

ZEHİRLENMELERE VE ÖLÜME SEBEP OLAN UNDA ALDRİN TESBİTİ

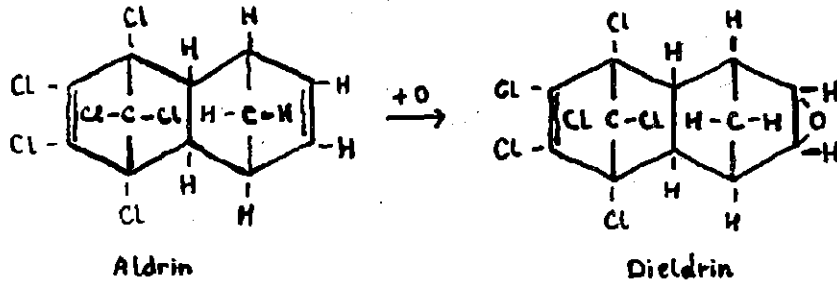
Ayten GÜVENER¹

Yücel GÜNAY²

G İ R İ Ş

Aydın İlinin Kuyucak İlçesinde bir kişinin ölümüne, dört kişinin zehirlenmesine sebep olan un Merkez Hıfzıssıhha Enstitüsünce Laboratuvarımıza intikâl ettirilmiş ve Ziraî Mücadele İlaçları bakımından tetkik edilmek üzere analize alınmıştır. Hıfzıssıhha Enstitüsünün yaptığı hayvan deneylerinde aynı un ölüm husule getirmiş fakat zehirli madde cinsi tesbit edilememiştir. Tohumluk buğdayların veya fare zehiri olarak kullanılan buğdayların cıva, aldrin, DDT, BHC, Striknin, Thallium ihtiva edebileceği düşünülerek çalışmalarımız bu yöne teksif edilmiş, önce klorlandırılmış hidrokarbonlar aranmıştır. Hernekadar bu gibi buğdaylar köylüye boyanmış olarak verilmekte ve yalnız tohumluk veya zararlıları yok etmekte kullanmaları tavsiye edilmekte ise de suyla yıkayarak boyasını gideren köylü ilâcın da tamamen uzaklaştığına hükmederek yemekte ve zaman zaman zehirlenmeler olabilmektedir. Nitekim renkli olmayan bu un numunesinde aldrin tesbit edilerek zehirlilik sebebi aydınlatılmıştır.

Aldrin 104°C de eriyen ve kimya ismi Hexachlorotetracyclodecadien olan beyaz kristalize bir madde olup, tohumluk buğdaylarda % 0,3 nisbetinde kullanılır.



Formül : 1

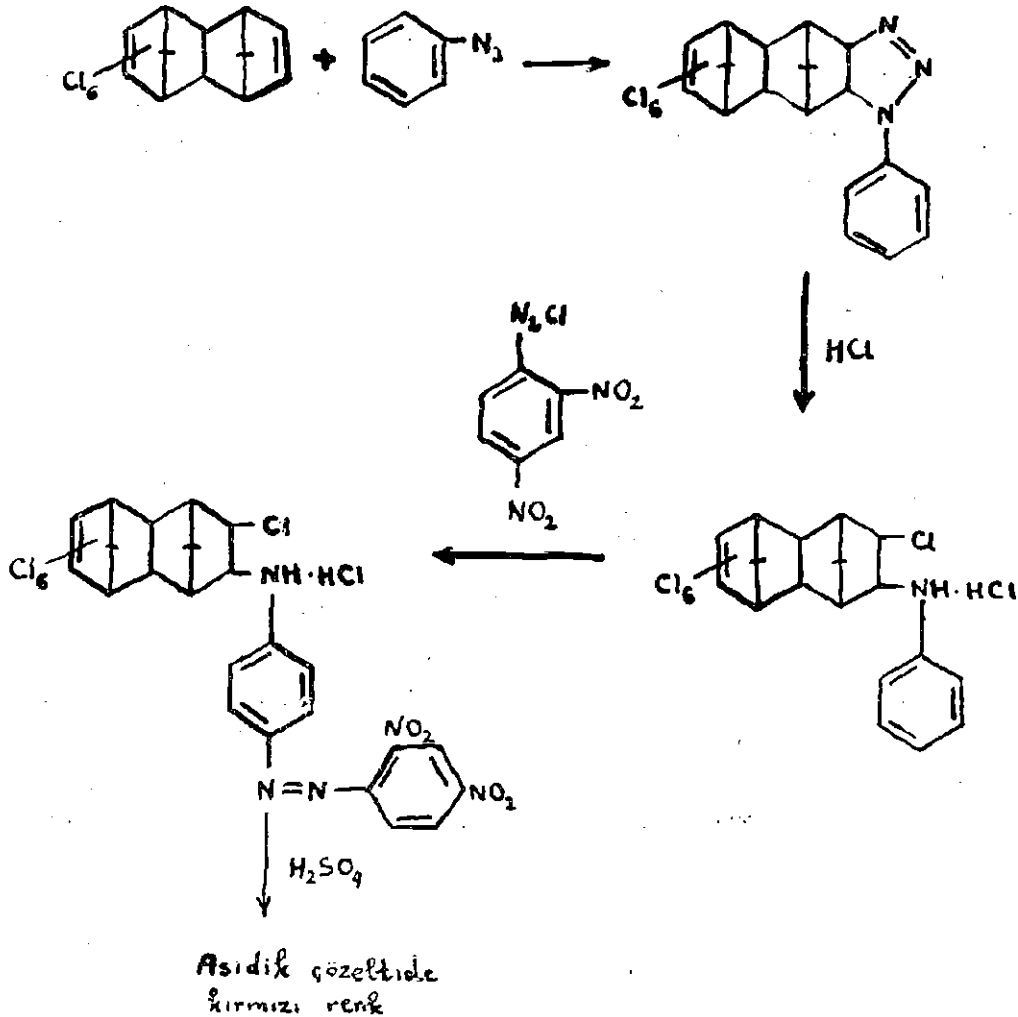
1 — Ziraî Mücadele İlaç ve Aletleri Enstitüsü Bakiye (Residü) Analiz Laboratuvar Şefi.

2 — Ziraî Mücadele İlaç ve Aletleri Enstitüsü Bakiye (Residü) Analiz Laboratuvarı Baş Asistanı.

Daha önce gıda maddelerinde 0,1 ppm. lik bir tolerans tanınmış iken son senelerde bu miktara da müsaade edilmemektedir. Doğrudan doğruya bitkiler üzerine tatbiki, zehirliliği dolayısıyla yasaklanmıştır. Su, alkali organik bazlar ve seyreltik asitlerle parçalanmaz. Kuvvetli asitler ve oksidasyon maddeleri ise, klor bulunmayan halkadaki çifte bağa tesir eder ve aldriini, onun epoxid şekli olan dieldrine dönüştürür. Aynı dönüşüm havada güneş ışığındaki ultraviole ışınlar ve toprakta bitkisel ve hayvansal organizmalar tesiriyle de olur. Toprak ilaçlamalarında toprağa geçer, senelerce bozulmadan kalır ve kökleri toprakta olan havuç, kereviz, turp, patates gibi bitkilerin yumrularına geçer.

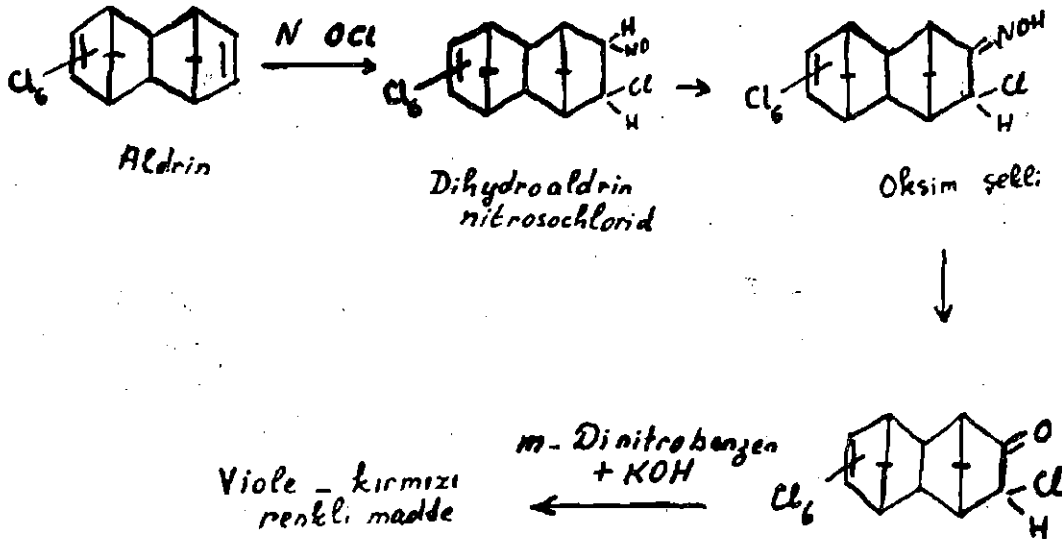
Aldrin ağız, deri ve solunum yolu ile alındığında zehirlenmeler yapar. Sıcak kanlılarda, esas itibariyle karaciğerde dieldrine okside olur. Yağda ve dokularda birikir, adalelerde az birikir. Süt veren canlıların sütlerinde, dieldrin şeklinde bulunur, aldrinle ilaçlanmış yem verilmesi kesildiğinde süttten çıkması da kısa zamanda durur.

İnsanlar için akut oral öldürücü doz belli değildir. 10 ppm. aldrin bulunan yiyeceklerle iki sene beslenen farelerde karaciğer tümörleri görülmüştür ve ömürleri kısalmıştır. Bu sebeplerden dolayı gıdalarda müsaade edilebilecek miktar Dünya Sağlık Teşkilâtı (WHO) tarafından tesbit edilmemiştir. Aldrin bakiyelerinin tesbiti için literatürde muhtelif metotlar mevcuttur.



Kolorimetrik bir metot olan phenylazid metodu Danish ve Lidov (1950) O'Donnel et al (1954) tarafından verilmiştir. Numuneden elde edilen ekstrakt uygun metotlarla temizlendikten sonra aldrin tayı yapılr. Aldrin, phenylazid ile muamele edildiğinde phenyldihydrotriazole verir. Bu bileşik HCl ile reaksiyona sokulur, meydana gelen sekonder amin ise diazalanmış dinitroanilin ile birleştirilir. Sülfürik asit muvacehesinde meydana gelen kırmızı rengin dansitesi standart eğri ile karşılaştırılarak miktar bulunur.

Phenylazid patlayıcı olduğundan bu metotla çalışırken çok dikkatli olmalıdır. Diğer bir spektrofotometrik metot H. O. Friestad (1963) tarafından verilmiştir. Ethyl nitrit ve hidroklorik asitten nitrosilchlorid yapılır. Bu bileşik aldrinin klor bulunmayan çifte bağında reaksiyona girer ve dihydroaldritrosoklorid teşekkül eder. Bu tantomerik oksim şeklinde, asit çözeltisiyle ısıtıldığında, tekabül eden ketona sabunlaşırılır. Keton bileşiği, alkolik çözeltide, m-dinitrobenzen ve potassium hydroxid ile reaksiyona girip kırmızı viole renk husule getirir.



Formül : 3

Renk dansitesi spektrofotometrik olarak okunur. Coulson et al (1959, 1960) gas chromatographie metodunun çok hassas ve spesifik olduğunu bildirmişlerdir. Fakat hususi cihazları icabettirir. Kağıt kromatografisi metodu da bazı araştırmacılar tarafından tavsiye edilmiştir. (Mitchel 1954).

Yapılan ön çalışmalarla aşağıda bildirilen metot tesbit edilerek, unlar da Aldrin tesbitine yarımacak analiz gidişi bulunmuştur.

MATERİYAL ve METOT

A — Un numunesinden Aldrinin ekstraksiyonu ve izalasyonu :

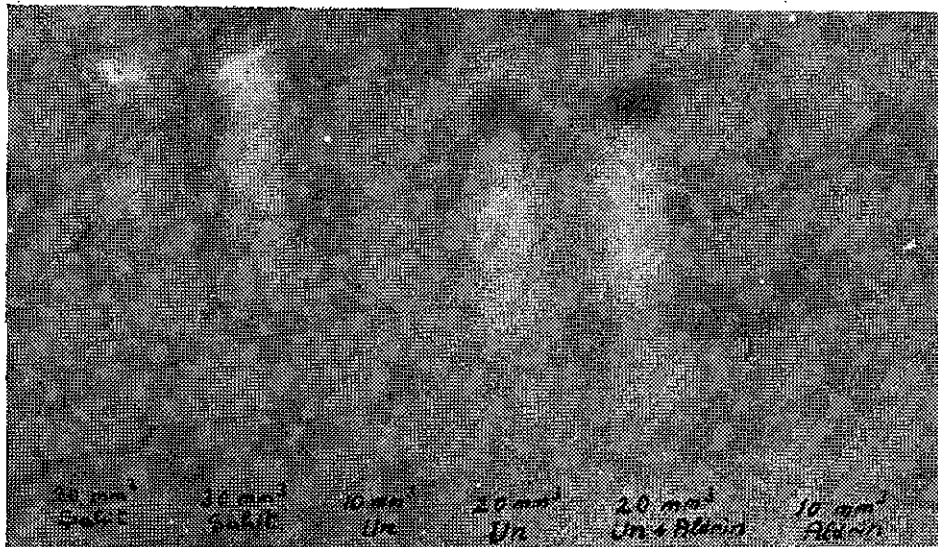
10 gr. una 1 ml. % 25. lik hidrochlorik asit, 30 ml. eter konmuş, enlen içinde beş dakika çalkalanmıştır. Eter ekstraktı beyaz band süzgeç kâğıdından süzülümüş, bakiye iki defa daha 25 er ml. eterle ekstrakte edilerek aynı süzgeçten geçirilmiştir. 250 ml. lik bir beherde toplanan ekstrakta, 2,5 gr, eterle ıslatılmış celite ilâve edilmiştir. Eter su banyosunda ve hava akımında tamamen uçurulmuştur.

Celite + insektisit karışımına 10 ml. % 40 lik ethanol konup karıştırılmış ve beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülümüştür. Ekstraksiyona ve süzmeye total hacim 50 ml. oluncaya kadar, % 40 lik alkolle yıkayarak devam edilmiştir. Çözelti organik fosforlu insektisitleri, BHC ve DNOC lü ihtiva edebilir. Süzgeç üzerinde kalan celit bakiyesinden alkol uçup kuruyunca, celit 30 ml, % 75 lik asetonla yıkanmış ve süzütü aynı bir kaptan toplanmıştır. Bu çözelti Aldrin, Endrin, Isodrin, Dieldrin, DDT ihtiva edebilir.

Aseton çözeltisini suyla seyrelttikten sonra insektisit üç defa 50 şer ml. petrol eterle ekstrakte edilmiş, petrol eter vakumda uçurulmuş bakiye 0,5 ml. Hexanda çözülerek kâğıt kromatografisi yapmaya hazır hale getirilmiştir. Şahit olarak, hiç ilaç ihtiva etmediğini bildiğimiz un kullanılmış ve aynı muamelelerden geçirilmirtir.

B — Kâğıt kromatografisi metodunun tatbiki :

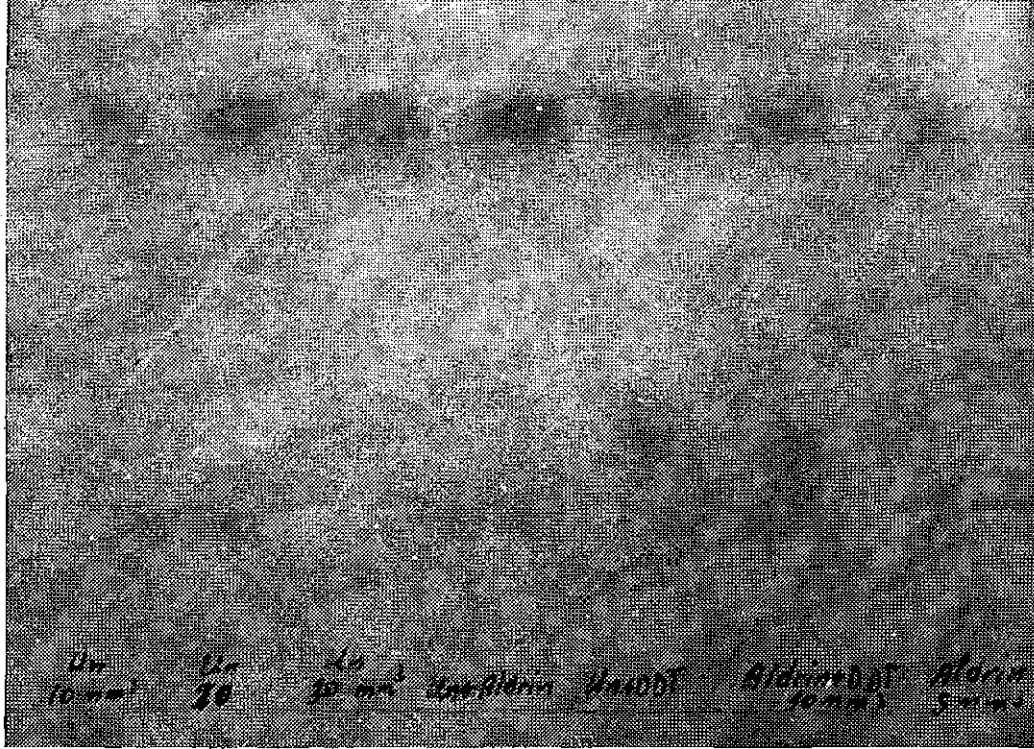
Şekilde 1 de görüldüğü üzere Whatman No. 3 kromatografi kâğıdının ilk iki noktasına 20 ve 30 mm³ şahit numuneden 3 ve 4 üncü noktalarna



ŞEKİL : 1 Şahit un, Numune un ve saf Aldrin kâğıt kromatogramı

10 ve 20 mm³ numune 5 inci noktasına 20 mm³ numune + 10 mm³ aldrin çözeltisi ve 6 ıncı noktasına 10 mm³ = 1 gamma aldrin konmuş inmobil

solvent olarak % 10 luk parafin liquid'in eteadeki çözeltilisi, mobil solvent olarak % 70 lik aseton çözeltilisi kullanılmış yukardan aşağıya doğru kromatografiye tabi tutulmuştur. Gülmüş çözeltilisine batırılıp 40°C de kurutulmuş kâğıt, lekelerin belirmesi için yarım saat 3540 Angstromluk ultraviyole ışığa maruz bırakılmıştır. Şahitler siyah leke vermemiş numuneler ve saf aldrin aynı hizaya gelen lekeler vermişlerdir. Böylece numunenin kat'i olarak aldrin ihtiva ettiği tesbit edilmiştir. Şekil 2 de ise 1,2,3 üncü noktala-



ŞEKİL: 2 Numune un ile DDT ve Aldrin ilâve edilmiş un ve saf DDT ve Aldrin'in kromatogramı

ra 10, 20, 30 mm³ numune un ekstraktı, 4 üncü noktaya un ekstraktı + Aldrin, 5 nci noktaya numune + DDT, 6 nci noktaya Aldrin + DDT karışımı, 7 nci noktaya yalnız aldrin konmuştur. Ekstraktta Aldrinle birlikte DDT bulunsaydı görüldüğü üzere aldrin yukarda kalacak DDT kâğıdın daha aşağılarına gitmiş olacaktı. Un + Aldrin konmuş noktada Aldrinin ayrı bir leke yapmaması da numunede yalnız Aldrinin mevcudiyetini teyit etmiştir.

Ö Z E T

Bir kişinin ölümüne ve dört kişinin zehirlenmesine sebep olan un tohum ilaçlamasında veya fare zehiri olarak kullanılan zirai ilaçları ihtiva edebileceği düşünülerek tetkike tabi tutulmuş, çalışmalar sonunda aldrin ihtiva ettiği tesbit edilmiştir.

Undan insektisit in izolasyonu için, unun asitli eter ekstraktı celit ile muamele edilip eter uçurulmuş, celit önce % 40 luk alkolle yıkanmış içinde

fosforlu insektisitler, BHC, ve DNOC bulunabilecek bu alkolik çözelti ayrı olarak muhafaza edilmiştir. Sonra Celit % 75 lik asetonla yıkanmış ve ayrı bir kaba alınmıştır. Bu çözelti aldrin, endrin, isodrin, dieldrin DDT ihtiva edebilir. Sulandırılmış çözeltilerden petrol etere alınan insektisit Whatman No. 3 kâğıtlarına konarak kromatografi yapılmıştır.

Şekil : 1 ve 2 numunenin aldrin ihtiva ettiğini göstermektedir.

S U M M A R Y

ALDRIN DETECTION ON POISONOUS FLOUR

One person died and four persons were poisoned after ingesting the flour contaminated with aldrin. This caused death on some laboratory animals. We analysed it by the doubtful agricultural chemicals which are used in poisoned bait or as seed dressing.

The acidic ether extract of the flour was treated by the celit and then ether are evaporated. Celit was washed by the 40 % alcohol. The ethylalcohol extract may contain BHC, DNOC and organic phosphorus insecticide. This extract was kept separately. Celit was washed by the 75 % acetone. Acetone extract may contain Aldrin, Endrin, Isodrin, Dieldrin, DDT. The insecticides were extracted with the petrol ether from the diluted acetone extract.

Aldrin was detected by the paper chromatography.

LİTERATÜR

- COULSON, D. M., L. A. CAVANAGH, J. E. DE WRIES and B. WALTHER (1960) J. Agr. Food Chem 8, 399.
 DANİSH, A. A., and R. E. LİDOV (1960) Anal. Chem. 22, 702.
 FRIESTAD, H. D. (1963). Analyt. Chem. 38, 8, 10/2.
 HANS MAIER - BODE (1965). Pflanzenschutz Mittel - Rückstände. Verlag Eugen Ulmer. Stuttgart.
 MITCHELL, L. C. (1954). J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 41, 781.
 O'DONNELL, A. E., M. M. NEAL, F. T. WEISS, T. M. BONN., J. T. DE CINE and S. C. LAU. (1954). J. Ag. Food. Chem. 2, 573.