önünde bulundurulduğunda, yöntemin en az 60 puan alması önerilmektedir. Elde edilen asteroid piktogramları Şekil 4.19.'da sunulmuştur.




**Şekil 4.19.** Geliştirilen metodların BAGI değerlendirilmesi **A)** Headspace metodu **B)** Çözücü ekstraksiyonu metodu

GAPI, beş adet beşgen şeklindeki piktogramdan oluşmakta olup, her biri alt bölümlere ayrılmıştır. Bu değerlendirme sistemi, yeşillik derecesine bağlı olarak yeşil, sarı veya kırmızı renklerle gösterilen iki ya da üç aşamalı bir renk skalası kullanmaktadır. Bu yararlı araç, analiz yönteminin çevresel etkisi ve güvenliği hakkında hızlı bir genel bakış sunmaktadır (Mansour vd., 2024; Temiz vd., 2025). Geliştirilen metotların modifiye edilmiş GAPI (MoGAPI) değerlendirmesine göre, headspace ve çözücü ekstraksiyonu metotları için sırasıyla 85 ve 66 puan elde edilmiştir. Hesaplamalarda, metotların çevresel sürdürülebilirliğini bütüncül olarak değerlendiren çevrim içi bir yazılım aracı kullanılmıştır ve ilgili görsel Şekil 4.20.' de sunulmuştur. Elde edilen 75 üzeri puanlar, headspace metodunun çevresel açıdan mükemmel olduğunu göstermektedir.




B A

**Şekil 4.20.** Geliştirilen metotların MoGAPI puanları **A)** Headspace metodu **B)** Çözücü ekstraksiyonu metodu

## 5. SONUÇ

PCR HDPE granüllerde koku oluşumuna sebep olan ve geri dönüştürülmüş plastiklerin kullanım alanlarını kısıtlarken önemli bir tüketici sorunu haline gelen limonenin tayini için; GC-MS'te iki farklı örnekleme sistemi olarak kullanılan headspace ve çözücü ekstraksiyonu teknikleri ile metot geliştirildi.

- ✓ Headspace metodu için, PCR HDPE granüllerde limonen tayininde kalibrasyon çözücüsü büyük önem taşıdığından bir çözücü çalışması gerçekleştirildi. Headspace metodu için uygun kalibrasyon çözücüsü etilen glikol olarak belirlendi.
- ✓ Headspace ile çalışmalara başlamadan önce headspace parametreleri kemometrik analiz ile optimize edildi. Kemometrik analiz öncesinde seçilen headspace parametrelerinin limonenin pik alanına etkisi araştırılarak kemometrik optimizasyona dâhil edilecek parametreler belirlendi. Bunun için; enjeksiyon süresi, basınçlandırma süresi, örnek dolum süresi ve örnek denge süreleri ile çalışıldı. Örnek dolum ve örnek denge süreleri sırasıyla 0,1 ve 0,5 dakikada sabitlendi ve kemometrik optimizasyona dâhil edilmedi. Merkezi kompozit dizayn ve yüzey yanıt sistemi ile fırın sıcaklığı (°C), basınçlandırma süresi (dak), enjeksiyon süresi (dak), vial denge süresi (dak) parametreleri optimize edildi. Kemometrik analiz sonucunda fırın sıcaklığı 120 °C, enjeksiyon süresi 1,21 dak, basınçlandırma süresi 0,05 dak ve vial denge süresi 30 dak olarak belirlendi.
- ✓ Geliştirilen headspace metodunun validasyonu çalışmasında, farklı derişimlerde hazırlanan kalibrasyon çözeltileri ile kalibrasyon grafiği çizildi. Ardından gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, gün içi, günler arası tekrarlanabilirlik ve geri kazanım çalışmaları yapıldı. Gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla 0,163 mg/kg ve 0,544 mg/kg olarak tespit edildi. Gün içi, günler arası tekrarlanabilirlik ve geri kazanım çalışmaları için 5 ve 20 ppm olmak üzere iki farklı derişimde çalışıldı. Gün içi tekrarlanabilirlik değerleri yüzde bağıl standart sapma (%BSS) ile 5 ve 20 ppm için sırasıyla %7,23 ve %3,37, günler arası tekrarlanabilirlik

değerleri %9,50 ve %5,36 ve geri kazanım çalışması değerleri %102,02 ve %77,42 olarak bulundu.

- ✓ Geliştirilen headspace metodu, PCR HDPE granül numunelerindeki limonen tayini için kullanıldı. Yaklaşık 0,1 gram alınan PCR HDPE granül örneği, 200ºC'de 1 saat bekletildikten sonra belirlenen optimum headspace koşullarında HS-GC-MS ile analiz edildi. Yapılan analiz aynı örnekten 10 tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirildi. Analiz sonucunda 10 ölçümün ortalamasında limonen miktarı 70,37 mg/kg olarak tespit edildi.
- ✓ Çözücü ekstraksiyonu ile geliştirilen metodun performansını değerlendirmek için metot validasyonu yapıldı. Farklı derişimlerde hazırlanan kalibrasyon çözeltileri ile kalibrasyon grafiği çizildi ve ardından gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, gün içi-günler arası tekrarlanabilirlik ve geri kazanım çalışması yapıldı. Gözlenebilme ve tayin sınırı sırasıyla 1,490 mg/kg ve 4,967 mg/kg olarak tespit edildi. Gün içi günler arası tekrarlanabilirlik ve geri kazanım çalışması için 1 ve 10 ppm olmak üzere iki farklı derişimde çalışıldı. Gün içi tekrarlanabilirlik değerleri yüzde bağıl standart sapma (%BSS) ile 1 ve 10 ppm için sırasıyla %3,31 ve %4,07, günler arası tekrarlanabilirlik değerleri %7,70 ve %3,74 ve geri kazanım çalışması değerleri %88,57 ve %93,96 olarak bulundu.
- ✓ Çözücü ekstraksiyonu ile geliştirilen metot ile PCR HDPE granüllerden limonen ekstraksiyonunda ekstraksiyon çözücüsünün seçimi yapıldı. Seçilen ekstraksiyon çözücüsünün ardından PCR HDPE granüllerden limonenin ekstrakte olması gereken süre ve sıcaklık belirlendi. Ekstraksiyon çözücüsü olarak diklorometan, ekstraksiyon süresi 24 saat ve ekstraksiyon sıcaklığı 40 ºC olarak bulundu.
- ✓ Çözücü ekstraksiyonu ile geliştirilen metot PCR HDPE granüllerindeki limonen tayini için kullanıldı. Yaklaşık 1 gram alınan PCR HDPE granül örneğinin üzerine 5 mL diklorometan eklenerek 40ºC'ye ayarlı etüvde 24 saat bekletildi. Yapılan analiz aynı örnekten 10 tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirildi. Analiz sonucunda 10 ölçümün ortalaması alınarak PCR HDPE granüllerdeki limonen miktarı 68,39 mg/kg olarak bulundu.

- ✓ Elde edilen veriler sonrasında metotların karşılaştırılması ve iki metot arasındaki farkları görebilmek için t-testi yapıldı. Yapılan t-testi sonucunda %95 güven aralığında iki metot arasındaki farklılıkların istatiksel olarak anlamlı olmadığı görüldü.
- ✓ Geliştirilen metotlar ekolojik etkileri açısından iki farklı değerlendirme aracı kullanılarak analiz edildi. Elde edilen bulgular, headspace metodunun çözücü ekstraksiyonu metoduna kıyasla daha pratik, çevre dostu ve doğal yaşam döngüsüne daha az zarar ve tehlike oluşturan bir yaklaşım sunduğunu ortaya koyduğu belirlendi.

Sonuç olarak; geliştirilen iki metot sayesinde de PCR HDPE granül örneklerinde limonen tayini yapıldı. Headspace metodunun kesinliği ve duyarlılığı daha yüksek olduğu tespit edildi. Aynı zamanda çözücü ekstraksiyonu içeren tekniklere göre numune hazırlama basamağının daha az zaman alması, çözücü kullanılmadan direk ölçüm alınması ve dolaylı olarak çevre dostu bir seçenek sunması onu kullanımı daha avantajlı bir metot haline getirdi.

Bu tez çalışmasında geliştirildiğimiz metot ile PCR HDPE granüllerin içerdiği limonen miktarı, geri dönüşüm sektöründe kalite kontrol testleri için kullanılan bir parametre haline getirilerek, PCR HDPE granüllerin kalitesini birinci sınıfa yükseltip, kullanım alanlarını artırarak plastik atık istatistiklerindeki geri dönüştürülmüş plastik kullanım oranlarını artırmak mümkün olacaktır.

## KAYNAKLAR


Al-Bukhaiti, W. Q., Noman, A., Qasim, A. S., & Al-Farga, A. (2017). Gas chromatography: Principles, advantages and applications in food analysis. International Journal of Agriculture Innovations and Research, 6(1), 2319-1473.

Ali, S. A. (2008). Semi-packed micro gas chromatography columns (Doctoral dissertation, Virginia Tech).

Altın, P., & Yüceer, Y. K. (2005). Tepe boşluğu tekniği kullanılarak gıdalarda aroma maddelerinin analizi. Akademik Gıda, 3(1), 16-19.

Bartle, K. D., & Myers, P. (2002). History of gas chromatography. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 21(9-10), 547-557. https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00806-3

Belitz, H. D., Grosch, W., Schieberle, P. (2004). Aroma compounds. Food chemistry, 342-408. https://doi.org/10.1007/978-3-662-07279-0_6

Bruno, T. J. (2000). A review of capillary and packed column gas chromatographs. Separation and Purification Methods, 29(1), 27-61. https://doi.org/10.1081/SPM-100100002

Buettner, A. (Ed.). (2017). Springer handbook of odor (p. 1100). Berlin/Heidelberg, Germany: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-26932-0

Cabanes, A., & Fullana, A. (2021). New methods to remove volatile organic compounds from post-consumer plastic waste. Science of The Total Environment, 758, 144066. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144066

Cabanes, A., Valdés, F. J., & Fullana, A. (2020). A review on VOCs from recycled plastics. Sustainable materials and technologies, 25, e00179. https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00179

Cain, W. S., Schmidt, R., & Wolkoff, P. (2007). Olfactory detection of ozone andd-limonene: reactants in indoor spaces. Indoor air, 17(5). https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2007.00476.x

Cain, W. S., Wijk, R. A., Jalowayski, A. A., Pilla Caminha, G., & Schmidt, R. (2005). Odor and chemesthesis from brief exposures to TXIB. Indoor Air, 15(6). https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2005.00390.x

Chen, Z. F., Lin, Q. B., Song, X. C., Chen, S., Zhong, H. N., & Nerin, C. (2020). Discrimination of virgin and recycled polyethylene based on volatile organic compounds using a headspace GC-MS coupled with chemometrics approach. Food Packaging and Shelf Life, 26, 100553. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100553

Chen, Z. F., Lin, Q. B., Su, Q. Z., Zhong, H. N., & Nerin, C. (2021). Identification of recycled polyethylene and virgin polyethylene based on untargeted migrants. Food Packaging and Shelf Life, 30, 100762. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100762

Chu, Y., Zhou, J., Ge, D., Lu, Y., Zou, X., Xia, L., ... & Chu, Y. (2020). Variable VOCs in plastic culture flasks and their potential impact on cell volatile biomarkers. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 412, 5397-5408. https://doi.org/10.1007/s00216-020-02756-9

Dass, C. (2007). Fundamentals of contemporary mass spectrometry. John Wiley & Sons.

De Hoffmann, E., & Stroobant, V. (2007). Mass spectrometry: principles and applications (3rd ed.). John Wiley & Sons.

De Somer, T., Roosen, M., Harinck, L., Van Geem, K. M., & De Meester, S. (2022). Removal of volatile components from plastic waste in liquid media: effect of temperature and particle size. Resources, Conservation and Recycling, 182, 106267. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106267

Demets, R., Roosen, M., Vandermeersch, L., Ragaert, K., Walgraeve, C., & De Meester, S. (2020). Development and application of an analytical method to quantify odour removal in plastic waste recycling processes. Resources, Conservation and Recycling, 161, 104907. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104907

Dong, B., Wu, X., Wu, S., Li, H., Su, Q. Z., Li, D., ... & Zhong, H. N. (2023). Occurrence of volatile contaminants in recycled poly (ethylene terephthalate) by HS-SPME-GC× GC-QTOF-MS combined with chemometrics for authenticity assessment of geographical recycling regions. Journal of Hazardous Materials, 445, 130407. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130407

Dutra, C., Pezo, D., de Alvarenga Freire, M. T., Nerín, C., & Reyes, F. G. R. (2011). Determination of volatile organic compounds in recycled polyethylene terephthalate and high-density polyethylene by headspace solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry to evaluate the efficiency of recycling processes. Journal of chromatography A, 1218(10), 1319-1330. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.12.099

Emwas, A. H. M., Al-Talla, Z. A., Yang, Y., & Kharbatia, N. M. (2015). Gas chromatography–mass spectrometry of biofluids and extracts. Metabonomics: Methods and Protocols, 91-112. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2377-9_8

Espert, A., de las Heras, L. A., & Karlsson, S. (2005). Emission of possible odourous low molecular weight compounds in recycled biofibre/polypropylene composites monitored by head-space SPME-GC–MS. Polymer degradation and stability, 90(3), 555-562. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.009

Fabris, S., Freire, M. T. D. A., Wagner, R., & Reyes, F. G. (2010). A method to determine volatile contaminants in polyethylene terephthalate (PET) packages by HDC-GC-FID and its application to post-consumer materials. Food Science and Technology, 30, 1046-1055. https://doi.org/10.1590/s0101-20612010000400033

Félix, J. S., Alfaro, P., & Nerín, C. (2011). Pros and cons of analytical methods to quantify surrogate contaminants from the challenge test in recycled polyethylene terephthalate. Analytica chimica acta, 687(1), 67-74. https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.12.013

Franz, R., Mauer, A., & Welle, F. (2004). European survey on post-consumer poly (ethylene terephthalate)(PET) materials to determine contamination levels and maximum consumer exposure from food packages made from recycled PET. Food Additives and Contaminants, 21(3), 265-286. https://doi.org/10.1080/02652030310001655489

Fuller, J., White, D., Yi, H., Colley, J., Vickery, Z., & Liu, S. (2020). Analysis of volatile compounds causing undesirable odors in a polypropylene-high-density

polyethylene recycled plastic resin with solid-phase microextraction. Chemosphere, 260, 127589. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127589
Gerengi, H., & Göksu, H. (2019). Plastik Malzeme Teknolojisi. Seçkin Yayıncılık, 45-60.
Goodship, V. (2007). Introduction to plastics recycling (2nd ed.). iSmithers Rapra Publishing.
Guiochon, G., & Guillemin, C. L. (1988). Chapter 10 Methodology Detectors for Gas Chromatography. Journal of Chromatography Library, 393-480. https://doi.org/10.1016/S0301-4770(08)70082-4
Güler, Ç., & Çobanoğlu, Z. (1997). Plastikler. Sağlık Projesi Genel Koordinatörlüğü.
Halden, R. U. (2010). Plastics and health risks. Annual review of public health, 31, 179-194. https://doi.org/10.1146/annurev.publhealth.012809.103714
Hites, R. A. (1997). Gas chromatography mass spectrometry. Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, 1, 609-625.
Horodytska, O., Cabanes, A., & Fullana, A. (2020). Non-intentionally added substances (NIAS) in recycled plastics. Chemosphere, 251, 126373. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126373
Kamarulzaman, N. H., Le-Minh, N., & Stuetz, R. M. (2019). Identification of VOCs from natural rubber by different headspace techniques coupled using GC-MS. Talanta, 191, 535-544. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.09.019
Kim, Y. W., Kim, M. J., Chung, B. Y., Bang, D. Y., Lim, S. K., Choi, S. M., Lim, D. S., Choa, M. C., Yoon, K., Kim, H. S., Kim, B. K., Kim, S. Y., Kwack, S. J. & Lee, B. M. (2013). Safety evaluation and risk assessment of d-limonene. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B, 16(1), 17-38. https://doi.org/10.1080/10937404.2013.769418
Kimm, G. L., Hook, G. L., & Smith, P. A. (2002). Application of headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry for detection of the chemical warfare agent bis (2-chloroethyl) sulfide in soil. Journal of Chromatography A, 971(1-2), 185-191. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00999-8
Kitson, F. G., Larsen, B. S., McEwen, C. N. (1996). Gas chromatography and mass spectrometry. Academic press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-483385-2.X5000-3
Kolb, B., & Ettre, L. S. (2006). Static headspace-gas chromatography: theory and practice. John Wiley & Sons.
Kolb, B., Welter, C., & Bichler, C. (1992). Determination of partition coefficients by automatic equilibrium headspace gas chromatography by vapor phase calibration. Chromatographia, 34, 235-240. https://doi.org/10.1007/BF02268351
Konçe, İ., Demiralay, E. Ç., & Daldal, Y. D. (2021). Merkezi Bir Kompozit Tasarım Kullanılarak Karboksimetil Selüloz Temelli Hidrojelin Şişme Oranının Belirlenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, *25*(3), 731-745. https://doi.org/10.19113/sdufenbed.987240

Kumar, S., Panda, A. K., & Singh, R. K. (2011). A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. Resources, Conservation and Recycling, 55(11), 893-910. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.05.005

Kwapong, O. Y., & Hotchkiss, J. H. (1987). Comparative Sorption of Aroma Compounds by Polyethylene and Ionomer Food-Contact Plastics. Journal of food science, 52(3), 761-763. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1987.tb06721.x

Lewandowski, A., & Szymczyk, K. (2017). A review on physicochemical measurements by headspace gas chromatography. Studies of vapour-liquid equilibria. Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, sectio AA–Chemia, 72(2).

Lithner, D., Larsson, Å., & Dave, G. (2011). Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. Science of the total environment, 409(18), 3309-3324. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.038

Mametov, R., Ratiu, I. A., Monedeiro, F., Ligor, T., & Buszewski, B. (2021). Evolution and evaluation of GC columns. Critical reviews in analytical chemistry, 51(2), 150-173. https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1699013

Manousi, N., Płotka-Wasylka, J., & Samanidou, V. (2024). Novel sorptive extraction techniques in bioanalysis evaluated by Blue Applicability Grade Index: The paradigm of fabric phase sorptive extraction and capsule phase microextraction. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 172, 117586. https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117586

Manousi, N., Wojnowski, W., Płotka-Wasylka, J., & Samanidou, V. (2023). Blue applicability grade index (BAGI) and software: a new tool for the evaluation of method practicality. Green chemistry, 25(19), 7598-7604. https://doi.org/10.1039/D3GC02347H

Mansour, F. R., Płotka-Wasylka, J., & Locatelli, M. (2024). Modified GAPI (MoGAPI) Tool and Software for the Assessment of Method Greenness: Case Studies and Applications Analytica, 5(3), 451-457. https://doi.org/10.3390/analytica5030030

Maroni, M., Seifert, B., & Lindvall, T. (Eds.). (1995). Indoor air quality: a comprehensive reference book. Elsevier.

McNair, H. M., Miller, J. M., & Snow, N. H. (2019). Basic gas chromatography (3rd ed.). John Wiley & Sons.

Merrington, A. (2024). Recycling of plastics. In Applied plastics engineering handbook (pp. 191-217). William Andrew Publishing. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88667-3.00006-0

Mitra, S. (Ed.). (2004). *Sample preparation techniques in analytical chemistry*. John Wiley & Sons.

Nerin, C., Albinana, J., Philo, M. R., Castle, L., Raffael, B., & Simoneau, C. (2003). Evaluation of some screening methods for the analysis of contaminants in recycled polyethylene terephthalate flakes. Food Additives & Contaminants, 20(7), 668-677. https://doi.org/10.1080/0265203031000109503

Özer, E. T. (2010). Plastiklerde metal analizleri ve organik matriksinin karakterizasyonu (Doctoral dissertation, Bursa Uludag University (Turkey)).

Paiva, R., Wrona, M., Nerín, C., Veroneze, I. B., Gavril, G. L., & Cruz, S. A. (2021). Importance of profile of volatile and off-odors compounds from different recycled polypropylene used for food applications. Food Chemistry, 350, 129250. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129250

Pajaro-Castro, N., Caballero-Gallardo, K., & Olivero-Verbel, J. (2014). Identification of volatile organic compounds (VOCs) in plastic products using gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS). *Revista Ambiente & Água*, *9*, 610-620. https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1435

Rahman, M. M., Abd El-Aty, A. M., Choi, J. H., Shin, H. C., Shin, S. C., & Shim, J. H. (2015). Basic overview on gas chromatography columns. Analytical separation science, 823-834. https://doi.org/10.1002/9783527678129.assep024

Ramírez, N., Cuadras, A., Rovira, E., Borrull, F., & Marcé, R. M. (2010). Comparative study of solvent extraction and thermal desorption methods for determining a wide range of volatile organic compounds in ambient air. Talanta, 82(2), 719-727. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.05.038

Roosen, M., Harinck, L., Ügdüler, S., De Somer, T., Hucks, A. G., Belé, T. G., Buettner, A., Ragaert, K., Van Geem, K. M., Dumoulin, A., De Meester, S. (2022). Deodorization of post-consumer plastic waste fractions: a comparison of different washing media. Science of The Total Environment, 812, 152467. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152467

Roosen, M., Van Laere, T., Decottignies, V., Morel, L., Schnitzler, J. L., Schneider, J., Schlummer, M., Lase, I. S., Dumoulin, A., De Meester, S. (2023). Tracing the origin of VOCs in post-consumer plastic film bales. *Chemosphere*, *324*, 138281. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138281

Sadler, G. D., & Braddock, R. J. (1991). Absorption of citrus flavor volatiles by low density polyethylene. Journal of food science, 56(1), 35-37. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1991.tb07969.x

Sevencan, F., & Vaizoğlu, S. A. (2007). Pet ve geri dönüşümü. TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni, 6(4), 307-312.

Sparkman, O. D., Penton, Z., & Kitson, F. G. (2011). Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide. Academic press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-373628-4.00001-0

Stauffer, E., Dolan, J. A., & Newman, R. (2008). Gas chromatography and gas chromatography—Mass spectrometry. Fire debris analysis, 235-293. https://doi.org/10.1016/b978-012663971-1.50012-9

Strangl, M., Fell, T., Schlummer, M., Maeurer, A., & Buettner, A. (2017). Characterization of odorous contaminants in post-consumer plastic packaging waste using multidimensional gas chromatographic separation coupled with olfactometric resolution. Journal of separation science, 40(7), 1500-1507. https://doi.org/10.1002/jssc.201601077

Strangl, M., Schlummer, M., Maeurer, A., & Buettner, A. (2018). Comparison of the odorant composition of post-consumer high-density polyethylene waste with corresponding recycled and virgin pellets by combined instrumental and sensory analysis. Journal of cleaner production, 181, 599-607. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.137

Su, Q. Z., Vera, P., Nerín, C., Lin, Q. B., & Zhong, H. N. (2021). Safety concerns of recycling postconsumer polyolefins for food contact uses: Regarding (semi-) volatile migrants untargetedly screened. Resources, Conservation and Recycling, 167, 105365. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105365

Temiz, Ş., Ulusoy, S., Ulusoy, H. İ., Durgun, E., Polat, Ü., & Sarp, G. (2025). Synthesis and use of new magnetic adsorbent for sensitive, practical and simultaneous analysis Ibuprofen and Ketoprofen molecules in urine samples. Journal of Chromatography B, 1251, 124404. https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2024.124404.

Thoden van Velzen, E. U., Brouwer, M. T., Stärker, C., & Welle, F. (2020). Effect of recycled content and rPET quality on the properties of PET bottles, part II: Migration. Packaging Technology and Science, 33(9), 359-371. https://doi.org/10.1002/pts.2528

Welle, F. (2005). Post-consumer contamination in high-density polyethylene (HDPE) milk bottles and the design of a bottle-to-bottle recycling process. Food additives and contaminants, 22(10), 999-1011. https://doi.org/10.1080/02652030500157742

Williams, A. T., & Rangel-Buitrago, N. (2022). The past, present, and future of plastic pollution. Marine Pollution Bulletin, 176, 113429. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113429

World Health Organization, 1989. "Indoor air quality: organic pollutants." Report on a WHO Meeting, Berlin, 23-27 August 1987. EURO Reports and Studies 111. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe.

Wypych, G. (2017). *Handbook of odors in plastic materials* (2nd ed.). ChemTec Publishing.

Xu, S., Luo, C., Wang, H., Zhang, Y., Zhang, C., & Yuan, L. (2021). Determination of Total Volatile Organic Compounds in Recycled Plastic by Headspace/Gas Chromatography-Mass Spectrometry. In E3S Web of Conferences (Vol. 261, p. 02061). EDP Sciences. https://doi.org/10.1051/e3sconf/202126102061

Yamashita, K., Yamamoto, N., Mizukoshi, A., Noguchi, M., Ni, Y., & Yanagisawa, Y. (2009). Compositions of volatile organic compounds emitted from melted virgin and waste plastic pellets. Journal of the Air & Waste Management Association, 59(3), 273-278. https://doi.org/10.3155/1047-3289.59.3.273

Yanmaz, L. (2016). Ekstrüzyon Şişirme Kalıplama Uygulamaları İçin Yüksek Yoğunluklu Polietilen Kompozit Malzeme Geliştirilmesi Ve Karakterizasyonu [Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi].

Zeng, S. F., Zeng, Y., Guo, P., Hu, C. Y., & Wang, Z. W. (2023). Characterization of odors and volatile organic compounds changes to recycled high-density polyethylene through mechanical recycling. Polymer Degradation and Stability, 208, 110263. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110263

Zheng, Y., Yanful, E. K., & Bassi, A. S. (2005). A review of plastic waste biodegradation. Critical reviews in biotechnology, 25(4), 243-250. https://doi.org/10.1080/07388550500346359