

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

83907

ELAZIĞ YÖRESİNDE KULLANILAN BAZI
PESTİSİDLERİN SUDAKİ KALINTI DURUMUNUN
İNCELENMESİ

YAKUP CUCİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANİZYON MERKEZİ

ELAZIĞ
1999

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELAZIĞ YÖRESİNDE KULLANILAN BAZI PESTİSİDLERİN
SUDAKİ KALINTI DURUMUNUN İNCELENMESİ**

YAKUP CUCİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu tez, Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile Başarılı/Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

(İmza)

(İmza)

(İmza)

Danışman Doç. Dr. Sait ÇELİK

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****ELAZIĞ YÖRESİNDE KULLANILAN BAZI PESTİSİDLERİN
SUDAKİ KALINTI DURUMUNUN İNCELENMESİ****Yakup CUCİ****Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı****1999, Sayfa:46**

Bu çalışmada, Elazığ yöresinde son yıllarda kullanılmaya başlanan acephate ve phorate pestisitlerinin UV ışığı ve buharlaşma etkisiyle kalıntı durumları incelendi. Bu amaçla, acephate ve phorate insektisitleri karanlık ortamda iki farklı sıcaklığa ve UV ışığının etkisine maruz bırakıldı. Günlük olarak analizlenen pestisit kalıntılarının zamanla meydana gelen kaybolma miktarları ortaya kondu.

Phorate'ın sıcaklıkla çok az buharlaşarak azaldığı, sıcaklıkla beraber (30 °C) uygulanan UV ışığının etkisinde phorate daha hızlı bozularak daha az kalıntı bıraktığı tespit edildi.

Acephate'ın özellikle 40 °C'de ve açık ortamda az kalıntı bıraktığı, kapalı ortamda ve 30 °C'de acephate'ta çok az bozunma gözlenmiştir. 30 °C'de UV ışığının etkisiyle acephate'de maksimum bir kayıp gözlenmiştir. Açık ortamda ve 40 °C'de bulunan acephate dördüncü günden itibaren yaklaşık tamamı bozularak metabolitine dönüşmüştür.

ANAHTAR KELİMELEER: İnsektisit, Acephate, Phorate, Bozunma, ve UV Işığı, Kalıntı

II

SUMMARY

Masters Thesis

AN INVESTIGATION OF RESIDUES OF SOME PESTICIDES USED IN ELAZIĞ

Yakup CUCİ

Firat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

1999, Page: 46

In this study, the effects of UV light and evaporation on the residues of acephate and phorate pesticides which have been used recently in agricultural land in Elazığ were investigated. The insecticides of acephate and phorate were exposed to different temperatures and UV light in dark ambience.

Phorate insufficiently decreased by volatilisation through temperature of 30°C and sufficiently decreased by decomposition under the UV light associated with the same temperature.

Acephate decreased significantly at 40°C and uncovered ambience and decreased at low level under temperature of 30°C and covered ambience. With the effect of UV light at 30°C, it was observed that acephate decreased in the maximum level. The all of acephate in the uncovered ambience and temperature of 40°C was degraded and changed to its metabolite after 4 th. day.

KEY WORDS: Insecticide, Acephate, Phorate, Decomposition, Ultraviolet light, Residue

TC. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI
DOKÜMAN İZLENİM

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca deneyimlerinden faydalandığım, yerinde ve zamanında uyarılarla bana yol gösteren Sayın Doç. Dr. Sait ÇELİK'e, Sayın Prof. Dr. Mehmet CİCİ'ye, pestisit standartlarının temininde yardımcı olan Sayın Emma BARUH'a, Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Doç. Dr. Dursun PEHLİVAN'a, Uzman Faruk GÜR ve Çevre Mühendisliği'nin bütün elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Yakup CUCİ

İÇİNDEKİLER**Sayfa No**

ÖZET	I
SUMMARY	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	VII
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİSİ	8
2.1. Pestisitlere Alternatifler.....	13
3. ELAZIĞ YÖRESİNİN TANITIMI	14
3.1. Meteorolojik Veriler ve İklim.....	14
3.2. Güneş Işınlarnın Geliş Açısı, Radyasyon Miktarı ve Güneşlenme Süresi.....	14
3.3. Sıcaklık.....	15
3.4. Buharlaşma, Nemlilik ve Yağışlar.....	15
3.5. Tarımsal Durum.....	16
4. GAZ KROMATOĞRAFİSİ	18
5. MATERYAL VE METOD	19
5.1. Kullanılan İnektisitler ve Özellikleri.....	19
5.1.1. Acephate.....	19
5.1.2. Phorate.....	20
5.2. İnektisitlerin Gaz Kromatografisinde Tayin Şartlarının Tespit Edilmesi.....	21
5.3. Standartların Hazırlanması ve Pestisitlerin Nicel Olarak Analizi.....	21
5.4. Acephate ve Phorate'ın Kaybolmasına Sıcaklığının Etkisi.....	22

5.5. Acephate ve Phorate'ın Kaybolmasına Ultraviöle (UV) Işığın Etkisi.....	23
5. BULGULAR.....	25
5.1. Acephate	25
5.1.1. Acephate'ın Gaz Kromatografisinde Optimum Tayin Şartları	25
5.1.2. Acephate'ın Kalibrasyon Eğrisi	27
5.1.3. Acephate'ın Kaybolmasına Sıcaklığın Etkisi	28
5.1.4. Acephate'ın Kaybolmasına Ultraviöle (UV) Işığın Etkisi	30
5.2. Phorate.....	30
5.2.1. Phorate'ın Gaz Kromatografisinde Optimum Tayin Şartları	30
5.2.2. Phorate için Kalibrasyon Eğrisi	32
5.2.3. Phorate'ın Kaybolmasına Sıcaklığın Etkisi.....	33
5.2.4. Phorate'ın Kaybolmasına Ultraviöle (UV) Işığının Etkisi	34
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
7.1. Gaz Kromatografisinde Acephate ve Phorate'ın Analizi	35
7.2. Acephate	36
7.3. Phorate.....	39
8. ÖNERİLER	42
KAYNAKLAR	44

ŞEKİLLER LİSTESİ**Sayfa No**

Şekil 5.1. Acephate ve Phorate'ın Kaybolmasına UV Işığının Etkisinin Araştırıldığı Deney Düzenegi	23
Şekil 6.1. Azot Seçici (NS) Dedektör ile Gaz Kromatografisinde Acephate İçin Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi	27
Şekil 6.2. Standart Acephate Çözeltilerinin Örnek Bir Gaz Kromatogramı	28
Şekil 6.3. Acephate'ın Kaybolmasına 30 °C'deki Sıcaklığın Etkisi	28
Şekil 6.4. Acephate'nin Kaybolmasına 40 °C'deki Sıcaklığın Etkisi	29
Şekil 6.5. Acephate'nin Kaybolmasına UV Işığının Etkisi	29
Şekil 6.6. Azot Seçici (NS) Dedektör ile Gaz Kromatografisinde Phorate için Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi	32
Şekil 6.7. Standart Phorate Çözeltilerinin Örnek Bir Gaz Kromatogramı	32
Şekil 6.8. Phorate'ın Kaybolmasına 30 °C'deki Sıcaklığın Etkisi	33
Şekil 6.9. Phorate'ın Kaybolmasına 40 °C'deki Sıcaklığın Etkisi	34
Şekil 6.10. Phorate'nin Kaybolmasına UV Işığının Etkisi	34
Şekil 7.1. Sıcaklık ve UV Işığı Kapalı ve Açık Ortamlardaki Etkisiyle Acephate Kalıntı Sonuçları	36
Şekil 7.2. Acephate'ın Kaybolmasıyla Beraber Farklı Günlerde Oluşan Metabolitin Kromatogramları	38
Şekil 7.3. Sıcaklık ve UV Işığı Etkisiyle Kapalı ve Açık Ortamlardaki Phorate Kalıntı Sonuçları	39

TABLULAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Türkiye’de Pestisid Kullanımı.....	6
Tablo 3.1. Elazığ ve Keban’da Güneşlenme Özellikleri.....	14
Tablo 3.2. Elazığ Yöresinin Yıllık Sıcaklık Değişimleri	15
Tablo 3.3. Elazığ’da İhtiyaç Duyulan Temel Pestisit Grupları ve Miktarları	17
Tablo 6.1. Acephate’in Alev İyonlaşma (FI) Dedektörü ile Optimum Tayin Şartları.....	26
Tablo 6.2. Acephate’in Azot Seçici (NS) Dedektörü ile Optimum Tayin Şartları	26
Tablo 6.3. Phorate’in Alev İyonlaşma (FI) Dedektörü ile Optimum Tayin Şartları	30
Tablo 6.4. Phorate’in Azot Seçici (NS) Dedektörü ile Optimum Tayin Şartları.....	31

. GİRİŞ

İnsanlar yüzyıllarca çevreyi denetim altına alma çabası içerisinde olmuşlardır. Ancak günümüzde ürün alma, yaşama standardı, yerleşme vb. gibi açılardan akıl almaz olanaklara kavuşurken, çevre üzerindeki etkileri geometrik olarak artmış, insanlar kendi varlıklarını tehlikeye düşürür duruma gelmişlerdir (Güler ve diğ., 1998).

Günümüzde ülkeleri uğraştıran en önemli sorunlardan biri hızlı nüfus artışı ve bu nüfusun beslenmesi konusudur. Bu problemi önleyebilmek için yeni gıda kaynaklarının ortaya çıkarılmasının yanında mevcut tarım alanlarının birim alanından daha fazla ürün elde edilmesi gerekir. Tarımda verimi arttıran teknolojik unsurlar; toprak işleme, sulama ve drenaj, dengeli bir gübreleme tekniği, kaliteli tohumluk kullanımı, ıslah ve iyi yetiştirme ile ürüne arız olan hastalık, zararlı ve yabancı otlarla etkili mücadele yapmaktır. Kısa zamanda etkili sonuç alındığı için kimyasal savaş, uygulamadaki yerini ve önemini korumakta ve bu sebeple ekolojik sisteme her yıl tonlarca pestisit verilmektedir.

Tarım ürünlerindeki hastalık, zararlı ve yabancı otlarla mücadele edilmez ise % 60-80'lere varan ürün kayıplarının olacağını araştırmalar ortaya koymuştur. FAO verilerine göre hastalık ve zararlıların sebep olduğu ortalama ürün kaybı % 65'dir.

Çağımıza gelinceye kadar insanlar çeşitli türden zararlılarla çeşitli şekillerde mücadele etmeye çalışmışlardır. Özellikle zirai mücadele alanında ıslah, mekanik önlemler, rotasyon gibi çarelere başvurulmuştur. Hastahkların kontrol altında tutulması amacı ile kimyasal maddelerin gittikçe artan dozlarda kullanılmaya başlanması yüzyılımıza ait bir uygulamadır. 19. yüzyıl başlarında Pasteur'ün bazı bitkisel ve hayvansal hastalıklara ait mikropları keşfetmesi ile bunu takiben bu organizmaları etkileyebilecek ilaçların araştırıldığı ve kullanılmaya başlandığını söyleyebiliriz (Haktanır, 1985). İnsanların pestisitleri kullanmaları çok eskilere kadar dayanmaktadır. Pestisitlerin yaygın bir şekilde kullanılmaya başlaması 19.

19. yüzyıl sonu ile 20. yüzyıl başlarına rastlamaktadır. Bunların önemli bir kısmını inorganik bileşikler oluşturmakta, az miktarda da organik bileşikler bulunmaktaydı. Özellikle II. Dünya Savaşı ve onu izleyen yıllarda bir çok sentetik organik bileşikler pestisit olarak geniş çapta kullanılmaya başlanmıştır. Bunlardan DDT, 1874 yılında elde edilmiş, ancak 1939 yılında insektisit etkisi saptanmıştır. Tarımda büyük kayıplara sebep olan birçok zararlılar DDT'nin kullanılması ile kontrol altına alınmış ve bitkilerdeki ürün artışı belirgin bir şekilde kendini göstermiştir. DDT, ev haşerelerine karşı ve birçok salgın hastalığa (tifus ve sıtma gibi) karşı kullanılmaya başlanmış ve ABD'de DDT'nin ilk yıllardaki üretimi 4.8 milyon kg iken 1960 yılında 20 milyon kg'a çıkmıştır. Ancak, yavaş yavaş DDT ve diğer insektisitler olumsuz meyvelerini vermeye başlamış ve araştırmacılar pestisitlerin yan etkilerini ortaya koymaya başladıktan sonra başta DDT olmak üzere birçok klorlu hidrokarbonların kullanımları kısıtlanmış, daha sonra da birçoklarının kullanımı ve imalatı bazı ülkelerde yasaklanmaya başlanmıştır (Özbek, 1983).

Son derece kompleks olan ekolojik denge pestisitlerin daimi baskısı altında bulunmaktadır. Çoğu zehirli olan pestisitler toprak, bitki ve bütün canlılar için tehlikelidir. Bunların bilimsel denetimden yoksun, gelişigüzel ve aşırı dozlarda kullanımları sonunda zararlılar yanında yararlı canlılar ve çevrenin diğer unsurları üzerine olumsuz etkileri bulunmaktadır (Hışıl, 1976). Böcekler, ürün ve yiyeceklerin boyut, verim, depolama ve pazarlama kalitesini azaltırken aynı zamanda hastalık taşıyıcı vektörler olarak da etkilerler (Güler ve diğ., 1998).

Doğal zararlılara pestiler, bunlarla mücadele etmek için kullanılan sentetik organik maddelere de pestisitler denir. Doğal zararlılar denince akla başlıca, böcekler, kemirgenler, mantarlar ve yabancı otlar gelir (Gündüz, 1994). Pestisidler (veya briyosidler) arzu edilmeyen organizmaları yok etmekte kullanılan sentetik, organik bileşiklerdir. Pestisid kelimesi latince kökenli olup hastalık öldürücü anlamına gelmektedir. Pestisidler sorun yaratan böcekler, hayvanlar, mikroorganizmalar, yabancı otlar ve diğer zararlıların ölmesini yada davranışlarını değiştirmesini sağlayan biyolojik olarak aktif kimyasallardır (Güler ve diğ., 1998). Tam

olarak tanımlamak gerekirse, pestisitler, zararlılar ile mücadele ve bitki koruma amacıyla kullanılan her türlü ilaç ve preparatlar ve bunların imalinde kullanılan maddelere pestisit adı verilmektedir (Haktanır, 1985). Dünya sağlık teşkilatı (WHO) ve Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Teşkilatı (FAO) ise pestisitleri, “İstenmeyen bitki ve canlıları kontrol altında tutmak veya önlemek için kullanılan maddelerle bitki büyümesini ayarlayıcı, yaprak dökülmesini sağlayıcı (defoliant) ve rutubet alıcı (desikant) olarak kullanılan madde veya maddeler karışımıdır” şeklinde tanımlamaktadır (Ural, 1995).

Üretilen bu maddeler tamamen doğaya yabancı karakterde maddelerdir. Bu maddeler, onların kimyasal ve biyolojik değişim ürünleri (metabolit) sadece biyosid etkileri bakımından değil, aynı zamanda toplam ekosistem içindeki hedef ve etkileri bakımından da ilgi çekmektedir (Haktanır, 1985).

İnsan, hayvan ve bitkilere çeşitli derecelerde zararı dokunabilecek 10,000’den fazla böcek, 600 yabancı ot, 1,500’den fazla bitki hastalığı ve 1,500 tür nematod bilinmektedir.

Pestisidler, çevremizde amaçsız, sınırsız, nerede ise kontrolsüz olarak atılan birkaç toksik kimyasal grubundan biridir. Bunlar toksik ve biyosidal maddelerdir. Yani canlıları öldürmek üzere kullanılan maddelerdir. Her türlü pestisit bu özelliğinin göz önüne alınması doğal yaşamla ilgili değerlendirmelerde bunun anımsanması gerekir. Pestisidler hemen hemen her türlü öğede bulunmaktadır. Havada, suda, toprakta, yağmurda, karda, buzda yer alır ve yüzeysel sularda, sis’te bulunabilmektedir. Dünyadaki bütün canlılar, bitkiler, hayvanlar pestisitlerden etkilenir. ABD’deki bir yasada pestisitler “ekonomik zehirler” olarak tanımlanmaktadır (Güler ve diğ., 1998).

Pestisid kullanımı 1945 ile 1985 yılları arasında her on yılda bir, iki katına çıkmıştır. Dünyadaki pestisit kullanımının %20’si Amerika Birleşik Devletleri’ndedir. Her yıl yedi milyar dolar pestisit için harcanmaktadır. Dünyada ikinci büyük pestisit tüketicisi ise Brezilya’dır.

Pestisitlerde aranan en önemli özellik, zararlı hayvan ve organizmalara karşı çok toksik ve etkili olmasıdır. Bunun yanı sıra sıcak kanlılara, özellikle insanlara karşı az toksik veya zararsız olması istenmektedir. Ancak şimdiye kadar imal edilmiş ilaçlar içerisinde bu nitelikleri taşıyanlar çok azdır. Bu nedenle bitki koruma ilaçlarının genel bir kural olarak insanlar ve diğer bütün canlılara zehirli olacağı kabul edilmelidir. Zira, biyolojik etkenliğe sahip ilaçların kullanılmaları sonucu, bazı potansiyel tehlikeler doğuracağı, çevre bulaşması gibi arzu edilmeyen bazı sorunların ortaya çıkmasına neden olur (Toros, 1980).

Pestisidler genellikle belli bir organizmaya karşı kullanılmaktadır. İdeal durum, pestisitın yalnızca hedef alınan organizmayı zehirleyip diğerlerine zarar vermemesidir. Gerçekten de seçiciliği yüksek maddeler, belli bir derişimde istenmeyen canlıyı öldürürken diğer hayvan ve bitkileri fazla etkilememektedir. Yine de, tam bir seçicilik mümkün değildir. Bazı pestisitler akut zehirlilik etkisi göstermekte ve kolaylıkla bozunabilmektedir. Bunlar, sınırlı bir bölgede önemli zarara neden olsalar da uzun sürede bir kirlilik yaratmazlar. Bazı pestisitler, akut zehirlilik etkisi az, fakat dayanıklı olabilirler ve uzak mesafelere taşınarak uygulama alanından başka yerlerde de zarara neden olabilirler. Derişimleri seyrelme ile zararsız bir düzeye inse de biyolojik sistemlerde tekrar deriştilerle canlılar için zararlı düzeylere ulaşabilirler. İdeal bir pestisit;

1. Hedef canlıya spesifik olarak toksik olmalıdır.
2. İnsanlara zarar vermemelidir.
3. Ucuz olmalıdır.
4. Uygulama alanında kalabilmeli
5. Kolayca toksik olmayan maddelere dönüşebilmelidir.
6. Yanıcı, koroziv, patlayıcı ve boyayıcı olmamalıdır.

Ancak günümüzde kullanılan hiçbir pestisit yukarıda belirlenen ideal niteliklerin tümüne sahip değildir. Çevresel etkilerinin güncellik kazanması sonucu, çevreye olan olumsuz etkileri nedeniyle bazı pestisitler yasaklanmış yada kullanımını sınırlandırılmıştır.

Kalıcı pestisitlerin başlıca sakıncaları, yaygın kullanılmaları, çevrede bir ortamdan diğerine aktarılması, biyolojik ve kimyasal bozunmaya karşı dirençleri olduğunu belirtmişlerdir (Uslu ve Türkman, 1987).

İnsanlar tarafından ekonomik bir şekilde imal edilebilmeleri bu maddelerin geniş ölçüde kullanılmalarının sebeplerinden bir tanesi olmuştur. Günümüzde 900 çeşit kimyasal madde ve bunların 60,000 tür değişik formülasyonunun geliştirildiğini belirtilmektedir (Haktanır, 1985).

Zirai mücadele amacı ile kullanılmakta olan kimyasal maddeleri çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür. En yaygın sınıflandırma, hedef alınan hastalık etmeni organizma grubuna göre yapılanıdır. Buna göre; İnsektisitler böcek öldürmek için, fungusidler mantar öldürmek için, herbisitler yabancı otları öldürmek için, akarisitler kırmızı örümcekleri öldürmek için, bakterisitler bakteri öldürmek için, vb. şeklinde isimlendirilirler. Bunlardan ilk üçü yaygın ve çok miktarda kullanıldığından kontaminasyonda en fazla önem verilenlerdir.

Pestisidler toz, ıslanabilir toz, emülsiyon, granül, vb. formülasyonlarda imal edilip piyasaya sunulmaktadır. İlaçlama aletlerinin tipi, ilaçtaki etkili maddenin buharlaşma hızı, bitki yüzeyi, bitki yaşı, sıcaklık, nem, yağmur, çığ ve rüzgar gibi meteorolojik şartlardan dolayı ilacın atıldığı yerde kalmasının değişik oranlarda olduğunu belirtmektedirler (Tutarlı, 1993).

Türkiye’de tarımsal mücadele için gerekli ilaçların teknik maddesi ya yurt içindeki fabrikalarda imal edilmekte ya da dış ülkelere ithal olunmaktadır. Son yıllarda memleketimizde ilaç imal eden bazı tesislerin kurulmuş olması, ithal edilen preparat miktarının kısmen azalmasına ve döviz kaybının önlenmesine yardımcı olmuştur.

Türkiye’de 1960-1994 yılları arasında teknik madde ve formülasyon üretimi için işletme izni alan tesis sayısı 17’den 53’e ve ithalatçı firma sayısı 10’dan 61’e yükselmiştir. İlaç formülasyonlarında kullanılan etkili madde sayısı 105’den 281’e yıllık ilaç kullanım

miktarı ise 23,500 tondan 32,363 tona yükselmiştir. 1993-1994 yılları arasında ise ruhsatlı ilaçlar 1,370'i, etkili madde sayısı da 280'i geçmiştir (Tablo 1.1).

BM Gıda ve Tarım Teşkilatı (FAO) tarafından yapılan bir araştırmaya göre, ileri tarım tekniklerini uygulayan ülkelerdeki pestisit tüketimi ile Türkiye'nin durumu karşılaştırıldığında, hektara düşen aktif madde miktarının Japonya'da 5.8 kg., İsviçre'de 5.1 kg., ABD'de 3.5 kg., Almanya'da 2.5 kg., Polonya'da 0.7 kg. olduğu, Türkiye'de ise 0.6 kg. seviyesinde hala düşük düzeyde bulunduğu görülür. Oysa, birçok gelişmiş ülkenin aksine Türkiye'de heterojen bir pestisit kullanımı ve birikimi mevcuttur.

Tablo 1.1. Türkiye'de Pestisid Kullanımı (Yüzde etkili madde esasına göre, kg olarak) (Ural, 1995).

Pestisit Grupları	Etkili Madde Tüketimi		
	1982	1988	1992
İnsektisitler	3,138,890	2,989,532	2,997,668
Akarisitler	244,440	286,873	340,337
Fumigant ve Nemasitler	117,980	395,966	577,840
Fungisitler	1,465,511	2,589,368	2,300,802
Herbisitler	2,020,078	3,736,481	2,772,022
TOPLAM	6,989,899	9,998,220	8,988,669

Tablo 1.1.'deki değerler incelendiğinde, her ne kadar çizelgede rakamsal olarak son yıllarda etkili madde tüketiminde bir azalmanın başladığı görülmekte ise de, gerçekte durum böyle değildir. Son yıllarda dünyada pestisit kimyasındaki gelişmelere paralel olarak bitki koruma alanında zararlı ve hastalıklara karşı giderek toksik ilaçlar daha düşük dozlarda kullanılmaya başlanmıştır. Yani dekara uygulanan ilacın aktif maddesi azalırken toksik etki ve dolayısıyla çevre kirliliği yaratma riski teknolojinin katkısıyla arttırılmış olmaktadır. (Ural, 1995).

Bitkiler beslenmek için insanlığın en vazgeçilmez kaynağı ve temel dayanağıdır. Bitkiler ayrıca ilaç, tekstil, yağ ve ürünleri gibi birçok endüstri ile hayvansal ürünlerinde temel kaynağıdır. Dünyadaki 200,000'in üzerindeki bitki türünden sadece 3,000 kadarı besin için kullanılmakta, bunun da yalnızca 300'ü yaygın bir şekilde kültüre alınmış ve bunların %10'u dünyanın besin üretiminin % 95'ini sağlamaktadır (Çınar, 1984).

Dünya nüfusunun artmasına karşılık gıda maddelerinin üretiminde bir gelişmenin olmaması, ülkeleri tarımsal üretimi artırma problemi ile karşı karşıya getirdiği için tarımsal mücadelede pestisitlerden yararlanmak kaçınılmazdır. ABD'de pestisitler tarımsal devrimin birincil faktörü olup bu sayede nüfusun % 6'dan az bir kısmı, diğer % 94'ü besleyebilmekte ve yüzlerce milyon dolar değerinde tarım ürünleri ihraç edilebilmektedir (Haktanır, 1985).

Buraya kadar belirtilen nedenlerden dolayı pestisitlerin yararlı ve devamlı kullanılma olanağının sağlanması amacı ile ekolojik koşullardaki kalıcılığının daha iyi araştırılması gerekmektedir.

Bu çalışmada Türkiye ile beraber Elazığ yöresinde de son yıllarda kullanılmaya başlanmış ve üzerinde nispeten az araştırma yapılmış olan Acephate ve Phorate üzerinde farklı sıcaklık ve UV ışığının etkisi incelenmiştir.

2. LİTERATÜR BİLGİSİ

Türkiye’de tarımın yoğun olduğu alanlarda kontrolsüz pestisit ve gübre kullanımı ciddi toprak, yüzey ve yeraltı suyu (YAS) kirliliğine sebep olmaktadır. Bu doğal kaynakların kirlilikten korunması için tarımsal amaçlı kimyasalların kontrollü kullanılması daha fazla kirlenmenin önlenmesi açısından önem arz etmektedir. Pestisitlerin bazı özellikleri, örneğin aşırı derecedeki hareketlilik (yıkabilirlik), dayanıklılık veya buharlaşma, çevre kirliliği açısından olumsuz sonuçlara yol açabilmektedir. Pestisit kirlilik potansiyelinin en alt düzeye indirilmesinde pestisit kullanımından beklenen faydanın sağlanması da dikkate alınmak durumundadır (Ünlü, 1997).

Pestisitler zehirli maddeler olduğundan, insanların pestisit kalıntılarının zararlı etkilerinden korumak için gıda maddelerinin üretiminden tüketimine kadar geçirdiği her safhada kontrol altına alınması gerekmektedir.

Ürünlerde ne miktarda pestisit kaldığında sağlığa zararlı olduğu genellikle bellidir. Tarım Orman ve Köy İşleri Bakanlığı tarafından, üretim, satış ve ithalat safhalarında uyulması mecburi olan pestisit tolerans değerleri yürürlüğe girmiştir (Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Tebliği, 1990).

Bugün bitki koruma ilacı olarak kullanılan maddelerin pek çoğu organik bileşiklerdir. Bunlardan sistemik insektisitler, toprak suyu yolu ile bitki köklerine ve oradan da bitki yaprak ve meyvalarına geçerek, onun biyokimyasal olaylarını ya da besinler ile kimyasal reaksiyona girerek besin değerini etkileyebilmektedir. Bu besinleri yiyen insan ve hayvanlarda bu ilaçların toksik etkilerinden dolayı, akut veya kronik zehirlenmeler ve ani ölümler görülmekte veya çevreye yayılan bu toksik besinler çevreyi kirletmektedirler (Önal ve Erşen, 1987).

Herbisitlerin yoğun kullanımı sonucu, şüphesiz yabancı ot türlerinde azalma olmaktadır. Buna bağlı olarak (ekolojik dengenin gereği olarak) bu otlara gereksinim duyan hayvan türlerinin varlığında da azalma ve etkilenmeler ortaya çıkmaktadır. Benzer şekilde insektisitlerin fazlaca kullanılması böceklerle beslenen türlerin besin rejimini önemli şekilde etkilemektedir. Bitkiler besin maddesi olarak hizmet etmelerinin yanı sıra pek çok türde canlı için bir habitat oluşturmaktadırlar. Herbisitler bunu kısmen veya tamamen tahrip ederek yaşam ortamını bozmaları nedeni ile bazı türleri etkileyebilirler. Ekolojik denge nedeni ile bitki ve hayvanlar kendi türünün dışındaki ve içindeki türler ile rekabet halindedirler. Pestisitlerin dolaylı veya doğrudan etkileri ile türlerden birinin ortadan kaldırılışı rakip türün fazlalaşmasına etki edebilmektedir.

Pestisitlerin su sisteminde yayılması ortam koşulları ile ilacın kimyasal, fiziksel ve formülasyon özellikleri ile ilgilidir. Ortam pH'sı da ilaçların çözünürlük ve dolayısıyla etkililiği üzerine etki yapmaktadır. Sularda çözülmüş diğer tuzlar da, özellikle metal içeren ilaçların etkenliğine tesir edebilir. Böylece sularda bulunan pestisitler, kısmen biyolojik, kısmen kimyasal, fotokimyasal ayrışmaya uğradıkları gibi, su organizmalarının bünyelerine girerek diğer organizmalara taşınma imkanına kavuşurlar. Bu tür sularla yapılan sulamalar sonucu, duyarlı bitkiler pestisit kalıntılarında zarar görebilir ve ayrıca hasat edilen bitkilerde fazla kalıntı bulunmasına neden olabileceğini belirtmektedir (Haktanır, 1985).

Çevrede geniş yayılma yolları bulunan tarımsal ilaçların bütün canlılara etkili olacağı şüphesizdir. Örneğin ilaçlanan tohumların, bunları tüketen kuşlara zararlı olduğu saptanmıştır. Sularda, toprakta biriken tarım ilaçları, bu ortamlarda yaşayan balık ve böcek gibi canlıların vücutlarına geçmektedir. Dolayısıyla ilaç kalıntısını taşıyan bu canlılarla beslenen kuşlar da zehirlenmiş olmaktadır. Daha hassas bir yapıya sahip olan avcı ve asalak böcekler gibi faydalı böcekler bilinçsizce yapılan ilaçlamadan oldukça etkilenirler. Mevcut dengenin kısmen bozulmasını engellemek için daha selektif ilaçlar kullanmak, ilaçlanmamış alanlar bırakmak veya belirli aralarla sahanın ayrı yerlerini ilaçlamak suretiyle yararlı böcekleri o bölgede tutmak mümkündür.

Toprak zararlılarına karşı toprağa direkt olarak yapılan uygulama ve bulaşık atmosferdeki ilacın yağmur veya diğer nedenlerle, yıkanıp toprağa karışması sonucu toprağa pestisit karışmaktadır. Toprağın pestisit ile buluşma derecesi toprağın fiziksel ve kimyasal yapısına, nem ve sıcaklığına, sularla yıkanmasına, rüzgar erozyonu ile taşınmasına ve üzerinde yetiştirilen bitkiye transfer oluşuna bağlı olarak değiştiğini belirtmektedir (Toros, 1980).

Birçok pestisit toprak mikroflorası üzerinde etkili olarak onların fonksiyonlarını yapmalarına engel oldukları gibi, yine onlar tarafından parçalanmaktadırlar. Bilindiği üzere, toprak mikroorganizmaları bitkisel ve hayvansal azot ile havanın azotunu amonyak ve nitrate, organik maddeleri ise karbondioksit'e parçalarlar. Bunun gibi toprakta birçok yararlı faaliyet gösteren toprak mikroflorası üzerine insektisitler etki ederek onların fonksiyonlarına mani olarak, onların yararlı etkilerini yerine getirmelerine mani olurlar. DDT'nin ilk olarak kullanılışından bugüne kadar 450,000 ton kadar kullanıldığı tespit edilmiştir. Yağmur suyunda 0.0002 ppm, deniz suyunda 0.000001 ppm ve tatlı suda 0.00001 ppm DDT ve ayrışma ürünlerinin bulunuşu, bulaşmanın çok geniş boyutta olduğunu göstermektedir (Ecevit, 1988).

uzun süre kalmakta ve acephate methamidophos'a göre daha uzun zaman bozunmadan kaldığını belirtmektedirler (Sundaram ve diğ., 1993).

Yedi pestisitinin düşük konsantrasyonlarına kısa dönem maruz bırakılan balıkların ikincil ölümcül etkilere tepkilerinin aynı şartlarda mukayese edildiği bir çalışmada, seçilen pestisitler sabit sıcaklıkta, yemle beraber, beş farklı konsantrasyonda balıklara verilmiş ve balıkların özellikle organofosfatlardan en fazla etkilendiğini ortaya koymuşlardır (Davies ve diğ., 1994).

Farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip 13 doğal toprakta, farklı yapıdaki beş pestisitinin hareketliliğinin araştırıldığı bir çalışmada, acephate'ın en hareketli pestisit olduğu bulunmuştur. Lineer regression analizleriyle sağlanan sonuçlar pestisitlerin hareketliliği ile toprağın organik madde içeriği arasında oldukça önemli korelasyon katsayıları elde edilmiştir. Buna rağmen, çözünmüş organik maddenin beş pestisitinin de hareketini etkilediği ve toprağın fosfat içeriğinin ise yalnızca glyphosate'nin hareketini etkilediğini bulmuşlardır (Crisanto ve diğ., 1994).

Memelilerde zehirliliğin meydana gelme derecesini tayin etmek için yürütülen çalışmalarda, acephate, methamidophos ve pirimiphosmethyl insektisitlerinin her üçünün de memeli ve otlak ürünlerine zararı tespit edilmiştir (Antonious ve diğ., 1994).

Ekilip biçilen tarlalara her yıl tekrarlanmak üzere üç yıl boyunca bazı granüler pestisitlerin uygulandığı bir çalışmada, pestisit varlığı, tarlalardan 8., 10. ve 12. haftalarda periyodik olarak alınan numunelerde pestisit kalıntılarının ortalama analizleri ile yarı ömürlerinin temeli üzerine tayin edilmiştir. İnsektisitlerin, kalıntı konsantrasyonlarına dayanılarak, azaldığı görülmüş ve en az azalmanın phorate'da olduğu bulunmuştur. Önceden işlem görmüş ve görmemiş topraklara uygulanan insektisitlerin bulunmasındaki farklılar ile mikrobiyal aktivite düşüşü arasında iyi bir uygunluk bulunamamıştır (Chapman ve diğ., 1993).

İki organofosfor pestisit, ddvp (phosphoric acid 2,2-dichlorovinyl dimethyl ester) ve phorate, üç adsorptif kabarcık ayırma tekniği (hava sıyırma, çözücü tasfiyesi ve adsorplayıcı kolloid yüzdürme) kullanılarak sulu çözeltilerden giderilmesine pH, akış hızı, surfaktant, etanol, iyonik güç ve konsantrasyonun etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, phorate'ın %97'den fazlası 30 dakikada çözücü giderilmesiyle uzaklaştırılmıştır. Yine phorate'ın %90'ı $Fe(OH)_3$ ile adsorplayıcı kolloid yüzdürme tekniği kullanılarak 10 dakikada sulu çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Bu tekniklerle sulu çözeltilerden ddvp'nin ayrılmasının etkili olmadığını görmüşlerdir (Lu ve diğ., 1992).

Phorate ve malathion insektisitlerinin toprak mikroorganizmaları üzerine etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada, phorate'ın 300 $\mu g/g$ ve malathion'un 100-300 $\mu g/g$ konsantrasyonuna kadar özellikle azot bağlayan bakterileri azalttığı görülmüştür. Malathion düşük konsantrasyonlarda bile önemli derecede toplam bakteri sayısını azaltmıştır. Azot bağlayan bakterilerle mantar popülasyonu organofosfor insektisitlerin ilavesinden etkilenmemektedir. Bu organizmalar bu bileşiklerin yüksek miktarlarını tolare edebildiğini göstermişlerdir (Gonzales ve diğ., 1993).

Organofosfor pestisitlerin TiO_2 filmleri kullanılarak fotokatalitik olarak giderilmesinin uygulama imkanın araştırıldığı bir çalışmada, phorate'ın 375 W'lık orta basınçlı civa lambası altında kısa sürede PO_4^{3-} içine fotokatalitik olarak tamamen azalttığını ortaya koymuşlardır (Mengyue ve diğ., 1995).

1993 yılında, Kuzey Carolina, USA, ticari pest kontrol firmalarında depolanan 41 insektisit kayıt altına alınarak bu pestisitlerin depolama alanlarının ve ofislerin havasında varlıklarının tayin edildiği bir çalışmada, söz konusu bu ortamların havasında yaz ve kış aylarında havadan numuneler alınmış ve yapılan analizleri sonunda, bütün numunelerde önemsiz insektisit miktarları tespit edilmiştir. Havada yüksek insektisit düzeyleri yaz aylarında meydana gelmektedir. En yüksek konsantrasyon depo havasında tayin edilmiş ve bunun resmethrin'e ($14 \mu g/m^3$) ait olduğunu gözlemişlerdir (Wright ve diğ., 1996).

2.1 Pestisitlere Alternatifler

Halen kimyasal pestisitlerin yerini alabilecek çeşitli alternatifler araştırılmaktadır. Biyolojik alternatiflerde, zararlıları yok etmek için parazitler, predatorlar, ve patojenler (hastalık çıkaran organizmalar) kullanılır. Zararlılarla mücadelede bu alternatif oldukça ümitli görünmektedir. Özellikle kullanılan patojenler, mücadele edilmesi gereken zararlılar için çok spesifik olup öteki organizmalara hiç dokunmamaktadır. Bu mücadele şeklinin sakıncalı yanı patojenlerin sonradan sorun haline gelme ihtimalleridir.

Son zamanlarda bazı zararlılara ve hastalıklara karşı dayanıklı bitkiler yetiştirilmiştir. Böyle bitkilerin yetiştirilmesinin uzun zaman alması ve bu bitkilere de zaman içinde yeni zararlıların oluşması bu alternatifin karşılaştığı bir sorundur.

Böcekleri bitkilere çeken çeşitli kimyasal maddeler vardır. Böcekler yiyeceklerini bu çekme sayesinde bulurlar. Bunun için, bir çok zararlıyı kendine çekerek öldürmek için bazı kimyasal maddeler de deneme aşamasındadır.

Genetik kontrol metodu ile böcekler ışınla veya kimyasal olarak kısırlaştırılırlar. Böylece üreme yavaşlar ve nihayet sıfır olur.

Hormon kullanılması da iyi bir metot gibi görünmektedir. Bu amaçla kullanılan hormon gençlik hormonudur. Gençlik hormonu verilen böcekler gelişir, ama hiç bir zaman olgunlaşamaz ve dolayısıyla çoğalamaz. Böyle gençlik hormonları bitkilerden izole edilebilmektedir.

Kimyasal maddelere alternatif olabilecek vasıtaların görüldüğü gibi büyük bir ümitle araştırıldığını belirtmiştir. (Gündüz, 1994).

3. ELAZIĞ YÖRESİNİN TANITIMI

3.1. Meteorolojik Veriler ve İklim

Doğu Anadolu Bölgesi'nin güneybatısında yer alan Elazığ İli'nde, bölgenin diğer bölümlerinden oldukça farklı ve karakteristik bir iklim dikkati çekmektedir. Bu iklim genel özellikleri açısından, Akdeniz iklimi ile yer yer benzerlikler göstermekle beraber, Doğu Anadolu Bölgesi'nin karasal iklim özelliklerinden de ayrı düşünülemez. Bu iklimin Akdeniz iklimi ile karasal iklimler arasında bir geçiş özelliği gösterdiği söylenebilir. Munzur dağlarının kuzeyden gelen sert soğukları, Elazığ'ın güney ve batısında yere alan Torosların da Akdeniz'den gelen ılıman havayı kestiği ve böylece ara bir iklimin oluştuğu belirtilmektedir (Elazığ Projesi, 1998).

3.2. Güneş Işınlarnın Geliş Açısı, Radyasyon Miktarı ve Güneşlenme Süresi

Yeryüzünde herhangi bir yerin aldığı radyasyon miktarı, coğrafi enleme göre farklılık gösteren gün uzunluğuna, güneş ışınlarının deklinasyon açısına, atmosfer aktivitesine ve yer şekillerinin durumuna göre değişir. 39° kuzey enleminde yer alan Elazığ İli'nde güneş ışınları 21 Haziranda Elazığ'a 74°13', Keban'a 74°42' açılarla gelmektedir (Tablo 3.1). Haziranda güneş ışınlarının yüksek açılarla gelmesinden dolayı radyasyon miktarı yüksek olmakta, kışın ise düşük açılarla geldiğinden radyasyon miktarı düşük gerçekleşmektedir. Radyasyon miktarı üzerinde güneşlenme süresi ve günün uzunluğunun etkili olduğu bildirilmektedir (Elazığ Projesi, 1998).

Tablo 3.1. Elazığ ve Keban'da güneşlenme özellikleri (Elazığ Projesi, 1998)

ELAZIĞ/Aylar	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haz.	Tem.	Ağus.	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık	YILLI
Güneşlenme oranı	25.0	33.8	45.7	53.9	65.1	84.1	85.6	87.2	82.8	67.9	46.7	24.6	60.4
Güneş ışınlarının deklinasyonu	38° 03'	45° 33'	50° 44'	61° 58'	69° 58'	74° 13'	64° 34'	56° 23'	48° 48'	40° 53'	33° 08'	27° 17'	
KEBAN/Aylar	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haz.	Tem.	Ağus.	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık	YILLI
Güneşlenme oranı	26.6	32.5	44.6	48.3	59.7	77.8	84.6	84.7	78.1	61.9	47.0	32.8	58.7
Güneş ışınlarının deklinasyonu	38° 31'	46° 01'	51° 08'	62° 26'	70° 26'	74° 42'	65° 02'	56° 51'	49° 16'	41° 21'	33° 36'	27° 48'	

3.3. Sıcaklık

Elazığ Meteoroloji İstasyonununun 46 yıllık verilerine göre, Elazığ'ın yıllık ortalama sıcaklığı 12.9 °C'dir. Buna göre sıcaklık, Doğu Anadolu Bölgesi içinde Malatya'dan sonra en yüksek değere Elazığ'da ulaşmaktadır. Öyle ki; ilin alçak kesiminde bulunan Keban 14.6 °C'lik değerle Doğu Anadolu'nun en sıcak sahalarından birine karşılık gelmektedir (Tablo 3.2).

Tablo 3.2. Elazığ Yöresinin yıllık sıcaklık değişimleri (Elazığ Projesi, 1998)

İstasyon/Ay	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haz.	Tem.	Ağus.	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık	YILLIK
Elazığ	-1.4	0.2	5.3	12	17.1	22.6	27.2	26.7	21.8	14.6	7.1	1.4	12.9
Keban	0.8	2.2	7.4	13.7	18.8	24.4	28.9	28.2	23.3	16.0	8.3	3.4	14.6
Palu	0.6	1.8	6.7	13.0	18.2	23.4	27.7	26.8	21.9	14.8	7.2	2.3	13.7
Sivrice	-1.6	-0.2	4.0	10.8	15.6	21.0	25.5	24.7	20.7	13.3	6.3	1.4	11.8
Maden	0.5	1.7	6.0	12.4	17.7	23.7	28.6	27.8	23.4	15.7	8.3	3.4	14.1
Kovancılar	-3.6	0.6	7.2	13.4	18.1	22.7	27.5	26.9	21.9	14.4	6.5	2.6	13.2
Karakoçan	-3.6	-2.1	3.6	10.8	15.6	21.1	26.0	25.0	19.7	12.4	5.3	0.4	11.2

Tablo 3.2'den, il sınırları içerisinde karasallık şiddetinin doğudan batıya doğru azaldığı görülmektedir.

Elazığ ilindeki ortalama düşük ve ortalama yüksek sıcaklıklar, yıllık ortalama sıcaklıklarla bir benzerlik göstermektedir. Ortalama yüksek sıcaklıklar Mayıs ayı ile Kasım ayları arasında 30-40 °C arasında bir değişim göstermektedir. İlde yılın yedi ayında don olayı görülmediği belirtilmektedir (Elazığ Projesi, 1998).

3.4. Buharlaşma, Nemlilik ve Yağışlar

Yöredeki yıllık ortalama nispi nem oranı %52 (Keban) ile % 65 (Sivrice) arasında değişmektedir. Keban Baraj Gölünün 1974 yılından sonra devreye girmesiyle Elazığ'da

%3.8 oranında nispi nem artışı gözlenmiştir. Yaz aylarında Keban ve Palu'da, Elazığ'daki artışa benzer bir artış olmasına rağmen, kış aylarında düşüş çok fazla olduğundan yıllık ortalama nispi nemde Keban'da %0.6, Palu'da ise %2.3'lük bir düşüş gerçekleşmektedir.

Nispi nemde olduğu gibi barajların yapılmasından sonra yıllık ortalama yağış miktarında Keban'da 28 mm, Elazığ'da 18 mm artış görülürken, Palu'da 7 mm'lik düşüş görülmektedir. Elazığ'da yıllık ortalama yağış miktarı 374-903 mm arasında değişmektedir.

Elazığ İli'nde yıl içinde alınan radyasyon miktarı değişmektedir. Fazla miktarda radyasyon alan Elazığ'da buna bağlı olarak buharlaşmada yüksek olmaktadır. Elazığ İli'nde en yüksek buharlaşma, ortalama sıcaklık ve ortalama rüzgar hızı en yüksek olan Keban'da meydana gelmektedir. Buharlaşma, Elazığ'da 0.0 mm ile 86.8 mm arasında gerçekleşirken, Keban'da bu değer 0.0-88.7 mm arasında değişmektedir. Elazığ'da yıllık ortalama buharlaşma ise 237.3 mm olduğu belirtilmektedir (Elazığ Projesi, 1998).

3.5. Tarımsal Durum

Elazığ İli'nde tarıma elverişli arazilerin toplamı 264.180 hektarı (il toplam alanının %29'u) bulmaktadır. Bu potansiyel miktarın 122.615 hektarı I. derece tarım arazisi, 65.243 hektarı II. Derece, 4.420 hektarı ise III. Derece tarım arazisi, geri kalan ise IV. Derece tarım arazisidir.

Elazığ İli'nin geneli esas alındığında, toplam tarım alanlarının %20 sini kuru tarım, %7 sini sulu tarım, %2 sini ise bağ-bahçe tarımı meydana getirmektedir. Elazığ ve yöresinde yaygın olarak kullanılan pestisit grupları ile ihtiyaç duyulan pestisit miktarları, Elazığ Bitki Koruma Şube Müdürlüğünden elde edilen verileri göre aşağıda Tablo 3.3' de verilmiştir.

Bitki Koruma Şube Müdürlüğü'nün aksine Fırat Üniversitesi tarafından yapılan çalışmalarda, kullanılan pestisitlerden herbisitlerin, toprakta kalıntı bıraktığı tespit edilmiş

bulunmaktadır. Bu nedenle; pestisitlerin kullanımına dikkat edilmesi ve doğal çevre üzerinde ciddi sonuçlar meydana getiren pestisitlerin olumsuz etkilerinin giderilmesi veya asgariye indirilmesi için tedbir alınması gerektiği belirtilmektedir (Elazığ Projesi, 1998).

Tablo 3.3. Elazığ'da ihtiyaç duyulan temel Pestisit Grupları ve Miktarları (Elazığ Bitki Koruma Şube Müdürlüğü, 1996)

Kullanılan Pestisitler	Miktarı (kg-L)
İnsektisitler	35,982
Fungisitler	147,788
Herbisitler	4,255
Akarisitler	752
Fumikantlar	30
Diğerleri	2,853
TOPLAM	191,660

4. GAZ KROMATOĞRAFİSİ

Gaz kromatografisi de, diğerkromatografi dalları gibi bir karışımda bulunan maddeleri ayırmaya yarar. Bunda da iki faz vardır ve bunlar şunlardır:

- a) Yarıçapı küçük uzun bir boru içine yerleştirilmiş geniş yüzeyli (gözenekli) bir maddeden meydana getirilen sabit faz (kolon),
- b) Bu sabit faz içindeki geniş yüzeyli (gözenekli dolgu) madde arasından kolaylıkla geçen hareketli faz,

Gaz kromatografisinde hareketli faz gazdır ve adını da bundan almıştır. Gaz-sıvı kromatografisinde yüzeyi geniş gözenekli katı maddeye özel bir sıvı emdirilir. Bu sıvı sabit bir faz gibi davranır. Bu kromatografide etkin olan olay dağılma olduğunu belirtmektedirler (Yılmaz ve Deligöz, 1994).

Gaz kromatografisi, analizi istenen bileşenlerin ayrılması, belirtilmesi ve tayini gibi üç önemli probleme çözüm getirmektedir. Ölçmenin kısa sürede ve çok duyarlı şekilde başarılması metodun üstünlüğünü ortaya koymaktadır.

Gaz kromatografisine konan numune içindeki maddeler, azot, helyum gibi özel bir gazla sabit faz içinden sürüklenirler (taşınırlar). Bu arada numune içindeki gazlar veya sıcak bir hücrede gaz haline getirilen sıvılar sabit fazla aralarındaki ilgiye göre az veya çok tutulurlar. Ama er geç sürükleyici gaz tarafından dedektöre, oradan da atmosfere atılırlar. Gazların sabit fazla hareketli faz arasındaki dağılımlarında, çözünürlük, bağlanma, adsorplanma gibi olaylar etkin olabileceğini belirtmiştir (Gündüz, 1994).

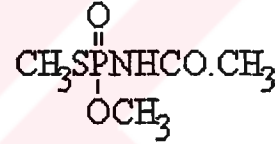
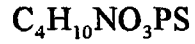
Temizlenmiş ve konsantre edilmiş ekstraktaki pestisid kalıntılarının analizlerinde biyolojik, spektrofotometrik ve kromatografik metotlar kullanılmaktadır. Özellikle gaz sıvı kromatografisi (GLC) ile ng, pg seviyelerinde pestisid kalıntıları tayin edilebilir (Hışıl, 1976).

5. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada kullanılan insektisitler, üzerinde az araştırma yapılmış olmasından dolayı araştırma materyali olarak seçilmişlerdir. Çalışma konumuz olan Elazığ yöresindeki sularda acephate ve phorate'ın kalıntı analizleri için tarımın yoğun olduğu bölgelerden su numuneleri alınıp laboratuvarında analizlenmiştir.

5.1. Kullanılan İsektisitler ve Özellikleri

5.1.1. Acephate



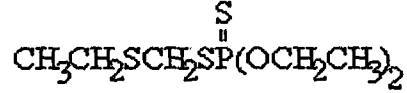
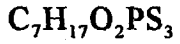
Bir organofosfor insektisit olan acephate'nin molekül ağırlığı 183,2 g, kimyasal ismi (IUPAC), O,S-dimethyl acethylphosphoramidothioate veya acetamide'dir. Ticari ismi Orthene'dir. Bu insektisit ilk olarak Chevron Chemical Co. tarafından üretilmeye başlanmıştır. Acephate saflığı %80-90 arasında olan renksiz bir katıdır. Erime noktası 82-89 °C, 24 °C'deki buharlaşma basıncı 0.226 mPa'dır. Oda sıcaklığında çözünürlüğü suda 650 g/l, asetonda 100 g/l'den fazla ve aromatik çözücülerde 50 g/l'den fazladır.

Etkisi bakiyesinin faaliyeti ile orta şiddette devam eden sistemik insektisitler 10-15 günde bozulmadan kalırlar. 50-100 g AI/hl (AI:karışımdaki etkili madde) konsantrasyonunda, *Agromyzidae*, *Aphididae*, *Lepidopterous* kurtçuklarına, *Hymenoptera* ve *Thysanoptera*'ya karşı yaygın olarak kullanılır.

Acephate'nin ağız yolu ile LD50 değeri, dişi farelerde 866 mg/kg, erkek farelerde ise 945 mg/kg, tavşanlarda 2000 mg/kg'dan fazla, ördekler için 350 mg/kg'dır. Balıklar için

LC₅₀ değeri 1000-9550 mg/l arasında değişmektedir. İnsanlar için günlük alınabilir doz (ADI; acceptable daily intake) 0.03 g/kg olduğu bildirilmektedir (Charles and Raymond, 1991).

5.1.2. Phorate



Molekül ağırlığı 260.4 g olan Phorate'ın kimyasal ismi (IUPAC), O,O-diethyl S-ethylthiomethyl phosphorodithioate'dir. Phorate organofosfor bir insektisittir. Ticari ismi Thimet ve Agrimet'tir. Etkili maddenin uluslararası ismi Phorate, yalnızca Rusya'da Thimet'tir. 1954 yılında American Cyanamid Company tarafından geliştirilmiştir. Phorate açık renkli akışkan bir sıvıdır. Teknik maddenin saflığı %90'ın üzerindedir. Kaynama noktası 0.9 mm-Hg basınçta 118-120 °C, donma noktası -15 °C 'nin altındadır. Oda sıcaklığında çözünürlüğü; suda 50 mg/l'dir. Alkollerle, karbon tetra klorür ile, esterler ile, eterler ile, bitkisel yağlarla ve ksilen ile karışmaktadır. Oda sıcaklığında 2 yıl dayanıklıdır. Sulu çözeltilerinde ışıkla azalmaktadır. Kararlılığı pH 5-7 arasında optimumdur. Asidik ve alkali ortamlar etkili maddenin parçalanmasına sebep olmakta ve parçalanma hızı sıcaklık, asidite ve alkaliniteye bağlıdır (Charles and Raymond, 1991).

Phorate özellikle kökünden faydalanılan bitkilerle tarla bitkileri, pamuk, lahanagillerin böceklerden korunması amacı ile kullanılan sistemik etkili bir insektisit ve akarisit. Toprağa uygulanan bir insektisit olarak mısır ve şeker pancarında kullanılmaktadır. Bitki ve hayvan bünyelerinde metabolik olarak okside olmaktadır. Etkili madde rutubetli ve alkali ortamlarda parçalandığından alkali ilaçlarla, su ihtiva eden formülasyonlarla karıştırılmamalıdır (Öztürk, 1990).

Etkili maddenin ağız yolu ile LD₅₀ değeri farelerde 1.6-3.2 mg/kg, tavşanlarda 3.1 mg/kg, deri yolu ile fareler için bu değer 2.5-6.2 mg/kg'dır. 90 gün süre ile beslenme

denemesinde farelerde hiç bir etki yapmayan dozu ise 6 ppm'dir. Ördekler için LD₅₀ değeri 0.62 mg/kg, balıklar için LC₅₀ değeri 0.013 mg/l'dir. İnsanlar için günlük alınabilir 0.0002 mg/kg'dır (Charles ve Raymond, 1991). Arılara tehlikelidir. Balıklara çok toksiktir. Yavru balıklar için LC₅₀, 24 saatte 0.0007-0.099 ppm'dir (Öztürk, 1990).

5.2. İnsektisitlerin Gaz Kromatografisinde Tayin Şartlarının Tespit Edilmesi

Çalışmada kullanılan Acephate ve Phorate insektisitlerinin %96'lık standart maddeleri ve çözücü olarak aseton (%99.8, Carlo Erba) kullanılarak 1266 ppm stok çözeltiler hazırlandı. Stok çözeltiler çalışma boyunca derin dondurucuda -10 °C'nin altında muhafaza edildi. Her insektisit için ayrı ayrı olmak üzere bu 1,266 ppm'lik stok çözeltilerden aseton ile seyreltme yapılarak 500'den 0.1 ppm'e kadar farklı konsantrasyonlarda standart çözeltiler hazırlandı. İnsektisitlerin gaz kromatografisinde minimum tayin konsantrasyonunu belirlemek amacı ile bu standart çözeltiler kullanılmıştır.

İnsektisitlerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde Unicam marka 610 series gaz kromatografisi ile kaydedici olarak yine Unicam Marka 4815 Computing Integrator kullanılmıştır. Her iki pestisitinin gaz kromatografisinde en iyi tayin şartlarını belirlemek için, standart çözeltilerin analizleri esnasında çeşitli sıcaklık, dedektör ve kolonlar ayrı ayrı denenmiştir. Her pestisitinin tayin sınırını (tayin sınırı gürültü sinyalinin iki katıdır) tayin etmek amacıyla (Tutarlı, 1993); alev iyonlaşma (FI) dedektörü, ısı iletkenlik (TC) dedektörü ve azot seçici (NS) dedektörü kullanılmış ve uygun kolon, dedektör ve sıcaklık programı elde edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak N₂ (Azot) gazı kullanılmıştır. Bütün enjeksiyonlar 1 µl olarak yapılmıştır.

5.3. Standartların Hazırlanması ve Pestisitlerin Nicel Olarak Analizi

Bu çalışma konusunun materyali (Acephate ve Phorate), 1987'den beri ülkemiz ile beraber Elazığ yöresinde de son yıllarda zirai mücadele amacıyla kullanılmaya başlanmıştır.

Acephate ve phorate'ın etkili saf maddeleri yurt dışından Allied Signal şirketinden temin edilmiştir. Her iki insektisit de prospektüsünde saflık derecesinin glc (gaz sıvı kromatografisi) ile yapılan analizlerinde %96 olduğu belirtilmektedir. Stok çözeltilerden seyrelme ile daha düşük konsantrasyonda çözelti elde etmek istendiğinde, stok çözeltiler derin dondurucudan alındı ve oda sıcaklığında geldikten sonra ancak seyreltme yapıldı. Stok çözeltilerden asetonla seyreltme yapılarak 10, 7.5, 5, 2.5, ve 1 ppm'lik konsantrasyonlarda her insektisit için ayrı ayrı standart çözeltiler hazırlandı.

Pestisitlerin kalıntı analizlerinde kalıntı miktarlarının tam ve kesin olarak yapılması çok önemlidir. Genellikle analiz neticesinde bulunacak pestisit konsantrasyonları düşük olduğundan pestisit analizlerinde güçlük çekilmektedir. Gaz kromatografisi ile pestisitlerin nicel olarak analizi; bilinen konsantrasyonlarda hazırlanan pestisit standartlarının gaz kromatografisinde kromatogramlarının elde edilmesi ve konsantrasyonu bilinmeyen çözeltinin pik boyu ile konsantrasyonu bilinen çözeltinin pik boylarının mukayesesi ile yapılır (Tutarlı, 1993). Bunun için farklı konsantrasyonda hazırlanan standart pestisit çözeltileri gaz kromatografisine enjekte edilerek kromatogramları elde edildi. Kromatogramlardan pestisitler için elde edilen pik boyları pestisit konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirildi. Böylece her pestisit için bir kalibrasyon eğrisi elde edildi. Numunelerde bulunan pestisit kalıntılara ait pik boyları ölçülerek kalibrasyon eğrisinden bu pik boyuna karşı gelen madde miktarı hesaplanarak pestisit kalıntıları tayin edildi.

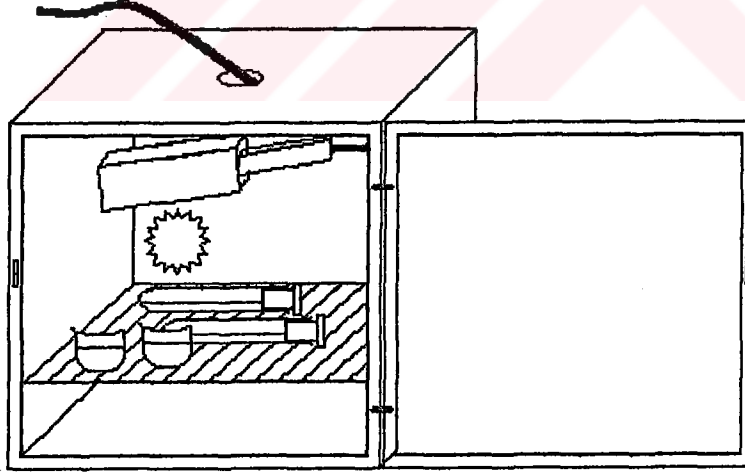
5. 4. Acephate ve Phorate'ın Kaybolmasına Sıcaklığın Etkisi

Acephate ve phorate'ın kaybolmasına sıcaklığın etkisini belirlemek için, ilaçlama dönemlerinde (Mayıs-Kasım) Elazığ yöresindeki sıcaklıklara uygun olarak, her iki insektisit belirli derişimlerde (ilaçlama sırasında kullanılan uygulama oranına uygun olarak) ağız açık ve kapalı numune kaplar içerisinde farklı sıcaklıklara (30 ve 40 °C) ayarlanmış ışık almayan karanlık etüvlere yerleştirilmiştir. Kapalı örnek kabı olarak 20 ml'lik kapaklı deney tüpleri kullanılmıştır. Ağız açık örnek kabı olarak 25 ml'lik cam beherler kullanılmıştır. İlaçlamada kullanılan derişimlere uygun olarak 10 ppm'lik acephate ve phorate

standartlarından pipet kullanılarak 10'ar ml örnek numune kaplarına ilave edildi. Numune kaplarındaki çözeltilerin çözücüsü laboratuvar şartlarında uçurulduktan sonra numune kapları 30 °C ve 40 °C'ye önceden ayarlanmış karanlık etüvlere yerleştirilmiştir. Bakiye analizi için değişik zaman aralıklarında etüvden alınan numune kaplarına 10'ar ml aseton ilave edilmiştir. Sonra çalkalanarak kapta bulunan insektisitleri çözmesi sağlanarak gaz kromatografisi ile analiz edilecek duruma getirilmiştir. Değişik konsantrasyonlarda hazırlanan standart çözeltileri gaz kromatografisine enjekte edilerek kromatogramları elde edilmiştir. Daha sonra etüvlerden alınan numune kaplarında bulunan numuneler gaz kromatografisine enjekte edilerek bu numunelere ait kromatogramlar elde edilmiştir. Analizler tamamlandıktan sonra numunelerin çözücüsü tekrar laboratuvar şartlarında uçurulmuş ve bir sonraki analize kadar tekrar ait oldukları etüvlere yerleştirilmiştir.

5. 5. Acephate ve Phorate'ın Kaybolmasına Ultraviole (UV) Işığın Etkisi

Acephate ve phorate'ın kaybolmasına ultraviole (UV) ışığın etkisini belirlemek için, iki insektisit belirlenen derişimlerde ağzı açık ve kapalı numune kaplar içerisinde UV ışığının



Şekil 5.1. Acephate ve phorate'ın kaybolmasında UV ışığının etkisinin araştırıldığı deney düzeneği.

etkisine maruz bırakılmıştır. Çalışmada UVP marka UVGL-58 UV lambası kısa dalga boyu olan 254 nm dalga boyunda kullanılmıştır. UV lambası, 30 °C sıcaklığa etüv içerisine yerleştirilmiştir. Numune kapları bu şekilde hazırlanan deney düzeneğinin (Şekil 5.1) içerisine yerleştirilmiştir. Kapalı örnek kabı olarak 20 ml'lik kapaklı deney tüpleri kullanılmıştır. Ağzı açık örnek kabı olarak 25 ml'lik cam beherler kullanılmıştır. İlaçlamada kullanılan derişimlere uygun olarak 10 ppm'lik acephate ve phorate standartlarından pipet kullanılarak 10'ar ml örnek numune kaplarına ilave edildi. Numune kaplarındaki çözeltilerin çözücüsü laboratuvar şartlarında uçurulduktan sonra numune kapları 30 °C'ye önceden ayarlanmış ve içerisinde UV ışığı veren lamba bulunan etüve yerleştirilmiştir.

Bakiye analizi için ilk günden itibaren günde bir defa etüvden alınan numune kaplarına 10'ar ml aseton ilave edilmiştir ve çalkalanarak kapta bulunan insektisitleri çözmesi sağlanmış ve gaz kromatografisi ile analizlenecek duruma getirilmiştir. Değişik konsantrasyonlarda hazırlanan standart çözeltiler ile etüvlerden alınan numune kaplarındaki örnekler gaz kromatografisine enjekte edilerek kromatogramları elde edilmiştir. Analizler tamamlandıktan sonra numunelerin çözücüsü tekrar laboratuvar şartlarında uçurulmuş ve bir sonraki analize kadar tekrar etüvde UV ışığına maruz bırakılmıştır.

6. BULGULAR

Elazığ yöresinde tarımın yoğun olarak yapıldığı yerlerden alınan su numunelerinde araştırma materyalimiz olan insektisitlerin kalıntı miktarları araştırılmıştır. Fakat yapılan tüm analizlerde kalıntılara rastlanmamıştır. Her ne kadar su numunelerinde yapılan kalıntı analizlerinde acephate ve phorate'ye rastlanmamış ise de, bunların diğer pestisitler gibi doğal ortamda kalıntı bırakıp bırakmayacakları esas alınarak, laboratuvar ortamında etüvde sıcaklık ve UV ışığı etkisi altında kalıntı analizleri yapılmıştır. Acephate ve phorate'ın analizleri sırasında kullanılan J&W Scientific marka DB-1 ve DB-WAX kapiler kolonlarının, yapılan analizler neticesinde her ikisinin de, hem acephate hem de phorate'ın gaz kromatografik analizlerinde kullanılabileceği görülmüştür. Analizlerde her iki insektisit için sadece alıkonma zamanların değiştiği, minimum tayin sınırlarını değiştirmedikleri görülmüştür. Bu sebeple acephate ve phorate için yapılan çalışmaların bütününde DB-WAX kapiler kolonu kullanılmıştır.

Isı iletkenlik dedektörü (TC) ile yapılan gaz kromatografi analizlerinde, acephate ve phorate tayin edilemediğinden bu dedektörle yapılan analizler üzerinde durulmayacaktır.

6.1. Acephate

6.1.1. Acephate'in Gaz Kromatografisinde Optimum Tayin Şartları

Acephate'in gaz kromatografisi ile optimum tayin şartları, kolon verimliliği ve alıkonma zamanları dikkate alınarak her dedektör için ayrı ayrı belirlendi. Alev iyonlaşma dedektörü ve standart çözeltiler ile yapılan tayin sınırını belirleme analizlerinde acephate için aşağıda Tablo 6.1'de verilen optimum şartlar elde edilmiştir. Acephate'in hazırlanan seri standart çözeltileri, 500 ppm konsantrasyonundan daha düşük konsantrasyonlara doğru, gaz kromatografisine enjekte edilmiştir. Alev iyonlaşma dedektörü acephate'nin en az 50 ppm konsantrasyonuna cevap vermiştir. Tayin edilebilen bu konsantrasyon bu insektisit'in ilaçlamadaki uygulama oranlarına göre yüksek olduğundan deney sonuçlarımızın bu dedektörle değerlendirilmesi için uygun değildir. Bundan dolayı NS (Azot Seçici) dedektörünün tayin sınırları belirlenmiştir.

Tablo 6.1. Acephate'nin Alev İyonlaşma (FI) Detektörü ile Optimum Tayin Şartları

Dedektör:	Alev İyonlaşma Dedektörü
Kolon:	J&W Scientific marka DB-1 kolonu
Kolon Boyutları:	15 x 0.317 mm (iç çap)
Sıcaklıklar:	
Enjektör:	210 °C
Kolon (programlı):	140-200 °C; IT=1 dak; 20 °C/dak; UT=2 dak
Dedektör :	240 °C;
Gaz Akış Hızları:	
Hava:	330 ml/dak
Hidrojen:	33 ml/dak
Taşıyıcı gaz:	1 ml/dak (6 lb/in ²)(TG+RG = 30 ml/dak)
Enjeksiyon Tekniği:	
Split:	40 ml/dak
Enjeksiyon Hacmi:	1 µl
Kaydedici Kağıt Hızı:	0.5 cm/dak
Alıkonma zamanı:	5.65 dak

Azot seçici (NS) dedektör için yapılan tayin sınırını belirleme analizlerinde acephate için aşağıda Tablo 6.2'de verilen optimum şartlar elde edilmiştir.

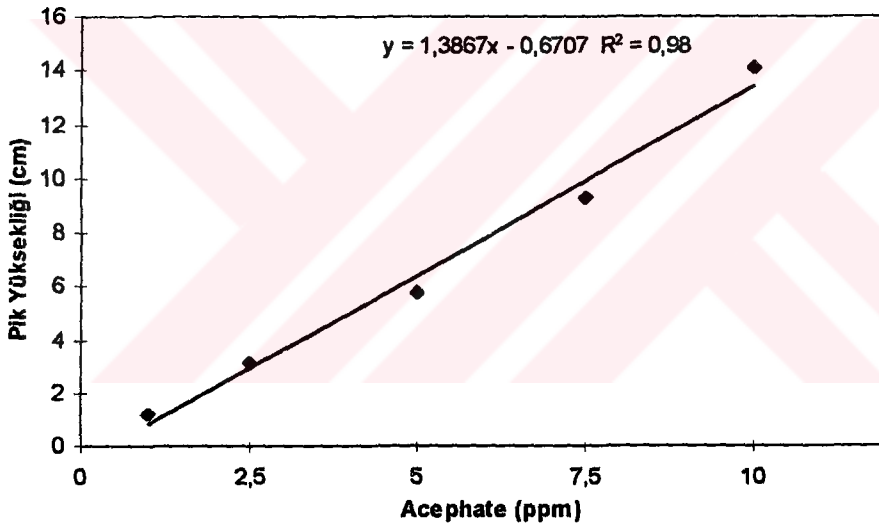
Tablo 6.2. Acephate'nin Azot Seçici (NS) Detektörü ile Optimum Tayin Şartları

Dedektör:	Azot Seçici Dedektör
Kolon:	J&W Scientific marka DB-1 kolonu
Kolon Boyutları:	15 x 0.317 mm (iç çap)
Sıcaklıklar:	
Enjektör:	180 °C
Kolon(programlı):	140-180 °C; IT=1 dak; 20 °C/dak; UT=2 dak
Dedektör:	310 °C;
Gaz Akış Hızları:	
Hava:	63 ml/dak
Hidrojen:	2-3 ml/dak
Taşıyıcı gaz:	1 ml/dak(8 lb/in ²) (TG+RG = 30 ml/dak)
Enjeksiyon Tekniği:	
Split:	4.5 ml/dak
Enjeksiyon Hacmi:	1 µl
Kaydedici Kağıt Hızı:	3.0 cm/dak
Alıkonma zamanı:	2.73 dak
Akım:	110 pA

Acephate'nin hazırlanan 10-0.01 ppm arasındaki seri standart çözeltileri, büyükten küçüğe doğru, 1 µl hacminde gaz kromatografisine enjekte edilmiştir. Azot seçici dedektör acephate'nin en az 0.1 ppm konsantrasyonuna cevap vermiştir. Bu tayin sınırı deney sonuçlarının bu dedektörle analizlenmesine ve değerlendirilmesine uygundur.

6.1.2. Acephate'nin Kalibrasyon Eğrisi

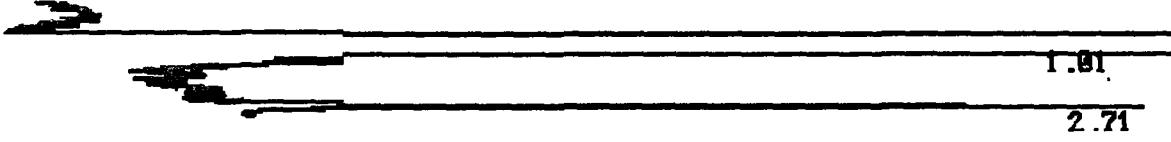
Bütün acephate analizleri NS dedektörü ile yapılmıştır. Kalibrasyon eğrisinin çizilmesi için acephate'nin hazırlanan seri standart çözeltileri sırasıyla gaz kromatografisine enjekte edildi. Elde edilen kromatogramların pik yükseklikleri ölçüldü. Standart acephate konsantrasyonları kendilerine ait pik yüksekliklerine karşı grafiğe geçildi (Şekil 6.1).



Şekil 6.1. Azot Seçici (NS) Dedektör ile Gaz Kromatografisinde Acephate için Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi

Acephate'nin tayini sırasında NS dedektöründe meydana gelebilecek cevap farklılığını engellemek için, günlük olarak yapılan her analizden önce kalibrasyon eğrisi yeniden çizildi. Numunelerdeki kalıntı miktarları yeni kalibrasyon eğrisinden hesaplandı.

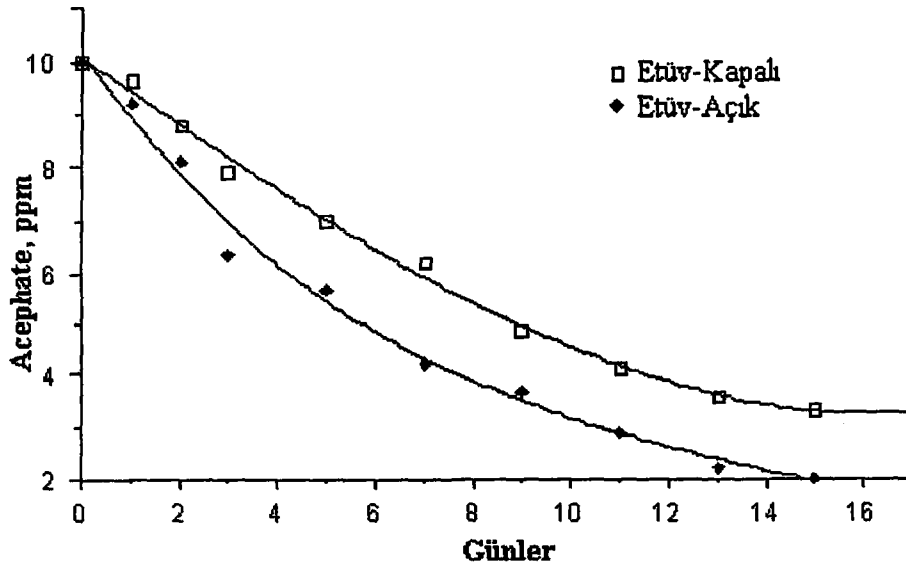
Standart acephate çözeltileri için Tablo 6.2'deki optimum analiz şartları ile elde edilen kromatogramlardan bir tanesi örnek olarak aşağıda Şekil 6.2'de verilmiştir.



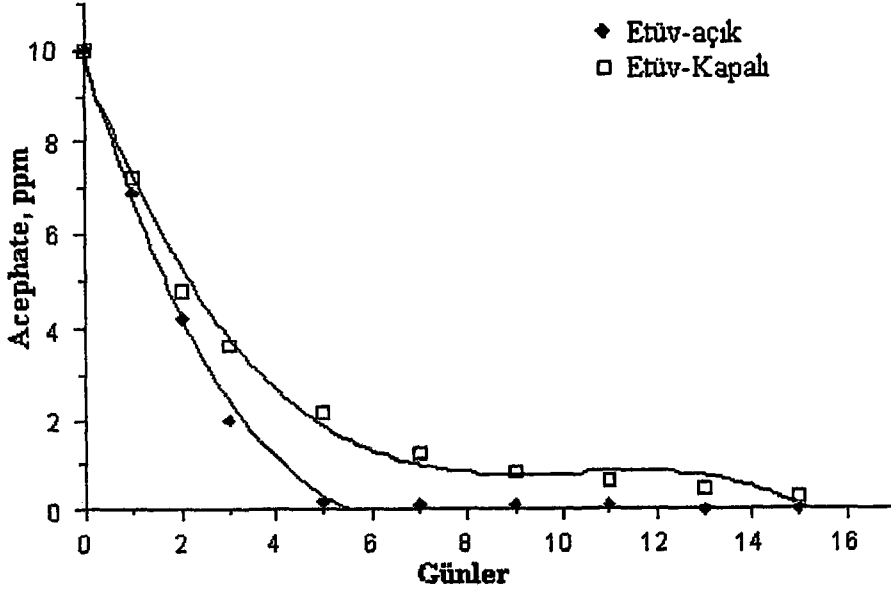
Şekil 6.2. Standart Acephate Çözeltilerinin Örnek Bir Gaz Kromatogramı

6.1.3. Acephate'ın Kaybolmasına Sıcaklığın Etkisi

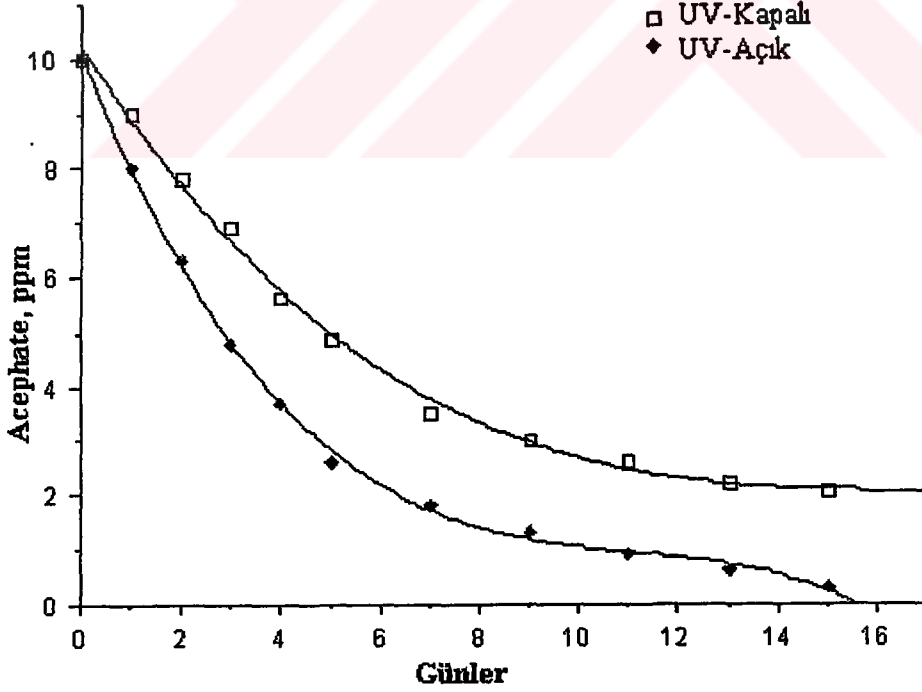
Acephate'ın kaybolmasına buharlaşmanın etkisini belirlemek amacıyla etüvlerden numune kapları 29.12.1998 ile 12.01.1999 tarihleri arasında günde bir defa alınarak daha önce Tablo 6.2'de verilen gaz kromatografi şartlarında kalıntı miktarları analiz edilmiştir. 30 °C'deki etüvden kapalı ve açık ortamlardan alınarak analizlenen kalıntı miktarlarının günlük değişimleri Şekil 6.3.'de, 40 °C'deki etüvden kapalı ve açık ortamlardan alınarak analizlenen kalıntı miktarlarının günlük değişimleri ise Şekil 6.4.'de verilmiştir.



Şekil 6.3. Acephate'nin Kaybolmasına 30 °C'deki Sıcaklığın Etkisi



Şekil 6.4. Acephate'nin Kaybolmasına 40 °C'deki Sıcaklığın Etkisi



Şekil 6.5. Acephate'nin Kaybolmasına UV Işığının Etkisi

6.1.4. Acephate'ın Kaybolmasına Ultraviöle (UV) Işığın Etkisi

Acephate'nin kaybolmasına ultraviöle ışığının etkisini belirlemek amacıyla etüvdeki UV lambasının altından alınan numune kaplarında 29.12.1998 ile 12.01.1999 tarihleri arasında günde bir defa alınarak daha önce Tablo 6.2'de verilen gaz kromatografi şartlarında kalıntı miktarı analiz edilmiştir. Etüvde UV ışığı altında ve 30 °C sabit sıcaklıkta kapalı ve açık numune kaplarında bulunan numunelerde analiz sonucu elde edilen acephate'ın kalıntı miktarlarının günlük değişimleri Şekil 6.5.'de verilmiştir.

6.2. Phorate

6.2.1. Phorate'ın Gaz Kromatografisinde Optimum Tayin Şartları

Alev iyonlaşma dedektörü ve standart çözeltiler ile yapılan tayin sınırını belirleme analizlerinde alıkonma zamanı dikkate alınarak phorate için aşağıda Tablo 6.3'de verilen optimum şartlar elde edilmiştir.

Tablo 6.3. Phorate'ın Alev İyonlaşma (FI) Detektörü ile Optimum Tayin Şartları

Dedektör:	Alev İyonlaşma Dedektörü
Kolon:	J&W Scientific marka DB-1 kolonu
Kolon Boyutları:	15 x 0.317 mm (iç çap)
Sıcaklıklar:	
Enjektör:	210 °C
Kolon (programlı):	140-200 °C; IT=1 dak; 20 °C/dak; UT=2 dak
Dedektör :	240 °C;
Gaz Akış Hızları:	
Hava:	330 ml/dak
Hidrojen:	33 ml/dak
Taşıyıcı gaz:	1 ml/dak (6 lb/in ²)(TG+RG = 30 ml/dak)
Enjeksiyon Tekniğı:	
Split:	40 ml/dak
Kaydedici Kağıt Hızı:	0.5 cm/dak
Alıkonma zamanı:	3.00 dak

Phorate için hazırlanan seri standart çözeltileri, 500 ppm konsantrasyonundan daha düşük konsantrasyonlara doğru gaz kromatografisine enjekte edilmiştir. FI dedektörü phorate'ın en az 3 ppm konsantrasyonuna cevap vermiştir. Bu tayin sınırı phorate için yapılacak deneylerin FI dedektörü ile analizlenmesini bir dereceye kadar mümkün kılmaktadır. Bu sebeple phorate'ın ayrıca NS dedektörü ile tayin sınırı da belirlendi. Phorate'ın NS dedektöründe elde edilen optimum tayin şartları Tablo 6.4'de verilmiştir.

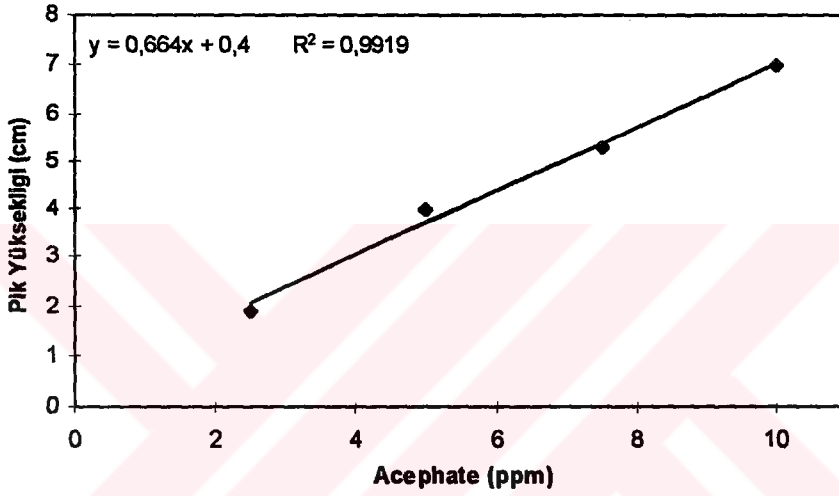
Tablo 6.4. Phorate'ın Azot Seçici (NS) Detektörü ile Optimum Tayin Şartları

Dedektör:	Azot Seçici Dedektör
Kolon:	J&W Scientific marka DB-1 kolonu
Kolon Boyutları:	15 x 0.317 mm (iç çap)
Sıcaklıklar:	
Enjektör:	200 °C
Kolon	180 °C
Dedektör:	310 °C;
Gaz Akış Hızları:	
Hava:	63 ml/dak
Hidrojen:	2-3 ml/dak
Taşıyıcı gaz:	1 ml/dak(8 lb/in ²) (TG+RG = 30 ml/dak)
Enjeksiyon Tekniği:	
Split:	10 ml/dak
Kaydedici Kağıt Hızı:	0.5 cm/dak
Alıkönme zamanı:	3.75 dak
Akım	95 pA

Phorate'ın stok çözeltilerinden hazırlanan 10-0.01 ppm arasındaki seri standart çözeltileri, büyükten küçüğe doğru gaz kromatografisine enjekte edilmiştir. Tayin sınırı gürültü sinyalinin iki katı olarak kabul edilerek phorate için azot seçici dedektörlü gaz kromatografisinde phorate'ın en az 0.3 ppm konsantrasyonu tayin edilebilmiştir. Azot seçici dedektörün phorate tayin sınırı, numune kaplarındaki phorate kalıntılarının tayininde başarılı bir şekilde kullanılabilir. Acephate de bu dedektörle tayin edileceğinden bütün phorate analizlerinde de NS dedektörü kullanılmıştır.

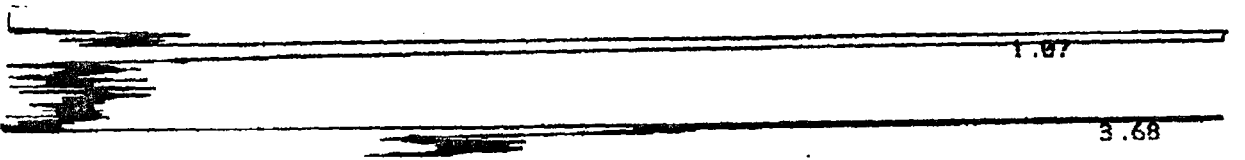
6.2.2. Phorate için Kalibrasyon Eğrisi

Kalibrasyon eğrisinin çizilmesi için phorate stok çözeltisinden hazırlanan seri standart çözeltileri sırasıyla gaz kromatografisine enjekte edilmiştir. Elde edilen kromatogramlardan standart phorate çözeltilerinin pik yükseklikleri ölçüldü. Standart phorate çözeltilerinin konsantrasyonları kendilerine ait pik yüksekliklerine karşı grafiğe geçirilerek phorate için kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir (Şekil 6.6).



Şekil 6.6. Azot Seçici (NS) Dedektör ile Gaz Kromatografisinde Phorate için Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi

Standart phorate çözeltileri için Tablo 6.4'deki optimum analiz şartları ile elde edilen kromatogramlardan bir tanesi örnek olarak aşağıda Şekil 6.7'de verilmiştir.

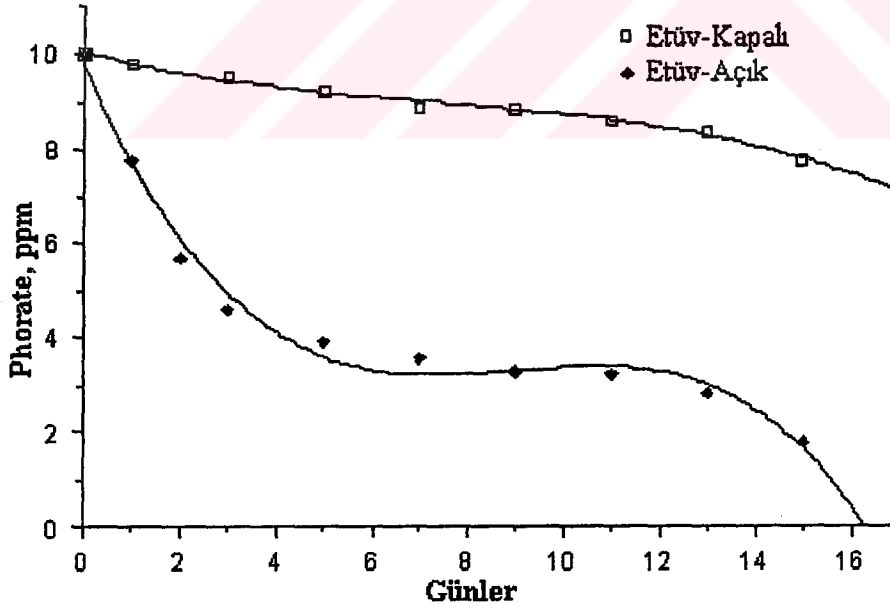


Şekil 6.7. Standart Phorate Çözeltilerinin Örnek Bir Gaz Kromatogramı

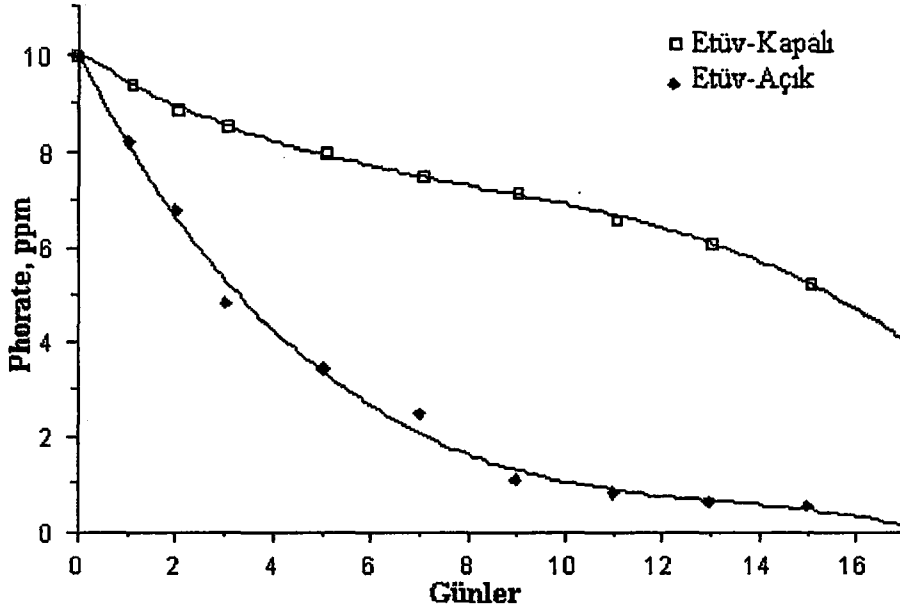
Gaz kromatografisinde NS dedektörü ile phorate tayini yapılırken dedektörün phorate'ın konsantrasyon değişimlerine vereceği cevap farklılığını engellemek için, günlük olarak yapılan her analizden önce kalibrasyon eğrisi yeniden çizildi. Numune kaplarında bulunan kalıntıların günlük konsantrasyon değişimleri çizilen yeni kalibrasyon eğrisinden pik yüksekliklerine karşı hesaplandı.

6.2.3. Phorate'ın Kaybolmasına Sıcaklığın Etkisi

Phorate'ın kaybolmasına sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla numune kapları 30 ve 40 °C'lik etüvlerden 29.12.1998 ile 12.01.1999 tarihleri arasında günde bir defa alınarak Tablo 6.4'de verilen gaz kromatografi şartlarında kalıntı miktarı analiz edilmiştir. 30 °C' deki etüvden alınan kapalı ve açık numune kaplarında analizlenen kalıntı miktarlarının günlük değişimleri Şekil 6.8.'de, 40 °C' deki etüvden alınan kapalı ve açık numune kaplarında analizlenen kalıntı miktarlarının günlük değişimleri ise Şekil 6.9.'da verilmiştir.



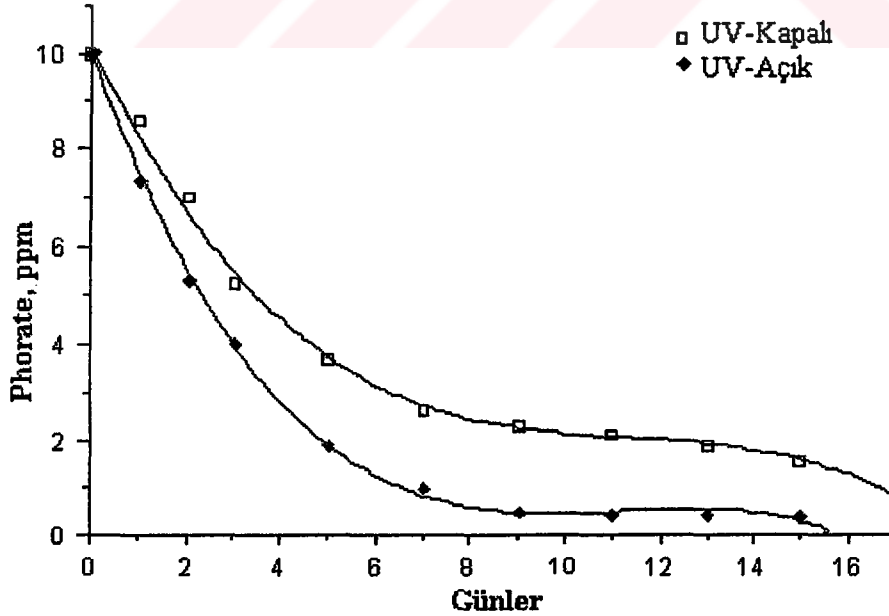
Şekil 6.8. Phorate'ın Kaybolmasına 30 °C'deki Sıcaklığın Etkisi



Şekil 6.9. Phorate'ın Kaybolmasına 40 °C' deki Sıcaklığın Etkisi

6.2.4. Phorate'ın Kaybolmasına Ultraviöle (UV) Işığının Etkisi

UV ışığının etkisi maruz kalan numune kaplarında tayin edilen phorate kalıntı miktarlarının sonuçları Şekil 6.10'da verilmiştir.



Şekil 6.10. Phorate'ın Kaybolmasına UV Işığının Etkisi

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. Gaz Kromatografisinde Acephate ve Phorate'ın Analizi

Her ne kadar insektisitlerin sudaki kalıntıları çalışma konumuzun temelini teşkil ediyor ise de, çalışma materyalinin Elazığ yöresinde muhtemelen yoğun olarak kullanılmamasından olsa gerek sudaki kalıntılara rastlanılmamıştır.

Yöremizde de kullanılan ve çalışmamıza konu olan insektisitlerin ilk önce gaz kromatografisinde tayin limitleri üç farklı dedektör (TC, FI ve NS)'de araştırılmıştır.

Isı iletkenlik dedektörü (TC) çalışılan insektisitlerin çok yüksek konsantrasyonları bile tayin edilemedi. Bu yüzden ısı iletkenlik dedektörü ile insektisitlerin nitel ve nicel olarak tayin limitleri belirlenemedi.

FI dedektörü ile yapılan analizlerde DB-1 ve DB-Wax (J&W Sci.) kolonlarının kullanılmasının mümkün olduğu görülmüş ve her bir kolonda insektisitler için elde edilen pik boylarında bir farklılık olmadığından çalışmanın geri kalan bölümünde DB-1 kolonu kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz hızının değiştirilmesi yalnızca analiz süresini kısaltmaya veya uzatmaya sebep olmuş, pestisitlerin tayin edilebilme limitlerini aşağılara indirememiştir. Enjeksiyon sıcaklığı ile dedektör sıcaklığının değiştirilmesi ile daha temiz pikler elde edilmiştir. Kolon sıcaklığının sabit seçilmesi tayinleri zorlaştırmaktadır. Bu sebeple kolon sıcaklığı bir program içerisinde yükseltilmiştir. Split akış hızının azaltılması veya arttırılması pik boylarını ve piklerin temiz çıkmasını doğrudan etkilemektedir. Çalışmada en uygun split akış hızının 40 ml/dak olduğu tespit edilmiştir.

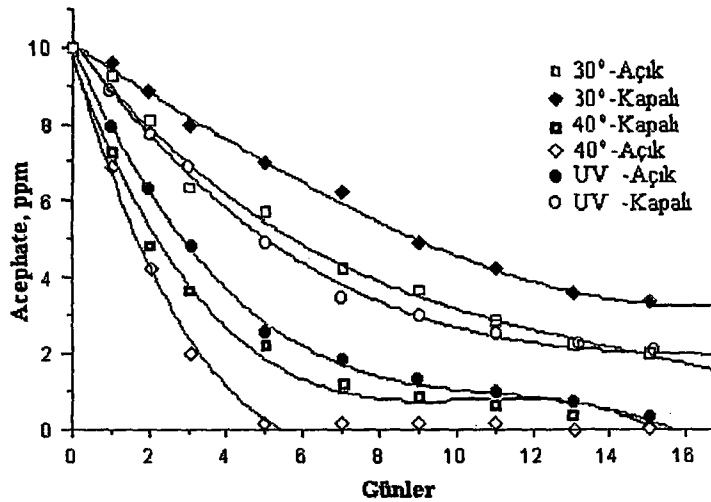
FI dedektörü ile elde edilen pestisit tayin limitleri yüksek olduğundan çalışmaya konu olan insektisitleri daha düşük miktarlarda tayin edebilmek için NS dedektörü ile de tayin limitleri araştırılmıştır. NS dedektörü azot ve fosfor ihtiva eden bileşiklere karşı duyarlıdır.

Çalışma konumuz olan insektisitler de N (Azot) ve P (Fosfor) ihtiva ettiğinden azot seçici dedektör ile daha düşük konsantrasyonlarda bile tayin edilebilmektedir. NS dedektöründe de en uygun split akış hızı ve akım değeri her bir pestisit için ayrı ayrı tespit edilmiştir. Dedektör akım değerinin yüksek seçilmesi, tayin limitini çok daha düşük limitlere düşürmesine rağmen, yüksek akım değerleri hem dedektör ömrünü kısalttığından hem de çok gürültülü pikler verdiği için yüksek akım değerleri ile çalışma tercih edilmemiştir. Dedektörler içerisinde tayin limiti en düşük olan NS dedektörü ile bütün deney sonuçları analiz edilmiştir.

Dedektörlerin tayin sınırları zamanla değişiklikler gösterebileceğinden bütün günlük nicel analizlerden önce kalibrasyon eğrisi yeniden çizilmiş ve analizler sonunda standart çözeltilerin verdiği piklerin boyları tekrar kontrol edilmiştir. Özellikle düşük konsantrasyondaki pestisit numunelerinin analizinde herhangi bir hataya neden olmamak için bu tür numunelerin iki defa tayin edilmesine özellikle dikkat edilmiştir.

7.2. Acephate

Acephate'ın 30 ve 40 °C sıcaklık altındaki buharlaşması ve UV ışığı ile bozunması neticesinde açık ve kapalı ortamlardaki kalıntı durumlarının karşılaştırılması için günlük kalıntı değişimleri aşağıdaki Şekil 7.1'de bir arada verilmiştir.



Şekil 7.1. Buharlaşma ve UV Işığ Etkisiyle Kapalı ve Açık Ortamlardaki Acephate Kalıntı Sonuçları

Şekil 7.1'den görüleceği gibi, farklı sıcaklıklarda buharlaşmaya ve UV ışığına maraz bırakılan acephate kapalı ortamlardan ziyade açık ortamlarda daha fazla buharlaşmakta ve bozunmaktadır. Sıcaklık yükselmesiyle buharlaşma miktarı artmaktadır. UV ışığı altında kalan acephate'teki bozunma hızı 40 °C' deki buharlaşma hızından azdır.

Acephate da phorate gibi yapısında yanıcı gruplar bulundurmasına rağmen, FI dedektörü ile gaz kromatografisinde beklenen düzeyde analizlenememiştir. Phorate'a oranla analizinde büyük problemler meydana gelmektedir. Kolon, dedektör ve enjeksiyon kısmına uygulanan farklı sıcaklık programlarına rağmen ancak 50 ppm seviyesinde tayin edilebilmiştir. NS dedektörüyle tayin edilebilen acephate miktarı 0.1 ppm seviyesindedir. Buna göre acephate için NS dedektörü FI dedektörüne göre 500,000 kat daha duyarlıdır.

NS dedektöründe acephate için oluşan kalibrasyon eğrisi yaklaşık %98 hassasiyetle meydana gelmektedir. Bu nedenle analiz sonucu bulunan acephate kalıntılarının çok hassas olduğu belirtilebilir. Böylece, NS dedektörünün acephate'in analizinde başarıyla kullanılabilceği görülmüştür.

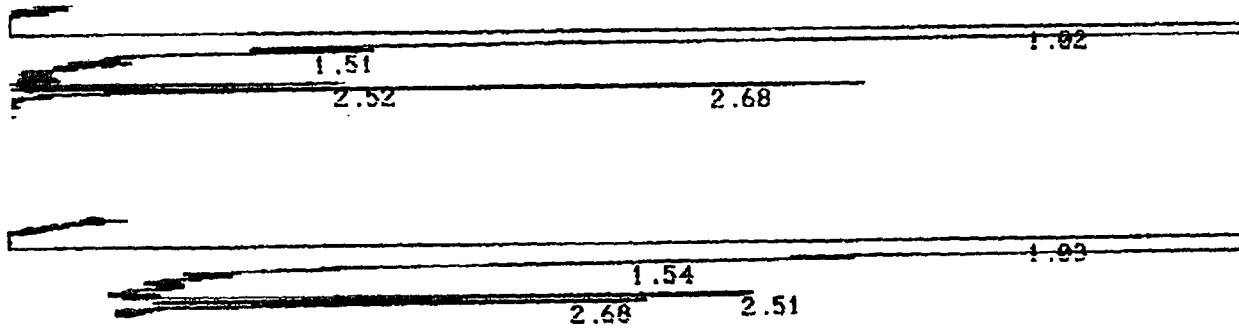
Acephate'in kaybolmasına buharlaşmanın etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda, buharlaşma ve UV etkisinde, karanlık ortamda bulunan açık ve kapalı numune kaplarında acephate'in Şekil 7.1. 'de görüldüğü gibi, açık ve kapalı kaplardaki buharlaşmanın bir paralellik içerisinde olduğu görülmüştür. 30 °C' deki buharlaşma deneylerinde 15 günlük periyodun sonunda bile açık kaplardaki acephate'in halen tamamen kaybolmadığı görülmüştür.

Acephate'ta 40°C'de meydana gelen kaybolmanın araştırıldığı çalışmalarda Şekil 6.4.'de görüldüğü gibi açık kaplardaki kaybın çok fazla olduğu tespit edildi. Açık kaplarda bulunan acephate kalıntısı 5. günde hemen minimuma inmekte, 14. günden itibaren acephate kalıntısı dedeksiyon limitinin altında kalmaktadır. Sıcaklık 30 °C' den 40 °C' ye çıktığında

acephate'in buharlaşması hem açık hem de kapalı ortamlarda artmaktadır. Dolayısıyla, acephate'in buharlaşma hızı sıcaklık ile artmaktadır.

Acephate için 30°C sabit sıcaklıkta yürütülen UV ışığı altındaki kaybolma çalışmalarında Şekil 6.5.'de görüldüğü gibi 40°C sıcaklıkta meydana gelen kaybolmaya benzer şekilde açık ve kapalı kaplardaki acephate'in aynı şekilde paralel olarak azaldığı görülmektedir. Bu deney sonuçları bize aynı zamanda sıcaklığa ek olarak UV ışığının acephate'ta meydana getirdiği fotokimyasal ayrışmayı da içermektedir. Acephate kısmen büyük metaboliti methamidophos'a dönüşür (Sundaram ve diğerleri, 1993). 30°C'de acephate'ta çok az kayıp meydana gelmesine rağmen UV ışığının etkisiyle kayıp önemli derecede artmaktadır. UV ışığının meydana getirdiği bozunma miktarı acephate'in kapalı veya açık kaplarda bulunmasından fazla etkilenmemiştir. Acephate'in oldukça hareketli bir pestisit olduğu bulunmuştur (Crisanto ve diğerleri, 1994).

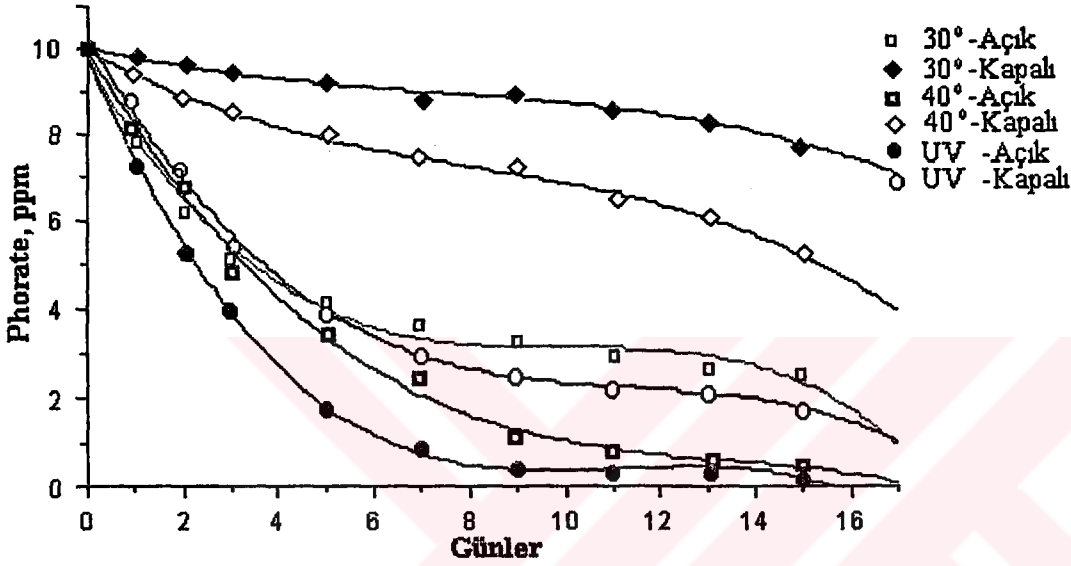
Günlük olarak yapılan analizler neticesinde Acephate'ta kayıplar meydana geldikçe kromatogramlardan başka bir maddeye dönüştüğü, büyük metaboliti methamidophos, görülmüştür. Acephate'ta meydana gelen kayba paralel olarak zamanla artan miktarda oluşan methamidophos'da artmaktadır (Şekil 7.2.)



Şekil 7.2. Acephate'in Kaybolmasıyla Beraber Farklı Günlerde Oluşan Metabolitin Kromatogramları

7.3. Phorate

30 ve 40 °C sıcaklık altındaki buharlaşma ve UV ışığı ile bozunma neticesinde açık ve kapalı ortamlardaki phorate kalıntı durumlarının, maruz kaldıkları etkiler bakımından birbirleriyle karşılaştırılabilmeleri için Şekil 7.3’de bir arada verilmiştir.



Şekil 7.3. Buharlaşma ve UV Işığı Etkisiyle Kapalı ve Açık Ortamlardaki Phorate Kalıntı Sonuçları

Phorate hem FI dedektörü ile hem de NS dedektörü ile gaz kromatografisinde kolayca tayin edilebilmektedir. Tayin şartları her iki dedektörde daha ileri düzeyde araştırılırsa ayin edilebilen phorate miktarı çok daha düşük konsantrasyonlarda gerçekleştirilebilir. Kolon, dedektör ve enjeksiyon kısmına uygulanan bütün sıcaklık programlarıyla FI dedektörlü gaz kromatografisinde phorate’ın 3 ppm’lik konsantrasyonu tayin edilebilmiştir. NS dedektörüyle tayin edilebilen phorate miktarı 0.3 ppm seviyesindedir. Analizlenebilen phorate’ın bu konsantrasyonları her iki dedektörün de, bu çalışmada,

kullanılabileceği sonucuna varıldı. Phorate için NS dedektörü FI dedektörüne göre 10 kat daha duyarlı olduğu görülmüştür.

Phorate için NS dedektöründe seri standart çözeltilerine karşı elde edilen kalibrasyon eğrisi yaklaşık %99 hassasiyetle meydana gelmektedir. NS dedektörü phorate bu derece lineer cevap verdiğinden analiz sonucu bulunan phorate kalıntıları çok hassastır. NS dedektörü phorate'ın analizinde başarıyla kullanılabirliği saptanmıştır.

Buharlaşmanın phorate'ın kaybolmasına etkisini belirlemek amacıyla karanlıktaki ve 30°C'de sıcaklıktaki etüvde yapılan deney sonuçlarında, açık ve kapalı numune kaplarında acephate'ın Şekil 6.8. 'de görüldüğü gibi, her iki numune kabında da paralel bir kaybın meydana geldiği ancak kaplardaki kaybın çok daha fazla olduğu görülmüştür. Açık kaplardaki phorate kaybı kapalı kaplarda çok azdır. Analiz neticelerinde phorate kalıntı kromatogramlarında, phorate dışında başka bir madde gözlenmemiştir. Kapalı kaplardaki phorate hemen hemen hiç buharlaşmamakta, 15 günlük periyot sonunda halen 8 ppm civarında tespit edilmiştir.

Phorate'da 40°C'de meydana gelen kaybolmanın araştırıldığı çalışmalarda ise, Şekil 6.9.'de görüldüğü gibi açık ve kapalı numune kaplarında yine birbirlerine paralel bir şekilde bir kayıp meydana geldiği, açık ve kapalı kaplardaki kaybın, 30 °C'deki kayba oranla biraz arttığı, bununla beraber artış oranının kapalı kaplarda daha fazla meydana geldiği tespit edildi. Yapılan bu çalışmalar neticesinde, phorate'ın sıcaklıkla buharlaşma hızının acephate oranla az olduğu belirlenmiştir.

Phorate için de acephate'de olduğu gibi UV etkisi 30 °C sabit sıcaklıkta yürütülmüştür. UV ışığı altındaki kaybolma çalışmalarında Şekil 6.10.'da görüldüğü gibi, 40°C sıcaklıkta meydana gelen kaybolmaya benzer şekilde açık ve kapalı kaplardaki phorate'ın aynı yönde paralel bir şekilde azaldığı görülmektedir. 30 °C' de kapalı kaplarda phorate kaybı çok az olmasına rağmen UV'nin etkisi eklenince kapalı kaplarda da hızlı bir

kaybın meydana geldiği görülmüştür. Buna rağmen açık kaplardaki phorate miktarı 15. günün sonunda bile tamamen buharlaşmamaktadır. Phorate bu özelliği ile acephate'ye göre sıcaklık ve UV ışığına daha dirençli bulunmuştur. UV ışığı phorate'da daha fazla bir ayrışma meydana getirmiştir.

Phorate da acephate gibi maruz bırakıldığı etkilerin büyüklüğü göz önüne alınırsa kayıp miktarı çok az ve yavaş olduğundan bu insektisit doğa şartlarında çok daha zor kaybolacaktır. Phorate oda sıcaklığında 2 yıl dayanıklı olmasına rağmen su ortamında UV ışığı etkisiyle azalmaktadır. Phorate asidik ve alkali ortamlarda parçalanma hızı sıcaklıkla artmaktadır (Öztürk, 1990). Kalıntı konsantrasyonlarına dayanılarak en az azalma phorate'da olmaktadır (Chapman ve diğ., 1993).



8. ÖNERİLER

Zirai mücadelede ilaç kullanımı, entegre mücadele kavramı içerisinde kültürel önlemler, biyolojik mücadele vb. alternatif mücadele yöntemlerinin başarılı olmadığı durumlarda en son çare olarak kesin ve kısa sürede sonuç alındığı için, bütün dünyada olduğu gibi Türkiye’de de ilaçlı mücadele yolu tercih edilmekte ve bu sayede de trilyonlarla ifade edilen ürün kayıpları önlenmektedir.

Sularda bulunan pestisitler kısmen biyolojik, kısmen kimyasal ve fotokimyasal ayrışmaya uğradıkları gibi su organizmalarının bünyelerine girerek diğer organizmalara taşınma imkanlarına kavuşurlar (Haktanır, 1985).

Özellikle ileri safhada temizleme işlemlerine tabi tutulmalarına rağmen tarım ürünlerinin üzerinde kalıntı bırakan pestisidler düşük dozlarda bile insan sağlığını etkileyebilmektedir. Bu sebeple potansiyel bir tehlike kaynağı olan pestisid ve kalıntılarının zararlı etkilerinden insanların korunması gerekir

Pestisitlerin çevresel etkilerine ilişkin çalışmalar analiz tekniklerinin karmaşıklığı ve kullanılan pestisitlerin çok çeşitli oluşu gibi nedenlerle güçlüklerle yürütülebilmektedir. Yine de insan sağlığı açısından taşıdığı önem nedeniyle, pestisitlerin içme suyu ve besin maddelerindeki derişimlerine ilişkin daha çok çalışmanın yapılması gerekmektedir. Doğa ortamında zor kaybolan pestisitlerin kullanımlarına özellikle daha fazla dikkat edilmeli ve bu tür pestisitlerin kullanımları kontrol altında tutulmalıdır.

Bitkiler bütün canlıların en vazgeçilmez kaynağı ve temel dayanağıdır. Bitkiler ayrıca ilaç, tekstil, yağ ve ürünleri gibi birçok endüstri ile hayvansal ürünlerin de temel kaynağıdır. Dünya nüfusu hızla artmasına karşılık gıda maddelerinin üretiminde önemli bir gelişmenin olmamasından dolayı tarımsal mücadelede pestisitlerden yararlanmak kaçınılmaz bir hale gelmiştir. Pestisidler tarım ürünlerinin verimliliğinin arttırılmasında, yüksek kalitede

olmasında ve bazı böceklerle yayılan bitki hastalıklarının kontrolünde önemli rolleri vardır. Bu sebeplerle pestisitlerden insanların vazgeçmeleri mümkün görünmemektedir. Fakat, pestisitlerin yararları yanında toprak fauna ve florası da dahil olmak üzere, doğal hayatın tamamının pestisitlerin etkilerinden etkileneceği gözden uzak tutulmamalıdır. Bu sebeple ekolojik koşulların daha iyi araştırılması gerekmektedir.

Pestisit kalıntılarını içeren bitki ve hayvan dokularının besin maddesi olarak değerlendirilmesi ile ölüm veya fizyolojik bozukluklar ortaya çıkabilmektedir. Bu sebeple pestisit kalıntısının yoğun olduğu yerlerden mümkün olduğu kadar gıda ihtiyaçlarının karşılanmamasına dikkat edilmelidir.

Toprak zararlılarına karşı toprağa direkt olarak yapılan uygulamayla, diğer püskürtmelerle ya da bulaşık atmosferdeki ilacın yağmur veya diğer nedenlerle, yıkanıp toprağa karışması sonucu toprakta çeşitli oranlarda pestisid birikmesi söz konusu olmaktadır. Toprak bulaşması sonucu oluşan sorun, uygulanan yöntemin ilacın toprağa ulaşmasını en düşük düzeye düşürecek şekilde seçilmesi ve kalıcılığı az olan ya da en az toksik olan ilaçları kullanarak azaltılabilir.

Etkili maddenin buharlaşabilir olması, yoğun ilaç kullanılan alanların çevresindeki yerleşim yerlerindeki tüm canlılar üzerinde etkiler meydana getirmektedir. Genel olarak kültür bitkilerinin korunması için yapılan uygulamalarda atmosfer bir ortam teşkil eder. Özellikle güneş ışığı ve reaktif bileşikler nedeniyle ilaçlar atmosferde bazı değişikliklere uğrayabilirler. Pestisitlerin UV ışığı ile muhtemelen de mikrobiyal ayrışabilirliği artmaktadır.

Buharlaşma basınçları düşük olan pestisitler bile buharlaşma yoluyla topraktan önemli miktarda kayba uğrar ve atmosferi de kirletirler. Toprak yüzeyini örtücü önlemler alınmaya dikkat edilmelidir. Her şeyden önemlisi mümkün olduğu kadar zararlılarla kimyasal savaş dışındaki diğer mücadele yöntemlerine önem verilmelidir. Özellikle yaz aylarında havada şimdilik önemsiz insektisit miktarları tespit edilmektedir (Wright ve diğ., 1993).

KAYNAKLAR

- Antonious, G., F., Snyder, J., C., 1994, Residues and half-lives of Acephate, Methamidophos, and Pirimiphosmethyl in Leaves and Fruit of Greenhouse-Grown Tomatoes, v 52, 141-148.
- Chapman, R., A., Harris, C., R., Tolman, J., H., Moy, P., Harris, C., 1993, Further Comparison of Persistence in Clay Loam of Single and Repeated Annual Applications of Some Granular Insecticides, J. Env. Sci. and Health, Part B: Pesticides, Food Cont. and Agricultural Wastes, v 28, p 151-170.
- Charles R., W., and Raymond J., H., 1991, The Pesticide Manual, The British Crop Protection Council, 9th Edition, Unwin Brothers Limited, p 5 and 672-673.
- Crisanto, T., Sanchez-Martin, M., J., Sanchez-Camazano, M., Arienzo, M., 1994, Mobility of Pesticides in Soils Influence of Soil Properties and Pesticides Structure, Toxicology and Env. Chemistry, v 45, p 97-104.
- Çınar, A., 1984, Genel Entamoloji. Çukur Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları Ders Notları, Adana.
- Davies, P., E., Cook, L., S., J., Goenarso, D., 1994, Sublethal Responses to Pesticides, of Several Species of Australian Freshwater Fish and Crustaceans and Rainbow Trout, Environmental Toxicology and Chemistry, v 13, p 1341-1354.
- Elazığ Projesi, 1998, Elazığ Projesi (2000'li Yıllara Hazırlık Çalışmaları), Mevcut Durum, T.C. Elazığ Valiliği Elazığ Eğitim, Sanat, Kültür, Araştırma, Tanıtım ve Hizmet Vakfı (ELESKOV), yayın no 4, 55-254.

Ecevit, O., 1988, Zirai Mücadele İlaçları ve Çevreye Olan Etkileri, On dokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları No:27, Samsun.

Gonzales, L., J., Martinez, T., M., V., and Rrodeles, B., Salmeron, V., 1993, Environmental Toxicology and Chemistry, v 12, p 1209-1214.

Güler, Ç., Uz, H. ve Sur, H., 1998, Pestisitler. Standart Ekonomik ve Teknik Dergi, 440(37), 54-59.

Gündüz, T., 1994, Çevre Sorunları. Bilge Yayıncılık, 160-175, Ankara.

Haktanır, K., 1985, Çevre Kirliliği. A.Ü. Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü, Teksir No:107, Ankara.

Hışıl, Y., 1976, Gıdalardaki Pestisitlerin Kalıntılarının Kontrolü. Tarım İlaçlarının Kullanılması Semineri, O.D.T.Ü. Gaziantep Kampüsü Yayın No:1, 26-27 Kasım, Ankara, 27-40.

Lu, C., S., and Huang, S., D., 1992, Removal of Organophosphorus Pesticides From Aqueous Solution by Using Adsorptive Bubble Separation Techniques, Separation Science and Technology, v 27, p 1733-1742.

Mengyue Z., Shifu, C., and Yaowu, T., 1995, Photocatalytic Degradation of Organophosphorus using Thin Films of TiO_2 , J. of Chemical Technology and Biotechnology, v 64, p 339-344.

Önal, G. Ve Erşen, N., 1987, Dieldrin İsektisitinin Bitkiye Geçişinin Araştırılması. Doğa TU Müh. Ve Çev. Dergisi, 11.2.

Özbek, H., 1983, Pestisidler ve Doğa. Çevre Sorunları Sempozyumu 5 Tebliğ Metinleri, Erzurum.

Öztürk, S., (1990), "Tarım İlaçları", Hasad Yayıncılık ve Reklamcılık, Renk Ofset, İstanbul, 368-369.

Sundaram, K., M., S., 1993, Partitioning and Fate of Acephate and its Metabolite, Methamidophos, from White Spruce Cones into Soil and Water, J. of Env. Sci. and Health, Part B: Pesticides, Food Cont. and Agricultural Wastes, v 28, p 29-66.

Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, 1990, Tebliğ, Resmi Gazete, 3 Eylül, 33-36.

Toros, S., 1980, Pestisidler ve Çevreye Etkileri. Birinci Çevresel Eğitim Semineri, Başbakanlık Çevre Müsteşarlığı Seminer Dizisi:6, Ankara, 1-9.

Tutarlı, A., 1993, Elazığ'da Tarımsal Mücadele Amacıyla Kullanılan Pestisitlerin Topraktaki Kalıntılarının Araştırılması. Yük. Lis. Tezi, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 59 s.

Ural, E., 1995, Türkiye'nin Çevre Sorunları'95.6. Baskı, Önder Matbaa, Ankara.

Uslu, O., Türkman, A., 1987, Su Kirliliği ve Kontrolü. T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi:1, İzmir.

Ünlü, K., 1997, Türkiye'de Yaygın Olarak Kullanılan Pestisitlerin Kirlilik Potansiyellerine Göre Sınıflanması. Tr. J. Of Engineering and Environmental Sciences, 21,189-202.

Wright, C., G., Leidy, R., B., and Dupree, H., E., J., 1996, Insecticide Residues in The Ambient Air of Commercial Pest Control Buildings, Bulletin of Env. Contamination and Toxicology, 56:1, p 21-28.

Yılmaz M. ve Deligöz H., (1994), "Enstrümental Analiz Laboratuvarı", Mimoza yayınları 19, Fen Bilimleri Dizisi 3, Konya.