

18260

32

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ÇEVRE ÖRNEKLERİNDE ÇEŞİTLİ PESTİSİD
KALINTILARININ ANALİZİ

Gamze ERDOĞDU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ


Sevgili AILEM'e.

INÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
Genel Kurul Kararı

"Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne"

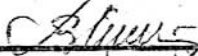
İş bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya
Anabilim dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Başkan



Prof. Dr. Serif Ciser

Üye



Prof. Dr. Belir Gebinlay

Üye



Prof. Dr. Serif Kune

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim
üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../ 1989



Prof. Dr. A. NİHAET BOZCUK
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca yakın ilgi ve desteğini bir an bile eksiltmeyen, yerinde ve zamanında yaptığı uyarılarla yol göstererek bana güç ve moral veren Sayın Doç. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tezimin gerek teorik ve gerekse de deneysel kısmı ile ilgili çalışmalarımda her türlü yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yrd.Doç.Dr.Ş. Fatih TOPÇUOĞLU' ya da teşekkür etmeyi borç bilirim.

Gamze ERDOĞDU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Tanım ve Sınıflandırma.....	1
1.2. Sentetik Pestisid Formülasyonları.....	4
1.2.1. Formülasyonda Yer Alan Maddeler...	4
1.3. Pestisidlerin Çevre ve Canlı Yaşamına Etkileri.	8
1.3.1. Pestisidlerin Çevreye Olan Etkileri	8
1.3.2. Pestisidlerin Canlı Yaşamına Olan Etkileri.....	11
1.4. Malatya Yöresinde en çok Kullanılan Pestisid Türleri.....	13
2. PESTİSİD KALINTILARININ ANALİZİ.....	20
2.1. Pestisid Kalıntılarının Ekstraksiyonu.....	21
2.1.1. Klorlu Hidrokarbonların Ekstraksiyonu.....	22
2.1.2. Asidik Herbisidlerin Ekstraksiyonu.	23
2.1.3. Organik Fosforlu Pestisidlerin Ekstraksiyonu.....	24
2.2. Analiz Yöntemleri.....	25
2.2.1. Kromatografik Yöntemler.....	25
2.2.1.1. İnce Tabaka Kromatografisi	25
2.2.1.2. Yüksek Etkinlik Sıvı Kromatografisi.....	26
2.2.2. Gaz Kromatografisi.....	26
2.2.2.1. Kromatografi Teorisi.....	27
2.2.2.2. Kromatografi Verileri.....	28

2.2.2.3. Dağılıma Katsayısı ve Faz Oranı.....	29
2.2.2.4. Hareketli Faz Hızı.....	29
2.2.2.5. Kolon Verimliliği.....	31
2.2.2.6. Kromatografik Ayırmayı Belirten Bağlantılar.....	32
2.2.2.7. Kromatografik Sistem.....	34
2.2.2.7.1. Taşıyıcı Gaz....	35
2.2.2.7.2. Örneğin Kolona Verilmesi.....	35
2.2.2.7.3. Gaz Kromatografi Kolonları.....	35
2.2.3. Pestisid Kalıntı Analizinde Dedektör Seçimi..	40
2.2.3.1. Alev İyonlaştırma Dedektörü.....	41
2.2.3.2. Alkali Alev İyonlaştırma Dedektörü.....	42
2.2.3.3. Alev Fotometrik Dedektörü..	43
2.2.3.4. Elektron Yakalama Dedektörü	43
2.2.4. Gaz Kromatografisi ile Kalitatif ve Kantitatif Analiz.....	45
2.2.5. Kantitatif Analiz.....	46
2.3. Pestisid Analizi Konusunda Ülkemizde Yapılan Çalışmalar.....	48
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	51
3.1. Örneklerin Toplanması ve Analize Hazırlanmasıb.....	51
3.2. Pestisid Standartlarının Eldesi.....	54

	Sayfa
3.3. Gaz Kromatografisi Cihazı.....	57
3.3.1. Alkali Alev İyonlaştırma Dedektörünün Yapılışı.....	58
3.3.2. Dedektör Çalışma Şartlarının ve Linearitesinin Tesbiti.....	60
3.4. Kalitatif ve Kantitatif Analiz.....	63
3.5. Geri Kazanma Veriminin Hesaplanması.....	64
4. SONUÇLAR.....	65
4.1. Geri Kazanma Verimleri.....	65
4.2. Kalitatif ve Kantitatif Analiz Sonuçları .	67
5. TARTIŞMA.....	74
BİBLİYOGRAFYA.....	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
1.1. Bileşimindeki etkili madde grubuna göre organik madde içerenler.....	3
1.2. Pestisidlerin toprakta kalıcılık durumları.....	10
1.3. Malatya yöresinde en çok kullanılan pestisid türleri	14
1.4. Bu ilaçların diğer özellikleri.....	17
2.1. Fonksiyonlu gruplara göre kolon seçimi.....	38
2.2. Pestisid analizlerinde kullanılan sıvı fazlar ve özellikleri.....	39
2.3. Pestisid analizlerinde yaygın olarak kullanılan dedektörlerin elementleri seçiciliği ve minimum tayin sınırları.....	40
3.1. Malatya yöresinde pestisid kalıntı analizi için toplanılan örnekler.....	53
3.2. Pestisid analizi için hazırlanan pestisid formülasyonları.....	56
3.3. Fenthion standardına ait standart kalibrasyon değerleri.....	61
3.4. Methidathion standardına ait standart kalibrasyon değerleri.....	61
3.5. Diazinon standardına ait standart kalibrasyon değerleri.....	61
3.6. Phosalone standardına ait standart kalibrasyon değerleri.....	62
4.1. % Geri kazanma verimleri.....	66
4.2. Örnek içerisinde bulunan pestisid türleri ve kalıntı miktarları.....	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
2.1. Bir kromatogram.....	28
3.1. Gaz kromatografi sistemi.....	57
3.2. FID'nin alkali FID'ye dönüştürülmesi....	59
3.3. Pestisid formülasyonlarına ait standart kalibrasyon eğrileri.....	62
4.1. Analiz edilen Örneklerin kromatogramları	72
4.2. Geri kazanma için elde edilen kromatogramlar.....	73

I. GENEL BİLGİLER

1.1. Tanım ve sınıflandırma *

Pestisid terimi genel olarak zararlıyı kontrol altına alan veya yokeden maddeleri ifade eder. Bugün halen kullanılmakta olan pestisidlerden bazılarının ilk kullanılışı yüzyıllar öncesine kadar uzanır. Örneğin kükürdün fungusid ve insektisid özelliğine sahip olduğu yaklaşık 3000 yıl öncesinden bilinmekte idi. Homer'in Odisse adlı eserinden öğrendiğimize göre binaların zararlılardan temizlenmesinde kükürt dumanlarının kullanılması M.Ö. 12. yüzyıla kadar uzanmaktadır. Bugüne kadar kullanılan ziraai ilaçların değişik açılardan sınıflandırılması aşağıdaki gibi yapılabilir.

I. Formülasyon şekillerine göre

II. Kullanma tekniğine göre

III. İlacın fiziki haline göre

IV. Kullanıldıkları zararlı grubuna göre

V. Etki şekillerine göre

VI. Zararlıının biyolojik dönemine göre

VII. Kontrol ettiği zararlıının bulunduğu yer ve konukçu durumuna göre

VIII. Bileşimindeki etkili madde grubuna göre.

1. Formülasyon şekillerine göre: Toz ilaçlar, ıslanabilir toz ilaçlar, kuru tohum ilaçları, suda çözünen ilaçlar, solüsyonlar veya sulu çözeltiler, emülsiyon konsantre ilaçlar, yazlık ve kışlık yağlar, granüller, pelletler, aerosoller, zehirli yemler, kapsül şekli verilmiş formülasyonlar, gübre karışımları, akıcı konsantreler ve yağ solüsyonları, çok düşük hacimli ilaçlamaya uygun veya sulandırılmadan kullanılan sıvı ilaç formülasyonları

II. Kullanma tekniğine göre: Doğrudan kullanılan ilaçlar, su veya organik çözücü ile seyreltilerek kullanılan ilaçlar

III. İlacın fiziki haline göre: Katı formülasyonlar (toz, WP, granül v.b.), sıvı formülasyonlar (E.C., yağlar, solüsyonlar v.b.)

IV. Kullanıldıkları zararlı grubuna göre: Böcekleri öldürenler (İnsektisidler), fungusları öldürenler (Fungusidler), fungusların faaliyetini durduranlar (Fungustatikler), yabancı otları öldürenler (Herbisidler), örümcekleri öldürenler (Akarisidler), bakterileri öldürenler (Bakterisidler), yaprak bitlerini öldürenler (Afisidler), kemiricileri öldürenler (Rodentisidler), nematodları öldürenler (Nematisidler), salyangozları öldürenler (Molluskisidler), algleri öldürenler (Algisidler), kuşları öldüren veya kaçırınlar (Avenisidler), kaçırıcılar((böcek, tavşan, v.s.) (Repellentler), çekiciler (Atraktanlar)

V. Etki şekillerine göre: Bitkide (sistemik, yarı sistemik sistemik olmayanlar), zararlıda (mide zehiri, temas zehiri solunum zehiri)

VI. Zararlıının biyolojik dönemine göre: Larvaları öldürenler (Larvisidler), yumurtaları öldürenler (Ovinisidler), hem yumurtaları hem de larvaları öldürenler (Ovalarvisidler), erginleri öldürenler

VII. Kontrol ettiği zararlıının bulunduğu yer ve konukçu durumuna göre: Kültür bitkilerindeki zararlılara karşı, orman zararlılarına karşı, kerestelerin korunmasında, depodaki ürüne zarar verenlere karşı, ev böceklerine karşı, hastalık ve vektörlerine karşı (karasinek, sivrisinek)

VIII. Bileşimindeki etkili madde grubuna göre: İnorganik madde içerenler (bakırlı olanlar, arsenikli olanlar, kükürtlü olanlar, demirli olanlar, sodyumlu olanlar, v.b.), organik madde içerenler ise şu şekilde sınıflandırılabilir (Çizelge-1.1.).

Çizelge-1.1. Bileşimindeki etkilili madde grubuna göre organik madde içerenler

Tabii organik olanlar

1. Bitkilerden çıkarılanlar 2. Yağlar

- a) Nikotin ve bileşikleri
b) Pyrethrin ve "
c) Rotenon ve "
d) Sabadilla, hellebora,
Quasya, v.b.

Sentetik organik olanlar

- a) Klorlandırılmış hidrokarbonlar
Aldrin, BHC, Chlorbenzilate, Chlor-
dan, DDT, Dicofol, Dieldrin, Endrin,
Endosülfan
b) Organik fosforlular
Diazinon, Malathion, Parathion, EPN,
v.b.
c) Karbamatlar ve dithiokarbamatlar
Aldicarb, Maneb, Zineb, Propoxur, v.b.
d) Sentetik pyrethroidler
Cypermethrinler, Decamethrinler, v.b.

1.2. Sentetik Pestisid Formülasyonları

Bir pestisid formülasyonu: zararlılara karşı daha etkili daha ekonomik, insan ve çevre sağlığına daha az zararlı olacak şekilde kontrol etmek amacıyla biyolojik etkinliği olan bir veya birkaç maddenin yardımcı maddelerle yapılan fiziksel bir karışımıdır. Bu karışıma ilaç veya preparat da denir.

1.2.1. Formülasyonda Yer Alan Maddeler

İlaç içerisinde yer alan maddeleri iki grup altında toplamak mümkündür.

1. Etkili maddeler

2. Katkı maddeleri

Bunları kısaca gözden geçirelim.

1. Etkili maddeler

A) Fiziksel durumları

Etkili madde bir ilaç içerisinde biyolojik etkinliği olan kimyasal maddedir. Sıvı, kristal, pul, balmumu, yarı katı v.b. şekilde olurlar. İnce kristal şeklinde olanlarla, toz haline getirilmiş olanlar toz ve ıslanabilir toz ilaç imalatında dolgu ve taşıyıcı maddelerle beraber öğütülerek karıştırılmak suretiyle kullanılabilir. Sıvı şeklindeki formülasyonlar için ise her çeşit etkili madde kullanılır. Katı etkili maddelerden sıvı ilaç yapmak için bunlar uygun bir organik çözücüde çözülür. Bu sırada çözünmeyi kolaylaştırmak için bazen ısıtılır. Granül pestisidlerin imalatında da etkili madde çoğunluk bir çözücüde çözülerek granül şekline getirilmiş taşıyıcıya emdirilir.

B) Erime yahut katılaşma noktası

Erime yahut katılaşma noktası materyalin öğütülme özelliğini belirtir. Pestisidin erime noktası yükseldikçe öğütülebilirliği artar. 60°C ve 90°C arasında erime ve katılaşma noktasına sahip materyaller: kuru, emici, taşıyıcı maddelerle dolgu maddelerinin katılmasıyla öğütülebilir. Bununla beraber düşük erime noktasına sahip maddeler de-ğirmende ısınmadan dolayı sıvılaşabilirler. 60°C'nin altın-da erime noktasına sahip olan etkili maddelerin bir çözücüsünde çözülmesi sağlanır.

C) Kaynama noktası

Çoğu kimyasal pestisidler yüksek kaynama noktasına sahiptirler. Formülasyon yapımı sırasında bu noktaya kadar ısının yükselmesi gerekir.

D) Özgül ağırlık

Sıvı yahut sıvı haline getirilmiş etkili maddelerin imalat sırasında formülasyon ünitesine bir pompa yardımıyla basılması kolaydır. Özgül ağırlığı bilinince hacim olarak etkili madde imalat birimine verilir. Ancak özgül ağırlığın sıcaklığa göre ısı düzeltmesinin yapılması gerekir.

E) Viskozite (Akıcılık)

Etkili maddelerin viskozitesi önemli özelliklerdendir. Özellikle imalat sırasında soğuk havalarda maddenin akıcılığı azalacağından sıvı etkili maddelerin imalat ünitesine pompalanmasında dişli pompalar tercih edilir. Toz ilaç yahut granüllerde emdirme suretiyle imalatda genellikle düşük viskozite istenir. Viskoziteyi azaltmak için sıvı etkili maddeye bir çözücü katmak uygundur.

F) Çözünürlük

Etkili maddenin çözünürlüğü, onun molekül yapısı ve molekül ağırlığı gibi kendine özgü özelliklerine bağlıdır. Etkili maddelerden iyi bir çözünme kabiliyeti istenir. Çünkü çözünürlüğü iyi olan etkili maddeleri gaz yağı gibi fiyatı düşük olan çözücülerden çözmek mümkündür.

Aksi takdirde ya pahalı çözücüler gerekir ya da etkili maddenin çözücüdeki oranı düşük tutulur. Bunun da ilaç ve ilaçlama maliyetindeki etkisi bellidir. Etkili maddenin bu durumuna göre formülasyon şekilleri düşünülmelidir.

G) Stabilité

Etkili maddenin stabilitesi, onun depolama, formülasyon ve imalatdan sonraki çevre faktörlerine olan dayanıklılığıdır. Birçok organik moleküller depolama sırasında bozulurlar. Tolerans sınırları dışında olacak maddeler için formülasyona stabilizatör (dayanıklılığı artırıcı madde) katılır. Bazı formülasyon imalat yönteminde etkili madde bir çözücüde çözülürken çözünmeyi kolaylaştırmak ve hızlandırmak için ortam ısıtılır. Birçok etkili maddeler ise saf olarak değil, belirli miktarda yabancı ve kirli maddeleri de bünyesinde bulundurarak imal edilirler. Bunlardan özellikle metalik olanlar ve oksitler etkili maddeyi bozabilir. Onun için etkili maddenin ısıya dayanıklılığı incelenmeli, teknik maddedeki kirli kısımlar mümkünse alınmalı, gerekirse stabilizatör katılmalıdır.

Bazı etkili maddeler çeşitli asit veya alkali derecelerinde bozulur. Bunların stabil kaldıkları ortam araştırılmalı ve gerekirse ortamı stabil tutacak maddeler eklenmelidir. Belirli bir pH değerinde sabit kalan etkili maddelerin bunun dışındaki pH değerine sahip yardımcı maddelerle formüle edilmemesine gayret edilmelidir.

2. Katkı maddeleri

Bir ilaç içerisinde etkili maddenin dışındaki bütün maddeler katkı maddeler olarak tanımlanırlar. Bunlar etkili maddenin ilaç haline gelmesi için imalat sırasında formülasyona giren maddelerdir. Bu maddelerin iyi seçilmesi hem imalatı kolaylaştırır ve hem de ilacın taşıma, depolama ve kullanılmasında istenilen özellikleri sağlamaya yardımcı olurlar.

Katkı maddeleri iki grup altında toplanabilir.

A) Katı formülasyonlar (toz, suda çözünen (W.P.), granül, pellet, v.b.)

Bu maddeler, genellikle etkili maddenin ilaç içerisindeki konsantrasyonunu düşürmeye yarayan (inert, dolgu, seyreltici) maddelerle, ilacın kalitesini yükseltmeye yarayan maddelerdir.

B) Sıvı ilaçlar içerisinde (emülsiyon modifiye (E.M.), v.b.)

Pestisid etkili maddelerin çoğunluğu suda çözünmez. Bu nedenle sıvı formülasyon yapmak veya katı formülasyonları emdirme tekniği ile imal etmek için (özellikle granüllerde), etkili maddenin iyi çözüldüğü organik çözücülere gereksinime duyulmaktadır.

Pestisid formülasyonlarında farklı tiplerde çözücüler kullanılmakta olup bunlar çözücünün bileşimine, kimyasal tipine, yapı yahut fonksiyonuna göre sınıflandırılır. Pestisidlerin imalatında kullanılan çözücüler polar ve non-polar olarak sınıflandırmak uygundur. Non-polar çözücüler arasında çok ekonomik önemi haiz olan hidrokarbon ve petrol damıtımı ürünü çözücüler bulunmaktadır. Polar çözücüler olarak ketonlar, esterler, glikoller, eterler ve asit amidler sayılır. Hidrokarbon ve petrol damıtımı ürünü çözücüler ayrıca ekonomileri, üstünlükleri ve fonksiyonları dikkate alınarak alifatik yahut aromatik tip olarak da sınıflandırılabilirler.

Emülsiyon konsantre ilaçların hazırlanmasında kullanılacak çözücüler suda nispi olarak çözünmemelidir. Alifatik ve aromatik hidrokarbon çözücüler bu isteği karşılar. Siklohekzan ve Isophorone gibi suda az çözünen çözücüler aromatik hidrokarbonlarla kombine edilerek kullanılabilir. Glikol eter ve amid çözücüler gibi polaritesi yükselen çözücüler, hidrokarbon çözücülerle dikkatle karıştırıldıktan sonra kullanılabilir.

Aynı kimyasal sınıfa ait olan çözücülerden düşük uçuculuğa sahip olan aromatik hidrokarbonlar genellikle yüksek fitotoksik etki gösterir.

Emülgatörler, birbirleriyle karışmayan iki sıvının karışmasını sağlayan maddelerdir. Pestisid formülasyonlarından E.C. ilaçlarda kullanılır. Organik bir çözücüde çözülmüş olan etkili madde özeltisi su ile karıştırılmak istenirse karışmaz. Aynen zeytin yağının su ile karışmadığı gibi. Aslında formülasyon içindeki emülgatör çözücüde çözülmüş durumdadır. Onun için E.C. formülasyonları berrak ve homojendir. Ancak su ile seyreltildiğinde emülgatörün bir kutbu çözücüde, bir kutbu da suda çözünerek emülgatör molekülü su ve çözücü molekülleri arasına girer ve onların kendi moleküllerinin birbiri arasında kümeleşmelerine engel olur.

Emülgatör molekülleri anyonik, non-iyonik ve katyonik tiptedirler. Bitki koruma ilaçlarında kullanılanlar çoğunluk anyonik ve non-iyoniktir. Non-iyonik, anyonik ve katyonik emülgatörler birbirleriyle karışmaz. Anyonik ve eter-tip non-iyonik emülgatörler pratik olarak stabildir. Diğer taraftan ester tipindeki non-iyonik emülgatörler uzun sürede yahut çabuklaştırılmış depolama koşullarında dekompoze olurlar.

1.3. Pestisidlerin Çevre ve Canlı Yaşamına Etkileri

1.3.1. Pestisidlerin Çevreye Olan Etkileri

Tarımsal ilaçlarda aranan en önemli özellik, zararlı hayvan ve böceklere karşı çok zehirli olması ve bitki hastalıklarını yok etmesidir. Aynı zamanda memelilere, sıcak kanlı hayvanlara, özellikle insanlara karşı az zehirli ya da zehirsiz olması istenir.

Şimdiye kadar yapılan ve kullanılmakta olan ilaçlardan çok azı bu nitelikleri taşır. Büyük çoğunluğu hem kontrol ettikleri canlılara karşı, hem de insan ve memelilere çok zehirlidir. Bunların bir kısmı uygulandıkları bitki, toprak ve su ortamında uzun süre bozulmadan kalabilen, tüm canlıların vücudunda birikebilen zehirlerdir.

DDT gibi organik klorlu bileşikler toprakta ve çevrede uzun süre parçalanmadan kalabilirler ve hayvansal yağlarda birikebilirler. Et, balık, kümes hayvanları, süt ve mamüllerinde önemli miktarda ilaç kalıntısı mevcuttur. Hayvansal ürünlere ilaçların doğrudan uygulanması az olduğuna göre, bu ürünlerdeki ilaç varlığı bu ilaçların çevrede bulunmaları sonucudur.

Toprağın pestisidlerle kirlenmesi, kullanılan kimyasal maddeler kalıcı olduğu zaman önemli sakıncalar doğurur. Eğer bir pestisidin yapısı; bakteri, fungus, güneş ışığı ya da kimyasal yollarla bozulmamışsa zamanla toprakta birikerek bitkiler tarafından alınabilirler.

Tarım ilaçları doğrudan toprak yüzeyine ve içine, bitki üzerine uygulanır. Bitki yüzeyine atılan ilacın önemli bir kısmı toprağa düşer. Toprağa düşen ilaçlar toprak tipi, çözünübilirlik, kalıcılık ve iklim faktörlerine bağlı olarak toprakta zamanla hareket edebilirler. Pestisidlerin toprakta-ki kalıcılık durumları Çizelge-1.2.'de verilmiştir.

Çizelge-1.2. Pestisidlerin toprakta kalıcılık durumları

Kalıcılık durumu	Süre	Pestisidin grubu
Kalıcı değil	1-12 hafta	Organik fosforlular ve Karbamatlar
Orta derecede kalıcı	1-18 ay	2,4-D, Atrazine ve diğer birçokları
Kalıcı	2-5 yıl	Klorlandırılmış hidrokarbonlular
Devamlı kalıcı	Hiç bozulmadan devamlı	Civa, arsenik ve kurşun bileşikleri

Pestisidler toprakta iki yolla dağılır:

a) Çözünerek ve drenaj sularına karışarak sürüklenme yoluyla,

b) Mikroorganizmaların biyokimyasal etkileri sonucu hidroliz ve oksidasyonla bozulup çözünebilir bileşikler teşkil ederek karbon gazı ve amonyak çıkartıp basit bir mineral yapıya dönüşmek suretiyle.

Pestisidlerin topraktaki kalıntılarını aşağıdaki sonuçlara yol açar:

a) Kirlenmiş toprakta yetişen ürünler pestisid kalıntılarını kökleriyle topraktan alacaklarından, insan ve hayvanlar için yem ve gıda maddeleri olarak kullanılacak olanlar az da olsa kalıntı içerirler.

b) Toprak mikroorganizmalarının kısmen ya da tamamen yok olmasına neden olurlar.

c) Toprak verimliliğini arttırmada önemli bir rol oynayan solucanlar da topraktan pestisid kalıntılarını doğrudan alacaklarından önemli zarar görürler.

d) Pestisidler topraktan süzülerek yeraltı sularına veya buharlaşma ile atmosfere karışabilirler.

1.3.2. Pestisidlerin Canlı Yaşamına Olan Etkileri

İlaçların insan ve sıcak kanlılar için zehirlilik dereceleri kapsadıkları kimyasal madde grubuna göre değişmektedir. Pestisidlerin akut zehirliliği kadar kronik zehirlilikleri de önemlidir. Bunlar insan vücudunda birikip, bir süre sonra vücuttaki doz yükselince de insanı ölüme kadar götürebilir. Klorlu hidrokarbon bileşikler, kronik zehirlilik açısından önemlidir. Zira bunlar yağda çözündüklerinden vücutta yağlı dokularda birikebilmektedirler.

İnsanlarda günlük güvenle alınabilir miktarı bulmak için o miktar bir güven faktörüne bölünür. Güven faktörünün saptanmasında patolojik, histolojik ve fizyolojik etkiler gözönünde tutulur.

Bunu formüle edersek:

$$\text{G.A.M.} \text{ (mg/kg/gün)} = \frac{\text{E.O.D. (mg/kg)}}{\text{G.F.}} \text{ dir.}$$

Burada:

G.A.M. = İnsanlar için günlük alınabilir miktar

E.O.D. = Etkili olmıyan düzey

G.F. = Güven faktörü

Çeşitli maddelerin canlı yaşamına etkilerini gözden geçirirsek:

Bakır: Bakırlı bileşikler yoluyla alınan bakır iyonları pek çok organ ve enzimin aktivitesini engellemektedir. Karaciğer, beyin ve böbrekler normal çalışmamaktadır. Sonuç olarak Wilson hastalığı diye bilinen bazal gangliyonlarda dejenerasyon, karaciğerde siroz ortaya çıkmaktadır. Bunlar dışında enfarktüse ve önemli bir kan hastalığı olan lösemiye de sebep olmaktadır (Delen 1976).

Kükürt: Bitkiye atılan 15°C 'nin üzerinde gaz haline geçerek bitkiden uzaklaşabilir (Delen 1976). Kükürt fazla miktarda ağız yoluyla alındığında vücutta sülfid forma dönüşür ve sülfat formunda da atılır. Sülfid formu bağırsaklardan absorbe edilerek hemoglobin ile birleşip enterogenous cyanosis diye bilinen bağırsak morarmasını oluşturabilirler (Delen 1976).

Givalı Fungusidler: Bunlar bütün canlılar için toksik olup, sülfidril grubu taşıyan enzimleri bloke ederek ölüme sebep olabilmektedirler. Çok az miktardaki civa bazı böbrek hastalıklarına, astıma ve allerjik kaşıntıya sebep olmaktadır. Vücutta birikebildiğinden günde 0,4-1.0 mg civa ile bir ay beslenme sonunda zehirlenmeler görülmüştür (Delen 1976),

Karbamatlı Fungusidler: Ziram'da bulunan çinko vücutta alındığında enzimlerin bloke edilmesinde etkili olmaktadır (Delen 1976). Etilen bis ditiyokarbamatlar bitkide etilen tiyüre'ye dönüşmekte ve memelilerde troid ve sinir sistemi üzerinde etkili olmaktadır (Delen 1976).

Zineb'le ilaçlanmış tütünlerden sigara dumanıyla zineb'deki çinko cigarlere ulaşabilmektedir. Parçalanma ürünlerinden karbondisülfid de dumanla akciğere gitmektedir. Devamlı olarak günde 33-36 ppm karbondisülfid alımı uyukluklara ve histerik galeyanlara, biraz daha fazla alımı halinde ise akılsal, sinirsel bozukluklara, hatta felçlere ve körlüğe sebep olabilmektedir (Delen 1976).

DDT'nin laboratuvar hayvanlarında tümör teşkiline sebep olduğu saptandığından 1972'de A.B.D. Çevre Koruma Teşkilatı tarafından yasaklanmıştır.

Organik fosforlu bileşiklerin toksik etkileri enzim kolinesterazi inhibe etmelerine dayanmaktadır. Malaoxone'un enzim kolinesterazi 1000 defa daha etkili olarak inhibe ettiği tesbit edilmiştir. Yani malaoxone malathion'dan 1000 kat daha zehirlidir (Arıncı 1976).

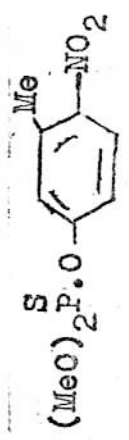
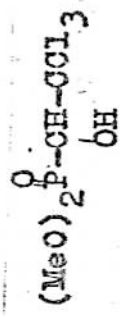
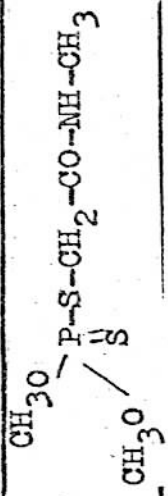
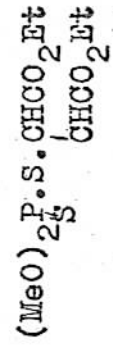
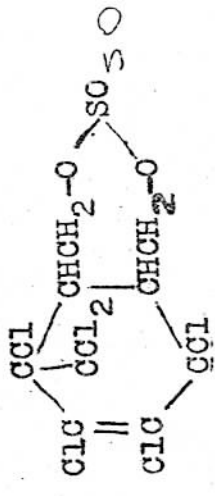
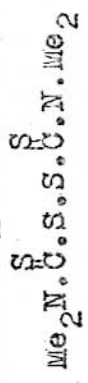
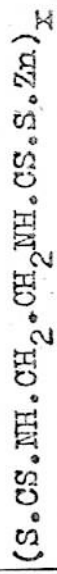

Karışık iyonlaşımolu oksidazlar, pestisidleri ve vücuda yabancı maddeleri oksitleyip suda çözünen bileşiklerine dönüştürerek vücuttan atılmasını kolaylaştıran enzimlerdir. Bu enzimler bazı hallerde kimyasal maddeleri daha aktif bileşiklerine metabolizma ederler. İnsektisid olan Aldrin bu enzimler tarafından epoksidi olan Dieldrin'in hayvanlarda karaciğer kanserine sebep olduğu tesbit edilmiştir. Yine insektisidlerden malathion ve parathion bu enzimler tarafından oksijen analogları malaoxone ve paraoxone haline dönüştürülür. Bu metabolitlerin ana bileşiklerden daha zehirli oldukları tesbit edilmiştir.

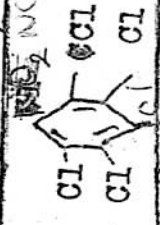
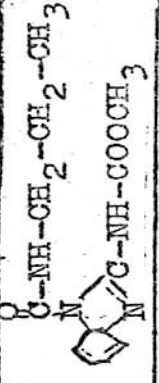
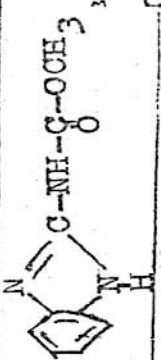
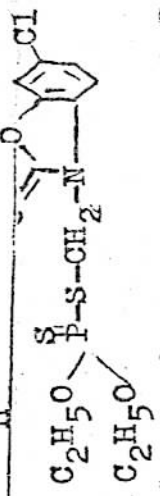
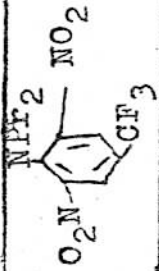
1.4. Malatya Yöresinde en çok Kullanılan Pestisid Türleri

Malatya yöresinde en çok kullanılan ilaçların çeşitli özellikleri ve ilaçlar hakkındaki bilgiler Çizelge-1.3. ve Çizelge-1.4.'de verilmiştir.

Çizelge-1.3. Malatya yöresinde en çok kullanılan pestisid çeşitleri

İlacın Ticari Adı	Etkili Maddesi	Kimyasal Adı	Açlık Formülü
Supracide 40 EC	Methidathion	S-2,3-dihidro-5-metoksi-2-l,3,4-thia diazol-3-ylmethyl OO-dimethyl phosphorodithioate	$(\text{MeO})_2\text{P}(\text{S})_2\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{-N}$
Lebaycide %50 EM	Fenthion	OO-diethyl O-4-methyl-m-tolyl-m-tolyl phosphorothioate	$(\text{MeO})_2\text{P}(\text{S})_2\text{O}\cdot$
Basudin 60EM	Diazinon	O,O,-diethyto-monothiophosp-hat	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$
Gusathion %40 EM	Azinphos-ETHYL	O,O-diethyl-S-methyl-dithio-phosphat	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{PS}_2$
Gusathion %20 EM	Azinphos-METHYL	O,O -dimethyl-S-methyl-dit-hiophospnat	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{PS}_2$
Folidol	Parathion-METHYL	OO-dimethyl O-4-nitropne-nyl phosphorathioate	CH_3O CH_3O
Folimat	Omethoate	OO-dimethyl S-methylcarba-moylmethyl phosphorothioate	$(\text{MeO})_2\text{P}(\text{S})_2\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\cdot\text{NMe}_2$

Komithion	Fenitrothion	OO-dimethyl O-4-nitro-m-tolyl phosphorothioate	 $(MeO)_2P(O)(S)C_6H_4NO_2$
Dipterex	Trichlorphon	2,2,2-trichloro-1-hydroxyethylphosphoate	 $(MeO)_2P(O)(OH)CH_2CCl_3$
Rogor 40	Dimethoate	O,O-dimethyl-S-dithiophosphat	 $CH_3O)_2P(S)S-CH_2-CO-NH-CH_3$
Malathion	Malathion	S-1,2-diethyl OO-dimethyl phosphorodithioate	 $(MeO)_2P(S)S-CH(CH_2Et)_2$
Hektionex	Endosulfan	6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin	
Pomarsol Forte	Thiram	tetramethylthiuramdisulfide	 $Me_2N)_2C(S)S)_2C(S)S)_2C(S)S)_2C(S)S)_2$
Dikotan Z-78	Zineb	zincethylene bis-dithiocarbamate	 $(S)_2C(S)NH)_2CH_2)_2CH_2)_2CS)_2S)_2Zn)_2$
Antracol	Propineb	zincpropylene bis-dithiocarbamate	 $(S)_2C(S)NH)_2CH_2)_2CH_2)_2CS)_2S)_2Zn)_2$

Dithane M-45	Mancozeb	mangan-zinc-ethylene-diamine - bis-dithiocarbamat	$(\cdot S \cdot O \cdot N H C H_2 C H_2 N H C ? S \cdot M n)_x (Z n)_y$
Kor-prex	Dodine	dodecyl usanidin asetat	$(C_{12}H_{25}NHC \cdot CH_2) (OAc)^-$
Pentakol	Quntozene	pentachloronitrobenzen	
Benomyl	Benomyl	1-benzimidazol	
Derosal	Carbendanzim	2-benzimidazol	
Zolone	Phosalone	phosphorodithioic acid S-O, O-diethyl ester	
Treflan	Trifluralin	2,6-dinitro-NN-dipropyl- 4-trifluoromethyl	

Çizelge-1.4. Bu ilaçların diğer özellikleri

Fiziki Özelliği	Çözündüğü Çözgenler	Kullanılma Zamanı	Etki Süresi	Etki Alanı	Yıllık Satış Miktarı (kg.)
Renksiz, kristaller halinde olup, e.n.: 30-40°C	hexan, aseton, benzen, methanol	İlkbahar	28	Organik Fosforlu İnksektisid	7600
Renksiz, kokusuz sıvı olup, O, Oimm-Hg'da k.n.: 87°C	organik çöz.de ve glyceride yağlarında	Mart-Nisan	10-14	"	7500
Renksiz bir yağ olup, 1 mm-Hg'da k.n.: 125°C	eter, alkol, benzen, hexan, petrol eteri eter, alkol, benzen	Mayıs-Haz.	10	"	7200
Renksiz kristaller halinde olup, e.n.: 53°C	Apolar çözenler	Mart-Nisan	14	"	1800
Renksiz kristaller halinde olup, e.n.: 73-74°C	"	"	"	"	
Beyaz toz halinde olup, e.n.: 35-36°C	Petrol eteri, mineral yağlarda az, diğer org. çöz.de fazla	İlkbahar	14	"	500
Renksiz, sarı yağlımsı bir sıvı olup, e.n.: 135	su, aseton, etanol, hydrocarbonlarda	Haziran-Eylül	10	"	440

Kahverengi- sarı olup, 0,1- mm-Hg'da k.n.: 140-145°C	Organik çözücülerde	Nisan-Ağustos	10	Organik Fosforlu İnsektisid	200
Beyaz toz halinde olup, e.n.: 83-84°C	Alifatik hid rokarbonlar hariç, or.çöz.	İlkbahar	10	"	110
Açık kehribar sarı olup, e.n.:	Organik çöz.	Hasattan sonra	20	"	100
Kahverengi kristal halin- de olup, e.n.: 70-100°C	Apolar çöz.	Nisan-Ağustos	3-7	Organik klorlu İnsektisid	70
Renksiz, kristal tailler halin- de olup, e.n.: 155-156°C	ethanol, di- ethyl, ether de az, aseton ve chloroformda da ise çok	Haziran-Temmuz	7	Karbenatlı Fungisid	-
Sarı renkli toz	Suda çözünür- lüğü 10mg/l.	Mayıs-Haziran	3-7	"	-
Beyaz-sarı arası bir toz	Tüm çöz.de	Haziran-Temmuz	7	"	-

Yeşilimsi, sarı bir toz.	Anorganik çöz. de	Mayıs-Haziran	"3-7	Karbamatlı Fungusid-	-
Beyaz, kristal- taller halinde de olup, e.n.: 136°C	"	"	10	Nitrolu Fungusid	-
Renksiz olup, e.n.: 146°C	Suda az, chloro- formda ise çok	Eylül-Kasım	21	"	-
Beyaz, kristal- taller halinde olup, e.n.: 146°C	Suda ve mineral yağlarda çözün- mez	Nisan	14	"	-
Açık gri renkli olup, e.n.: 307-312°C	su, benzen, etanol	Nisan-Mayıs	21	"	-
Sarı-porta- kale renkli olup, e.n.: 48,5-49°C	Organik çöz. de	Nisan-Haziran	-	2,4-D Amin grubu Herbisid	-

2. PESTİSİD KALINTILARININ ANALİZİ

Pestisid kalıntılarının analiz safhaları genellikle şöyledir.

1) Ekstraksiyon: En etkili ve seçici çözügen kullanarak örnekten pestisid kalıntısı ekstre edilir.

2) Temizleme İşlemi: Pestisidler dışında, pigment, yağ, mum gibi yabancı maddeler de ekstraksiyonla çözücüye geçerler. Pestisidlerin bunlardan temizlenmesi gerekmektedir. Bunun için kağıt, ince tabaka ve kolon kromatografileri uygulanmaktadır. Kolon kromatografisinde temizleme dolgu maddesi olarak çoğunlukla Florisil kullanılır.

3) Buharlaştırma ve Konsantrasyon: Temizlenmiş ekstraktın analiz için uygun hacimlere kadar konsantre edilmesi istenir. Bunun için Vacuum Rotary Evaporator (Döner, vakumlu buharlaştırıcı) ve Kuderna Danish Konsantrator kullanılmaktadır.

4) Son Tayin Metodları: Temizlenmiş ve konsantre edilmiş ekstrakttaki pestisid kalıntılarının analizlerinde başlıca şu metodlar kullanılmaktadır.

a) Biyolojik Metodlar: Pestisid kalıntılarını tayin için kullanılan biyolojik metodlar bioassay ve enzimatik teknikleri kapsar.

b) Spektrofotometrik Metodlar: Gaz Kromatografisi kadar duyarlı olmamakla birlikte doğrulama tekniği olarak faydalıdır. Spektrofotometrik tayinin üç tipi vardır.

Ultraviyole ve görünür bölge spektrofotometrisi (200-
Infrared spektrofotometrisi (2-15 nm)

Fluoresans ve fosforesans spektrofotometrisi

c) Kromatografik Metodlar

Kağıt Kromatografisi (PC)

İnce Tabaka Kromatografisi (TLC)

Gaz- Sıvı Kromatografisi (GLC)

Enstrümental tekniğin oldukça gelişmiş olması sayesinde pestisid kalıntılarını bugün GLC ile tayin edebilmekteyiz.

Temizlenmiş ve konsantre edilmiş ekstraktan uygun hacimde GLC cihazına vermek suretiyle elde olunan pikler, standart piklerle karşılaştırılarak teşhis ve tayin edilebilirler. Bu cihazla ng, pg seviyelerinde pestisid kalıntısı tesbit edilebilir.

Sıvı- Sıvı Kromatografisi (LLC)

d) Plarografik Metod

e) Radyokimyasal Teknikler (Radyoizotoplarla)

Nötron Aktivasyon Analizi

Direkt izotop dilusyon yöntemi

Double izotop derivative analiz tekniği

5) Doğrulama Teknikleri: Bunlar, kağıt kromatografisi, ince tabaka kromatografisi, spektrofotometre, kütle spektrofotometrisi.

Kütle Spektrofotometrisi, yüksek derecede duyarlı oluşu nedeniyle kalıntılardan izole edilmiş pestisidlerin tayini için faydalı bir tekniktir.

2.1. Pestisid Kalıntılarının Ekstraksiyonu

Ekstraksiyon işlemleri analiz edilen örneğin cinsine ve pestisidin tipine göre değişir. Çözücü ekstraksiyonu çok yaygın olarak kullanılır. Çözücü veya çözücü karışımının polaritesinin uygun olması çok önemlidir. Bazı pestisidler meyve ve sebzelerin sadece dış yüzeyinde bulunurlar. Bu durumda, örneği uygun bir çözücü ile basitçe yıkayarak örnekten pestisid kalıntısının hepsini tamamen ayırmak mümkündür. Bir çözücüyle yumuşatmadan sonra santrifüj veya filtre etmek bitkisel örnekler için bilhassa etkilidir.

Örnekteki su polar olmayan çözücülerle emülsiyon form hasıl edebilir. Bu durum önceden çözücüyle birlikte susuz sodyum sülfat veya propan-2-ol gibi su çekici bir kimyasal kullanarak ortadan kaldırılabilir.

2.1.1. Klorlu Hidrokarbonların Ekstraksiyonu

Dış yüzeylerinde klorlu hidrokarbon ihtiva eden meyveler ve sebzeler, polar bir çözgenin kullanılmasıyla uzaklaştırılabilir. Soxhlet ekstraksiyonu çoğu kez meyveler yaş iken, ekstrakte etmede yardımcı olmaktadır. Toprak altı bitkileri, taze meyve örnekleri ve sebze örnekleri bu ekstraksiyon tekniği ile yapılabilmektedir.

Organik klorlu pestisidler ve bunların başlıca parçalanma ürünleri yağda eriyebilir; bunun için süt kreması ve et gibi gıdaların yağlı kısımlarında bu pestisidlerin birikim yaptığı görülmektedir. Bu tip pestisidlerin ekstraksiyonunda, Soxhlet ekstraktörü, Waring tipi blender veya basit çalkalama düzenlerinden birisinde veya bunların kombinasyonunda genellikle hekzan veya aseton-hekzan karışımı kullanılır. Asetonitril, benzen, dimetilsülfoksit ve propan-2-ol gibi çözücüler de kullanılmıştır.

Genellikle hava ve su örneklerinden pestisidlerin ekstraksiyonu, karbon gibi katı bir madde üzerinde adsorpsiyonla gerçekleştirilir. Daha sonra elüsyonla kalıntılar çözücüye alınır.

2.1.2. Asidik Herbisidlerin Ekstraksiyonu

Örnek hazırlandıktan sonra, asidik herbisid ayrıştırılmalı ve örnek matriksinden ekstrakte edilmelidir. En çok uygulanan ekstraksiyon işlemi, bütün herbisid kalıntılarının yeterli etkinlikte uzaklaştırılmasıdır.

Sudaki asidik herbisidlerin ekstraksiyonu basit bir işlemi gerektirir. İşlem; örnek maddenin mineral asitlerle asitleştirilmesi, sodyum klorür ile doyurma ve ester ile ekstraksiyon yapmaya dayanır.

Toprakta asidik herbisidlerin uzaklaştırılması sudan daha zordur. Bu amaçla, çok farklı ekstraksiyon metodları mevcuttur. Yumuşak topraklardaki kalıntılar su ile yıkama (Pik ve Hodgson 1976), organik çözügen ile çözügen ekstraksiyonu (Wilson ve Cheng 1978), asitleştirme ve eter ile ekstraksiyon (Lutz vd 1973), parçalama ve sıcak alkali ile ekstraksiyon (Bjerke 1973) şeklinde yapılır. Asitleştirme ve dietil eter ekstraksiyonu, asidik herbisid kalıntılarının uzaklaştırılmasında çok etkilidir. Ancak bu işlem, oda sıcaklığında bir yıl gibi uzun bir zamanı kapsar. Düşük viskoziteyi sağlamak için toprağa yeterli derecede su ve asit eklenmelidir. Üç sulu dietil eterin herbiri 1 saat çalkalanarak, asidik herbisid kalıntılarının tamamen ekstraksiyonu sağlanabilir. Bundan başka sıcak veya soğuk alkali ekstraksiyonda kullanılabilir. Bitkilerin selüloz matriksinden asidik herbisidlerin ekstraksiyonu toprak ve sudan daha zordur. Bitkilerdeki asidik herbisid kalıntıları çeşitli şekillerde yani "serbest asit" "konjuge kalıntı" ve "bağlı kalıntı" şeklinde karakterize edilir. Uygun olarak kullanılan bu terimler, asidik herbisid kalıntısının kimyasal şeklini gösterir. "Serbest asit" asidik herbisid kalıntısını gösterir ki, karboksilik asit fonksiyonu başka birçok bileşik ile tepkime vermez.

"Konjuge kalıntı" herbisid kalıntı fonksiyonunu gösterir ki, asit fonksiyonu başka bir bileşik ile bağ yapar. "Bağlı kalıntı" konjuge asidin fraksiyonu olup, örneğin matriksten ayrılması için kaynayan alkali çözeltinin kullanılmasını ister.

Hayvan dokularındaki asidik herbisid kalıntılarının ekstraksiyonunda % 1-2 amonyum hidroksit içeren metanol kullanılır. Amonyaklı metanol, hayvan dokularının ekstraksiyonunda iyi bir çözen görevini görür.

2.1.3. Organik Fosforlu Pestisidlerin Ekstraksiyonu

Organik fosforlu pestisidlerin ve metabolitlerinin kalıntılarının çeşitli materyallerden ekstraksiyonu bazı zorluklar göstermektedir. Sadece analiz edilen örneğin tabiatı, uygulanacak işlemi tayin etmez fakat aynı zamanda bu bileşiklerde karşılaşılan polarite durumu da, eğer bilinmeyen bileşiklerin kalıntıları araştırılıyorsa, ön ekstraksiyon için genel bir çözücü kullanmayı gerektirir. Böyle çözücüler, temizleme basamaklarını karmaşık hale getiren (co-extractives) maddelerin önemli bir kısmını ortadan kaldırır. Çoğu kez, kez suda erir bileşiklerin çoğunun tutulmasına yardım eden susuz sodyum sülfat ile birlikte ekstraksiyon çözücüsü olarak genellikle benzen, kloroform, diklorometan veya asetonitril kullanılır. Kesilmiş veya parçalanmış örnek genellikle yüksek hızlı maseratör veya benzeri cihazlarla kuvvetli çalkalama yapılarak seçilmiş çözücü ile karıştırılır. Emülsiyon formu ortadan kaldırmak için sık sık santrifüj yapılması gerekebilir ve çözen ekstraktının filtrasyonu önemli olabilir. Çözücü içerisindeki donun hızla çözülmesiyle hücre yapısı parçalanacağından ürünün derin dondurucuda tutulması gerekebilir. Böylece, sistemik pestisid kalıntılarının çözücüye geçirilmesi kolaylaşmış olur.

2.2. Analiz Yöntemleri

2.2.1. Kromatografik Yöntemler

Bu en basit teşhis ve tayin yöntemidir. Klorlu ve fosforlu insektisidler ve chlorophnoxyacid tipindeki herbisidler için yeterli derecede duyarlı ve seçici sonuçlar verir. Gaz ve ince tabaka kromatografilerinin tanınmasından önce, kağıt kromatografisi çeşitli pestisid kalıntılarının ayırımı ve teşhisinde genellikle uygulanan tek işlemdir.

2.2.1.1. İnce Tabaka Kromatografisi (TLC)

Bu teknik son yıllarda önem kazanarak hızlı bir gelişme göstermiştir. Şimdi, genellikle pestisidlerin pek çoğunun çok küçük miktarlarının tayin ve aranması için kesin ve etkili bir teknik olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, GC'nin kesinliği kadar olmamakla birlikte TLC, kağıt kromatografisinden daha kesin ve daha duyarlıdır. TLC pestisid analizlerinde tam kantitatif değerlendirme için ve örnek ekstraktlarının bir temizleme işlemi olarak teşhis çalışmalarında kullanılabilir.

2.2.1.2. Yüksek Etkinlik Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Yüksek etkinlik kısaca ve genel olarak belli bir ayırım etkinliğini elde etmek için gerekli koşma süresi, veya belli bir sürede elde edilen ayırım ve tayin gücü olarak tanımlanabilir. HPLC tüm analitik ayırma teknikleri içinde en hızlı gelişmeye ve öneme sahip bir tekniktir.

HPLC ile termal kararsız ve uçucu olmayan türlerin ayırımı ve tanımlanması mümkündür. Amino asitler, proteinler, nükleik asitler, hidrokarbonlar, karbonhidratlar, ilaçlar, terpenoidler, pestisidler, antibiyotikler, steroidler, organometalik türler ve çeşitli anorganik bileşiklerin ayrılması ve tayini olanaklıdır.

2.2.2. Gaz Kromatografisi

Tamamen yanlış olmasına rağmen "kromatografi" sözcüğü "ayırma bilimi" ni kapsamaktadır. Daha doğrusu, fiziksel ve kimyasal özelliklerdeki farklılıklardan yararlanarak bir karışımı oluşturan bileşiklerin birbirinden ayrılmasıdır. Bu; yüzeyi geniş katı bir destek (yatak) üzerine oturtulmuş sabit faz ile bu faz üzerinde hareket eden faz arasında, ayrılması istenen bileşiklerin göç hızlarının farklı olmasından yararlanılarak yapılır. Sabit fazı üzerinde taşıyan katıya destek katısı, hareketli faza ise taşıyıcı faz denir.

Gaz kromatografisinde taşıyıcı faz gaz, sıvı kromatografisinde ise sıvıdır. Her iki kromatografide de ayrılması istenen karışım, destek katısı ve üzerindeki sabit fazla doldurulmuş cam veya metal bir kolondan geçirilerek ayırma gerçekleştirilir. Ayrılan bileşenler kolonun diğer ucundan farklı zamanlarda çıkar ve uygun bir dedektör ile tesbit edilip miktarlarıyla orantılı olarak kaydedilir. Ayrılmanın gerçekleştiği kolondan çıkan akışkanın toplamına kolon efluent'i, bunun hareketli faza ait kısmına eluent, ve ayrılmış bileşene ait kısmına eluat denir.

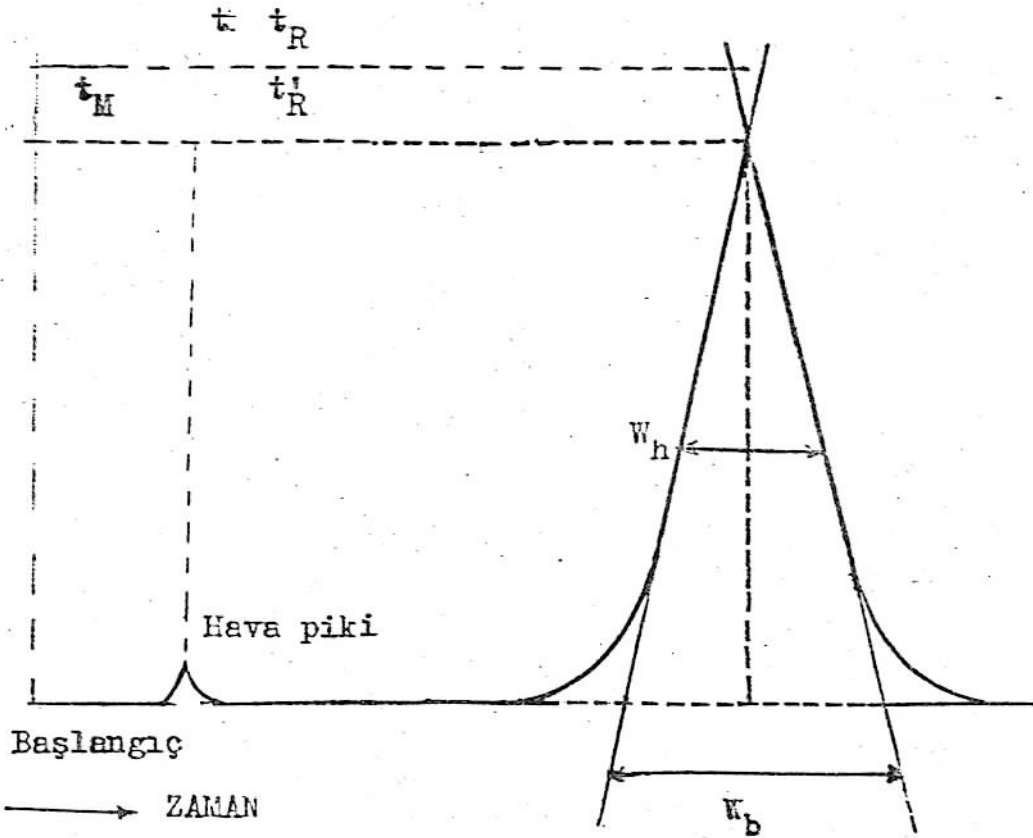
Gaz kromatografisinde, kolon, yüksek sıcaklıkta tutularak ayrılacak maddeler gaz haline geçirildiğinden, kaynama noktası 500°C'ye kadar olan bileşikler ayrılabilir; çünkü bugün için ancak bu sıcaklığa dayanabilecek sabit fazlar geliştirilebilmiştir. Bu nedenle ki, gaz kromatografisi ile molekül ağırlığı yaklaşık 500'e kadar olan maddeler ayrılabilir.

2.2.2.1. Kromatografi Teorisi

Kromatografide karışım halinde bulunan iki bileşiğin birbirinden ayrılmasında önemli iki etken kolon verimliliği ve çözücü verimliliğidir.

2.2.2.2. Kromatografi Verileri

Kromatografide ayrılan bileşenin sabit faz ile hareketli faz arasında dağılımı daha çok çözünmeye dayandığından bazen ayrılan bileşik yerine çözünen, sabit faz yerine de çözücü kelimeleri kullanılır. Sabit faza hiç geçmeyen devamlı hareketli fazda kalarak kolon boyunca ilerleyen bileşene "alıkonmamış bileşik" denir. Kromatogramda, örneğin kolona verilmesinden hava pikinin maksimumunu gördüğümüz ana kadar geçen zamana alıkonmamış maddelerin alıkonma zamanı denir ve (t_M) ile gösterilir. Kolona madde verilmesiyle maddenin kromatogramdaki pikinin maksimum olduğu zaman aralığına o maddenin alıkonma zamanı denir ve (t_R) ile gösterilir.



Şekil-2.1. Bir kromatogram

Belirli bir kolon için verilen şartlarda yapılan ayırmada ayrılan madde için t_R/t_M oranı ayrılan maddenin taşıyıcı gaza göre sabit fazda ne kadar alıkonduğunu verir. Bu değere, kapasite denir ve k ile sembolize edilir.

2.2.2.3. Dağılım Katsayısı ve Faz Oranı

Kromatografik ayırma, ayrılan bileşiğin sabit faz ile hareketli faz arasında çözünerek hareket etmesiyle oluşuyorsa, ayırmadaki kademeler ayrılan bileşik moleküllerinin iki faz arasında dağılım oranı ile belirlenir. Buna, dağılım katsayısı denir..

$$K = \frac{\text{Çözünenin sabit fazdaki konsantrasyonu}}{\text{Çözünenin hareketli fazdaki konsantrasyonu}}$$

2.2.2.4. Hareketli Faz Hızı

Gaz kromatografisinde hareketli faz inert bir gazdır. Bu nedenle taşıyıcı gaz da denir. "İnert" deyimiyile sadece bu gazın ayrılan bileşiğin molekülleriyle etkileşmediği anlatılmaz aynı zamanda ayrılan bileşiğin sabit fazda adsorplanması veya çözünmesi işleminde etkili olmadığı anlatılır. Kolondaki taşıyıcı gazın akışı değişik değerlerle belirlenir.

1) Hacimsel akış hızı: Uygulamada bu değer genellikle bir bürete konan sabun köpüğünün hareketiyle ölçülür. ve ml/dk olarak verilir. Bu kolon çıkışındaki akış hızıdır (F_A) ve oda sıcaklığındadır.

Kolon sıcaklığı ve su buharı düzeltmeleri yapılmalıdır. Kolon çıkışındaki düzeltilmiş akış (F_C)

$$F_C = F_A \frac{T_C}{T_A} \cdot \frac{P_A - P_W}{P_C}$$

ifadesiyle verilir. Burada T_C , kolon sıcaklığı, T_A , oda sıcaklığı, P_A , oda basıncı, P_W , oda sıcaklığında suyun buhar baskısını gösterir.

2) Doğrusal gaz hızı: Kolon verimliliğinin hesaplanmasında gaz hızının cm/sn olarak bilinmesi gerekir. Kolon çıkışındaki hız (U_o), akış hızı (F_C) ile

$$U_o = F_C / A_C$$

bağıntısı vardır. Burada, A_C , kolonun hareketli fazaya ayrılan kesitinin alanıdır. Bu, kolonun cinsine göre değişir.

Kolon çıkışında ölçülen hız sıkıştırılabilirlik düzeltme faktörü J ile çarpılarak kolondaki ortalama gaz hızı \bar{U} elde edilir.

$$\bar{U} = U_o J$$

sıkıştırılabilirlik düzeltme faktörü aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$J = \frac{3}{2} \frac{P^2 - 1}{P^3 - 1}$$

burada P bağıl basıncı gösterir ve değeri

$$P = P_i/P_0$$

P_i mutlak kolon giriş basıncı, P_0 kolon çıkış basıncı olan oda basıncıdır.

3) Ortalama gaz hızının bulunması: Hava piki zamanı t_M daha önce anlatılan metodlarla bulunursa buradan kolaylıkla

$$\bar{U} = L/t_M$$

bağintısında \bar{U} hesaplanabilir. Burada L kolon uzunluğudur.

2.2.2.5. Kolon Verimliliği

Kromatogramda bir bileşiğe ait pikin kalınlığı kolonda bant genişlemesinin bir fonksiyonudur. Bu bant genişlemesi birçok karmaşık işlemin bir sonucudur. Çok geniş pikler birbirine yakınsa ayrılmaları zordur. Bu nedenle uygulamada bant genişlemesini en aza indirecek yollar aranır.

Bant genişlemesi pikin çıkış zamanına da bağlıdır. Buna kolon verimliliği denir ve pikin alıkonma zamanını pik kalınlığına bağlayan bir ifade ile verilebilir. Kolon verimliliği, ayrımsal damıtma sistemine benzer şekilde teorik plaka sayısı ile ölçülür. Teorik plaka sayısı (n), bant dispersiyonu ise standart sapma (σ), ile gösterilir.

$$n = (t_R/\sigma)^2$$

Uygulamada δ yerine kromatogramda ölçülebilecek bir değer konur. Bu, genellikle pik tabanının genişliğidir (W_b). Daha az kullanılanlar ise pikin yarı yükseklikteki genişliği (W_h) veya dönüm noktasındaki genişliğidir (W_i).

$$n = 16 (t_R/W_b)^2$$

$$n = 5.545 (t_R/W_h)^2$$

$$n = 4 (t_R/W_i)^2$$

teorik plaka sayısı (n)'yi veren denklemler elde edilir. Burada t_R ve W_h nin aynı birimden olmasına dikkat edilmelidir. Çünkü, n boyutsuz sayıdır. Teorik plaka sayısı kolon uzunluğuna (L) bağlı olduğundan kolonların verimliliklerinin karşılaştırılmasında kullanılmaz. Böyle bir karşılaştırmada kullanılacak ölçünün kolon uzunluğundan bağımsız olması gerekir. Böyle bir ölçü, bir teorik plakanın boyudur. Buna Teorik Plaka Eşdeğer Yüksekliği (TPEY) denir ve (h) ile sembolize edilir.

$$h = L/n$$

eşitliği yazılır. h, santimetre veya milimetre olarak verilir, ve ayrılan bir bileşik için ne kadar küçükse kolon o ölçüde iyi ayırma yapıyor demektir.

2.2.2.6. Kromatografik Ayırmayı Belirten Bağlantılar

1) Bağlı alıkoyma: Bir bileşiğin hangi ölçüde ne kadar çözüneceğini önceden belirleyecek bir teori henüz olmadığı için (K) değerini önceden bilmek olanağı yoktur.

Kromatogramda bir bileşiğin pikinin yerini (K) belirlediğimizden önceden hesaplayarak bir pikin alıkonma zamanını bulamayız. Bu nedenle kromatogramda piklerin tanımlanması başka bir pike göre yapılır; buna bağlı alıkonma denir. Bağlı alıkonma (r) iki dağılma katsayısının (K) oranı olarak verilir. Bu, aynı zamanda kapasite oranlarının (k') oranlarına, ayarlanmış alıkonma zamanlarının (t'_R) oranlarına eşit olur.

$$r = K_2/K_1 = k_2/k_1 = t'_{R_2}/t'_{R_1}$$

Belirli bir sıvı faz ve sıcaklık için (n) sabittir ve kolonun boyutlarına ve türüne bağlı değildir. Bu nedenle K kromatografide bileşiklerin tanımlanmasında bağlı alıkonma değerleri çok kullanılır. Dikkat edilirse bağlı alıkonma iki bileşiğin alıkonma zamanlarının oranı değildir.

$$r \neq t_{R_2}/t_{R_1}$$

(t'_R) ayrılan madde moleküllerinin sabit fazda geçirdikleri zaman olup, ayarlanmış alıkonma zamanı denir. Kromatogramdan genellikle t_R ölçülür. Ancak hesaplamada t'_R kullanılır.

2) Rezolüsyon: Ardışık iki pikin analitik şartlarda (sıvı faz, sıcaklık) bağlı alıkonmaları sabittir. Kolon türü ve boyutlarından bağımsızdır. Kolon türü ve iki pikin birbirinden ayrılma ölçüsü kolon verimliliğine bağlıdır. Kolon verimliliği arttıkça iki pik birbirinden daha iyi ayrılır. IUPAC ve ASTM nomenktatüründe kullanılan pik ayırma gücü (R) için verilen bağlantı;

$$R = \frac{(t_{R_2} - t_{R_1})}{(W_{b_1} + W_{b_2})/2} = \frac{2(t_{R_2} - t_{R_1})}{(W_{b_1} + W_{b_2})} = \frac{2t}{(W_{b_1} + W_{b_2})}$$

Burada (t_R) değerleri alıkonma zamanlarını, (W_b) değerleriyse birbirinden ayrılan piklerin tabandaki genişlikleridir.

$$t = t_{R_2} - t_{R_1} = t_{R_2}^i - t_{R_1}^i \text{ dir.}$$

Uygulamada birbirine yakın piklerde $W_{b_2} = W_{b_1}$ alınabilir.

O halde;

$$R = t / W_{b_2}$$

3) Ayırma sayısı: İki pikin arasına konabilecek piklerin sayısını vermek aynı zamanda kromatografik sistemin verimliliğini belirten bir kavramdır. Burada standart olarak n-parafin homolog serisinde ardışık iki bileşiğin pikleri alınır ve birbirlerinden belirli ayırma gücünde ayrılmış kaç pikin bu piklerin arasına konacağı belirtilir. Literatürde değişik ayırma güçlerine göre değerler verilmiştir. Fakat en çok kullanılan, Almanca özel adıyla Trennzahl (TZ), ayırma sayısı (SN)

$$TZ = SN = \frac{t_{R(z+1)} - t_{R(z)}}{W_{h(z+1)} W_{h(z)}} = 1 \text{ ifadesiyle verilir.}$$

2.2.2.7. Kromatografik Sistem

2.2.2.7.1. Taşıyıcı Gaz

İçinde basınçlı taşıyıcı gaz bulunan silindirden regülatörler yardımıyla basınç düşürülerek, sabit akış hızında taşıyıcı gaz kolon sistemine verilir.

İzoterm çalışmalarda kolon geçirgenliği ayırma süresince değişmez, fakat ısı programlanması yapılan çalışmalarda sıcaklık arttıkça gaz viskozitesi ve kolon direnci artacağından taşıyıcı gaz akış hızı azalır.

En çok kullanılan taşıyıcı gazlar, azot, helyum ve hidrojenidir. Bu gazlarda bulunabilecek çok az su, içinde moleküller elek bulunan bir filtreden geçirilerek tutulur. Bu filtre zaman zaman 350°C 'de tutulup içinden azot gazı geçirilerek, temizlenir. Gaz hızı, alttan gaz girişi olan bir büret içine sabun hâbeciklerinin hızı ölçülerek saptanır.

2.2.2.7.2. Örneğin Kolona Verilmesi

Ayrılacak bileşikler, kolon girişine ve bir seferde verilir. Gazlar, gaz geçirmeyen şırınga veya özel gaz verme muslukları kullanılarak, sıvılar şırınga kullanılarak sisteme verilir. Sistemin örnek verme yerinde küçük bir lastik tıpa bulunur, buna "septum" denir. Şırınga septuma batırılarak sisteme girilir ve örnek verilir. Küçük hacimli şırıngayla örnek alınırken hava kabarcıklarına dikkat etmeli, örnek birkaç defa şırıngaya çekilerek bu durum giderilmelidir.

2.2.2.7.3. Gaz Kromatografi Kolonları

Bir ayırmanın başarılı olması, büyük ölçüde, uygun kolon seçimine bağlıdır.

Analitik amaçlar için çapı 1/16" olan kapiler kolonlar ve 1/8", 1/4" lük analitik kolonlar kullanılır. Kapiler kolonlarda destek katısı kullanılmaz ve sabit faz kolonun iç yüzeyine ince bir film halinde kaplanır. Kolonlar bakırdan, alüminyumdan, paslanmaz çelikten, camdan veya plastik olabilir. Cam kolon en çok seçilenidir, ancak kırılabilirliği ve sisteme bağlama zorlukları kullanılmasını sınırlar. Bu nedenle en çok kullanılanlar paslanmaz çelikten kolonlardır.

1) Sabit Faz

İyi bir ayırma için sabit fazın kimyasal yapısının ayrılacak bileşiklere benzeme gerekir. Örneğin hidrokarbonlar en iyi uzun zincirli hidrokarbon olan Squalene üzerinde ayrılırlar. Ayrılacak bileşiklerin fonksiyonlu grupları değişikse ve kaynama noktaları yakınsa polarlığı değişik sabit fazlar kullanılmalıdır.

Çok polarlar hidrojen bağları oluşturabilirler ve polar maddeleri çok sıkı tutarlar.

Bazı sabit fazlar ayrılacak bileşiklerle zayıf kimyasal bağlar oluşturarak bu bileşikleri çok iyi tutarlar. Bu tip sabit(durucu) fazlara "süper seçici" denir. Örneğin gümüş nitrat ve civa perkloratın benzil siyanürdeki çözeltileri destek katısına kaplatılırsa, bunlar alkenlerle kompleksleri verirler; Tetrasiyanoetilpentaeritrol, aromatikleri ayırmada; Bentone-34, aromatik O-, m-, ve p- izomerleri ayırmada kullanılır.

Bundan başka Porapak adı altında destek katısı ve sabit fazı bir arada olan etilvinilbenzenle çapraz bağlı polimerik dolgulu kolonlar da kullanılır. Bu, poröz polimer tanecikleri şeklindedir. ve ayrılacak bileşik, gaz fazıyla amorf polimer arasında dağılır. Porapakın P, Q, R, S, T, ve N tipleri vardır: P ve Q apolar, R, S, T, ve N oldukça polardır. Bu polimer tanecikleri 50/80 mesh'den 150/200 mesh tanecik büyüklüğüne kadar bulunurlar, Porapak T (200°) hariç diğerleri 250° ve kadar dayanıklıdır.

Bu polimerler zamanla değişmezler ve küçük molekül­lü bileşiklerin ayrılmasında çok iyi sonuç verirler. En fazla molekül ağırlığı 300 olan bileşiklerin ayrılmasında kullanılırlar.

2) Destek Katısı

Sabit faz bir film tabakası halinde üzerinde destek katısı taşır.

GC destek katılarının çoğunluğu, sularda yaşayan diatome denen alglerin silis kabuklarından yapılır. Buna diatome toprağı da denir. Çok gözenekli ve yüzeyi geniş amorf silika yapısındadırlar; çok az metal oksitleri safsızlık olarak bulunur. Ticari adlar; Chromosorb A,G,P,W, ve T'dir.

Chromosorb A: Özellikle preparatif kolonlarda kullanılır. Üzerine ağırlığının % 25'ine kadar sabit faz yüklenebilir. 10/20, 20/30, 30/40 mesh büyüklüklerinde bulunur.

Chromosorb G: Yüzey küçüktür, bu nedenle özellikle polar bileşiklerin ayrılmasında kullanılır.

Chromosorb P: Pembe renktedir, kalsine edilmiş diatmeden hazırlanmıştır. Diğerlerine göre daha sert ve adsorbama özelliğı fazladır. Hidrokarbonların ayrılmasında destek katısı olarak kullanılır.

Chromosorb T: Fluorlanmış hidrokarbon polimeri olan Teflondan yapılır. Çok polar ve reaktif bileşiklerin ayrılmasında destek katısı olarak kullanılır.

Chromosorb W: Rengi beyazdır, kalsine edilmiştir; ancak Chromosorb P'ye göre daha kırılmandır. Yüzeyi az adsorbama yapar. Polar bileşiklerin ayrılmasında kullanılır.

3) Kolon Doldurma:

Sabit fazın miktarı, katı destek üzerinde bir film tabakası oluşturacak kadar olmalıdır. Fazla miktardaki sabit faz, destek katısının tanecikleri arasında toplanarak kolonun verimli çalışmasını önler. Sabit fazın miktarı ağırlık olarak destek katısının % 30'unu geçtiğinde verimlilik hızla azalır. Çizelge-2.1.'de fonksiyonlu gruplara göre kolon seçimi ve Çizelge-2.2.'de ise pestisid analizlerinde kullanılan sıvı fazlar ve özellikleri verilmiştir.

Çizelge-2.1. Fonksiyonlu gruplara göre kolon seçimi

Bileşik sınıfı	Kullanılacak kolonların durucu fazları
Alkanlar	Propilen karbonat
Alifatik	Carbowax 400, Tribütil fosfat
C ₁ -C ₅	Didesil ftalat, SE-30, OV-1
C ₅ -C ₁₀	Tetrasiyenoetilpentaeritritol, Dibütil tetra- kloroftalat
Arenler	
Alkenler	Benzil siyanür-AgNO ₃ , Dimetil sülfonat, Propilen karbonat
C ₁ -C ₆	Carbowax 20 M
C ₆ ve daha büyük	Silanlanmış destek üzerinde SE-30, Silanlanmış destek üzerinde FFAP, PMPE (5 halkalı)
Polinükleer	
Alkoller	Hallcomid M-18 OL, Carbowax 600 veya 1540
C ₁ -C ₅	FFAP, Carbowax 20 M
C ₁ -C ₁₈	FFAP, Porapak Q, QF-1
Di ve Polialkoller	Carbowax 20 M
Eterler	Carbowax 20 M, QF-1 (FS-1265), FFAP
Halojenli bileşikler	Apiezon N, Versamid 900
Aminler	
Aldehitler	Athofot
C ₁ -C ₅	Carbowax 20 M
C ₅ -C ₁₈	Lexan, FFAP
Ketonlar	
Asitler	FFAP, SE-30
C ₁ -C ₁₈	
Yağ asitleri metil esterleri	SE-30, DEGS, Apiezon L, TCEPE, EGSS-X
Esterler	Dinonil ftalat, Porapak Q
Esans yağları	FFAP, Carbowax 20 M
Amidler	Versamid 900
Nitriller	Tetrasiyenoetilpentaeritritol, FFAP, XF-1150
Alkaloidler	QF-1, SE-30
Steroidler	S7AP, XE-60, QF-1 (FS-1265), SE-30, OV-1, OV-17
Boranlar	Apiezon
Silanlar	FFAP, SF-96
Fosforlu bileşikler	SF-30, S7AP
Kükürtlü bileşikler	Carbowax 20 M, FFAP, Porapak Q
Karbohidratlar	
Trimetilsilil eterleri	QF-1, SE-52
Pestisitler	Dew 11, QF-1 (FS-1265), SE-30, OV-1, OV-17
SU	Porapak Q
Gazlar	
Ar ve O ₂	Aktiflenmiş 5A Moleküler elekleri üzerinde (-72° de ve 6 ft lik kolonda)
H ₂ ve izotopları, O ₂ , He, N ₂ , CO, CH ₄	13 X Moleküler elekleri üzerinde (6 ft lik kolonda)
CO ₂ , H ₂ S, CS ₂ , COS	Porapak Q, Silikajel
CO ₂ , N ₂ , O ₂ , CH ₄ , CO	13 X Moleküler elekleri üzerinde, Silikajel
N ₂ O, CO ₂ , NO	Porapak Q

2.2.3. Pestisid Kalıntı Analizinde Dedektör Seçimi

Kolon efluent'i içindeki bileşiklerin miktarını saptamak uygun bir dedektör ile yapılır. İdeal bir dedektörde aşağıdaki özellikler aranır: 1) Duyarlılığı yüksek olmalı, 2) Duyarlılığı, geniş bir konsantrasyon aralığında doğrusal olmalı, 3) Her çeşit bileşiğe duyar olmalı, 4) Gaz akış hızı ve sıcaklık değişmelerinden etkilenmemelidir ve 5) Sağlam olmalıdır.

Bütün bu koşulları sağlayan ideal bir dedektör yoktur. Ancak iki tip dedektörün bu şartlara yaklaşan verileri vardır. Bunlar, ısı iletken dedektör (TCD) ve alev iyonlaştırma dedektörüdür.(FID). Bundan başka çok az miktarları dedekte edebilen elektron yakalama dedektörü (ECD) çok kullanılan dedektör türleridir. Çizelge-2.3'de pestisid analizlerinde yaygın olarak kullanılan dedektörlerin elementleri seçiciliği ve minimum tayin sınırları verilmiştir.

İstenen doğrulukta ve tayin sınırında pestisid kalıntılarının kalitatif ve kantitatif tayini için gaz kromatografik metodların kullanılması; kimyasal yapıya, elementel bileşime veya fonksiyonel gruplara duyarlı olan ve seçicilik gösteren dedektörlerin gelişimine doğrudan bağlıdır.

Çizelge-2.3. Pestisid analizlerinde yaygın olarak kullanılan dedektörlerin elementleri seçiciliği ve minimum tayin sınırları

Dedektörler	Element seçiciliği	Minimum tayin sınırı
Elektron yakalama	Cl, Br, I, P, -NO ₂ vd.	pg
Termiyonik	P, N, Cl, Br, I.	pg
Mikrokulometrik	Cl, S, N.	ng.
Elektrolitik kon-		
düktivite	Cl, S, N,	ng
Alev fotometrik	P, S.	ng.

Pestisidlerin gaz kromatografik analizlerinde yaygın olarak kullanılan dedektörler arasında, elektron yakalama (ECD), Dohrmann mikrokulometrik dedektör (MCD), Coulson kondüktivite dedektör (CD), alev fotometrik dedektör (FPD), ve farklı modellerde alev iyonlaştırma dedektörleri vardır. Bu dedektörlerin hepsi seçici tayin özellikle, benzer veya alıkonma sürelerine sahip aynı cins maddelerin aynı örnekte birlikte bulunmaları halinde çok düşük pestisid konsantrasyonu ihtiva eden örneklerde ve kantitatif analizin yapılmasını kolaylaştırır. Seçici dedektörler özellikle farklı polaritede iki sabit fazın kullanılmasıyla teşhisin doğrulanmasıyla, seçici olmayan dedektörlerin aksine teşhiste tereddütü azaltır.

Fosforlu bileşiklerin analizleri için elektron yakalama (ECD), alev fotometrik (FPD) ve farklı tiplerde termiyonik dedektörler kullanılmaktadır.

2.2.3.1. Alev İyonlaştırma Dedektörü (FID)

Bu dedektör suya ve havaya karşı duyar olmadığından hava kirliliği ve sulu örneklerin analizinde çok kullanılır. Gazların elektrik geçirgenliği gaz içindeki yüklü taneciklerin miktarlarıyla orantılıdır. Taşıyıcı gaz, hidrojen-hava (veya oksijen) alevine gönderilecek olursa böyle bir alevin elektriksel iletkenliği çok büyük ölçüde değişmez. Ancak, taşıyıcı gaz organik maddeler içeriyor ise alevde oluşan yüklü taneciklerin sayısı, organik madde miktarına bağlı olarak önemli ölçüde artar. Alev yakınına yerleştirilmiş ve doğru akımla beslenen iki elektrottaki potansiyel düşmesi bir elektrometre ile yükselttilip kaydedilebilir.

Alev iyonlaştırma dedektöründe yanıt, alevde yanan karbon atomu sayısıyla orantılıdır.

Halojen ve fosfor atomları yanıtta etki etmediğinden bu elementleri ihtiva eden bileşiklere karşı FID seçici bir yanıt vermez (Yiğit 1975),

FID'nin duyarsız olduğu bileşikler: He, Ar, Kr, Ne, Xe, O₂, N₂, CS₂, COS, H₂S, SO₂, NO, N₂O, NO₂, NH₃, CO, CO₂, H₂O, SiCl₄, SiHCl₃, SiF₄

2.2.3.2. Alkali Alev İyonlaştırma Dedektörü (Termiyonik)

Alkali alev iyonlaştırma dedektörü, bilinen alev iyonlaştırma dedektörünün (FID) bir modifikasyonudur. Termiyonik dedektör diye de anılır.

Alevde alkali metal (Na, K, Rb, Cs) iyonlarından herhangi biri bulunduğu zaman fosforun yanıtı çok büyük ölçüde (10.000 kat) artmaktadır (Pesticide Analytical Manual 1.313.02).

Gufrida (1964), alkali metal iyonlarının fosforun yanıtını arttırdığı gerçeğini, STD (Sodyum Termiyonik Dedektörü) nü yaparak ispatlamıştır. Dedektör içerisinde sodyum tuzu kaplanmış spiral teli alevin üzerine oturtmuş ve böylelikle FID fosfora duyarlı hale gelmiştir. Gufrida vd. (1966), bu amaçla çeşitli alkali tuzlarını denemişler ve en büyük duyarlılığı potasyum tuzlarıyla elde etmişlerdir. 1 ng parathion alkali FID ile konvansiyonel FID'ye nazaran 20,000 kat daha duyarlı olarak ölçülmüştür (Pesticide Analytical Manual 1.313.02). Ford ve Beroza (1967) ise çeşitli spiral elektrotlar için kullanılacak telleri incelemişler ve platin-iridyum tel yerine daha ucuz olan krom-nikel telin de aynı amaçla kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır.

2.2.3.3. Alev Fotometrik Dedektörü (FPD)

Zengin hidrojen alevli bir alev fotometresi ile havada kükürtlü ve fosforlu bileşiklerin tesbiti için Brae-Gerwerk ve Draeger 1962'de Almanya'da patent almışlardır. Bu prensibi kullanarak Brody ve Chaney (Brody ve Chaney 1966), fosforlu bileşikler için subnanogram ve kükürtlü bileşikler için submikrogram miktara duyarlı, fakat diğer bütün organik bileşiklere nispeten duyarsız bir dedektör geliştirdiler. Dedektör, hidrojen-hava alevinde fosforlu ve kükürtlü bileşiklerin alev emisyonlarının fotometrik tayini prensibine dayanmaktadır. Partiküler emisyonun spektral izolasyonu için bir girişim filtresine sahip bir foto-çoğaltıcı tüp tarafından alev gözlenmektedir. Fosforlu bileşikler için 526 nm, kükürtlü bileşikler için 394 nm filtreler kullanılmıştır.

2.2.3.4. Elektron Yakalama Dedektörü (ECD)

Ölçüm, eluentin elektronegatifliğine yani elektron yakalayarak negatif iyon oluşturma prensibine dayanır. Elektron yakalama mekanizması, çarpan elektronun enerjisine büyük oranda bağlıdır. Herhangi bir anda dedektörün etkin hacmi içinde mevcut bulunan enerjinin bir kısmı atom veya iyonları doğrudan iyonlaştırırken bir kısmı ise; elektron yakalanması suretiyle iyonlaşmaya neden olurlar.

ECD temelde; birincil elektronlar sağlayan bir β -odacıdır. Odanın iç silindirik duvarları üzerine kaynak uygun şekilde yerleştirilmiştir. Ve bu odacık içine toplayıcı elektrot yerleştirilmiştir. β -kaynağının aktivitesi 10-1000 curie'dir. Ve bu kaynak aktivitesinin arttırılması duyarlılığın artmasına ve lineer dinamik aralığın genişlemesine sebep olur. Polarizasyon voltaj değeri, kritik bir ECD parametresidir. Elektrotlar, elektrik alanında gittikçe hızlanırlar ve enerjileri değişir. Elektron yakalama verimini mümkün olduğu kadar yüksek tutmak için ölçümler düşük alan şiddetinde yapılır. Puls devresi ile iyonizasyon akımı puls aralığı 5-300 saniye, olan sabit frekanslarda ölçülür. Puls genişliği 0,5-2 saniye, genliğivise 10-60 V mertebesindedir.

β -radyasyon kaynağı olarak ya bakır levha üzerine tritium kaplanarak, ya da nikel-63 levha ile ECD organik klorlu bileşikler için standart hale gelmiştir. Ni-63 levha taşıyan ECD daha pahalıdır. Fakat 250°C'nin üzerinde kullanılabılır, tritium kaplı dedektör ise bu derecelerde zarar görür. Ni-63 dedektör 400°C'ye kadar kullanılabilir. Bu dedektörün yüksek sıcaklıkta kullanılması, kirli örneklerden ve kolon sabit fazının taşınmasından dolayı radyasyon kaynağının kirlenmesini azaltır. ECD, organik klorlu pestisidlerin analizinde mikrokulometrik dedektör halojenli bileşikler için özel olarak imal edilmiştir.

ECD, Cl , ve NO_2 gibi bazı elektrofilik grup ihtiva eden parathion ve chlorphos gibi bazı organik fosforlu bileşikler için de kullanılmıştır. Fakat duyarlık genellikle düşüktür. 5 veya 10 mg miktara bir cevap vermektedir.

ECD'nin duyarlılığı, elektrotlardaki elektrik alan şiddetine büyük ölçüde bağlıdır. Elektrotlar arası uzaklık küçük olduğunda, elektrik alan şiddetinde önemli değişiklikler ortaya çıkabilir ve bunun sonucunda da doğrudan iyonlaşma meydana gelebilir.

ECD'nin lineerliği ve lineer dinamik aralığı en fazla tartışılan ECD parametresidir. ECD lineerliği genellikle; 1'den küçüktür (0,5-1). ECD lineerliği artan CL affinitesi ile azalır. Mesela Lindane için bu sabit 0,8 CS_2 için 0,5'dir. Elue edilmiş maddenin konsantrasyonunun yüksek olması halinde; doğrudan iyonlaşma nedeniyle lineerlik % 20 kadar değişebilir.

2.2.4. Gaz Kromatografisi ile Kalitatif ve Kantitatif Analiz

Gaz kromatografisi bir ayırma tekniğidir. Bu teknik bize aynı zamanda ayrılan maddenin niteliğinin ve niceliğinin saptanmasına olanak verir. Bir bileşiği kolon dışına sürüklemek için gerekli olan taşıyıcı gaz hacmine, alıkoyma hacmi denir. Sabit basınçta taşıyıcı gaz akış hızı zamanla değişmediğinden alıkoyma hacmi zamanla orantılıdır. ve buna da alıkoyma zamanı denir. Bu hacim ve zaman her bileşik için verilen bir kolonda ve koşullarda sabittir ve bilinmeyen bir bileşik için alıkoyma zamanından tanınabilir. Bunun için şöyle hareket edilir. Bir "A" bileşiği olduğundan şüphe edilen bilinmeyen madde önce yalnız, sonra "A" bileşiği ile karıştırılarak bir kolondan geçirilip kromatogram alınır. Her iki deneyde tek bir pik çıkarsa ve alıkoyma zamanları aynıysa ikinci bir kolon kullanılarak deney tekrarlanır. Burada aynı sonuç alınırsa büyük bir olasılıkla bilinmeyen madde "A" bileşiğidir. Bununla beraber kolonda ayrılan bilinmeyen saf maddeyi uygun bir düzenele toplamak ve üzerinde spektroskopik veya diğer yöntemlerle çalıştıktan sonra sonuca varmak gerekir.

2.2.5. Kantitatif Analiz

Gaz kromatografisinde dedektör tarafından algılanan ve elektrik sinyaline çevrilip kaydedilen pikin alanı da-
ima dedektörden geçen madde miktarıyla orantılıdır. Bu
nedenle bir karışımda bileşenlerin miktarlarının bulunması,
gaz kromatografisi ile çok duyar ve seri bir şekilde ya-
pılır. Bunun için önce kromatogramdan çıkan pik alanları-
nın bulunması gerekir. Piklerin alanları aşağıdaki tek-
niklerle elde edilir.

1) Planimetre ile: Bir planimetre, pikin bir noktasın-
dan başlayarak yine aynı noktaya gelmek üzere bütün pik
çevresinde gezdirildiğinde pikin alanı bulunur. Bu çok
sabır isteyen, duyarlılığı düşük ve bulunan değerler ki-
şiden kişiye değişen bir tekniktir.

2) Yükseklik x Yarı yükseklikteki genişlik: Normal
bir pik üçgene yakın şekilde olduğundan pikin taban çiz-
gisinden yüksekliği ölçülür. Bu yüksekliğin yarısında
pikin eni ölçülerek iki değer çarpımından pik alanı
bulunur.

3) Üçgenleme: Pikin taban çizgisinden yüksekliği
ölçülür: Üçgenin yüksekliği. Pikin iki dik kısmından çiz-
zilen tanjantların taban çizgiyi kestiği noktaların ara-
sındaki uzaklık ölçülür. Üçgenin taban uzunluğu, Ölçülen
bu iki değer çarpılıp ikiye bölünerek pikin alanı bulunur.

4) Kesme ve Tartma: Kromatogramın kaydedildiği kağıt
homojen kalınlıkta olmalıdır. Homojen kalınlıktaki kağıt
üzerindeki pikler bir makasla kesilip analitik terazide
tartılıp, alanları bulunabilir.

Bütün bu kullanılan yollarla potansiyometrik kaydedi-
cide kaydedilen kromatogramlar kullanılır. Ölçmelerde du-
yarlılığı artırmak için geniş pikler tercih edilir. Bu,
kaydedicinin kağıt hızını artırarak sağlanır.

5) Elektronik İntegratör: Dedektörden çıkan analog sinyali digital sinyale çevirerek sayan ve kaydeden elektronik integratörler kullanarak çok duyarlı bir şekilde sinyal büyüklükleri elde edilir.

Hesaplamalar:

Dedektörlerin her bileşiğe karşı duyarlılığı aynı değildir, yani her bileşiğin aynı miktarı, aynı şiddette sinyal oluşturmaz. Bu nedenle, ölçülen pik alanlarından, bileşik miktarlarına geçebilmek için önceden kalibrasyon yapmak ve buna göre hesaplama yapmak gerekir.

1) Düzeltme Faktörü: Bilinen karıştırılmış s,a, ve b bileşikleri karışımının bilinen miktarı enjekte edilerek kromatogram alınır. s,a,b bileşiklerinin pik alanları yukarıda anlatılan yöntemlerin herhangi biriyle bulunur. Enjekte edilen bileşiğin miktarı, g' , bulunan alanı, A' , olursa, her bileşik için A'/g' oranı bulunur. Bu bulunan oranlar, standart bileşik için A'_s/g'_s oranına bölünürse, bir düzeltme faktörü, KF_a bulunur. Bu faktör hangi cins dedektör, için bulunmuşsa ancak o dedektörden alınan sonuçların hesaplanmasında kullanılır.

Miktarları bilinmeyen bir a, b karışımında bileşenlerin ağırlığı şöyle bulunur: Bu karışımın içerisine standart olarak alınan s bileşiğinden belli ağırlıkta, g_s , konarak kromatogram alınır. Piklerin alanları, A , bulunur.

$$KF_a = \frac{A'_a/g'_a \quad A'_s/g'_s}{A_s/g_s}$$

$$g_a = \frac{A_a \cdot g_s}{KF_a \cdot A_s}$$

a bileşiğinin miktarı kolayca bulunur. Burada, g_a ve g_s , a bileşiğinin ve s standardının ağırlıkları, A_a ve A_s , a bileşiğine ve s standardına ait pik alanları, KF_a , a bileşiği için düzeltme faktörüdür. Standart, çoğunlukla benzendir.

2) Mutlak Kalibrasyon: Saf maddelerin bilinen miktarlarından bütün koşullar aynı tutularak kromatogramlar alınır. Pik alanları ölçülerek, enjekte edilen miktarlara karşı grafiğe geçirilir. Bu kalibrasyon eğrisidir. Bu eğrinin bir doğru olması ve başlangıç noktasından geçmesi gerekir (Madde yoksa, sinyal de yoktur).

2.3. Pestisid Analizi Konusunda Ülkemizde Yapılan Çalışmalar

Ülkemizde pestisid kalıntıları konusundaki araştırmalar, genellikle tüketime sunulmuş bulunan gıdalardaki pestisid kalıntılarının miktarlarını tesbit etmek amacıyla yapılan çalışmalardır.

Güvener ve Günay (1968), Türkiye'de ambar zararlılarına karşı kullanılan carbaryl'in çeşitli dozlarda ilaçlanmış buğdaylardan yapılan ekmeklerde kalıntı tamamen ortadan kalkmamıştır. 19 mg/kg'lık dozda ilaçlanmış buğdaydan yapılan bulgurda carbaryl kalıntısı 1.0-1.4 mg/kg olarak bulunmuştur.

Güvener (1977), tarafından yapılan çalışmalarda 1974-1977 yılları arasında piyasada satılan havuç, ıspanak, pazı, marul, domates, biber, çilek, makarna gibi 372 örneğin 16 tanesinde (aldrin dieldrin) miktarı toleransların üzerinde bulunmuştur. Örneklerin % 5.6'sında DDT kalıntısı, F.Almanya toleranslarını aşmaktadır.

Örneklerde bulunan pestisid kalıntısı miktarları genellikle Codex toleranslarını aşmamakla birlikte, havuç örneklerinde (aldrin+dieltrin) miktarı yüksek bulunmuştur. Ayrıca mercimek ve pirinç unu örneklerinde BHC ve türevlerine rastlanmıştır. Süt, tereyağı, ve hayvan doku yağlarında da pestisid kalıntıları araştırılmıştır. İncelenen 22 süt örneğinin 14 tanesinde (aldrin+dieltrin) miktarı yağ esası üzerinden 0.15 mg/kg'lık Codex toleransını aşmaktadır. Ülkemizde toprak kurtlarına karşı toprağın aldrin ile ilaçlanması yasaklanmasına rağmen bir kısım süt örneğinde toleransı azda olsa aşan miktarlarda (aldrin+dieltrin) bulunması, topraktaki yıllarca bozulmadan kalan bu bileşiklerin o topraklarda yetişen bitkilere ve buradan da hayvana, hayvanın sütüne ulaştığı, izlenimi doğurmaktadır.

İzmir piyasasında satılan yemeklik bitkisel sıvı yağlarda pestisid kalıntıları Hışıl vd (1980) tarafından araştırılmıştır.

Güvener (1968), tarafından tütün örneklerinde klorlan-dırılmış hidrokarbon pestisidler, dithiokarbamatlar grubu bileşikler, diazinon, methyl parathion, malathion, propineb gibi organik fosforlu bileşikler araştırılmıştır.

Türk tütünleri kalıcı organik klorlu pestisid kalıntıları yönünden Yiğit (1976), tarafından incelenmiş ve BHC ve izomerleri, DDT ve endosülfan gibi kalıntılar tesbit edilmiştir. Metoxychlor ve heptachlor önemsiz oranlarda bulunmuştur.

Tufan ve Eniştgil (1981), İzmir körfezindeki değişik 16 yerden alınan toplam 37 balık ve 6 midye örneğinde klorlu pestisidler araştırmışlardır. Araştırmada kalıntı yoğunluğuna göre körfezde en kirletici durumda olan pestisidin dieltrin olduğu saptanmıştır. Bunu sırasıyla BHC, DDT, aldrin ve heptachlor izlemiştir.

Tufan ve Eniştegil (1981), İzmir Santral Hal' inden temin edilen 18 meyve ve sebze örneğinde pestisid kalıntılarını araştırmışlardır. Analiz sonucu örneklere BHC, dieldrin, heptachlor gibi klorlu, ve malathion, parathion, diazinon gibi organik fosforlu pestisid kalıntıları tesbit edilmiş ancak bulunan sonuçların endişe edilecek dozda olmadığı görölmüştür. Burada Hal'e getirilen meyve ve sebzelerin bir yıkama işleminden geçtiği zannedilmektedir.

Akman vd (1978), Karadeniz'de, Karadeniz Ereğlisi Trabzon arasındaki bölgeden alınan hamsi, mezigit, kefal, tekir-barbunya, istavrit, kalkan ve midyeler ile Trabzon Balıkyağı ve Unu Fabrikası'nda üretilen balıkyağı ve ununda klorlu hidrokarbon insektisid kalıntılarının seviyelerini araştırmışlardır.

Konar (1977), tarafından Çukurova'da üretilen sütlerde organik klorlu zirai mücadele ilaç kalıntıları araştırılmıştır. 1974-1976 yılları arasında üç yılın ortalaması olarak, analizi yapılan her 100 örnekten 89.0'sinde Lindane, 83.24'sinde BHC, 81.0'inde aldrin, 80.0'inde DDT, 79.3'ünde dieldrin, 73.3'ünde heptachlor ve 12.0'inde endosülfan kalıntıları bulunmuştur.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Örneklerin Toplanması ve Analize Hazırlanması

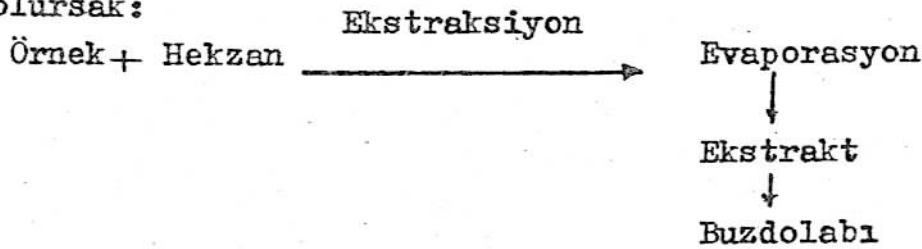
Malatya yöresinde bazı sebze (kayısı, kiraz, elma ve kavak yaprakları) ve meyvelere uygulanan pestisid kalıntılarının tesbiti için çeşitli sebze (kayısı, kiraz, elma ve kavak yaprakları) ve meyve örnekleri toplandı. Bu örnekler, ekstraksiyon işlemine kadar buzdolabında muhafaza edildi. Toplanan bu örneklerle ilişkin bilgiler Çizelge-3.1.'de verilmiştir.

Örnekteki pestisid kalıntısının ekstraksiyonu için ince kıyılmış yaprak nümunesinden 15 g tartılarak, 150 ml hekzan (Merck, Spektroskopik ve Kromatografik kalite) ile Soxhlet ekstraksiyon cihazında, 2 saat süre ile ekstrakte edildi. Ekstrakte edilen örnek, daha sonra Vakumlu Döner Buharlaştırıcıda 66°C'de yaklaşık 5 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Buharlandırmada Heidolp marka Evaporator cihazı kullanılmıştır. Ayrıca aşağıdaki cihazlar da örneğin analize hazırlanmasında kullanılmıştır.

a) Elektronik teraziler, Sortorius 2432, Mettler PE 1600

b) Fırın, Nüve marka

Örneğin analize hazırlanmasını şema halinde gösterecek olursak:

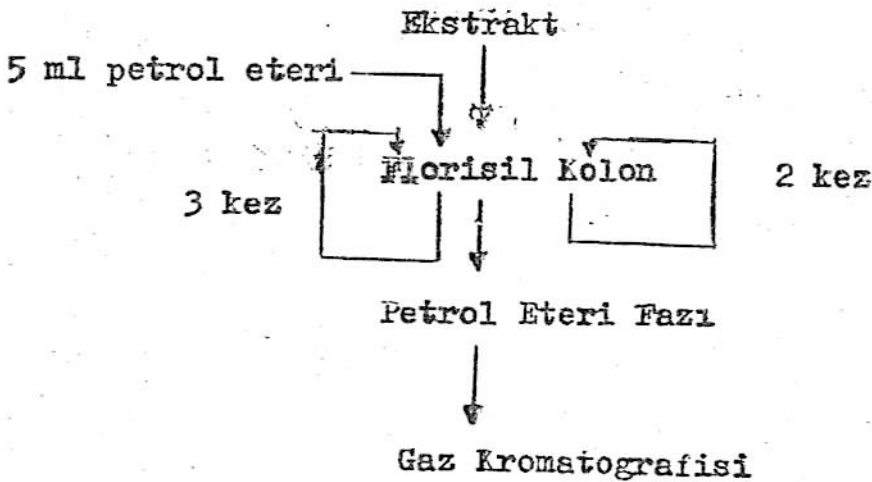


Buzdolabında muhafaza edilen örnekler, daha sonra kolonda temizleme işlemine tabi tutulur. Kolon dolgu maddesi olarak 60 mesh iriliğe sahip Florisil kullanılmıştır.

Florisilin Aktivasyonu: Florisil 5 saat 525°C 'de fırında ısıtılarak, kapalı bir kaptta (desikatör), nem çekici olmadan soğutuldu. 100 g florisile 5 ml olmak üzere çabuk ve damla damla distile su ilave edildi ve kapalı bir şişede saklandı.

Florisil kolon için 25'lik büretlerden yararlanılmıştır. Kolonun dibine biraz cam pamuğu koyduktan sonra, aktive edilmiş florisilden 0.5 g tartılarak kolona boşaltılmış, daha sonra bir cetvelle kolona hafif darbeler vurarak dolgunun sıkışması sağlanmıştır. Ekstrakt mavi bant süzgeç kağıdından süzülükten sonra kolona boşaltılmıştır. Ekstrakttaki pestisid kalıntısının kolonda tamamen tutulmasını sağlamak için, aynı ekstrakt kolondan iki kez geçirilmiştir. Daha sonra petrol eteri (Merck, $50^{\circ}-70^{\circ}\text{C}$ kaynama noktasına sahip bileşenler)'nin 5 ml'si ile kolon üç kez yıkamaya tabi tutulmuştur.

Kolonda temizleme işlemini şema halinde aşağıda gösterilmiştir.



Çizelge-3.1. Malatya yöresinde pestisit kalıntı analizi için toplanılan örnekler

Örnek No	Örnek Cinsi	Örnek Yöresi	Kullanılan İlaç	Uygulama Tarihi	Toplama Tarihi	Ekstraksiyon Tarihi
1	Kırez yaprağı	Tecde Kasabası	Diazinon	15.5.1988	17.5.1988	18.5.1988
2	"	"	"	"	20.5.1988	23.5.1988
3	"	"	Fenthion	29.5.1988	1.6.1988	2.6.1988
4	"	"	"	"	3.5.1988	6.6.1988
5	"	"	"	"	4.6.1988	6.6.1988
6	"	"	"	"	6.6.1988	7.6.1988
7	"	"	"	12.6.1988	14.6.1988	16.6.1988
8	"	"	"	"	15.6.1988	16.6.1988
9	Kayıtlı yaprağı	Yeşiltepe	"	3.5.1988	4.5.1988	6.5.1988
10	"	"	"	"	8.5.1988	10.5.1988
11	"	"	Methidathion	22.5.1988	24.5.1988	25.5.1988
12	"	"	"	"	28.5.1988	30.5.1988
13	"	"	"	"	31.5.1988	2.6.1988
14	Elma yaprağı	Doğangeçir	Propineb	1.6.1988	5.6.1988	9.6.1988
15	"	"	"	"	8.6.1988	10.6.1988
16	"	"	Phosalone	18.6.1988	19.6.1988	21.6.1988
17	"	"	"	"	21.6.1988	23.6.1988
18	"	"	"	"	25.6.1988	27.6.1988
19	"	"	"	"	28.6.1988	30.6.1988
20	Kayıtlı yaprağı	Pötürge	DDVP	7.5.1988	13.5.1988	13.5.1988
21	Kavak yaprağı	"	Dodine	77.5.1988	13.5.1988	13.5.1988

3.2. Pestisid Standartlarının Eldesi

Kromatografik analize hazırlanan ekstraktların kalitatif ve kantitatif analizi için pestisid standartlarının laboratuvarlarımızda bulunmayışı nedeniyle bunların tarım ilacı formülasyonlarından eldesi yoluna gidildi.

Pestisid formülasyonu için kullanılan ilaçlar,

- 1) % 50 (W/V)'lik Fenthion
- 2) % 40 (W/V)'lik Methidathion
- 3) % 60 (W/V)'lik Diazinon
- 4) % 35 (W/V)'lik Phosalone

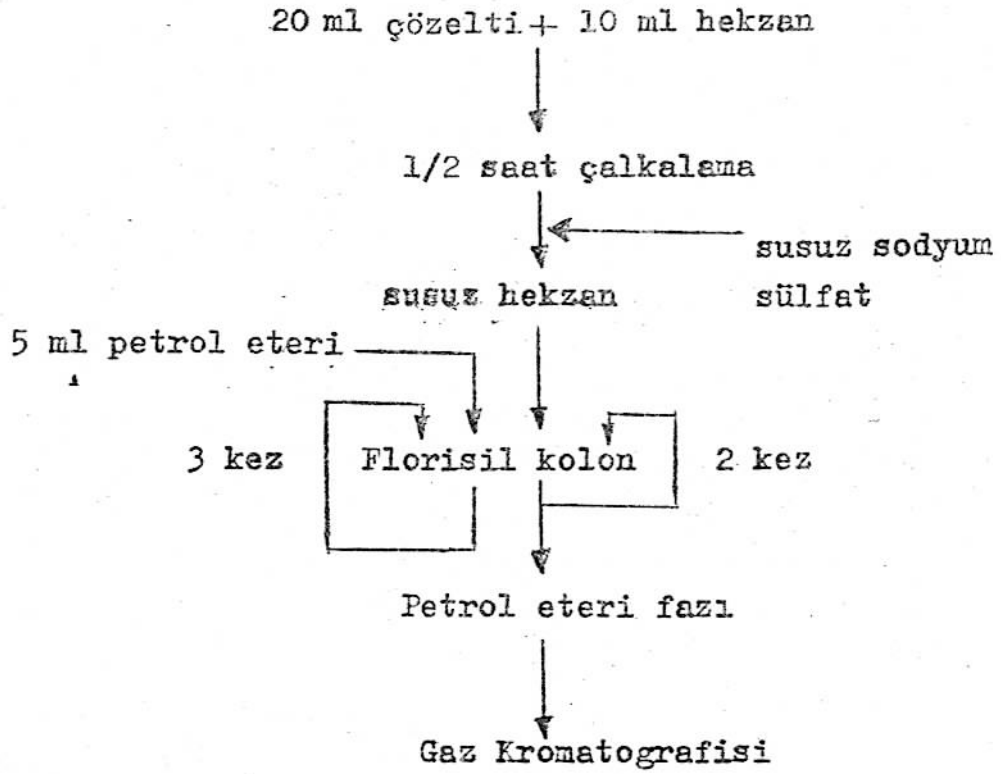
Pestisid formülasyonlarından Dodine (kavak yaprağında aranan) ve Propineb (elma yaprağında) için standart çözeltiler, örneklerde pestisid kalıntısı bulunamadığı ön denemelerle anlaşıldığından hazırlanmamıştır.

Pestisid formülasyonu için standart çözeltilerin hazırlanması:

- 1) 9.96 ng/ml'lik Fenthion çözeltisi
- 2) 7.98 ng/ml'lik Methidathion "
- 3) 11.98 ng/ml'lik Diazinon "
- 4) 6.98 ng/ml'lik Phosalone "

Standart çözeltilerin herbiri için: kullanılan ilaçlardan 1'er ml alınıp, 1000 ml saf suda çözülmüştür. Daha sonra ise herbir çözeltiden 2'şer ml alınıp su ile 100 ml'ye seyreltilmiştir. Bu şekilde hazırlanan standart çözeltilerin konsantrasyonları Çizelge-3.2.'de verilmiştir.

100 ml'lik çözeltilerden 20 ml alınarak 10 ml hekzan ile 1/2 saat çalkalanılmıştır. Ayırma hunisi ile hekzan fazı ayrılmıştır. Hekzan fazına birkaç susuz sodyum sülfat kristali ilave ederek içerisindeki su emdirilmiştir. Hekzan fazı florasil kolonundan iki kez geçirilmiş ve kolon üç kez de 5 ml petrol eteri ile yıkanmaya tabi tutulmuştur. Bu işlemlerin şeması aşağıda gösterilmiştir.



Bu şekilde hazırlanan standartlardan belli hacimler de yani 0.25, 0.50, 1.0, 1.5, ve 2.0 ml alınıp petrol eteri ile 5 ml'ye seyreltildi ve bu çözeltiler yardımıyla Şekil-3.3.'de gösterilen kalibrasyon eğrileri hazırlandı.

Çizelge-3.2. Pestisid analizi için hazırlanan pestisid formülasyonları

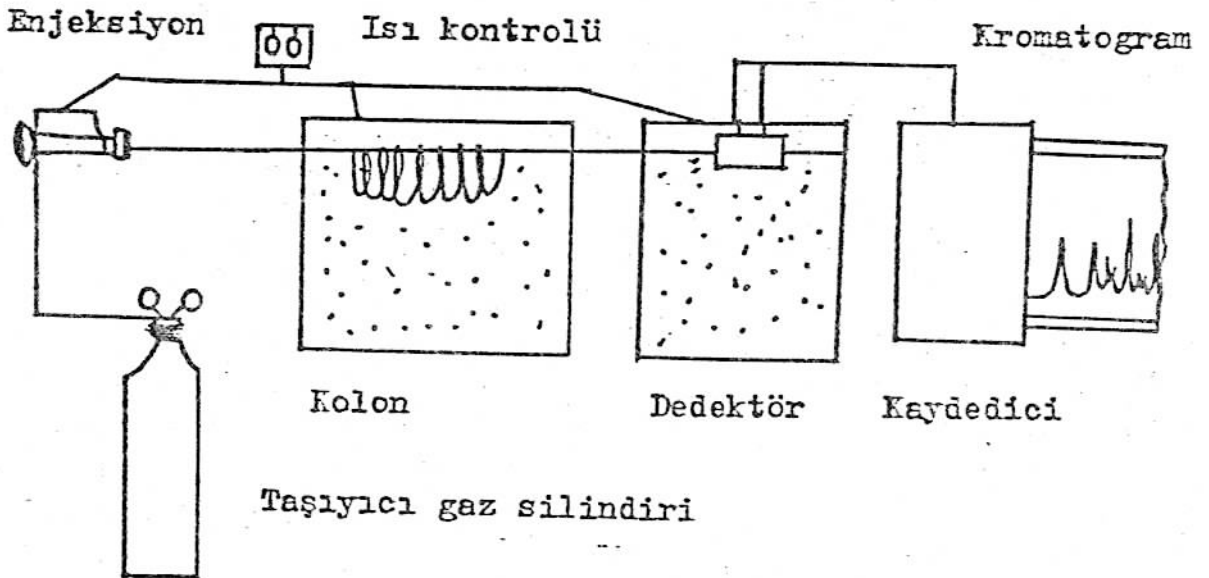
Formülasyonun türü	Ağırlıkça yüzdesi (mg/ml)	Bağlanış derişimi (Molar)	Su ile seyrelt- me oranı	Petrol eteri ile deriştir- me oranı ml	Standardın son konsantrasyon Molar ng/ml
Fenthion	% 50	1.79×10^{-3}	50.000	5	35.8×10^{-9} 9.96
Methidathion	% 40	1.32×10^{-3}	50.000	5	26.4×10^{-9} 7.98
Diazinon	% 60	1.97×10^{-3}	50.000	5	39.4×10^{-9} 11.98
Phosalone	% 35	0.95×10^{-3}	50.000	5	19.9×10^{-9} 6.98

3.3. Gaz Kromatografi Cihazı

Analizde kullanılan cihaz, Varian marka 3700 Model Gaz Kromatografisidir. Gaz kromatografisinde yüzeyleri % 5 silikon OV 17 ile kaplanmış Chromosorb W (AW-DMCS, 80/100 mesh) doldurulmuş bir cam spiral kolen (2 metre uzunluğunda, 1/4 inç dış çapında ve 2 mm iç çapında) kullanılmıştır.

Analizde 5 µl'lik HAMILTON RN 7105 enjektörü kullanılmıştır.

Elektrometre duyarlılığı 1.0×10^{-12} , attenuation ise 32 olarak tesbit edilip, tüm kromatogramlar bu değerlerde elde edildi.

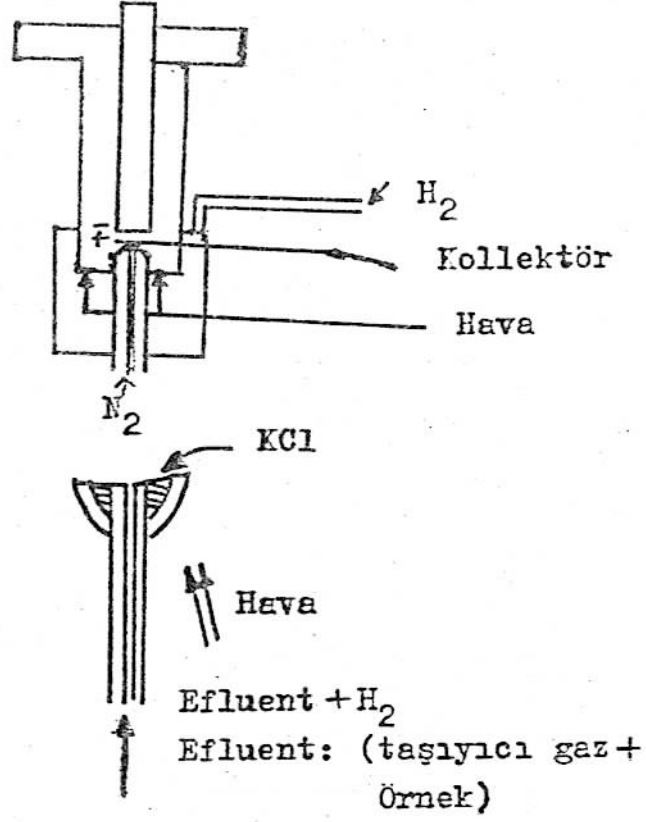


Şekil-3.1. Gaz Kromatografi Sistemi

3.3.1. Alkali Alev İyonlaştırma Dedektörünün Yapılışı

Başlangıçta pestisid kalıntı analizi için elektron yakalama dedektörünün kullanılması düşünülmüştü. Ancak, taşıyıcı olarak kullanılması düşünülen N_2 gazının fazla miktarda O_2 içermesi nedeniyle, aygıtın elektrometresiy-le sıfırlanamayan çok yüksek zemin akımlarının meydana gelmesinden dolayı ECD dedektörü kullanılamadı. Üstelik ECD, fosforlu örnekler için duyarlı olmadığı bilinmektedir. Bu nedenle mevcut Alev İyonlaştırma Dedektörlerinden birisi, Alkali Alev İyonlaştırma Dedektörü olarak modifiye edildi.

Şekil-3.2.'de görüldüğü gibi alev jetine konik metal bir parça (gaz kromatografisinde metal kolon bağlantısında kullanılan front ferrule) takılarak ve bu konik parçanın içi KCl tuzu ile doldurularak, dedektör içerisinde, alkali tuzu termal olarak buharlaştırılarak, dengeli bir gaz hacmi elde edilmiş ve dedektör uzun süre (üç aydan fazla) kararlı duyarlılık göstermiştir. Bu şekilde hidrojen alevinin alkali tuzla doğrudan teması sağlanmış olmaktadır (Hışıl ve Çolakoğlu 1983).



Şekil-3.2. FID'nin Alkali FID'ye dönüştürülmesi

3.3.2. Dedektör Çalışma Şartlarının ve Linearitesinin Tesbiti

Laboratuvarlarımızda yapılan bir dedektör olduğu ve alkali alev dedektörlerinin optimum çalışma şartlarının alev iyonlaştırma dedektöründen farklı olduğu bilindiği için, en yüksek duyarlılığı sağlayan alev gazlarının optimum volumetrik hızlarının tesbit edilmesi gerekmektedir. Sabit taşıyıcı gaz hızında (N_2 : 28 ml/dk), örnekler için en yüksek sinyali veren alev gazlarının hızları deneysel olarak tesbit edildi. Hava için: 122 ml/dk, H_2 için: 26 ml/dk'dır.

Keza, güvenilir bir kantitatif analiz için kantitatif analizin dedektörün linear çalışma aralığında bulunması gerektiğinden, uygun seyreltmelerle elde edilen standart örnek derişimleri ile elde edilen kalibrasyon eğrilerinin linear bölgesi, kantitatif analiz çalışma bölgesi olarak seçildi.

Çizelge-3.3. Fenthion standardına ait standart kalibrasyon değerleri

Konsantrasyon (10^{-3} ng/ μ l)	Alan (mm^2)
0.498	0.24
0.996	0.51
1.992	1.21
3.984	2.78

Çizelge-3.4. Methidathion standardına ait standart kalibrasyon değerleri

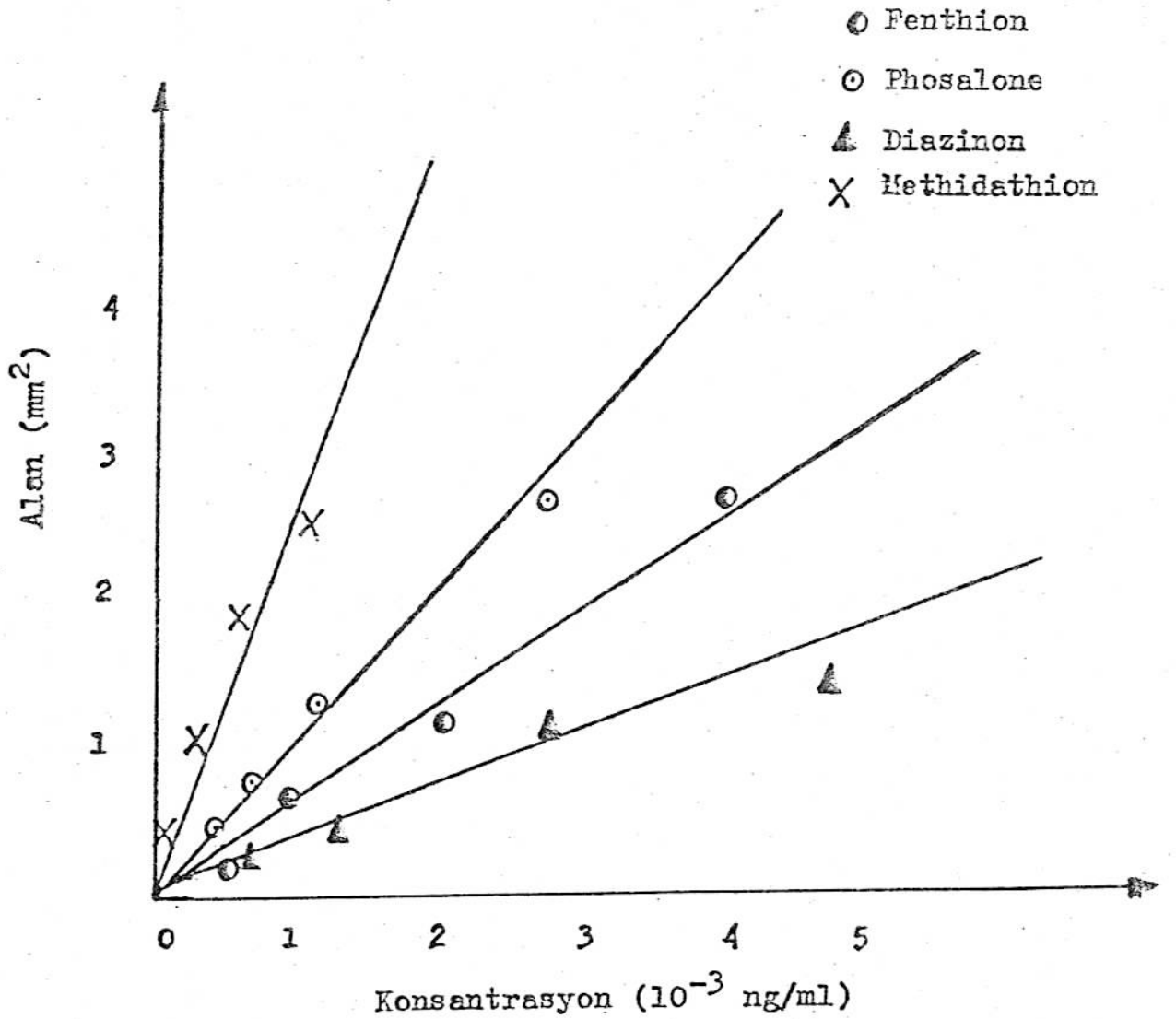
Konsantrasyon (10^{-3} ng/ μ l)	Alan (mm^2)
0.149	0.50
0.298	1.15
0.596	1.69
1.192	2.52

Çizelge-3.5. Diazinon standardına ait standart kalibrasyon değerleri

Konsantrasyon (10^{-3} ng/ μ l)	Alan (mm^2)
0.599	0.51
1.198	0.55
2.396	1.35
4.792	1.55

Çizelge-3.6. Phosalone standardına ait standart kalibrasyon değerleri

Konsantrasyon (10^{-3} ng/ml)	Alan (mm^2)
0.349	0.49
0.698	0.80
1.396	1.35
2.792	2.81

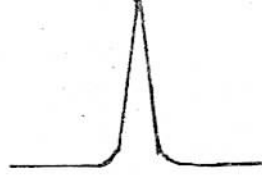


Şekil-3.3. Pestisid formülasyonlarına ait standart kalibrasyon eğrileri

3.4. Kalitatif ve Kantitatif Analiz

Kalitatif analiz; aynı kromatografik koşullarda, standart piklerle örnek piklerinin tutulma zamanları karşılaştırılarak yapıldı.

Standart piki



Örnek piki



1.47 dk

Kantitatif analiz direkt kalibrasyon tekniği ile gerçekleştirildi. Bunun için pik alanı standart çözelti derişimine karşı grafiğe geçirildi. Pikin alanını hesaplamada üçgenleme metodu kullanıldı.

3.5. Geri Kazanma Veriminin Hesaplanması

Doğru bir kantitatif analiz için;

a) Pestisid formülasyonundaki pestisidin % kaçının uygulanan işlem ile çözeltiye alınabildiğinin bilinmesi gerekir.

b) Örnekteki (yaprak, meyve) pestisid kalıntısının % kaçının ekstrakte edilebildiğinin bilinmesi gerekir.

Geri kazanma veriminin hesaplanması amacıyla uygulanan işlem aşağıda belirtilmiş olup, her pestisid örneği için ayrı ayrı yapılmıştır.

İçinde pestisid bulunmadığından emin olduğumuz yaprak (15 gr) numunesine, yanıtı dedektörün linear bölgesinde kalacak şekilde 20 ml sulu standart ilave edilmiş, hekzan ile ekstrakte edildikten sonra da florasil kolondan geçirilerek temizlemeye tabi tutulmuştur. Petrol eteri fazına alınan bu örnekler gaz kromatografisine enjekte edilmiştir. Bu işlem her pestisid örneği için iki kez tekrarlanmıştır.

Her pestisid formülasyonu için yaprak numunelerine ilave edilen pestisid konsantrasyonları ve hesaplanan % geri kazanma verimleri Çizelge-4.1.'de verilmiştir. Geri kazanma verimini formüle edersek;

$$\% \text{ Geri kazanma} = \frac{C_2}{C_1} \times 100$$

C_1 = Yaprak numunesine ilave edilen pestisidin konsantrasyonu

C_2 = Standart kalibrasyon eğrisinden bulunan konsantrasyon

4. SONUÇLAR

4.1. Geri Kazanma Verimleri

Pestisid formülasyonundaki pestisidin % kaçının uygulanan işlem ile çözeltiye alınabildiği ve % kaç verim elde edildiği Çizelge-4.1.'de verilmiştir.

Çizelge-4.1. % Geri kazanma verimleri

Etkin madde	Pestisidin başlangıç konsantrasyonu (ng/ml)	Standart kalibrasyon eğrisinden bulunan konsantrasyon (ng/ml)	Alan (mm ²)	% Geri kazanma verimleri
Fenthion	2	1.64	1.10	82
Methidathion	1	0.84	2.28	84
Diazinon	2	1.74	0.70	87
Phosalone	2	1.70	1.75	85

4.2. Kalitatif ve Kantitatif Analiz Sonuçları

Tutulma zamanlarının karşılaştırılması ile her bir örnek cinsinde bulunan pestisid türleri:

Çizelge-4.2. Örnek içerisinde bulunan pestisid türleri ve kalıntı miktarları

Örnek No	Örneğin Cinsi	Pestisid Türleri	Kalıntı Miktarı (10^{-3} mg/kg) kuru yaprak)
1	Kiraz yaprağı	Diazinon	1.05
2	"	"	0.23
3	"	-	-
4	"	Fenthion	0.91
5	"	"	0.59
6	"	"	0.47
7	"	"	0.38
8	"	"	0.08
9	Kayısı yaprağı	"	1.10
10	"	"	0.35
11	"	Methidathion	0.01
12	"	-	-
13	"	-	-
14	Elma yaprağı	-	-
15	"	-	-
16	"	Phosalone	0.13
17	"	"	0.10
18	"	"	0.05
19	"	-	-
20	Kayısı yaprağı	-	-
21	Kavak yaprağı	-	-

Bütün analizler aşağıdaki şartlarda geręekleřtirilmiřtir.

Değektör sıcaklığı : 160°C

Enjeksiyon sıcaklığı: 160°C

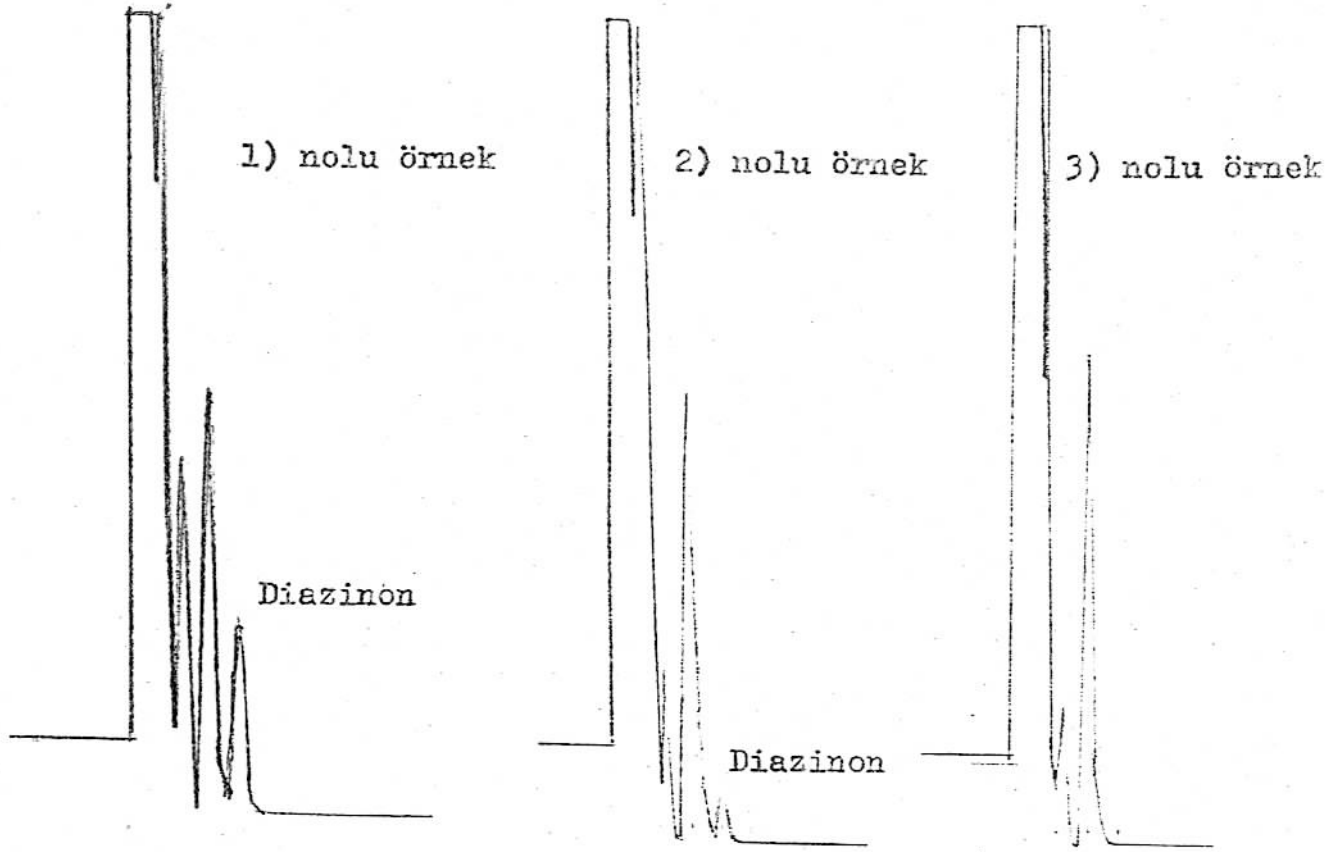
Kolon sıcaklığı : 110°C

Enjeksiyon miktarı : 1 μ l

N₂ gazının akış hızı: 28 ml/dk

H₂ gazının akış hızı: 26 ml/dk

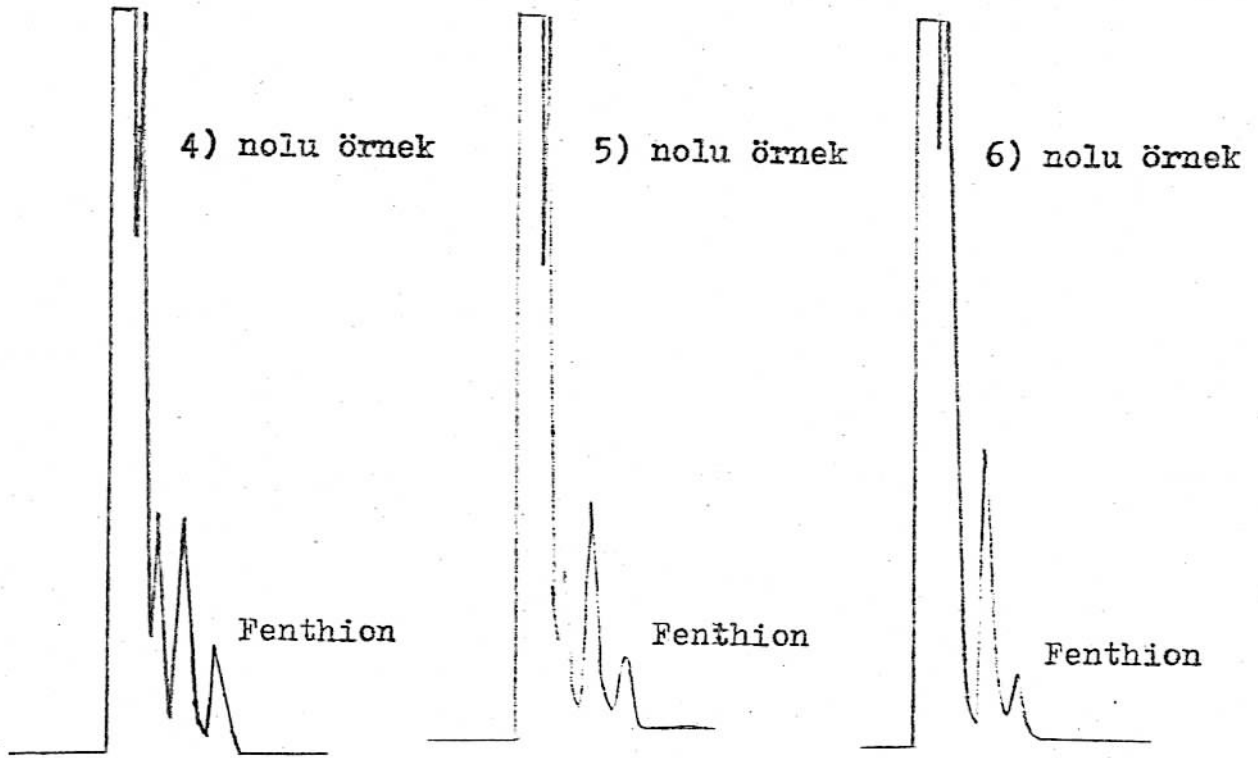
Havanın akış hızı : 122 ml/dk



0 1 2 3 4 5
(dakika)

0 1 2 3 4 5
(dakika)

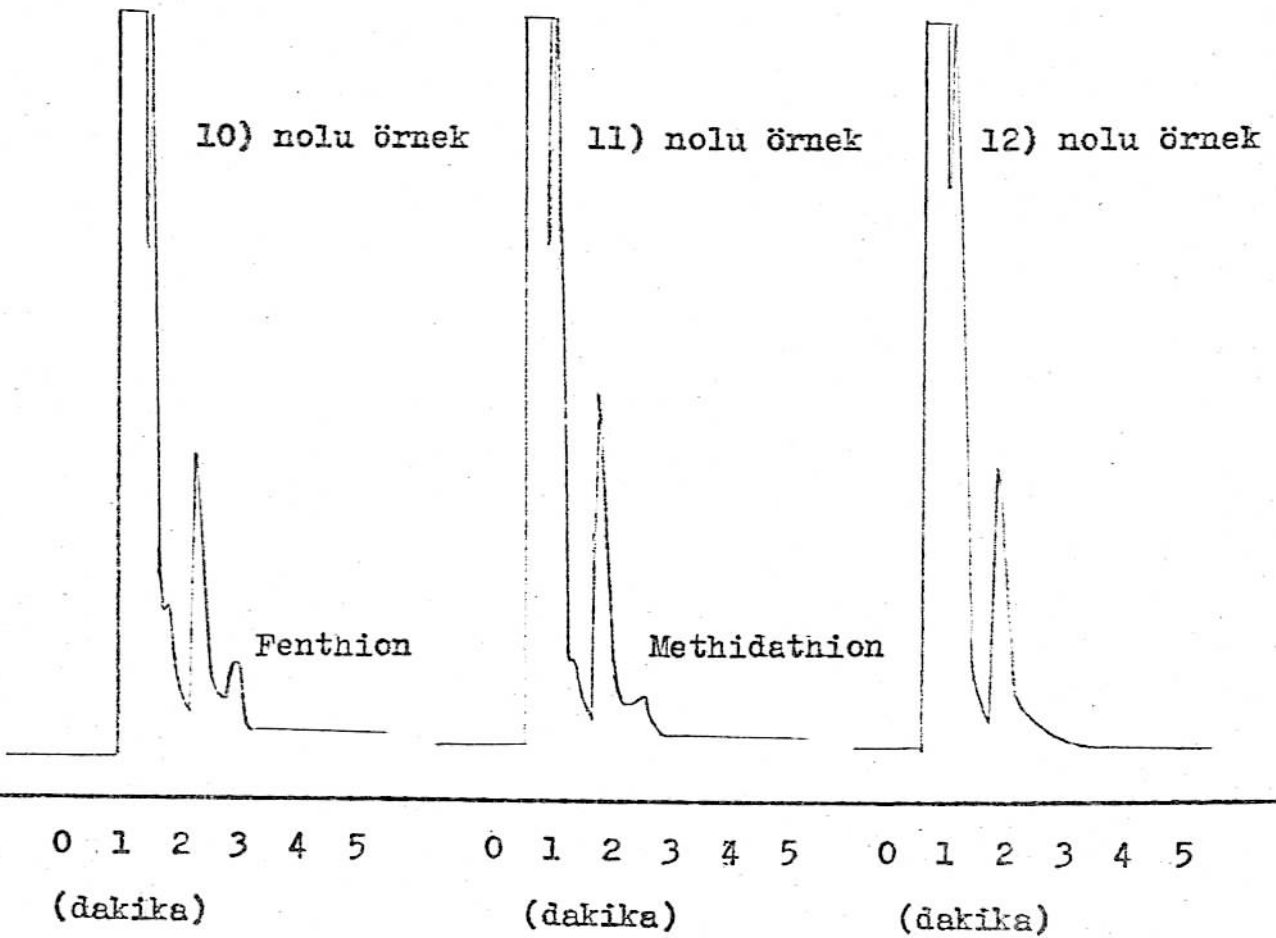
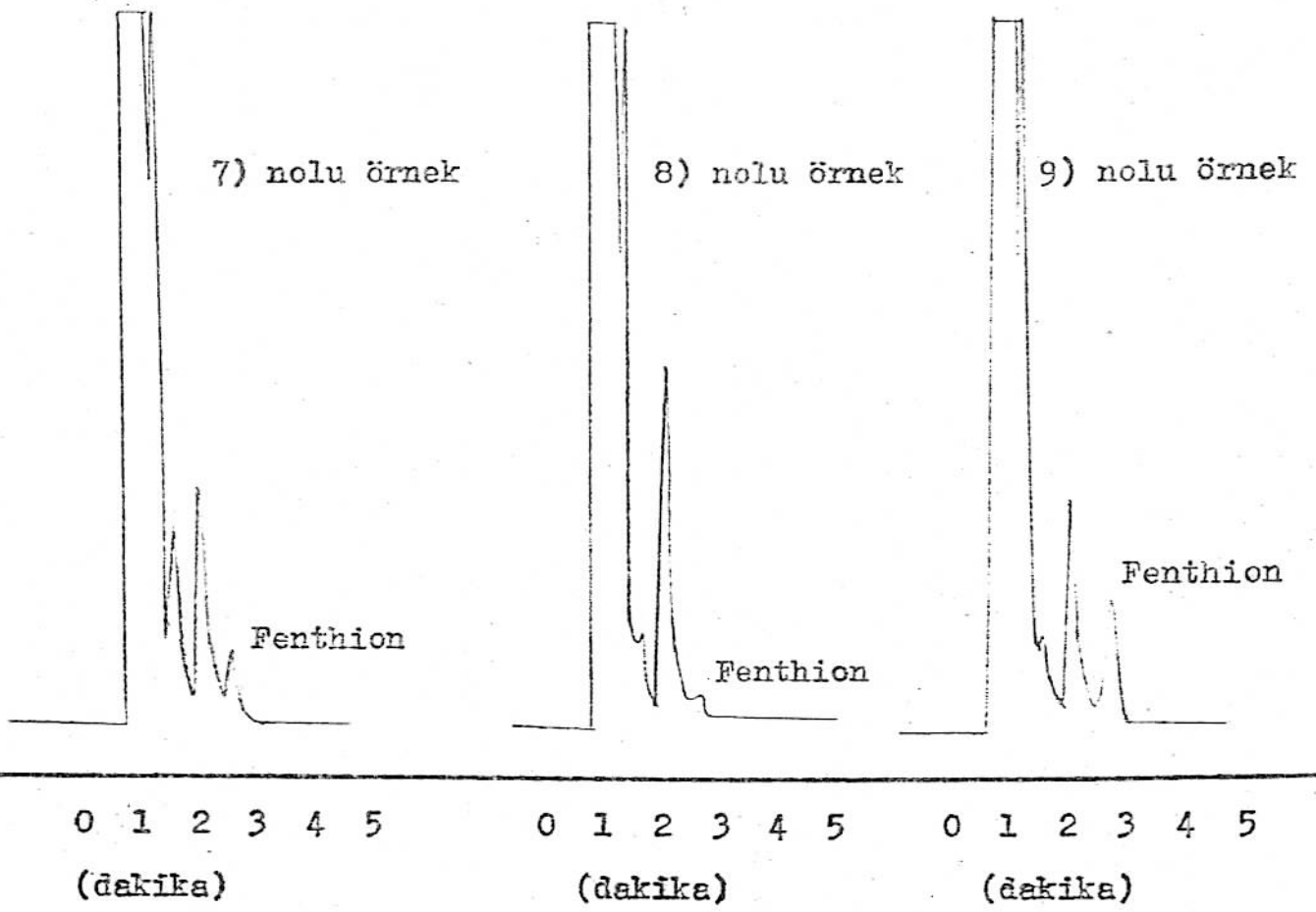
0 1 2 3 4 5
(dakika)

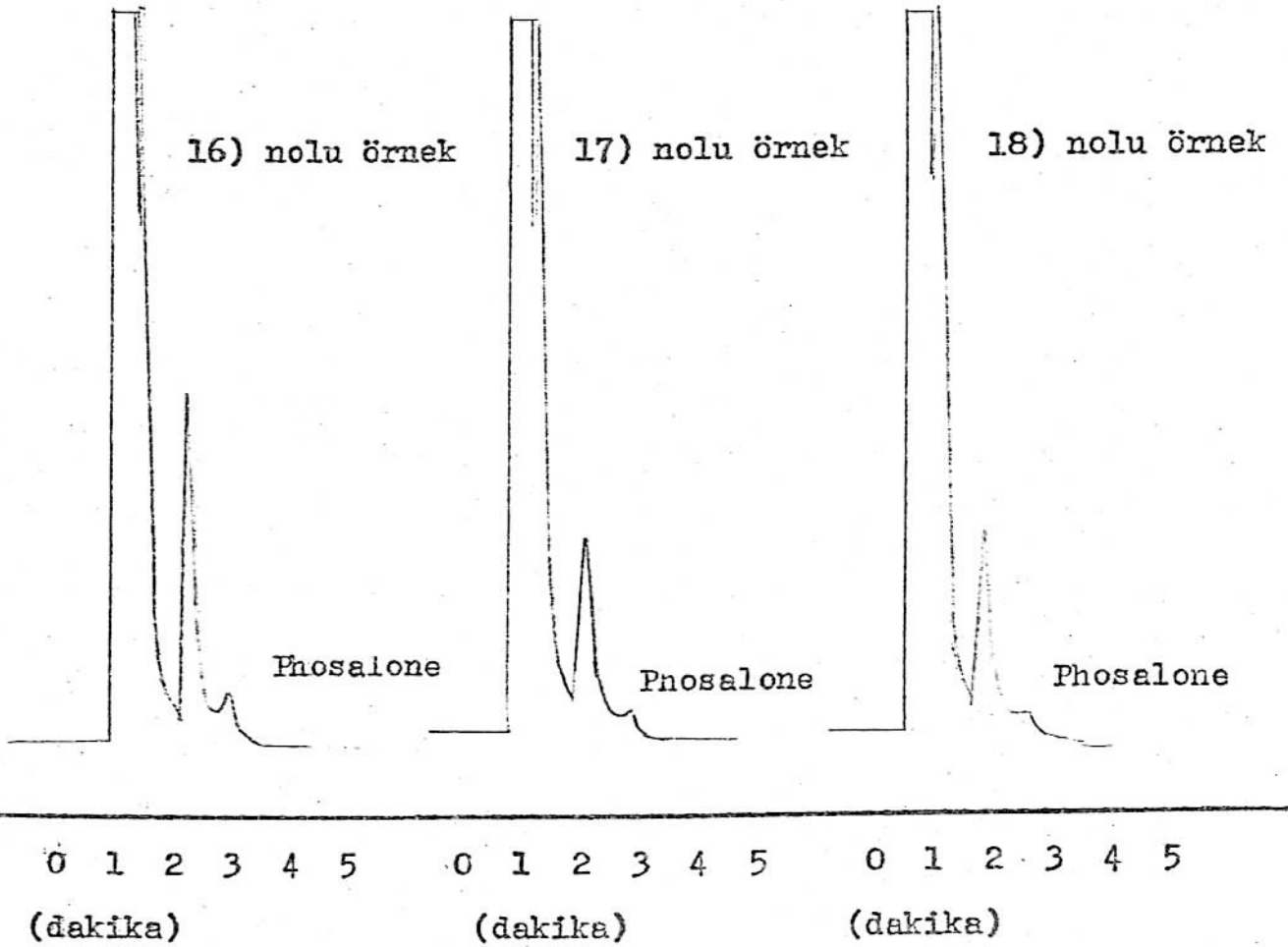
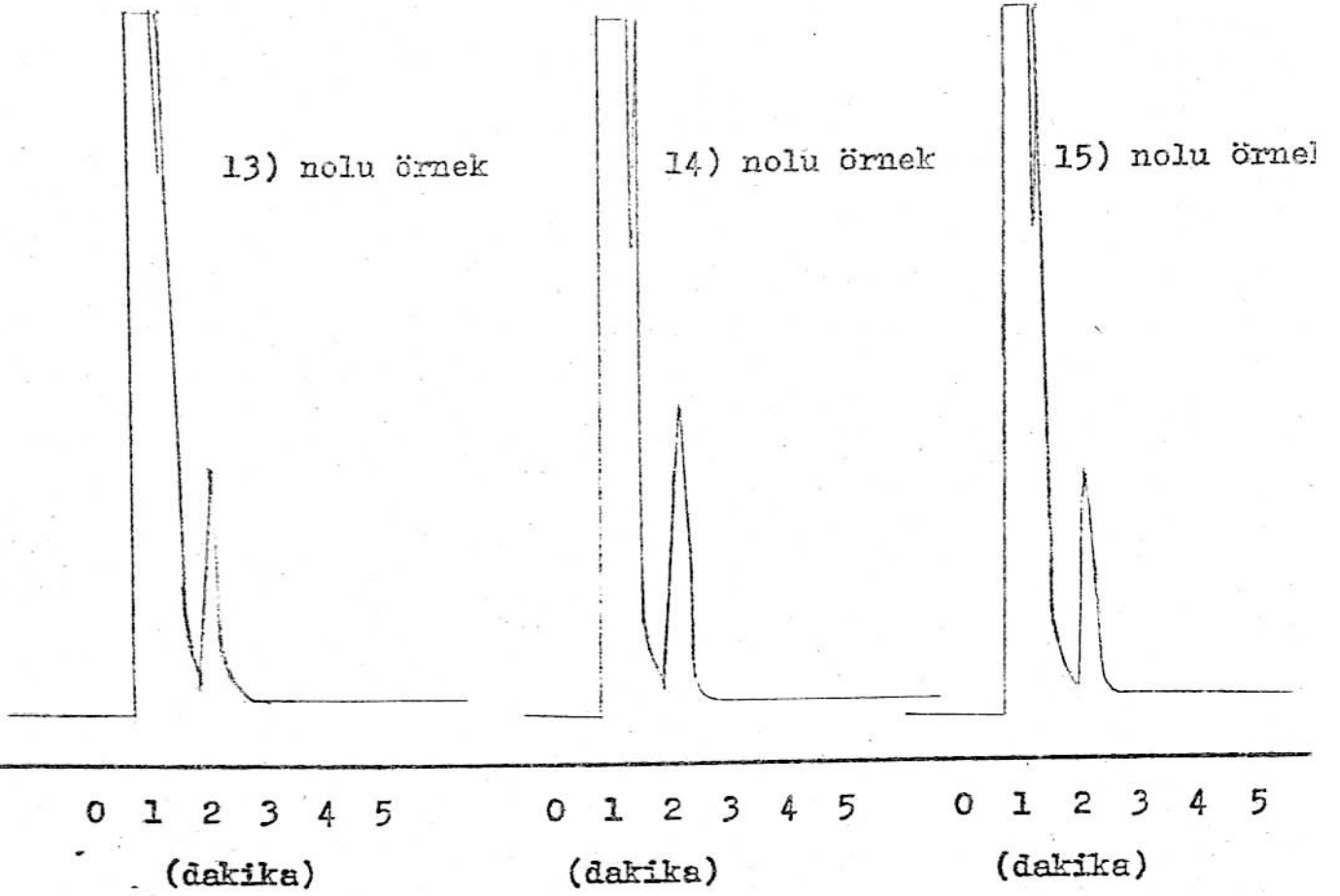


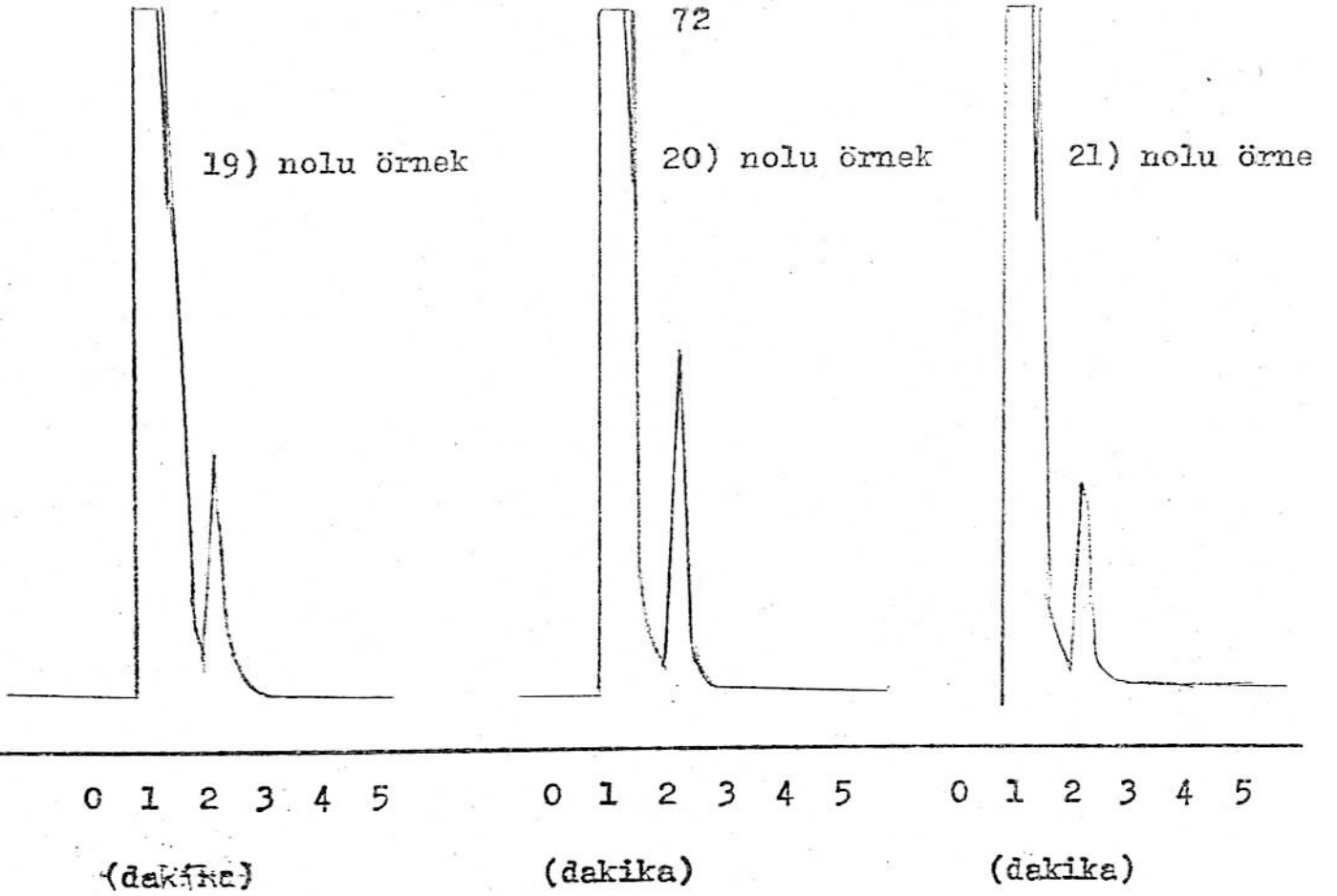
0 1 2 3 4 5
(dakika)

0 1 2 3 4 5
(dakika)

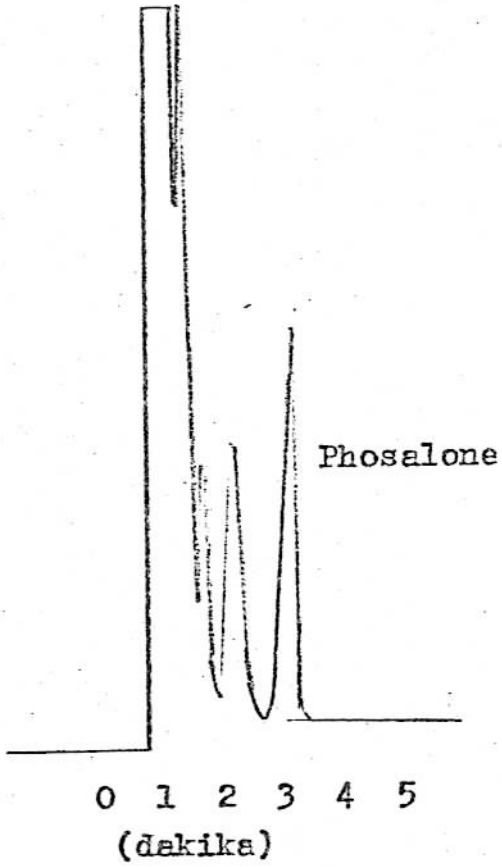
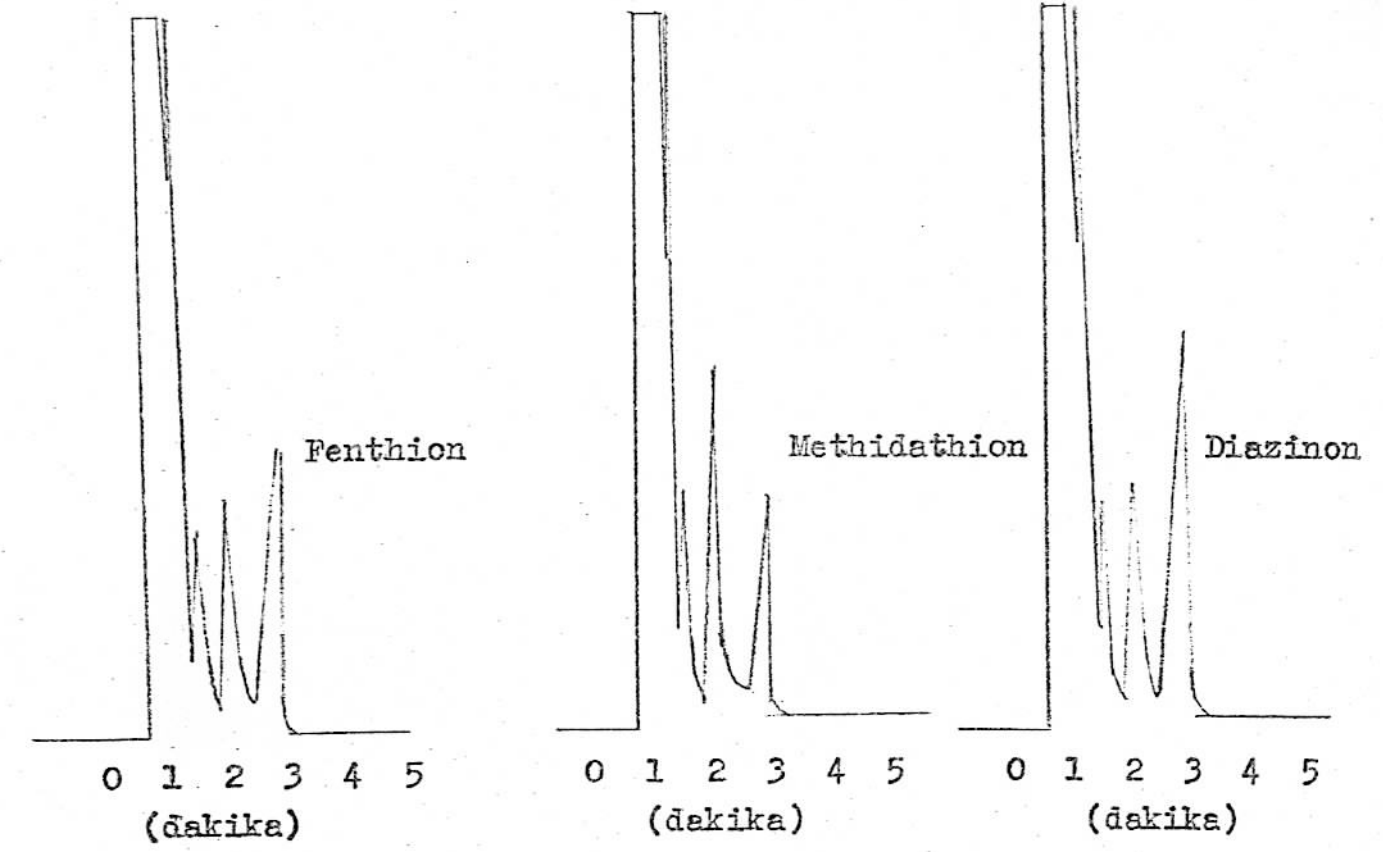
0 1 2 3 4 5
(dakika)







Şekil 4.1. Analiz edilen örneklerin kromatogramları



Şekil-4.2. Geri kazanma için elde edilen kromatogramlar

V. TARTIŞMA

Analizde kullanmış olduğumuz Alkali FID dedektörü pg düzeyinde yanıt vermektedir. Ancak laboratuvarımızda yapmış olduğumuz dedektör ile ng düzeyinde yanıt almaktayız. Buna rağmen dedektörün linearitesi yüksek olarak görülmektedir.

Kalitatif analizde örneklerin çift kolonda yapılarak tutulma zamanlarının karşılaştırılması arzu edilmekle birlikte eldeki mevcut kolonlar, fosforlu pestisidlerin ayrılması için uygun olmadığından kalitatif analiz için çift kolon uygulaması yapılamamıştır.

Kantitatif analizde aynı örnek aynı ekstraksiyon koşullarında ekstrakte edildi. Sonuçta ortaya çıkan farklılıklar, çevre faktörlerinden (yağmur, rüzgâr, v.b.) ve çiftçinin ilacı hangi ölçüde ve hangi oranlarda, homojen bir şekilde atıp atmadığından kaynaklanmaktadır. Örneklerdeki pestisid kalıntıları % 100 olarak ekstrakte edilemediği anlaşılmaktadır.

BİBLİYOGRAFYA

a) Makaleler

- Akman, Ş., Ceylan, S., Şanlı, Y., Gürtunca, Ş., ve Akşiray, F., (1978). Karadeniz'de avlanan balıklarda ve bu balıklardan elde edilen balık yağında ve ununda klorlu hidrokarbon insektisid kalıntılarının araştırılması. TÜBİTAK Yayınları No. 401, VHAG Seri No. 11.
- Arınç, E., (1976). Koruma fonksiyonlu oksidaz sisteminin özellikleri. Tarım ilaçlarının kullanılması semineri. ODTÜ. Gaziantep Kam. Yay. No. 1:117-135
- Bjerke, E., L., unpublished method of The Dow Chemical Company, Midland, MI, (1973)
- Delen, N., (1976). Fungusid kalıntılarının insan sağlığı açısından önemi. Tarım ilaçlarının kullanılması semineri. ODTÜ. Gaziantep Kam. Yay. No. 1. 180-201
- Delen, N., ve Yıldız, M., (1986). Tarım ilaçlarının çevre kirliliğindeki rolleri. Çevre'86 Sempozyumu. 2-5 Haziran. 1986. İzmir
- Güvener, A., (1977). Sebze, meyve, unlu gıdalar, bitkisel ve hayvansal dokular, süt ve tütünlerde pestisid kalıntılarının tetkiki. I. Pestisid kalıntı sorunu Semineri, İzmir Gıda Kontrol, Eğitim ve Araştırma Enstitüsü
- Güvener, A., ve Günay, Y., (1968). Zirai mücadele ilaçlarının mahsuller üzerinde kalan eseri miktarlarının sağlık kontrolü açısından önemi ve kontrolü. TÜBİTAK, Proje No. TOAG/36
- Hışıl, Y., ve Çolakoğlu, M., (1983). Organik fosforlu pestisid kalıntılarının Alkali-Alev İyonizasyon Dedektörü ile Gaz Kromatografik tayini, Gıda Müh. Dergisi B, 1:13-15

- Grob, R., L., Modern Practice of Gas Chromatography,
New York, Printed in The United States of America
America, 1977
- IAEA, FAO, WHO, Comparative Studies of Food and Environ-
mental Contamination, Printed by the IAEA in
Austria, 1974
- Moye, H., A., Analysis of Pesticide Residues, U.S.A., 1981
- Öztürk, S., Özge, N., Bitki Koruma İlaçları, Zirai Mücade-
le İlaç ve Aletleri Enstitüsü, 1978.
- Sevcik, J., Detectors in Gas Chromatography, Amsterdam,
1976.
- EMMOB, Gaz Kromatografisi Sıvı Kromatografisi, İnce Tabaka
Kromatografisi, KMO, Bilgi Dizini, No. 12

ÖZGEÇMİŞ

1.3.1965 tarihinde Malatya'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Malatya'da tamamladı. 1982 yılında İnönü Üniversitesi Kimya Mühendislik Lisansına girmeye hak kazandı. 1986 yılında Kimya Mühendislik Lisansı ile mezun oldu. 1987 Şubat döneminde aynı Üniversitede Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. Şu anda Eğitim Fakültesinde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.