

T.C

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YUMURTA LİPİDLERİNDEN BAZI KLORLU İNSEKTİSİTLERİN
AYIRIMINDA α -ALUMİNANIN TEMİZLEME (CLEAN-UP)
ADSORBANI OLARAK KULLANIMI**

EMRAH SOYSAL

NİSAN 2006

ÖZET

YUMURTA LİPİDLERİNDEN BAZI KLORLU İNSEKTİSİTLERİN
AYIRIMINDA α -ALUMİNANIN TEMİZLEME (CLEAN-UP)
ADSORBANI OLARAK KULLANIMI

SOYSAL, Emrah

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ÖZCİMDER

Nisan 2006, 43 sayfa

Homojen ortamda alüminyum sülfat ile ürenin tepkimesiyle hazırlanan α -alümina, yumurta lipidlerinden bazı organik klorlu insektisitlerin ayırımında öntemizleme (clean-up) adsorbantı olarak kullanıldı.

Çalışma üç bölümde yapıldı. Birinci bölümde pastör pipete doldurulan α -alümina geri alınabilirlik çalışmalarında kullanıldı. Bunun için bazı klorlu insektisitlerin n-hekzan içinde hazırlanan standart çözeltisi vakum altında α -alüminadan geçirildi. Tutulan insektisitlerin geri kazanılması da yine n-hekzan ile sağlandı. Deney üç farklı α -alümina için tekrar edildi. Üç farklı α -alümina adsorbantının

hazırlanmasında kullanılan alüminyum sülfat 0,02 , 0,05 ve 0,1 M derişimlerinde alındı. Bu çalışmada geri alınabilirlikler %50,0 ile %93,7 arasında değişirken, alüminyum sülfat derişimi arttıkça geri alınabilirliğin de arttığı gözlemlendi. Ancak çalışmanın ikinci ve üçüncü basamaklarında 0,05 M - α -alümina kullanıldı. İkinci bölümde 0,05 M - α -alümina bu kez yumurta lipidlerine karıştırılan standart insektisitlerin geri kazanılmasında öntemizleme (clean-up) adsorbantı olarak kullanıldı. Geri kazanımlar %21,2 ile %40,1 dolaylarında kaldı.

Son bölümde gerçek örnek olarak alınan yumurta sarısında klorlu insektisitlerin kantitatif tayinleri yapıldı. Yumurta lipidlerinin n-hekzan ile alınmasından sonra, yine 0,05 M - α -alümina öntemizleme adsorbantı olarak kullanıldı. Ankara yöresinden alınan köy yumurtası örneklerinde insektisit derişimleri 0,04 ile 0,76 ppm dolaylarında bulundu. 0,62 ile 1,04 ppm arasında bulunan p,p'-DDT ve türevlerin toplam derişiminin, müsaade edilen değerlerden çok yüksek olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Alümina, Organik Klorlu İsektisitler, Gaz Kromatografi, ECD, Yumurta.

ABSTRACT

α -ALUMINA AS CLEAN-UP ADSORBENT FOR SEPARATING SOME CHLORINATED INSECTICIDES FROM EGG LIPIDS

SOYSAL, Emrah

Kirikkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa ÖZCİMDER

April 2006, 43 pages

α -alumina prepared in a homogeneous aqueous medium between the reaction aluminium sulphate and urea was used as clean-up material for separating some organo chloro insecticides from egg lipids.

This work was performed in three sections. In the first section, α -alumina put into a pasteur pipette was used for recovery studies. The standard solution of some chlorinated insecticides was passed through alumina under vacuum. The removal of the adsorbed insecticides was performed with n-hexane. This experiment was repeated for three types of α -alumina which were prepared using 0,02 , 0,05 and 0,1 M initial aluminium sulphate concentrations. The

recoveries varied between 50,0% and 93,7%, but generally increased as aluminium sulphate concentration increased. However, for the second and third section 0,05 M - α -alumina was used. In the second section 0,05 M - α -alumina was applied as clean-up to the separation of insecticides from modal solution egg lipids. The recoveries were between 21,2% and 40,1%.

In the final section the quantitative determination of insecticides in real egg samples was carried out. After liquid-solid extraction of egg lipids with n-hexane 0,05 M - α -alumina was again used as clean-up for separation of insecticides from lipids. By this method the insecticides level of eggs bought from the village in the vicinity of Ankara were found as high as 0,04 – 0,76 ppm. The total concentration of p,p'-DDT derivatives were found between 0,62 and 1,04 ppm which are much higher than the maximum levels determined by law.

Keywords : Alumina, Organic Chloro Insecticides, Gas Chromatography, ECD, Egg.

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sırasında hiçbir yardımını esirgemedен destek olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ÖZCİMDER'e ve tezin oluşturularak yazılmasında her konuda yardımını gördüğüm hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ayla DEMİRCİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca büyük desteklerinden ve fedakarlıklarından dolayı aileme çok teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Pestisitler	2
1.2. Pestisitler ve Çevre	3
1.3. Pestisitlerin Sınıflandırılması	4
1.4. Organik Klorlu İnsektisitler	5
1.4.1. Organik Klorlu İnsektisitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	6
1.4.2. Organik Klorlu İnsektisitlerin Kullanım Alanları	7
1.4.3. Organik Klorlu İnsektisitlerin İnsanlar Üzerindeki Etkileri	8
1.5. Gaz Kromatografi ile Organik Klorlu İnsektisit Kalıntı Analizleri.....	9
1.5.1. Ekstraksiyon.....	9
1.5.2. “Öntemizleme (Clean-up)”, Saflaştırma.....	10
1.5.3. Kromatografik Tayin.....	14
1.6. Yumurta.....	14
1.7. Kromatografi.....	17

1.7.1. Gaz Kromatografi.....	18
1.8. Çalışmanın Amacı.....	20
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
2.1 Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler	21
2.1.1. Cihazlar.....	21
2.1.2. Kimyasal Maddeler	22
2.2. Yöntem	23
2.2.1. α -alumina Kolonunun Hazırlanması ve Özellikleri.....	23
2.2.2. Stok ve Standart İnsektisit Karışımlarının Hazırlanması.....	25
2.2.3. Yumurta Örneğinden Yağ Elde Edilmesi.....	26
2.2.4. α -aluminanın öntemizleme işleminde kullanılabilirliği ve geri alınabilirlik.....	27
2.2.5. Yumurta Yağından İnsektisit Elde Etme (Geri Kazanım).....	28
2.2.6. Yumurta Sarısından İnsektisit Elde Etme (Geri Kazanım).....	29
2.2.7. Gerçek Yumurta Sarısında İnsektisit Tayini.....	29
2.3. Gaz Kromatograf Koşulları.....	29
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	31
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	37
3.1. Geri Alınabilirlik Sonuçlarının Değerlendirilmesi	37
3.2. Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	38
3.2. Sonuçlar	40
KAYNAKLAR	42

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Yumurtanın yaklaşık yüzde bileşenleri.....	15
Şekil 1.2. Gaz kromatograf şeması.....	19
Şekil 3.1. Aldrin (a), Heptaklor epoksit (b), p,p'-DDE (c), p,p'-DDD (d), p,p'-DDT (e) insektisitleri geri alınabilirliklerinin alüminyum sülfat derişimi ile değişimi.....	34
Şekil 3.2. Standart insektisit karışımına ait GC kromatogramı.....	35
Şekil 3.3. 0,05 M- α -alüminadan insektisit geri kazanım GC kromatogramı.....	36
Şekil 3.4. Yumurta yağından insektisit geri kazanım GC kromatogramı.....	36

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Yumurtanın Yaklaşık Besin Değerleri.....	16
Çizelge 1.2. Kromatografik Yöntemlerin Sınıflandırılması.....	17
Çizelge 2.1. α -aluminanın Özellikleri.....	24
Çizelge 2.2. Her Bir İnektisit Çözeltilisinin Derişimi.....	25
Çizelge 2.3. Stok ve Standart Karışımlardaki İnektisit Derişimleri.....	26
Çizelge 2.4. Standart İnektisitlerin Alıkonma Zamanları	28
Çizelge 3.1. α -alumina Dolgu Kolonundan Geri Kazanma Verimleri (%R).....	31
Çizelge 3.2. Yumurta Yağında İnektisit Derişimleri ve Ortalama Geri Alınabilirlik (%R).....	32
Çizelge 3.3. Yumurta Örneklerinde İnektisit Derişimleri (ppb).....	33
Çizelge 4.1. Yumurta Örneklerinde ppm Cinsinden İnektisit Derişimleri.....	39
Çizelge 4.2. Yumurta Örneklerinde Bulunan p,p'-DDT ve Türevlerin ppm Cinsinden Toplam Derişimleri.....	39

1. GİRİŞ

Tarımda kullanılan ilaçlar; besin üretimi, tüketimi ve depolanması sırasında besin değerini bozan ve besinlere zarar veren veya üretim verimini düşüren haşareleri, mikroorganizmaları ve zararlıları etkisiz hale getirerek, tarım arazilerinin birim alandan elde edilecek ürün miktarı ile kalitesini artırmak için gereken kimyasal maddelerdir.

Bugün gıdalara karışan pestisitlerin birçoğunun kanserojen, alerjik ve mutajenik etkileri vardır. Pestisitlerin tümör veya kanser yapıcı oldukları, kısırlık, zeka geriliğine neden olduğu bilinmektedir. Bilimsel çalışmalarla saptanmış bu sonuçlara varıldıkça da kullanılmaları kısıtlanmış veya yasaklanmıştır.

Türkiye’de ise BHC, DDT ve benzer organik klorlu pestisitlerin kullanımları 1970’lerde yasaklanmıştır. Ancak hala kullanılmakta oldukları da bir gerçektir. Ayrıca daha önce kullanılmış olan DDT’nin yirmi yıla kadar parçalanmadan kalması, sorunun kısa sürede çözümlenemeyeceğini göstermektedir.

Bu çalışmada, laboratuvar koşullarında homojen ortamda hazırlanan nötral α -alüminanın yumurta sarısında bazı organik klorlu insektisitlerin tayininde “öntemizleme (*clean-up*)” olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Öntemizleme işlemi sonrasında aldrin, heptaklor epoksit, p,p’-DDE, p,p’-DDD ve p,p’-DDT insektisitlerinin bakiye derişimleri tayin edilmiştir.

1.1.Pestisitler

Pestisitler, artan beslenme ihtiyaçları karşısında bitkisel üretimi artırmak amacıyla tarımsal hastalıklara, zararlılara ve yabancı otlara karşı kullanılan kimyasallardır. Zirai mücadele amacıyla kullanılan pestisitler, bilinçsiz ve kontrolsüz olarak kullanıldıklarında çevre kirliliğine neden olmaktadır. Büyük tarımsal faydalarının yanı sıra canlılar için toksik olan bu maddeler çevreye yayılarak büyük boyutlarda çevre kirliliği problemlerinin ortaya çıkmasına neden olmuş ve günümüzde öncelikle çevre kirleticilerden biri olarak gündeme gelmiştir.

Bugün halen kullanılmakta olan pestisitlerden bazılarının ilk kullanışları yüzyıllar öncesine dayanır. Örneğin kükürtün, mantar öldürücü (fungisit) ve böcek öldürücü (insektisit) özelliğe sahip olduğu yaklaşık 3000 yıl önce biliniyordu. Hommer'in Oddise adlı eserinde, binaların zararlılardan temizlenmesinde kükürt dumanlarının kullanılmasının M.Ö. 12 yy'a kadar uzandığı anlatılmaktadır.

Son yıllarda, dünya kamuoyunda pestisitlerin çevreye etkileri konusunda oldukça yoğun bir ilgi olmuştur. Bunun başlıca nedeni dünyanın bir çok ülkesinde kullanımı yasak olan organik klorlu insektisitlerin çevredeki kalıntılarının artması ve bu maddelerin insan ve hayvan sağlığına önemli ölçüde zararlı olduklarının anlaşılmasıdır.⁽¹⁾ Bu nedenle dünya ülkelerinin bir çoğunda pestisitlerin üretimi ve kullanımına ilişkin katı yasal kontroller getirilmiştir.

Genellikle organik klorlu pestisitler biyolojik parçalanmaya dayanıklıdır ve uygulandıktan sonra yıllarca bozunmadan kalabilmektedirler. Bu nedenlerle organik klorlu pestisit kullanımları sınırlandırılmıştır.

1.2. Pestisitler ve Çevre

Pestisit kullanımında amaç, hedeflenen alanda yeteri kadar kalacak pestisiti kontrol ederek, kullanılan pestisitın çevrede yani su, hava ve toprakta zararsız bileşiklere dönüşme uygulamasının sağlanmasıdır.

Çevrede tayin edilen pekçok pestisit uzun bir zaman önce uygulanmış olabilir. Buna rağmen pestisitın toprakta nasıl hareket edebileceği incelenebilir. Bu hareket pestisitın, bitkilerin kök zonu gibi hedeflenen özel bir alana taşınmış, uygun zaman ve yerde bozunmaya yardım ettiğinde faydalı olabilir. Bazen hedeflenmeyen böcekler, bitkiler ve organizmalar pestisit ile temas edebilir. Bu nedenle hedeflenen zarar ve hedeflenmeyen bitkiler ile hayvanlara olacak zarar kontrol edilmelidir.

Pestisitleri oluşturan kimyasal yapılarıdaki çeşitlilik bu maddelerin çevredeki direncini artıran önemli bir faktördür. Bu tip kimyasallar çevredeki bir metabolitin kaybolması veya kısmen şekil değiştirebilirliğinin potansiyel etkisini belirler. Bu potansiyel etki pestisitın kimyasal yapısına ve onun mikrobiyal dönüşüme duyarlılığına bağlıdır. İşte bu sebepten pestisitın çevredeki hareketi büyük önem taşımaktadır. Pestisit uygulamasının hemen ardından bir veya iki hafta içinde ağır yağışlar olduğunda ve suda çözünürlüğü fazla olan bileşikler kullanıldığında doğrudan yüzey akış suyunda çözünmektedir. Yeraltı sularına karışmaması için pestisitlerin düşük hareketliliğe sahip olması istenmektedir.

Pestisitlerin çevresel etkilerine ilişkin çalışmalar analiz tekniklerinin karmaşıklığı ve kullanılan pestisitlerin çok çeşitli oluşu gibi nedenlerle güçlükle yürütülebilmektedir. Yanlış kullanıldığında pestisitler çevre ve halk sağlığını

riske atabilirler. Pestisitlerin zararlı etkileri, üretim etiketlerine göre saklanarak, biriktirilerek ve pestisitlerin kullanım yönetmeliğine uyularak azaltılabilir.

1.3. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler kimyasal yapılarına göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmanın amacı analizi kolaylaştırmasıdır. Nedeni, benzer yapıdaki bileşiklerin genellikle aynı analitik yöntemle cevap vermeleridir.

Kullanım amaçlarına göre pestisitlerin sınıflandırılması aşağıda verilmiştir.

1. Böceklerle karşı kullanılanlar (İnsektisitler)
2. Mantarlara karşı kullanılanlar (Fungusitler)
3. Otlara karşı kullanılanlar (Herbisitler)
4. Kemirgenlere karşı kullanılanlar (Rodentisitler)
5. Kurtcuklara karşı kullanılanlar (Nematositler)

Kimyasal yapılarına göre pestisitler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir :

1. Organik klorlu pestisitler : BHC, DDT
2. Organik fosfatlı pestisitler : Paration, Tenitrothion
3. Karbamatlı pestisitler : Karbaril, Benomil
4. Herbisit asitler : 2,4-D, 2,4,5-T
5. Üre herbisitler : Dinuron, Linuron
6. S-triazinler : Atrazin, Simazin

Diğerleri : Organo-Civa ve Kalay bileşikleri.

1.4. Organik Klorlu İsektisitler

Organik klorlu insektisitler organik maddelerin klorlanmasıyla elde edilirler. Organik klorlu insektisitler en kararlı pestisitler olarak değeriendirilirler. Bununla birlikte dehidroklorinasyon, oksidasyon, deklorinasyon, hidroliz ve fotokimyasal reaksiyonlara maruz kaldıkları bilinmektedir.⁽²⁾ Bunlar içinde en çok kullanılmış olan DDT'dir. DDT uzun ömürlü olup, yaklaşık %95'inin bozunması için geçen zaman 30 yıl kadardır.

İsektisitlerin bozunması kimyasal veya biyolojik yoldan olur. Bozunma sonucunda oluşan maddeler insektisit özelliği göstermezler. Organik klorlu insektisitler çeşitli yollarla kullanıldıkları yerlerden başka yerlere taşınırlar ve zararlı olmaya devam ederler. Bu nedenle organik klorlu insektisitler bir çok yerde ve bir çok canlı organizmada bulunurlar.

Organik klorlu insektisitlerin ekosistemin bozulması ve kirlenmesi bakımından başlıca özellikleri hayvanlar üzerinde zehir etkisi yapmaları ve yağda çözünmeleridir. Bu insektisitlerin sadece böcekler için değil, omurgasızlar, kuşlar, balıklar ve belli bir dozdan sonra insanlar da dahil olmak üzere bütün memeliler için zehirleyici özellikte olduğu bilinmektedir.⁽¹⁾

Organik klorlu insektisitlerin çoğunun yarı ömrü 10-15 yıl arasındadır. Bunun sonucu olarak ekosistemde uzun bir süre etkilerini sürdürebilecekleri görülür. Bu şekilde her yıl ilaçlanan alanlarda ve toprakta önemli miktarda insektisit birikimi olur.⁽¹⁾

Organik klorlu pestisitlerin yağda çok çözünmeleri nedeniyle organizmaya girdikleri zaman dışarı kolay kolay atılmazlar. Yağ dokularında giderek artan

miktarlarda birikirler. İnsan ve hayvan dokularındaki yağın metabolize edilmesi sonucunda kana geçerek zararlı etkiler oluşturabilirler. İnsan üzerinde kanserojen özelliğe sahip olması hakkındaki endişeler nedeniyle organik klorlu pestisit kullanımından vazgeçilmektedir. Daha çok fosforlu pestisitler, kolay biyolojik bozunmaları nedeniyle tercih edilmektedirler.

1.4.1. Organik Klorlu İnsektisitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Organik klorlu insektisitlerin çoğu uçucu değildir. Lindan hariç tümü suda az çözünür fakat organik çözücülerde kolaylıkla çözünürler. Bu yüzden sulu fazdan uzaklaşmaya ve biyosistemin lipofilik maddelerinde örneğin yağlarda çözünmeyi tercih ederler. Pestisitler oldukça farklı çözünürlük değerlerine sahiptirler. Genellikle birçok pestisitın sudaki çözünürlüğü ppm (mg/L) düzeyindedir. Pestisitlerin sudaki çözünürlükleri kimyasal yapılarının yanısıra pH, sıcaklık, sudaki tuz ve organik madde derişimi gibi parametrelere bağlıdır.⁽²⁾

Suda çözünmeyen pestisitler genellikle askıdaki organik maddelere bağlanabilir ya da buharlaşabilirler. Düşük çözünürlük bileşiminin sudan yağlı maddelere geçme eğilimini (pestisitlerin organizmaların dokularında birikme potansiyellerini) gösterir.⁽²⁾

Pestisitler kalıntı olarak yıllarca dayanabilen çok kararlı bileşiklerden birkaç saat içinde bozunabilen kararsız bileşiklere kadar değişen yapıdadırlar. Pestisitın kimyasal yapısı, su sistemlerindeki kararlılığını belirler. Su ekosistemindeki kararlılık genellikle organoklorlu insektisitler için en yüksek, organofosfatlar için

orta düzeyde, biyolojik kontrol ajanları için en azdır.⁽²⁾ Kararlı pestisitler potansiyel bir tehlike oluşturmaktadır. Çünkü organizmalar uygulanmasından sonra uzun süre pestisitlere maruz kalacaklardır. Bu yüzden kararlı pestisitlerin organizmalarda birikme potansiyeli vardır.

1.4.2. Organik Klorlu İsektisitlerin Kullanım Alanları

Aldrin ve dieldrin toprak zararlıları ve ahşap yapıların tahta kurtlarına karşı korunması için oldukça etkili insektisitlerdir. Dieldrin halk sağlığı açısından önem taşıyan böceklerle karşı da kullanılmaktadır. Aldrin ve dieldrin toksikolojileri ve etki tarzları açısından yakın benzerliktedir. Aldrin ve dieldrin kullanımı 1970'lerin başlarından beri dünyanın birçok yerinde sınırlandırılmış ya da yasaklanmıştır. Fakat bazı ülkelerde kanatlı karınca kontrolünde halen kullanılmaktadır.⁽³⁾

Diğer bir insektisit ise DDT'dir. DDT ve türevleri geniş bir aktivite spektrumuna sahiplerdir. 1970'lerin başlarında ekolojik etkilerinden dolayı birçok gelişmiş ülkede halk sağlığının korunması için ihtiyaç duyulan durumlar dışında kullanımları sınırlandırılmıştır. DDT sarı humma, uyku hastalığı, tifo, sıtma ve böceklerle yayılan diğer hastalıkların kontrolü için halen kullanılabilir.⁽³⁾ Yağda yüksek çözünürlük ve suda düşük çözünürlük DDT ve kararlı metabolitlerinin yağ dokularında birikmesine yol açar. Genellikle beslenme seviyesi daha yüksek olan organizmalar daha düşük beslenme düzeyinde olanlardan daha çok DDT bileşiği içirme eğilimindedirler. Bu bileşikler hayvanların vücutlarında, hava akımlarında ve okyanuslarda dünyanın her yerine taşınabilirler.⁽³⁾

Heptaklor yine diğeri gibi geniş spektrumlu bir insektisit olup, kullanımı birçok ÷lkede sınırlandırılmış ya da yasaklanmıştır. Halen toprağı enjeksiyon yoluyla karınca kontrolü için kullanılmaktadır. Heptaklor epoksit ticari olarak mevcut değildir, heptaklorun oksidasyon ürünüdür.⁽⁴⁾

1.4.3. Organik Klorlu İsektisitlerin İnsanlar Üzerindeki Etkileri

Düşük dozlarda DDT ve metabolitleri insanlarda sindirim ve solunumu takiben hemen hemen tamamen absorblanır, yağ dokularında ve sütte depolanır. İnsanlar üzerindeki epidemiyolojik gözlemler DDT'nin teratojenik etkiye sahip olduğuna dair kesin deliller ortaya koymamıştır. İnsanlar üzerindeki tüm epidemiyolojik çalışmalar DDT'nin kanserojen olmadığını göstermiştir.⁽³⁾

Aldrin ve dieldrin ise insanlar için çok toksiktir. Etkiledikleri organlar merkezi sinir sistemi ve karaciğerdır.⁽³⁾ Aldrin insan bünyesinde dieldrine dönüşür. Dieldrin karaciğer, böbrek ve kaslarda az birikmesine karşın, büyük kısmı değişikliğe uğramadan yağ dokularında depolanır ve yağ dokularından çok yavaş kaybolur.⁽⁵⁾

Heptaklor vücuda alındığı zaman heptaklor epoksite dönüşür. Heptaklor epoksit karaciğer, böbrek ve kaslarda depolanır.⁽⁵⁾ Akut maruziyetin olduğu (sindirim, deri ya da solunum yoluyla) klinik vakalarda merkezi sinir sistemini etkilediğı gör÷lmüştür. Heptaklor insanlar için kanserojen değildir.⁽³⁾

1.5. Gaz Kromatografi ile Organik Klorlu İnektisit Kalıntı Analizleri

Su, gıda maddeleri, toprak ve tahılda rastlanan pestisitlerin temel kaynakları ;

- a. Bitkilerin ilaçlanması
- b. Toprak altı suyuna pestisitli tarım ilaçlarının sızıntısı
- c. Nehir, ırmak ve göl gibi yerlere atık bırakılması
- d. Tarım ilaçları sanayisinden nehir, göl, toprak gibi ortamlara atık bırakılması olarak sayılabilir.

Gıda maddelerindeki tarım ilacı kalıntısı tayinleri birhayli güçtür. Çünkü kompleks yapılar içerisinde yüzlerce tarım ilacının belirlenmesi ve kantitatif tayinlerinin yapılması gerekir. Geleneksel analitik yöntemler zaman alıcı, masraflı, ayrıca pahalı çözücülerin ve adsorbanların kullanıldığı yöntemlerdir. Bu nedenle eser miktardaki pestisit kalıntılarının gıda maddesi matrisinden alınıp gaz veya sıvı kromatografiler ile tayin edilebilmeleri için özellikle örneklere öntemizleme gereklidir. Tarım ilacı kalıntı analizleri şu basamaklarda gerçekleştirilir:

1. Örnek alma
2. Pestisit örnekten ekstraksiyonu
3. Öntemizleme (Clean-up)
4. Kalitatif ve kantitatif tayin.

1.5.1. Ekstraksiyon

Organik klorlu inektisit kalıntılarının çeşitli örneklerden alınması değişik ekstraksiyon yöntemleriyle yapılır. Biyolojik ve tarım örneklerinden organik klorür alınması heksan, eter, aseton, alkoller, asetonitril gibi çözücü ekstraksiyonları ile

gerçekleştirilir. Örneğin süttten ekstraksiyon heksan, kloroform - metanol karışımı, dietileter - petrol karışımı ile yapılır. Sebzelerden ekstraksiyon asetonitril veya sulu aseton ile gerçekleştirilir. Sudan bir organik çözücü ile sıvı - sıvı ekstraksiyon yapılır. Bazı hallerde asitlendirilmiş su - heksan karışımı, bazı durumlarda katı faz ekstraksiyonu kullanıldığı literatürde görülmektedir.^(6,7,10) Toprakta insektisit ekstraksiyonunda çoğunlukla soxlet ekstraksiyonu tercih edilir. Hayvansal gıdalardan ekstraksiyonda yine soxlet ekstraksiyonu, katı-sıvı ekstraksiyonu (SLE), süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SFE), basınçlı sıvı ekstraksiyonu (PLE), membran ekstraksiyonu (ME) gibi yöntemler kullanılmaktadır.^(6,7,11,12,14,15)

1.5.2. “Öntemizleme (Clean-up)”, Saflaştırma

Düşük derişimlerdeki eser madde tayinlerinde de genelde gaz kromatografi kullanılır. Bu nedenle örnek içindeki maddenin kromatografa enjekte edilmeden önce izole edilmesi veya deriştirilmesi gerekir.

Yukarıda belirtildiği gibi insektisitler kompleks bir matris içinde bulunurlar. Ekstraksiyonla insektisitlerin yanısıra diğerk birçok maddede örnekten organik sıvı faza geçmektedir. Kromatografik yöntemlerin ayırım gücü çok yüksek olmasına rağmen ekstraktı doğrudan kromatografik sisteme vermek hem ayırım güçlüğü hem de sisteme zarar vermesi yönüyle mahsurludur. Bu nedenlerle, insektisitlerin konsantre edilmeleri ve kompleks ortamdan ayrılmaları gerekir. Bu amaçla kullanılan işlemin adı “öntemizleme (clean-up)” olarak adlandırılır. Öntemizleme olarak sıvı-sıvı dağılım sistemleri, kolon kromatografi, ince tabaka kromatografi, sülfürik asit öntemizleme sistemi, kağıt kromatografi, gel geçirgenlik kromatografi yöntemleri kullanılır. Sayılan yöntemler arasında sıklıkla kullanılan kolon

kromatografidir. Bu yöntemde bir cam kolon florosil, alumina, Kiesel gel, silika, XAD, karbon siyahı, C-18 kartuşları gibi adsorbanlarla doldurulur. Bu metodlardan bazıları oldukça pahalıdır ve bazen analiz giderlerinin yüzde ellisine varan oranda masraflı olabilir. Bu nedenle düşük maliyetli öntemizleme yapabilmek için hala çeşitli adsorbanlar denenmektedir.

Gerçek örneklerde, özellikle kompleks matrislerin bulunduğu ve yüksek lipid derişimlerinin var olduğu biyolojik örneklerde, ön işlemler zor ve zaman alıcıdır. Literatürde tanımlanan yöntemlerin birçoğu, örnek ne olursa olsun önce bir organik çözücü ile ekstraksiyon, sonra birkaç öntemizleme basamağı ile pestisitleri matristen ayırma, saflaştırma, deriştirme ve son olarak kromatografik ayırmadan oluşmaktadır.

Yumurta sarısı kompleks bir yapıdadır ve insektisitlerin alınıp tayin edilmeleri yukarıda verilen basamakların uygulanmasıyla gerçekleşir.

Katı faz öntemizleme işlemi, kullanılan en yaygın saflaştırma işlemidir. F.J. Schenck ve arkadaşları⁽⁶⁾, grafitize karbon siyahını ve aminopropil SPE kolonunu kullanarak yumurtada organik fosforlu insektisitleri tayin etmişlerdir. Ardından da florosil kolonlarıyla çalışmışlardır. Yine F.J. Schenck bir başka çalışmasında, mini-florosil kolonlarını bu kez yalnızca klorlu insektisitlerin saflaştırılması için kullanmıştır.⁽⁷⁾ Ayrıca C-18 dolgu kolonlarının da clean-up için kullanıldığı görülmektedir.⁽⁸⁾

Colume ve arkadaşları⁽⁹⁾, bazı zirai ürünlerde geliştirdikleri yarı otomatik yöntemle 23 organoklorlu insektisiti gaz kromatografi elektron yakalama detektörü (GC-ECD) ile tayin etmişlerdir. Yine öntemizleme işlemi için RP-C-18, amberlite XAD-2, florosil, silika-gel, alumina, chrolut-EN, aktif karbon da denemişlerdir. Bu

maddelerin 70 mg'lık miktarını doldurdıkları kolondan vakumla geçirmişler, aldıkları 1 mL'lik fraksiyonları etil asetat kullanarak buharlaştırdıktan sonra GC ile kantitatif tayin yapmışlardır.

S. Bengtsson⁽¹⁰⁾, sudan insektisit ekstraksiyonu için RP-C-18 dolgu kolonunu kullanarak gaz kromatografi elektron yakalama detektörü (GC-ECD) ile kantitatif tayin yapmıştır.

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu yöntemiyle 16 organik klorlu insektisit yumurtada tayini GC/ECD kullanılarak yapılmıştır.⁽¹¹⁾ Yöntemde 680 bar basınç altında ve 40⁰C'da 40 dakika boyunca toplam 120 L CO₂ kullanılarak insektisitler ekstrakte edilmişlerdir. Genel çözücü ekstraksiyon yöntemlerine alternatif olabilecek yöntem, pahalı ve uygulaması çok güçtür.

R. Carabias-Martinez ve arkadaşları⁽¹²⁾, HPLC'ye bağlanmış membran öntemizleme yöntemiyle yumurtada insektisit tayini yapmışlardır. Yöntemde membran HPLC sistemine bağlanıp on-line olarak kullanılmış ve daha çok fosforlu insektisitlerin tayini yapılmıştır. Yöntemin kolay olduğu söylenmesine rağmen kompleks bir membran/HPLC sistemi kullanılmıştır.

Doğrudan GC/MS 'ye örnek enjeksiyonu ile yumurtada insektisit tayini yapıldığı da literatürde görülmektedir.⁽¹³⁾ Yöntem yumurta örneğinin NaCl ve asetonitril kullanılarak blender ile parçalanmasına, santrifüjlendikten sonra GC/MS-MS ile analizine dayanmaktadır. Hızlı ve masrafsız olan bu yöntem aynı zamanda öntemizleme ve buharlaştırma işlemleri uygulanmaması avantajına sahiptir.

N. Furusawa⁽¹⁴⁾, normal faz sıvı kromatografi ile yumurtada aldrin, dieldrin ve DDT gibi insektisitleri tayin ederken katı faz ekstraksiyonu yardımıyla lipidleri

ayırılmışlardır. Ayırmada ise tam olarak ticari ISOLUTE-NH₂ kolonunu kullanmışlardır. Karşılaştırma olarak kullanılmış nötral alumina ile SPE kolonunda geri alınma %50 dolaylarında iken, standart ISOLUTE-NH₂ ile geri alınabilirlik %96 - %103 arasında bulunmuştur. Buna göre aldrin, dieldrin ve DDT türevleri için en yüksek geri alınabilirliğin ISOLUTE-SPE-NH₂ kolonları ile sağlandığı belirtilmiştir.

Yine N. Furusawa ve arkadaşları⁽¹⁵⁾, yumurtada aynı tür insektisitleri tayin etmek için gel geçirgenlik kromatografisi kullanmışlardır. Lipidlerden insektisit ayırımını florosilli makrokolonla yapmışlardır. Ancak ekstraksiyon ve lipidlerden ayırma işlemleri oldukça uzun ve problemliler olarak görülmüştür.

Yukarıdaki verilerden görüldüğü gibi “öntemizleme” yumurtada insektisit tayinlerinde GC kullanıldığında vazgeçilemez bir basamaktır. Verilen bu çalışmalarda modern öntemizleme sistemleri (STME gibileri) kullanılırken farklı geleneksel silika, alumina gibi adsorbanlarında kullanıldığı görülmektedir.⁽¹⁶⁾ Kolay ve farklı özelliklerde hazırlandığı⁽¹⁷⁾ literatürde belirtilen α -alumina laboratuvarımızda farklı partikül dağılımında hazırlanmış ve bazı çalışmalarda; florür zenginleştirilmesinde, insektisit ekstraksiyonları için katı faz ekstraksiyon adsorbanı ve HPLC kolon dolgu maddesi olarak bazı anyonların ayrılabilirliğinde kullanılmıştır.^(18,19,20)

Bu çalışmada ise yumurtada bazı organik klorlu insektisit kalıntılarının tayininde laboratuvar koşullarında kolay, masrafsız ve tekrarlanabilir özelliklerde elde edilen nötral α -aluminanın öntemizleme işlemlerinde etkin olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

1.5.3. Kromatografik Tayin

Eser miktardaki insektisitlerin tayininde öncelikle kromatografik yöntemler akla gelir. Son zamanlarda normal ve ters faz yüksek basınçlı sıvı kromatografileri kullanılmakla birlikte, özellikle rutin analizlerde kılcal kolon gaz kromatograf - elektron yakalama detektörü (CCGC -ECD) kullanılmaktadır. Bu tercihte ,

- Yüksek ayırım gücü
- Detektörün klorlu maddelere karşı seçici oluşu
- Ucuz hareketli faz kullanımı

etkili olmaktadır.

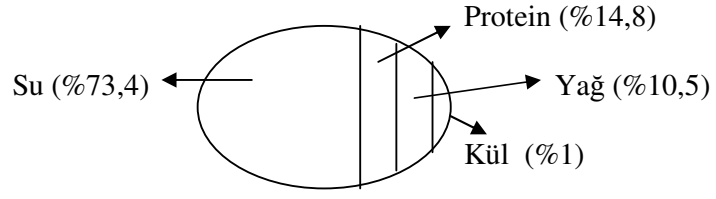
1.6. Yumurta

Yumurtanın koruyucu kabuk, zar ve besleyici maddeler içeren özelleşmiş bir yapısı mevcuttur. Çok değerli bir besin maddesidir. Besin değerleriyle ilgili bilgiler Çizelge 1.1’de verilmiştir.⁽²¹⁾ Çeşitli kuş ve kümes hayvanları yumurtalarının bileşimleri genel olarak birbirine benzer. Yalnız bileşenindeki maddelerin oranı farklıdır. Şekil 1.1’de tavuk yumurtası için yaklaşık yüzde bileşen değerleri gösterilmiştir.

Tavuk yumurtasının ağırlığı 40-70 g arasında değişirse de ortalama ağırlığı yaklaşık 52 g olarak kabul edilmektedir. Böyle bir yumurtanın yaklaşık olarak 6 g’ı kabuk, 30 g’ı yumurta akı ve 16 g’ı yumurta sarısıdır. Yumurta akı bir albümin eriğidir; içinde %36 kadar su bulunur. Yumurta sarısı ise protein, yağ ve vitaminler bakımından değerli olup, %32’sini yağ ve yağa benzer maddeler meydana getirir. Bunlar arasında lesitin ve kolesterin önemlidir. İçinde A, D ve B vitaminleri

bulunan yumurta sarısı, demir bakımından da oldukça zengindir (Çizelge 1.1).
52 g'lık bir yumurtada yaklaşık 6 g protein, 4,8 g'da yağ bulunur.

Yumurtanın gelişme çağında olan çocuklar, hastalar için olduğu kadar, yetişkin sağlıklı insanların da beslenmesinde önemli bir yeri vardır.



Şekil 1.1. Yumurtanın Yaklaşık Yüzde Bileşenleri.

Çizelge 1.1. Yumurtanın Yaklaşık Besin Değerleri⁽²¹⁾

BESİN ELEMENTİ	BÜTÜN	BEYAZ	SARI
Enerji (kkal)	75	17	59
Protein (g)	6,25	3,52	2,78
Toplam yağ (g)	5,01	0	5,12
Toplam karbonhidrat (g)	0,6	0,3	0,3
Yağ asitleri (g)	4,33	0	4,33
Doymuş yağlar (g)	1,55	0	1,55
Tekli doymamış yağlar (g)	1,91	0	1,91
Çoklu doymamış yağlar (g)	0,68	0	0,68
Kolesterol (mg)	213	0	213
Tiamin (mg)	0,031	0,002	0,028
Riboflavin (mg)	0,254	0,151	0,103
Niasin (mg)	0,036	0,031	0,005
B ₆ vitamini (mg)	0,070	0,001	0,069
Folat (mcg)	23,5	1,0	22,5
B ₁₂ vitamini (mcg)	0,50	0,07	0,43
A vitamini (IU)	317,5	0	317,5
D vitamini (IU)	24,5	0	24,5
E vitamini (mg)	0,70	0	0,70
Kolin (mg)	215,1	0,42	214,6
Biotin (mcg)	9,98	2,34	7,58
Kalsiyum, Ca (mg)	25	2	23
Demir, Fe (mg)	0,72	0,01	0,59
Magnezyum, Mg (mg)	5	4	1
Bakır, Cu (mg)	0,007	0,002	0,004
İyot, I (mg)	0,024	0,001	0,022
Çinko, Zn (mg)	0,55	0	0,52
Sodyum, Na (mg)	63	55	7
Manganez, Mn (mg)	0,012	0,001	0,012

1.7. Kromatografi

Kromatografi bir karışım içinde bulunan maddelerin, bir sabit faz üzerinden bir hareketli faz yardımıyla geçirilirken sabit faz üzerinde farklı sürelerde kalıp birbirlerinden ayrılmaları yöntemidir. Numune içindeki maddeler iki farklı faz (örneğin gaz-sıvı) arasında meydana getirecekleri dengeler sonucu, hareket eden faz tarafından sıra ile sabit fazdan sürüklenerek ayrılırlar.

Çizelge 1.2’de görüldüğü gibi kromatografik yöntemler önce hareketli fazın türüne göre ikiye daha sonra da sabit fazın türüne göre sınıflara ayrılır.⁽¹⁶⁾

Çizelge 1.2. Kromatografik Yöntemlerin Sınıflandırılması

1. Gaz Kromatografisi
 - a) gaz-sıvı (GLC)
 - b) gaz-katı (GSC)
2. Sıvı Kromatografisi
 - a) sıvı-sıvı (LLC) “Kağıt Kromatografisi”
 - b) sıvı-katı (LSC) “İnce Tabaka Kromatografisi”
 - c) iyon değiştirme
 - d) moleküler elek

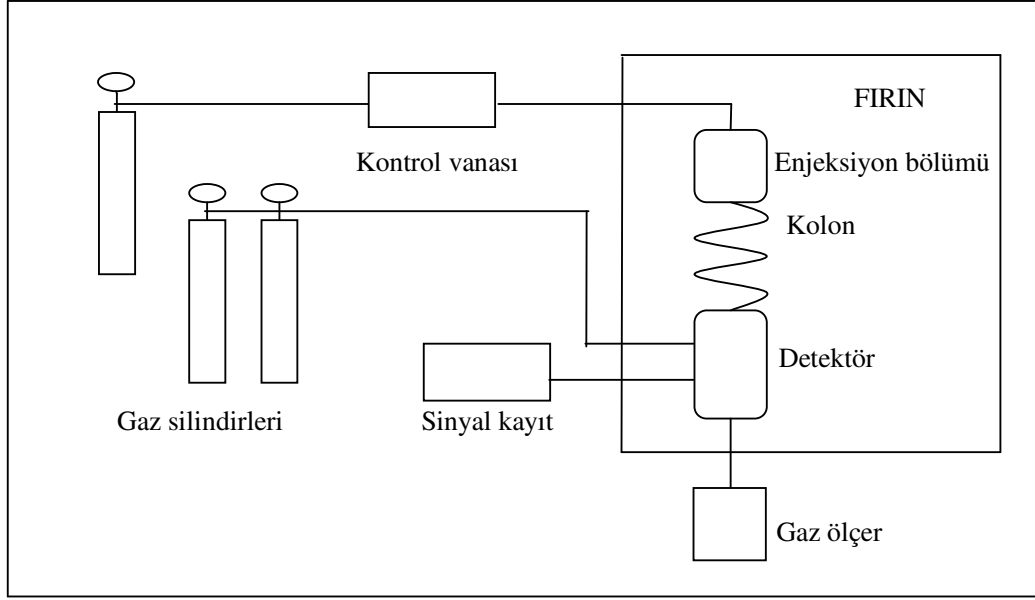
1.7.1. Gaz Kromatografi

Gaz kromatografinin kolon girişinde bulunan enjeksiyon kısmında ayrılacak karışım, bir enjektör yardımıyla kolonun ön kısmına verilir. Burası ısıtılmış durumdadır. Karışım hemen buharlaşır ve bir silindirden alınan hareketli faza ve hareketli fazdan sabit faza farklı hızlarda göç ederek devamlı taşınırlar ve böylece birbirinden ayrılarak farklı zamanlarda kolonlardan çıkarlar. Kolonun sonuna konan uygun bir dedektörle tespit edilerek miktarlarıyla orantılı olarak kaydedilirler. Şekil 1.2'de gaz kromatografi sisteminin kısımları gösterilmiştir.⁽¹⁶⁾ Gaz kromatografi sistemi belli başlı şu kısımlardan oluşur:

1. Taşıyıcı gaz bulunan silindir (N₂, He, H₂)
2. Gaz akışını kontrol eden basınç ayarlayıcılar
3. Enjeksiyon bölmesi
4. Kolon
5. Dedektör
6. Kaydedici
7. Enjektör, kolon ve dedektör için sıcaklık kontrolü

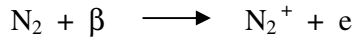
Gaz kromatografide kullanılan bazı dedektörler:

1. Isı İletkenlik Dedektörü (Katarometre)
2. Alevde İyonlaşma Dedektörü (FID)
3. Elektrokimyasal Dedektörler
4. Kütle Spektrometresi (MS)
5. Elektron Yakalama Dedektörü (ECD)

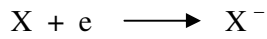


Şekil 1.2. Gaz Kromatograf Şeması.⁽¹⁶⁾

Elektron yakalama dedektörü, elektronegatif atom içeren maddelere karşı duyarlı olduğu için çok yaygın olarak kullanılan bir dedektördür. Dedektör esas olarak iki elektrot ve “ β ” ışınları yayan radyoaktif maddeden oluşur. Radyoaktif madde olarak çoğunlukla ^{63}Ni kullanılır. Kolondan gelen taşıyıcı gaz azot, beta ışınlarının etkisi ile moleküler iyon haline gelirken elektron verir.



Dedektördeki elektrotlar arasında yukarıdaki tepkimeye göre oluşan elektronlar ile bir akım meydana gelir. Dedektörün iyonlaşma bölgesine kolondan taşıyıcı gaz ile beraber bir elektronegatif element, “X”, içeren madde gelmesi halinde,



elektron bu element tarafından yakalanır ve akımda bir azalma meydana gelir. Akımdaki bu azalma sinyal olarak gözlenir.

Elektron yakalama dedektöründe taşıyıcı gaz olarak hidrojen, helyum veya azot kullanılır. Oksijen ve su buharlarından adsorpsiyon sistemlerinden geçirilerek temizlenmiş azot, dolgu kolonlar için en iyi taşıyıcı gazdır. Ayrıca azotun diğer taşıyıcı gazlardan daha ucuz olması tercih nedenidir.

1.8. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, laboratuvar koşullarında homojen ortamda üretilen nötral α -alüminanın öntemizleme adsorbanı olarak kullanılabilirliği ve yumurtadaki bazı organik klorlu insektisitlerin tayininde uygulanabilirliği amaçlanmıştır. Farklı derişimlerde hazırlanmış α -alümina ile geri alınabilirlik çalışmalarının ardından, gerçek örnekler kullanılarak yumurtada bazı organik klorlu insektisitlerin bakiye derişimleri tayin edilmiştir.

Çalışmada, yüksek ayırma gücü nedeniyle kılcal kolon gaz kromatografi cihazı ve klorlu maddelere karşı büyük seçici özelliği ile elektron yakalama dedektörü kullanılmıştır.

Çalışma şu bölümlerden oluşmaktadır :

- ✓ Yumurtadan yağ elde edilmesi
- ✓ α -alüminanın standart karışımdan insektisit tutma özelliği ve öntemizleme adsorbanı olarak kullanılabilirliği
- ✓ α -alümina öntemizleme ile yumurta yağından insektisit geri kazanımı
- ✓ α -alümina öntemizleme ile yumurta sarısından insektisit geri kazanımı
- ✓ Gerçek örnekte insektisit tayini.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

2.1.1. Cihazlar

1. Gaz Kromatograf (GC), TERMO QUEST CE INSTRUMENTS TRACE GC
2000 SERIES
2. Enjektör, 10µL HAMILTON
3. pH Metre, METTLER TOLEDO MP 220
4. pH Elektrodu, METTLER TOLEDO
5. Filtre sistemi, SARTORIAUS
6. Ultrasonik banyo, BANDELIN SONOREX SUPER RK 510H

2.1.2. Kimyasal Maddeler

1. Aldrin, EPA RESEARCH
2. Heptaklor epoksit, EPA RESEARCH
3. p, p' - DDE, EPA RESEARCH
4. p, p' - DDD, EPA RESEARCH
5. p, p' - DDT, EPA RESEARCH
6. n-Hexan, (Merck), GC saflıkta
7. Susuz Na₂SO₄, (Merck), analitik saflıkta
8. Nötral α -alumina (laboratuarda elde edildi)
9. Al₂(SO₄)₃, (Merck), analitik saflıkta
10. NH₃, (Merck), %25 w/v
11. Aseton, (Merck)
12. HNO₃, (Merck)
13. Asetonitril, (Merck)
14. Üre, (Merck)
15. Damıtık su

2.2. Yöntem

2.2.1. α -Alumina Kolonun Hazırlanması ve Özellikleri

Öntemizleme adsorbantı olarak kullanılmakta olan alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) genellikle 700°C 'da dehidrasyonla hazırlanır. Çok küçük miktarda α -alumina içerirken önemli kısmı γ -aluminadır. Ayrıca α -aluminanın daha az aktif olduğu literatürde iddia edilmektedir (Poole & Poole).⁽²²⁾ Nötral alumina (pH: 6,9 – 7,1) esterlerin, hidrokarbonların, aldehytlerin, ketonların, alkollerin ve zayıf organik asitlerin bazların ayırımında kullanılmaktadır. Bazik alumina (pH: 10 – 10,5) kationların ayırımında, asidik alumina (pH: 3,5 – 4,5) anyonların ayırımında iyon değiştirici olarak kullanılırlar. Ancak bu kadar geniş bir uygulamaya sahip olmasına rağmen alumina, silika kadar yoğun kullanılmamaktadır. Aslında düşük ve yüksek pH'larda silikaya göre dayanıklı oluşu en büyük avantajıdır.

Çalışmamızda kullandığımız α -alumina laboratuvarımızda, Sarıkaya ve arkadaşlarının tarif ettiği şekilde hazırlandı.⁽¹⁷⁾ İlk olarak 266,568 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ alındı. Birkaç damla nitrik asit içeren damıtık suda çözüldü. 0,4 M'lık 1L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ stok çözeltisi hazırlandı. Literatürde önerildiği gibi $[\text{Üre}]/[\text{Al}^{3+}]$ oranını 5,4 yapmak için 200 mL stok alüminyum sülfat çözeltisine 52 g üre eklendi ve çözeltinin pH'nı %25 amonyak ile 3,42 yapacak şekilde damıtık su ile 1600 mL ye tamamlanarak Al^{3+} derişimi 0,1 M yapıldı. Sonrasında çözelti karıştırılarak kaynama noktasında 4 saat ısıtıldı. Alüminyum hidroksit çöktürüldü. Oluşan alüminyum hidroksit normal filtre kağıdında süzülerek damıtık su ve aseton ile yıkandı. Elde edilen alüminyum hidroksit 110°C 'da iki saat kurutuldu. Son olarak alüminyum hidroksitin α -aluminaya dönüşmesi için 1100°C 'da 4 saat süre ile kalsine edildi. Elde edilen

alüminanın özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.⁽¹⁷⁾ Aynı işlemler Al³⁺ başlangıç derişimleri 0,02 , 0,05 ve 0,1 M alınarak tekrarlandı ve üç farklı özellikte alumina hazırlandı.

Çizelge 2.1. α -alüminanın Özellikleri⁽¹⁷⁾

Al ³⁺ Derişimi	0,02M	0,05M	0,1M
Alumina türü	Nötral*, α -Al ₂ O ₃	Nötral*, α -Al ₂ O ₃	Nötral*, α -Al ₂ O ₃
Partikül çapı	Küresel	Küresel	Küresel
Bağımsız parçacıkların ort. çapı	0,6 μ m	0,6 μ m	0,6 μ m
Aglomerasyon ort. çapı	10 μ m	17 μ m	34 μ m
Hacimsal aglomerasyon yüzdesi	54	60	68
Spesifik yüzey alanı	68 m ² /g	77 m ² /g	89 m ² /g
Toplam spesifik gözenek hacmi	0,270 cm ³ /g	0,185 cm ³ /g	0,160 cm ³ /g
Yoğunluk	~3,5 cm ³ /g	~3,5 cm ³ /g	~3,5 cm ³ /g

* %10 Al₂O₃ / H₂O

α -alumina 1100⁰C’da tamamen kristal yapıya sahiptir. Çizelge 2.1’de farklı derişimlerde hazırlanan α -alüminanın özellikleri karşılaştırılmıştır. Buna göre başlangıç derişimi 0,02 M alınan α -alumina 0,270 cm³/g toplam spesifik gözenek hacmi göstermektedir. Deney şartlarında %54 aglomerasyona sahiptir. 0,05 M’lik α -alumina 0,185 cm³/g toplam spesifik gözenek hacmine ve deney şartlarında %60 aglomerasyona sahiptir. 0,1 M’lik α -alumina ise 0,160 cm³/g ile çalışılan farklı derişimlerdeki α -alüminada en küçük toplam spesifik gözenek hacmine, %68’le de en yüksek hacimsel aglomerasyona sahip özelliktedir. Kullanılan derişimlerdeki α -alumina küresel yapısı ile yaklaşık 3,5 cm³/g yoğunluktadır (Çizelge 2.1).

Elde edilen üç farklı α -alumina, katı faz ekstraksiyonu için sabit faz olarak kullanılabilir özellikleri taşımaktadır.⁽¹⁷⁾

2.2.2. Stok ve Standart İsektisit Karışımlarının Hazırlanması

EPA RESEARCH'den temin edilen standart insektisitlerden n-heksan (MERCK) ile stok insektisit çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan insektisit çözeltilerin derişimleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Herbir İsektisit Çözeltilisinin Derişimi

İsektisit	Derişim (mg/ml heksan)
Aldrin	4,2
Heptaklor epoksit	8,1
p,p' - DDE	6,3
p,p' - DDD	4,9
p,p' - DDT	4,7

Ardından stok insektisit çözeltilerinden alınarak, n-heksan ile stok insektisit karışımı hazırlandı (Çizelge 2.3). Geri alınabilirlik çalışmaları için de stok insektisit karışımı kullanılarak yine n-heksan (5 mL) ile standart insektisit karışımı hazırlandı (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3. Stok ve Standart Karışımlardaki İnsektisit Derişimleri

İnsektisit	Stok Karışım (µg/mL)	Standart Karışım (ng/mL)
Aldrin	0,81	1,63
Heptaklor epoksit	0,84	1,10
p,p'-DDE	1,27	7,65
p,p'-DDD	0,80	8,01
p,p'- DDT	0,94	9,43

2.2.3. Yumurta Örneğinden Yağ Elde Edilmesi

Yumurtadan yağ elde etmek için 10 g yumurta sarısı tartılarak alındı. İçerisindeki suyu elimine etmek amacıyla susuz-Na₂SO₄ ile karıştırıldı. Hamur kıvamına geldikten sonra üzerine 20 mL asetonitril ve 40 mL n-heksan ilave edildi.⁽¹⁵⁾ Otomatik karıştırıcı kullanılarak 2 saat süreyle karıştırma işlemi yapıldı. Santrifüj tüplerine alınan bu karışıma 5 dakika santrifüj uygulandı.

Daha sonra çözelti ve çökelek kısımları birbirinden ayrılarak, çökelek kısmı atıldı. Ayırma hunisine alınan sarı renkli çözelti kısmı ise iki faz oluşturdu. Üst faz, n-heksan içinde çözülmüş yumurta yağını, alt faz ise asetonitril çözücüsünü verdi. Ayırma hunisi kullanılarak alınan üst fazın oda koşullarında buharlaşması sağlandı. Her yumurta sarısından yaklaşık 2,3 – 2,5 g yumurta yağı elde edildi.

2.2.4. α -aluminanın Öntemizleme İşleminde Kullanılabilirliği ve Geri Alınabilirlik

0,02 , 0,05 ve 0,1 M'lik derişimlerde hazırlanan üç farklı α -aluminanın herbirinden 0,5 g alınarak pipetlere dolduruldu. Her kolona standart insektisit karışımından 0,1 mL verildi. n-heksan kullanılarak 3 defa ekstraksiyon işlemi gerçekleştirildi. İlki 2,5 , ikincisi 6 mL olacak şekilde 2 fraksiyonda toplanan ekstraktlardan ilk gelen 2,5 mL'lik fraksiyon GC'ye verilmedi. Nedeni ise gerçek örnek çalışmalarında görülen sarı rengin ilk 2,5 mL'lik fraksiyonlarda gelmesidir. Hemen ardından alınan her 6 mL'lik fraksiyon 0,1 mL'ye konsantre edilerek 5 μ L hacminde GC'ye enjekte edildi. Alınan kromatogramlarda piklerin yükseklikleri hesaplandıktan sonra, standartın pik yükseklikleriyle karşılaştırılarak kantitatif analiz yapıldı (Çizelge 3.1).

Geri alınabilirlik çalışmalarında ilk olarak Çizelge 2.3'de derişimleri gösterilen standart karışımından GC'ye 5 uL enjekte edilerek kromatogramı alındı. Bu aşamadan sonra örneklerin kromatogramları ve aldrine göre bağıl alıkonma süreleri, standart karışımın kromatogramı ve aldrine göre bağıl alıkonma süreleri ile karşılaştırılarak kalitatif analiz yapıldı.

Çalışılan kromatografik koşullarda standart karışımındaki pestisitlerin alıkonma zamanları ve aldrine göre bağıl alıkonma zamanları Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Standart İsektisitlerin Alıkonma Zamanları

İsektisit	Alıkonma Zamanı (Dakika)	Bağıl Alıkonma Zamanı (Aldrine Göre)
Aldrin	12,27	1,00
Heptaklor epoksit	13,04	1,06
p,p -DDE	14,30	1,17
p,p -DDD	15,43	1,26
p,p -DDT	16,52	1,35

2.2.5. Yumurta Yağından İsektisit Elde Etme (Geri Kazanım)

Geri alınabilirlik için, sabit faz olarak üç farklı derişimde hazırlanmış 0,02 , 0,05 ve 0,1 M'lik α -alumina dolgu kolonları, hareketli faz olarak ise n-heksan kullanıldı. 0,25 g yağ örneğı 0,5 ml n-heksanda çözülererek üzerine standart isektisit karışımından 0,1 mL ilave edildi. Bu karışımından üç kez hazırlanarak, farklı derişimlerdeki α -alumina dolgu kolonlarına verildi. n-heksan ile ilki 2,5 , ikincisi 6 mL olacak şekilde 2 fraksiyonda ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirildi. İlk gelen 2,5 mL'lik fraksiyonlarda sarı rengin olması nedeniyle GC'ye verilmedi. Alınan her 6 mL'lik fraksiyon 0,1 mL'ye konsantre edilerek 5 μ L hacminde GC'ye enjekte edildi. Kromatogramdaki pik yükseklikleri standart pik yüksekliğı ile karşılaştırılarak kantitatif analizleri yapıldı.

2.2.6. Yumurta Sarısından İsektisit Elde Etme (Geri Kazanım)

Yumurta sarısından geri alınabilirlik çalışmasında yumurta sarısı 2 saat süreyle blender kullanılarak parçalandı. Buradan 0,25 g yumurta sarısı tartılarak susuz- Na_2SO_4 ile karıştırıldı. Hamur kıvamına geldikten sonra üzerine 0,5 mL standart insektisit karışımı, 20 mL asetonitril ve 40 mL n-heksan çözücülerini ilave edildi. 1 saat ultrasonik banyoda bekletildi. Çökelek ve çözelti birbirinden ayrılarak, çözelti kısmı 0,02 , 0,05 ve 0,1 M'lik α -alumina dolgu kolonlarına verildi. Ardından n-heksan ile ilki 2,5 , ikincisi 6 mL olacak şekilde 2 fraksiyonda ekstraksiyon işlemi gerçekleştirildi. İlk gelen 2,5 mL'lik ekstraktlar atıldı. Daha sonra gelen her 6 mL'lik ekstrakt 0,1 mL'ye konsantre edilerek 5 μL hacminde GC'ye enjekte edildi.

2.2.7. Gerçek Yumurta Sarısında İsektisit Tayini

2.2.3'deki gibi önce yumurta sarısından yağ elde edilmiş, sonra bu yağdan 0,25 g alınıp n-heksan ile çözüldükten sonra α -alumina dolgu kolonunda öntemizleme işlemi uygulanmıştır.

Gerçek örnek çalışmalarında Ankara yöresinden alınan köy yumurtaları kullanıldı. Organik klorlu insektisitlerden aldrin, heptaklor epoksit, p,p'-DDE, p,p'-DDD ve p,p'-DDT 'nin bakiye derişimleri tayin edildi.

2.3. Gaz Kromatograf Koşulları

Yapılan ön çalışmaların bulgularına göre gaz kromatografi cihazının programı yapılmıştır. Buna göre, gaz kromatografi cihazının sıcaklığı 70°C 'da

1 dakika kalacak, 15⁰C/dakika hızla 220⁰C'a çıkacak, 3⁰C/dakika hızla 276⁰C'a çıkacak ve burada hiç beklemeden başlangıçtaki sıcaklığa dönecek şekilde programlanmıştır.

Taşıyıcı Gaz : N₂ gazı

Taşıyıcı Gaz Hızı : 2,5 ml/dak

Tamamlayıcı Gaz : N₂ gazı

Tamamlayıcı Gaz Hızı : 30 ml/dak

Kolon : Zebron ZB-1 30 m X 0,25 mm ve 0,25 ul film kalınlığında

Detektör : Elektron Yakalama Detektörü (ECD)

Kolon ve Enjeksiyon Bölümü Sıcaklığı : 300⁰C

Zebron ZB-1 model kolonda kolon dolgu maddesi %100 metil siloksan'dır. 30 m uzunluğunda, 0,25 mm iç çapına ve 0,25 µm film kalınlığına sahiptir. Sıcaklık limiti – 60⁰C ve 360 / 370⁰C arasındadır.

Deneyler Elektron Yakalama Dedektörü (ECD) ile gerçekleştirilmiştir. Dedektörün en yüksek kullanım sıcaklığı 390⁰C'dır.

Radyoaktif Kaynağın Özellikleri :

Radyoizotop : Nikel 63

Radyasyon Tipi : Düşük enerjili beta ışınları (66 KeV)

Yarılanma Süresi : 125 yıl

Fiziksel Hali : Katı

Toplam Aktivitesi : 370 GBq

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada, laboratuvar koşullarında homojen ortamda hazırlanan nötral α -aluminanın yumurta sarısında bazı insektisitlerin tayininde öntemizleme adsorbantı olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

Çalışma üç bölüm halinde yapılmıştır. Birinci bölümde standart insektisit karışımı α -alumina dolgu kolonuna verilerek, insektisitlerin geri alınabilirlikleri araştırılmıştır. Bu çalışmanın sonunda bulunan geri alınma yüzdeleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. α -alumina Dolgu Kolonundan Geri Kazanma Verimleri (%R) *

α -alumina derişimi**	İnsektisit				
	Aldrin	Heptaklor epoksit	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT
0,02 M	50,0 \pm 2,7	86,2 \pm 3,1	65,5 \pm 3,2	72,3 \pm 3,1	62,9 \pm 3,2
0,05 M	54,2 \pm 2,7	87,2 \pm 2,9	73,2 \pm 2,8	80,0 \pm 3,4	67,2 \pm 2,7
0,1 M	67,5 \pm 2,4	93,7 \pm 3,0	82,1 \pm 3,3	82,7 \pm 3,2	71,2 \pm 2,6

* 3 deney ortalamasıdır.

** α -alumina hazırlama aşamasında kullanılan $Al_2(SO_4)_3$ çözeltilisinde Al^{3+} derişimi.

İkinci aşamada nötral α -alüminanın insektisit-yağ ayırımında öntemizleme adsorbanı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla yumurta yağına insektisit karışımı eklenmiş ve karışım 0,05 M'lik α -alümina dolgu kolonu üzerinden geçirilmiştir. 0,05 M'lik α -alümina kullanılmasının nedeni, Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi farklı derişimlerde hazırlanan α -alüminanın geri kazanma verimleri arasında önemli bir farkın olmamasıdır. Bununla beraber laboratuvarımızda 0,05 M'lik α -alüminanın çalışmalarımızda kullanılacak kadar mevcut olması da tercih nedenidir.

Çizelge 3.2'de yağa eklenen ve α -alüminadan geçtikten sonra bulunan insektisitler ppb (ng/mL) olarak verilmiştir. Aynı çizelgede yüzde geri alınabilirlik değerleri de görülmektedir.

Çizelge 3.2. Yumurta Yağında İsektisit Derişimleri ve Ortalama Geri Alınabilirlik (%R)*

İsektisit	ppb	% R
Aldrin	0,72 ± 0,07	40,1 ± 2,4
Heptaklor epoksit	0,26 ± 0,07	21,2 ± 2,1
p,p'-DDE	2,27 ± 0,08	27,5 ± 1,7
p,p'-DDD	3,28 ± 0,06	40,0 ± 2,3
p,p'-DDT	2,78 ± 0,04	28,9 ± 1,7

* 3 deney ortalamasıdır.

Son basamakta yumurta örneklerinden yağ katı-sıvı ekstraksiyonu ile alınmış ve bu yağ 0,05 M'lik α -alumina üzerinden geçirilmiştir. Uygulanan öntemizleme işlemi sonrasında yukarıdaki basamaklarda olduğu gibi gaz kromatograf ile insektisit miktarları bulunmuştur. Bu değerler Çizelge 3.3'de verilmiştir.

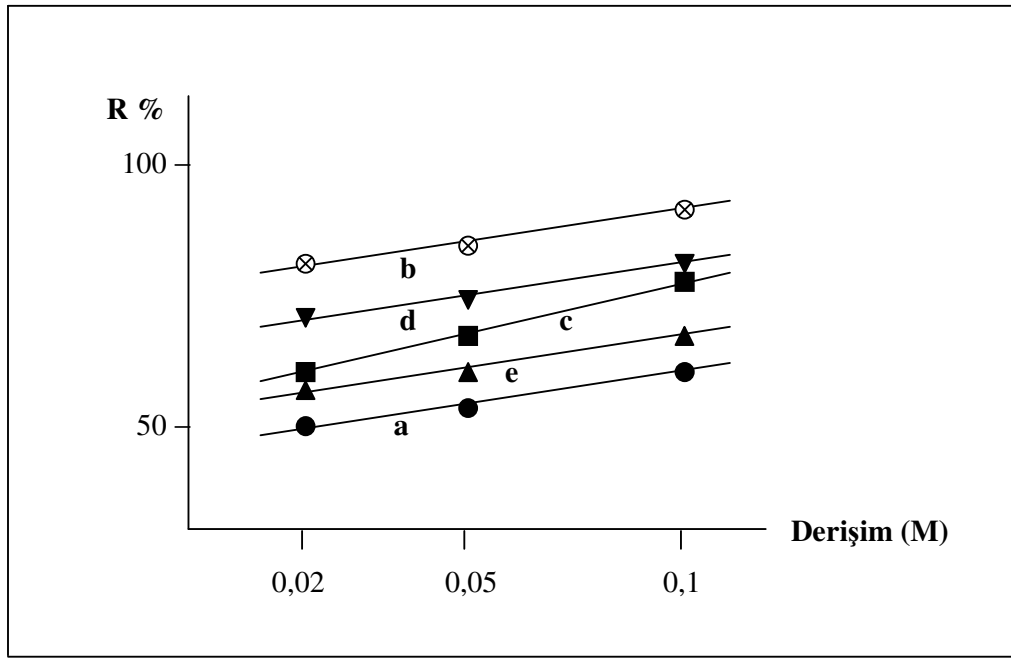
Çizelge 3.3. Yumurta Örneklerinde İsektisit Derişimleri

Yumurta örnekleri	İsektisit (ppb)				
	Aldrin	Heptaklor epoksit	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT
A	0,04 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,19 ± 0,05	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,02
B	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,15 ± 0,06	–	0,03 ± 0,02
C	0,04 ± 0,02	0,01 ± 0,01	0,18 ± 0,06	–	–
D	0,04 ± 0,02	–	0,15 ± 0,06	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,02
E	0,06 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,08 ± 0,03	0,03 ± 0,02
F	–	0,03 ± 0,02	0,07 ± 0,02	–	0,08 ± 0,03
G	0,09 ± 0,03	0,05 ± 0,02	–	0,09 ± 0,03	0,09 ± 0,04

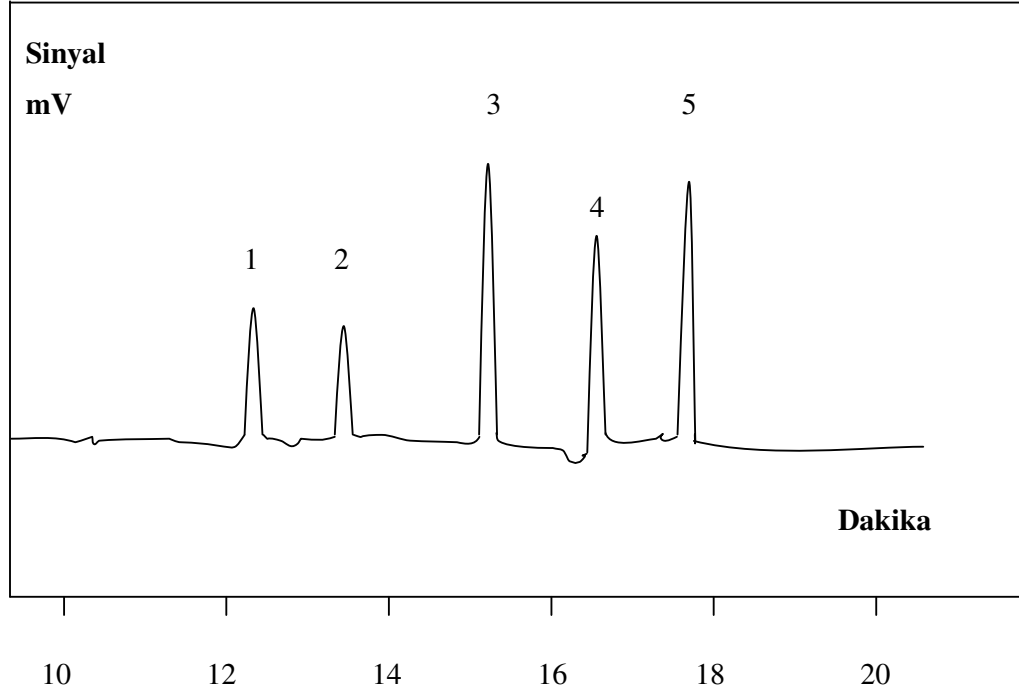
Elimizde insektisit içermediğinden emin olabildiğimiz yumurta ve dolayısıyla yumurta yağı bulunmadığı için, Çizelge 3.1'deki geri alınabilirlik yüzdeleri önce Çizelge 3.3'de kullanılarak yumurtada insektisit kalıntıları hesaplanmıştır. Hesaplanan insektisit derişimleri Çizelge 3.2'de bulunan insektisit derişimlerinden çıkarılarak yağa eklenen insektisit derişimleri bulunmuştur. Daha sonra bulunan

değerler kullanılarak yumurta yağından insektisit geri alınabilirlik yüzdeleri hesaplanmıştır.

Farklı başlangıç aluminyum sülfat derişimi ile farklı özelliklerde α -alumina elde edildiği önceki bölümlerde belirtilmişti. Şekil 3.1'de farklı aluminaların geri alınabilirliğe etkisi verilmiştir.

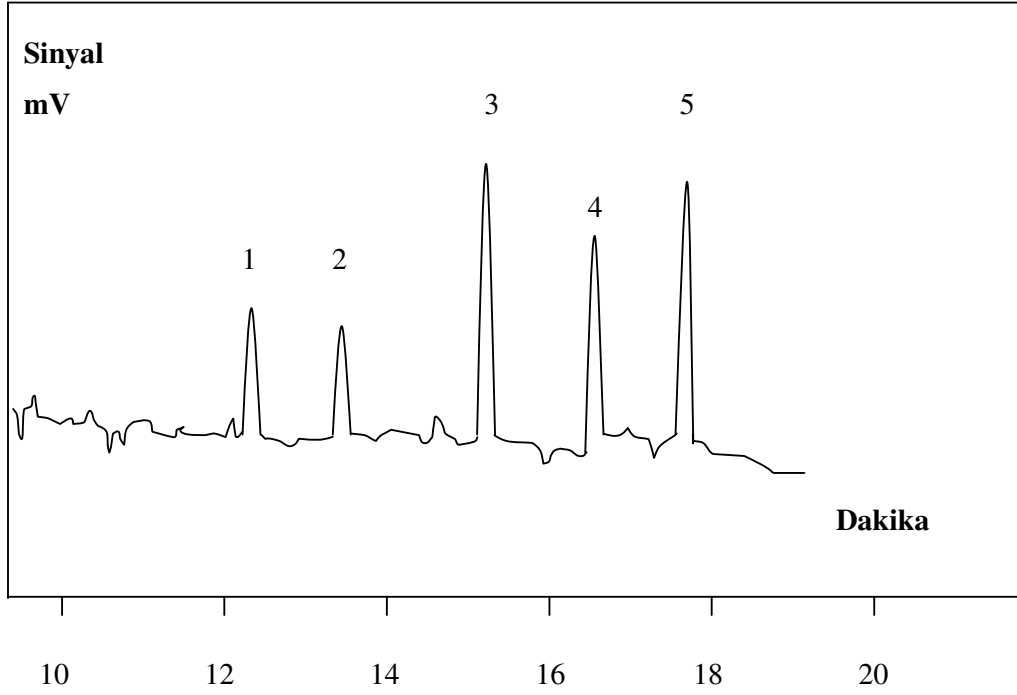


Şekil 3.1. Aldrin(a), Heptaklor epoksit(b), p,p'-DDE(c), p,p'-DDD(d), p,p'-DDT(e) insektisitleri geri alınabilirliklerinin aluminyum sülfat derişimi ile değişimi.

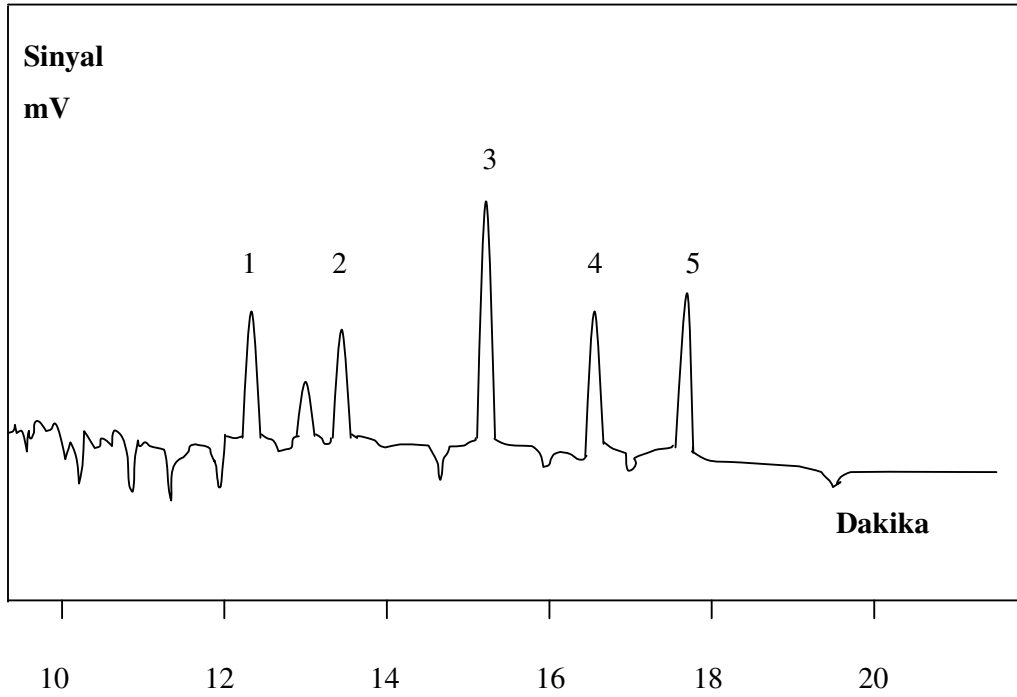


Şekil 3.2. Standart insektisit karışımına ait GC kromatogramı.

1. Aldrin
2. Heptaklor epoksit
3. p,p'-DDE
4. p,p'-DDD
5. p,p'-DDT



Şekil 3.3. 0,05 M- α -aluminadan insektisit geri kazanım GC kromatogramı.



Şekil 3.4. Yumurta yağından insektisit geri kazanım GC kromatogramı.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. Geri Alınabilirlik Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada kullanılan α -alumina, daha önce de belirtildiği gibi sudan klorlu insektisitlerin katı faz ekstraksiyon yöntemiyle kazanılmasında⁽¹⁸⁾, yine sudan florür zenginleştirilmesinde⁽¹⁹⁾ ve yukarıda açıklandığı biçimde bazı anyonların tayininde⁽²⁰⁾ çok olumlu sonuçlar elde edilmesine olanak sağlamıştır. Çalışmada ele alınan insektisitler apolar ve n-heksanın içinde çözülmüş halde bulunmaktadır. Bu nedenle α -aluminanın öntemizleme adsorbantı olarak kullanımı nötral ortamda gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada farklı derişimlerde hazırlanan 0,02 , 0,05 ve 0,1 M'lik α -alumina kullanıldı. Derişim arttıkça verimin de arttığı gözlemlendi. Buna rağmen laboratuvarımızda çalışmalarımız için yeteri miktarda mevcut olması nedeniyle 0,05 M'lik α -alumina kullanıldı. Elde edilen geri alınabilirlik değerlerinin 0,02 M'lik α -alumina için %50,0 - %86,2 , 0,05 M'lik α -alumina için %54,2 - %87,2 ve 0,1 M'lik α -alumina için %67,5 - %93,7 aralığında olduğu bulundu. Buna göre sırasıyla 0,02 M, 0,05 M ve 0,1 M derişimlerde geri alınabilirlik %50,0 , %54,2 ve %67,5 ile aldrin en düşük verimi, %86,2 , %87,2 ve %93,7 ile heptaklor epoksit en yüksek verimi sağladı (Çizelge 3.1).

Çalışmamızda elde ettiğimiz geri alınabilirlik değerleri, laboratuvarında kolayca tekrarlanabilen özellikte hazırlanan α -aluminanın, insektisitlerin yağdan ayrılmasında kullanılabileceğini kanıtlamıştır. Başlangıç aluminyum sülfat

derişiminin artışı ile geri alınabilirlikler az da olsa artış göstermektedirler. Bu artışın nedeni olarak aglomerasyon yüzdesinin büyümesiyle insektisitlerin gözeneklere daha kolay girip, daha uzun süre kalmalarına katkıda bulunması söylenebilir.

Yağ-insektisit ayırımında 0,05 M alüminyum sülfat başlangıç derişimi ile hazırlanan α -alümina kullanılmıştır. Adsorplanmış insektisitlerin geri alımında, insektisit çözeltilerini hazırlamada kullanılan n-heksanın 8,5 mL'si yeterli olmuştur. Pipetlere hazırlanan 0,5 g'lık α -alüminadan yürütme vakum altında 1,5 mL/dak akış hızında gerçekleştirilmiştir. Yağ-insektisit ayırımında ilk 2,5 mL'lik n-heksan yürütme ile lipitlerin α -alüminadan önce alınması başarılı olmuş ve insektisitler GC öncesi saflaştırılmıştır. Ancak yumurta için literatürde^(14,15) öne sürülen yağ ekstraksiyonu, ne yazıkki belirtildiği ölçüde başarılı olmamıştır. Buna rağmen farklı yumurta örneklerinde çalışma yapılmış ve bulunan insektisit derişimleri Çizelge 3.3'de gösterilmiştir.

1.6.

4.2. Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği Ek-17 Bildirgesinde⁽²³⁾ çeşitli gıdalar için pestisit limitleri belirlenmiştir. Yine aynı bildirmede yumurta besininin 1000 g'da müsaade edilen maksimum değerler, aldrin ve heptaklor epoksit için 0,1 ppm, p,p'-DDT ve türevlerin (p,p'-DDE, p,p'-DDD) toplamı için 0,5 ppm olarak öngörülmüştür. Çalışmamızda bulunan değerler, daha önce Çizelge 3.3'de verilmiştir. Ancak Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği Ek-17 Bildirgesinde ppm ($\mu\text{g/mL}$) düzeyinde verilen değerler nedeniyle, Çizelge 4.1'de ppm derişiminde gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Yumurta Örneklerinde ppm Cinsinden İsektisit Derişimleri

Yumurta örnekleri	İsektisit (ppm)				
	Aldrin	Heptaklor epoksit	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT
A	0,16	0,08	0,76	0,12	0,16
B	0,08	0,04	0,60	–	0,12
C	0,16	0,04	0,72	–	–
D	0,16	–	0,60	0,08	0,16
E	0,24	0,08	0,20	0,32	0,12
F	–	0,20	0,28	–	0,34
G	0,35	0,28	–	0,36	0,35

Çizelge 4.2. Yumurta Örneklerinde Bulunan p,p'-DDT ve Türevlerin ppm Cinsinden Toplam Derişimleri

Yumurta örnekleri	A	B	C	D	E	F	G
İsektisit* (ppm)	1,04	0,72	0,72	0,84	0,64	0,62	0,72

* p,p'-DDT + p,p'-DDD + p,p'-DDE

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi aldrin için bulunan değerler 0,08 ile 0,35 ppm, heptaklor epoksit için bulunan değerler 0,04 ile 0,28 ppm aralığındadır. Aynı şekilde

Çizelge 4.2’de verildiği gibi p,p’-DDT ve türevlerin toplamı da 0,62 ile 1,04 ppm aralığında bulunmuştur.

Alınan numunelerde ppm düzeyde organik klorlu insektisitlere rastlanması bölgede daha önceden kullanılan tarım ilaçları kalıntılarının günümüze kadar gelmiş olabileceğini düşündürmektedir. Pestisitlerin uzun yıllar etkisini sürdürebileceği bilinen bir gerçektir. Pestisit içerikli tarım ilaçlarının kullanılmasıyla üretilen besin maddelerinin sindirim yoluyla canlı organizmaya geçmesi muhtemeldir. Bu nedenle birçok ülkede çeşitli önlemler alınmıştır. Yasaklamalar veya sınırlamalar getirilen bu tür kimyasalların kullanılmaları ülkemizde de Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği Ek-17 Bildirgesindeki kullanım limitleriyle sınırlandırılmıştır.⁽²³⁾

4.3. Sonuçlar

Öntemizleme amaçlı çalışmamızda farklı derişimlerde laboratuvar koşullarında hazırlanan 0,02 , 0,05 ve 0,1 M’lik α -alumina pipetlere doldurularak insektisitleri tutma kapasiteleri ve geri alınabilirlikleri araştırılmıştır. Kullanılan öntemizleme yönteminde 0,02 M’lik α -aluminanın verimi daha düşük olduğu buna rağmen 0,05 ve 0,1 M’lik α -aluminanın geri kazanım açısından daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen geri alınabilirlik değerlerinin 0,02 M’lik α -alumina için %50,0 - %86,2 , 0,05 M’lik α -alumina için %54,2 - %87,2 ve 0,1 M’lik α -alumina için %67,5 - %93,7 aralığında olduğu bulunmuştur. Bu çalışmaların ardından, 0,05 M’lik α -aluminanın kullanıldığı öntemizleme işlemi ile Ankara yöresinden alınan köy yumurtalarında bazı organik klorlu insektisitlerin bakiye derişimleri tayin edilmiştir.

Genel olarak sonuçlar incelenirse;

- ✓ α -Alüminanın pestisit analizinde GC öncesi, “öntemizleme (clean-up)” adsorbantı olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.
- ✓ α -Alümina dolgu kolonda en yüksek geri alınabilirlik 0,1 M’lik α -aluminadan (%67,5 - %93,7), en düşük geri alınabilirlik 0,02 M’lik α -aluminadan (%50,0 - %86,2) sağlanmıştır.
- ✓ 0,05 M’lik α -alumina dolgu kolonda geri alınabilirlik %54,2 - %87,2 olarak bulunmuştur.
- ✓ Farklı derişimlerdeki α -aluminanın kullanıldığı dolgu kolonlarında en yüksek geri alınabilirlik değerleri heptaklor epoksit için elde edilmiştir. (%86,2 , %87,2 ve %93,7)
- ✓ Farklı derişimlerdeki α -aluminanın kullanıldığı dolgu kolonlarında en düşük geri alınabilirlik değerleri aldrin için elde edilmiştir. (%50,0 , %54,2 ve %67,5)
- ✓ Yumurta yağından 0,05 M’lik α -alumina öntemizleme işlemi ile ortalama geri alınabilirlik % 21,2 - %40,1 aralığında bulunmuştur.
- ✓ Ankara yöresi yumurtalarının pestisit içeriği mücade edilen sınırların (aldrin ve heptaklor epoksit için 0,1 ppm, p,p’-DDT ve türevlerin toplamı için 0,5 ppm) üzerine çıktığı görülmüştür.
- ✓ Aldrin için bulunan değerler 0,08 ile 0,35 ppm, heptaklor epoksit için bulunan değerler 0,04 ile 0,28 ppm aralığındadır. Aynı şekilde p,p’-DDT ve türevlerin toplamı da 0,62 ile 1,04 ppm aralığında bulunmuştur.

KAYNAKLAR

1. S. Erinç, Ortam Ekolojisi ve Degredasyonel Ekosistem Değişiklikleri, İ.Ü. Deniz Bilimleri ve Coğrafya Enstitüsü Yayınları, İstanbul (1984).
2. S.A.Y. Chau, B.K. Afghan, Analysis of Pesticides in Water, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida (1982).
3. WHO (1996), Guidelines for Drinking Water Quality, Second Edition, Vol II, Health Criteria and Other Supporting Information, Genava, 973 p.
4. WHO (1993), Guidelines for Drinking Water Quality, Second Edition, Vol I, Recommendations, Genava, 188 p.
5. S. Öztürk (1990), Tarım İlaçları, Hasat Yayıncılık ve Reklamcılık, İstanbul, 523 p.
6. F.J. Schenck and V. Howard-King, Baltimore District Lab., Baltimore, MD.
7. F.J. Schenck, Baltimore District Laboratory, Baltimore, MD.
8. U.S. Food and Drug Administration, Baltimore District, MD 21201.
9. A. Colume, S. Cardenas, M. Gallego, M. Valcarcel, Analytical Chems. Division, Faculty of Sciences, Univ. of Cordoba, E-14004, Spain (1999).
10. S. Bengtsson and A. Ramberg, Dept. of Environmental Assessment, Swedish Univ. of Agricultural Sci., Vol 33, Uppsala, Sweden (1995).
11. Eastern Regional Center, Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture, 600 East Mermaid Lane, Wyndmoor, Pennsylvania 19038, USA.

12. R. Carabias-Martinez, E. Rodriguez-Gonzalo, P.H. Paniagua-Marcos, J. Hernandez-Mendez, Departamento de Quimica Analitica, Universidad de Salamanca, Spain (2000).
 13. U.S Department of Agriculture, Agricultural Research Service, Eastern Regional Research Center, Wyndmoor, Pennsylvania 19038, USA.
 14. Naoto Furusawa, Faculty of Human Life Science, Osaka City University, Osaka 558-8585, Japan (2001).
 15. N. Furusawa, A.Osaki, M. Nakamura, Y. Morita, K. Okazaki. Faculty of Human Life Science, Osaka City University, Osaka, 558-8585 (1999).
 16. M. Özcimder, A. Demirci, Gaz ve Sıvı Kromatografileri, Bilim Yayıncılık, Ankara (2004).
 17. Y.Sarıkaya, K. Ada, T. Alemdaroğlu, İ. Bozdoğan, J. Euro, Ceramic Soc, 1905 (2003).
 18. A. Demirtaş, KÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim D., Yüksek Lisans Tezi, (2004).
 19. N. Erduran, KÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim D., Yüksek Lisans Tezi, (2004).
 20. E. Alver, KÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim D., Yüksek Lisans Tezi, (2005).
 21. Forsnet, Yumurta Besin Değerleri, <http://www.yumurta.gen.tr>.
 22. C.F. Poole and S.K. Poole, Dept. of Chems., Wayne Stade Univ., Detroit, MI 48202, USA.
- Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği (2000), R. Gazete 24002, Tebliğ No 2000/11.