

KLORPRİFOSUN DAPHNIA MAGNA KULLANARAK TOKSİSİTESİNİN ARAŞTIRILMASI VE ÇEVRESEL RİSK DEĞERLENDİRMESİ

Füsun EKMEKYAPAR^{1*}, Ceren TOSUN², Işıl ATAÇOĞLU²

¹ Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu, Tekirdağ, Türkiye
² TÜBİTAK-MAM, Gebze, İstanbul, Türkiye

ÖZET

Tarım ilaçlarının çevresel ve sucul ortamlarda her geçen gün daha fazla tespit edilmesi ve bu ortamlarda yaşayan canlılara olan zararlı etkileri, giderek artan endişelere neden olmaktadır. Toprakta, bitkilerde, yer altı ve yüzeysel sularda kalıcı olan ve biyolojik birikime uğrayan klorprifos ve benzeri kimyasal maddelerin toksisite testleri ve çevresel risk değerlendirme çalışmaları günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kontrol edilemeyen tarımsal akış suları ile su kaynaklarına taşınabilen tarım ilaçları sucul yaşam için ölümcül olabilmektedir. Klorprifos, tarımda böcek kontrolünde yaygın olarak uygulanan organofosfat grubu bir ilaçtır. Bu çalışmada meyve ve sebze tarımında kullanılan klorprifos isimli tarım ilacının çevresel risk değerlendirilmesi yapılarak akut toksisite testi (ISO 6341) ile toksisitesi belirlenmiştir. Risk değerlendirme çalışması için, klorprifosun literatürde verilen konsantrasyon aralıkları da göz önünde bulundurularak tarımsal akış sularında bulunabilecek konsantrasyonlar kullanılmıştır. Laboratuvar ölçekli olarak hazırlanan ve 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 ve 0.12 µg/L klorprifos içeren su örneklerinin toksisitesi için *Daphnia magna* (tatlı su pireleri) kullanılmıştır. *Daphnia magna* ile yapılan toksisite sonuçlarına göre, klorprifosun konsantrasyonu arttıkça toksisitede % 45'e ulaşan artış gözlenmiştir ($r^2=0.9808$).

Anahtar Kelimeler: Klorprifos, tarımsal akış suları, çevresel risk değerlendirme, toksisite, *Daphnia Magna*.

INVESTIGATION OF CHLORPYRIFOS TOXICITY USING DAPHNIA MAGNA AND ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT

ABSTRACT

Pesticides have recently been detected increasingly in aquatic environment which are causing harmful effects to these environment have led to growing concern. Nowadays, toxicity test and environmental risk assessment of chlorpyrifos and other chemicals which bioaccumulated in soil, vegetation, groundwater, surface water have widely used. Pesticides transported to water resources by uncontrolled agricultural runoff can have lethal aquatic life. Chlorpyrifos is commonly applied organophosphorus insecticide in agricultural pest control. In this study, the environmental risk assessment and toxicity of chlorpyrifos which used farming of fruits and vegetables was determined using acute toxicity test (ISO 6341). The concentration ranges that given in the literature were used for risk assessment. The concentration of chlorpyrifos in agricultural runoff were used considering ranges which given in the literature. The toxicity of water samples which prepared in laboratory and contain 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 ve 0.12 µg/L were determined by using *Daphnia magna*. According to the results of toxicity, the increase was observed in toxicity by 45% reaching as the concentration of chlorpyrifos was increased ($r^2=0.9808$).

Keywords: Chlorpyrifos, agricultural runoff, environmental risk assessment, toxicity, *Daphnia Magna*.

* Corresponding author. E-mail: fekmekyapar@nku.edu.tr

1. GİRİŞ

Klorprifos [0,0-diethyl-0-(3,5,6-trichloro-2-pyridinyl) phosphorothioate], yüzeysel ve yeraltı sularına, tarımsal sulama sonrası oluşan drenaj suları, yağmur suları, atmosferik çökeltme ve dökümlerle taşınan, organofosfat grubu böcek öldürücü bir tarım ilacıdır. Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifinin (2008/105/EC) 33 adet “öncelikli kirlenici” veya “öncelikli tehlikeli madde” listesi içerisinde klorprifos da yer almaktadır [1; 2]. Günümüzde, çeşitli ülkelerde su kaynakları üzerinde yapılan çalışmalar bu tarım ilacına olan ilginin her geçen gün artmakta olduğunu ve su kaynaklarında klorprifos kalıntılarının ve metabolitlerine yaygın bir biçimde rastlandığını göstermektedir. Özellikle tarımsal akış suları yüzeysel ve yer altı sularını için en önemli yayılı kaynak kirlenicidir.

Kalıntı analizi çalışmaları, tarımsal akış sularının [3], yeraltı sularının [1], nehirlerin [4; 5; 6], sedimentlerin [7; 8] ve tarım topraklarının [9] klorprifos kalıntıları ile kirlendiğini göstermektedir. Klorprifosun topraktan baraj ve gölet gibi su kaynaklarına doğru olan en önemli taşınım yolunun tarımsal akışlar, püskürtme ve erozyon olduğunu yapılan çalışmalar belirtmektedir [10]. Toprakta su ortamına transfer olan klorprifos, mikroorganizmalar tarafından parçalanmaya uğramakta ve su ortamı canlılarına özellikle kabuklu su canlılarına toksik etki yaptığı bilinmektedir [11]. Ayrıca toprakta mikrobiyal yaşamı ve enzim aktivitesini de olumsuz etkilemektedir [12]. Yüzeysel sularına ya sürüklenme ya da doğrudan doğruya taşınım ile karışmakta olan klorprifosun taşınımı, ilacın özelliğine, uygulanma şekline ve hava koşullarına göre değişeceği için yüzeysel sularına bulaşma riski tahmini konsantrasyon (PEC_{su}) ile etkinin görülmediği tahmini konsantrasyon ($PNEC_{su}$) gibi değişik modellerle hesaplanmaktadır [13].

Literatürde yapılan risk değerlendirme çalışmaları klorprifosun, su canlılarından özellikle omurgasızlar, kabuklular ve böcek larvaları üzerine daha etkili olduğunu söylemektedir. Klorprifos uygulamasına maruz bırakılmış tatlı su pirelerinin (*Daphnia magna*) anten, omurga ve kabuklarında anormal gelişmeler gözlemlendiği [14] ve balıkların bağışıklık sistemi üzerine olumsuz etki yaptığı bilinmektedir [15]. Klorprifosun tarımsal alan drenaj sularında konsantrasyonu arttıkça *Daphnia pulex* ölümlerinin arttığı saptanmış [16] ve aynı zamanda endokrin sistem bozucu bir kimyasal olarak da görüldüğü tespit edilmiştir [17]. Ayrıca karaciğer ile prostat kanserine neden olduğu belirtilmiştir [18].

Bu çalışmada; klorprifos isimli tarım ilacı için çevresel risk değerlendirmesi yapılmış ve tatlı su pireleri (*Daphnia magna*) kullanarak toksisitesi belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Çalışma Alanı

Marmara Ereğlisi İlçesi ve Yeniçiftlik Beldeleri'ne sulama ve içme suyu sağlayan Türkmenli Göleti drenaj alanında; sebze ve meyve tarımında kullanılan klorprifos risk değerlendirmesi bakımından araştırmaya uygun bulunmuştur. Türkmenli Göleti, Tekirdağ İli'nde Yeniçiftlik Beldesi'nin 1 km kuzey-doğusunda bulunmaktadır. Türkmenli Göleti sularının, %74.72'si sulama ve %25.28'i içme suyu olarak Marmara Ereğlisi ve Yeniçiftlik beldesine hizmet etmektedir. Gölet sularının içme suyu olarak değerlendirilmesi halk sağlığının korunması ve devamlılığının sağlanması bakımından önem arz etmektedir. Göletin drenaj alanında, tarımsal kullanım alanı 2000 dekar olup, bu alanın 150 dekarında meyvecilik, kalan kısmında ise buğday ve ayçiçeğine ilave olarak silajlık mısır ve macar fiği gibi yem bitkileri tarımı yapılmaktadır. Alanda yılda 150 mL/da dozunda 3 uygulama ile yılda toplam 67.5 L/150 da klorprifos uygulanmaktadır [19].

2.2. Klorprifosun Kimyasal Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan klorprifosun fiziko-kimyasal özellikleri Tablo 1 de verilmiştir. Klorprifos yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve düşük çözünürlüğü (1.40 mg/L 25 °C) nedeniyle su kaynaklarına oradan da sedimente transfer olmakta ve burada birikebilmektedir. Orta düzeyde buharlaşma basıncına (1.88×10^{-5} mm Hg 25 °C) sahip olan klorprifos, orta düzeyde hidrofob olup toprak organik maddesine kolayca adsorplanan bir bileşiktir.

Tablo 1. Klorprifosun fiziko-kimyasal özellikleri

Özellik	Klorprifos [20]
CAS numarası	2921-88-2.1
Moleküler formülü	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS
Moleküler ağırlığı (g mol ⁻¹)	350.6
Erime noktası (°C)	41.5
Çözünürlük (mg/L 25 °C)	1.40
Log K _{ow}	4.82
Log K _{oc}	3.95
Buharlaşma basıncı (mm Hg 25 °C)	1.88 X 10 ⁻⁵
Yarılanma ömrü (suda)	12-41 gün

2.3. Çevresel Risk Değerlendirme

Risk değerlendirmelerinin amacı, zararlı kimyasallar ve tarım ilaçlarının birey veya popülasyon üzerine sağlık etkilerini belirlemektir. Çevresel risk, bir faaliyet veya durumun çevre üzerindeki etkisinin yaratacağı sonuçlar ile bu etkiye maruz kalmanın birlikte ifadesidir. Çevresel risk değerlendirmesi, çevreye minimum zarar verecek arzulan gelişme ve büyümeyi sağlamakta kullanılan bir karar verme aracıdır [21].

Çevresel risk değerlendirme çalışmalarının temel esasları EPA-USEPA, ve OECD gibi uluslar arası örgüt ve kuruluşlar tarafından ortaya konmuştur. Bu çalışmaların temelinde, tarım ilaçlarının standart toksisite deneylerinden elde edilen çevresel tahmini konsantrasyon (PEC) ile etkinin görülmediği tahmini konsantrasyon (PNEC) karşılaştırılması ilkesine dayanmaktadır. PNEC bir maddenin herhangi bir çevreye uzun süreli olan maruziyeti sırasında muhtemel ters etkiler yaratmayacağı alt konsantrasyondur. PNEC'in her bir çevresel ortam (sukul, karasal, atmosfer, atıksu arıtımı, gıda zinciri) için belirlenmesi gerekir. Her bir çevresel ortam için tahmin edilen PNEC, doz tamamlayıcısının ilgili değerlendirme faktörüne bölünmesiyle elde edilir. Doz tamamlayıcıları, az sayıdaki türün laboratuvar testlerinden elde edildiğinden, değerlendirme faktörünün, gerçek ekosistemlere uygulanabilmesi için ilgili belirsizliklerin hesaba katılması gerekir [22].

Bu yaklaşımın abartılı sonuçlar elde etme olasılığı nedeniyle, tahmini konsantrasyonlar (PEC) ile ölçümü yapılan konsantrasyon (MEC) arasındaki ilişkilerin karşılaştırılmasının daha planlı izleme çalışmaları için gerekli olduğu belirtilmektedir [23].

Bu çalışmada klorprifosun tarımsal akış sularında bulunabilecek tahmini alt konsantrasyonu (PNEC_{tarımsal akış suyu}) kullanılarak bir potansiyel ekolojik risk katsayısı (RQ) elde edilmiş ve Tablo 2'de verilen risk seviyelerine göre değerlendirilmiştir. Buna göre:

$$PNEC_{akış\ suyu} = \frac{EC_{50}\ veya\ LC_{50}}{100} \quad (1)$$

$$RQ = \frac{PEC\ veya\ MEC}{PNEC} \quad (2)$$

Tablo 2. Potansiyel ekolojik risk (RQ) katsayısına göre risk seviyeleri [22]

Risk Seviyesi	RQ
Çok yüksek risk	>1
Yüksek risk	1
Orta risk	0.1
Düşük risk	0.01
Önemsiz risk	< 0.01

USEPA (1982), üç bin örnekle yer altı suyu [24] ve 1530 örnekle tarımsal akış sularında [25] yapmış olduğu konsantrasyon çalışmalarında, tarımsal akış sularında 0.026 ila 0.400 ppb aralıklarında klorprifos tespit etmiştir. Klorprifosun USEPA tarafından saptanan ve değişik *Daphnia* türleri ile belirlenen ölümcül konsantrasyon (LC_{50}) değerleri Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3. Farklı *Daphnia* türlerine klorprifosun toksisitesi

Tür	48 saat LC_{50} $\mu g L^{-1}$
<i>D. magna</i>	0.2 [23]
<i>D. longispina</i>	0.2 [24]
<i>D. pulex</i>	0.2 [24]
<i>C. dubia</i>	0.06 [24]
<i>D. magna</i>	0.84 [25]
<i>D. carinata</i>	0.5 [25]

$$PNEC_{akış\ suyu} = \frac{EC_{50}\ veya\ LC_{50}}{100} = \frac{0.2\ \mu g/L}{100} = 0.002\ \mu g/L \quad (3)$$

Her bir çevresel ortam için PNEC, az sayıdaki türün laboratuvar testlerinden elde edilen doz tamamlayıcılarının değerlendirme faktörüne bölünmesiyle tahmin edildiğinden, gerçek ekosistemlere uygulanabilmesi için ilgili belirsizliklerin hesaba katılması gerekir. Burada biyoakümülyasyon sürecinde eksik organizma grubu (hayvanlar ve insanlar) için $10 \times 10 = 100$ katsayısı alınmıştır [22]. Buna göre:

$$RQ = \frac{PEC\ veya\ MEC}{PNEC} = \frac{0.02\ \mu g/L}{0.002\ \mu g/L} = 10 \quad (4)$$

olarak hesaplanmıştır [21]. Klorprifosun risk katsayısı ≥ 10 olduğu için risk seviyesi Tablo 2’ye göre çok yüksek olduğu görülmektedir.

2.4. Toksikite Testi

Toksikite izlenmesinde; APHA, USEPA, ASTM, ISO, Environment Canada ve OECD çeşitli prosedürler geliştirmişlerdir. Buna göre toksikite testleri; akut toksikite, kronik toksikite, kısa süreli sub-lethal (ölüm öncesi kademe) test, yaşam sürecinin en erken kademesinde uygulanan test ve biyoakümülyasyon testi başlıkları altında toplanmakta ve değişen sürelerde gerçekleşmektedir. Her bir testin, kullanım amacına göre seçimi mümkündür. Akut toksikite, genellikle 24 saat içerisinde cevap alınan bir metot olup, çevre etkilerinin tanımlanmasında esas alınmaktadır [26].

Toksikite modelleri etkiye maruz kalmış ekosistemlerin biyoçeşitlilik özelliğini dikkate almaktadır. Özellikle, son nokta analizleri, çevresel bileşenlerde her bir taksonomik grubun katkısını ağırlıklı olarak kullanmaktadır [22]. Su canlılarının potansiyel etkilenmelerini tahmin etmede kimyasal ve fiziksel metotların yetersiz kalması nedeniyle, toksikite deneylerinin su kirlenmesi kontrolü açısından gerekliliği kaçınılmazdır.

2.5. Toksikite Ölçümü

Daphnia magna ile toksikite ölçümü ISO 6341 (1996) metodu esas alınarak gerçekleştirilmiştir [27]. *Daphnia magna* vektörleri aynı laboratuvar koşullarında büyütülmüş olan yeşil alg “*Selenastrum capricornutum*” ve maya “*Saccharomyces cerevisiae*”, ile her bir reaktörde 300.000 hücre/ml yoğunluk sağlanacak şekilde 18 W’lık 1000 lux kapasiteli floresan lamba ile doğal ortamı yansıtmaya bakılmadan günde 16 saat aydınlatılmış koşullarda beslenmiştir. Standart besleme suyu olarak hem *Daphnia magna* hem de alg inkübasyonu için ozon ile oksijen zenginleştirilmesi sağlanmış T.C. Sağlık Bakanlığı’nın doğal mineral suyu tescilli almış şişe suyu kullanılmıştır (Tablo 4).

Deneylerde kullanılan ticari klorprifos Hektaş’dan (Kocaeli, Türkiye) temin edilmiştir. Tarımsal akış sularının içerebileceği klorprifos konsantrasyonları için literatürdeki değerler alınarak 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 ve

0.12 µg/L hazırlanan su numuneleri optimum pH değeri olan 8'e yakın olmak üzere, düzenlenmiş ve efektif hacmi 10 mL'lik petri kutularında her bir kutuda 5 adet 24 saatlik yeni doğmuş *Daphnia magna* ile 48 saat sabit oda sıcaklığında ve min 6 mg/L çözülmüş oksijen derişimi sağlanacak şekilde temas ettirilmiştir. Deneyler şahit deney (negatif kontrol) ile birlikte 4 kez tekrar edilmiştir. 24 ve 48 saat sonra her bir bardak (steril-50 ml) içerisinde hareketsiz *Daphnia*'lar sayılarak toplam hareketsizlik yüzdesi olarak % toksisite değerleri kaydedilmiştir.

Tablo 4. *Daphnia* ve alg inkübasyonunda kullanılan içme suyu analiz değerleri

Parametre	(mg L ⁻¹) [28]
Florür (F)	0.03
Bikarbonat (HCO ₃)	59.40
Klorür (Cl)	12.42
Sülfat (SO ₄)	2.20
Kalsiyum (Ca)	3.50
Magnezyum (Mg)	0.83
Potasyum (K)	0.78
Sodyum (Na)	14.60
Demir (Fe)	0.00
Toplam Mineral Madde	131.00

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

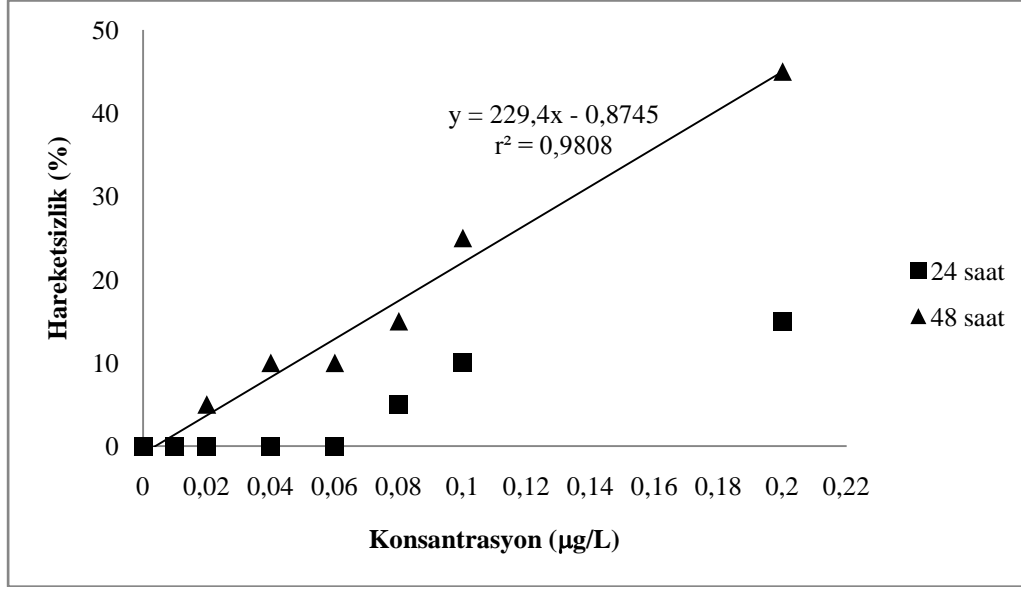
0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 ve 0.12 µg/L şeklinde klorprifos ile hazırlanan tarımsal akış suyu numunelerinin toksisite ölçümleri yapılarak sonuçlar Tablo 5'de özetlenmiştir. Toksikite sonuçları incelendiğinde klorprifos konsantrasyonu arttıkça ortalama toksisite de artmaktadır ($r^2=0.9808$). Özellikle 0.06 µg/L konsantrasyonundan sonra toksisite artmakta, 0.12 µg/L konsantrasyonunda *Daphnia magnaların* hareketsizlik yüzdesi 24 saatin sonunda %15'e, 48 saat sonunda ise %45'e kadar çıkmaktadır.

Literatürde klorprifosun *Daphnia carinata* ile belirlenen LC₅₀ değeri 0.24 µg/L olarak [22], *Daphnia pulex* ile yapılan toksisite çalışmalarında ise 48 saatlik LC₅₀ değeri 0.21 µg/L EC₅₀ değeri ise 1.78 µg/L olarak [16] saptanmıştır. Bu çalışmada 48 saat sonunda LC₅₀ değerine ulaşılmasının nedeni seçilen klorprifos konsantrasyonlarının düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 1).

Tablo 5. Tarımsal akış sularının toksisite ölçüm sonuçları

Klorprifos Konsantrasyonu (µg/L)	Deney pH'sı	Hareketsiz <i>Daphnia magna</i> Sayısı (24 saat)				Ortalama	
		R1	R2	R3	R4	Toksosite (%)	SS
Kontrol	7.1	0	0	0	0	0	0
0.01	7.3	0	0	0	0	0	0
0.02	7.32	0	0	0	0	0	0
0.04	7.4	0	0	0	0	0	0
0.06	7.42	0	0	0	0	0	0
0.08	7.5	0	0	1	0	5	0.5
0.1	7.5	0	1	0	1	10	0.577
0.2	7.47	1	0	2	0	15	0.957

R : Tekrar sayısı **SS :** Standart sapma



Şekil 1. Klorprifos konsantrasyonuna bağlı olarak *Daphnia magna*'nın ortalama toksisitesi (%)

4. SONUÇ

Bu çalışmada, klorprifosun, tarımsal akış sularında 48 saat sonundaki LC₅₀ değeri, tatlı su pireleri (*Daphnia magna*) kullanılarak belirlenmiştir. Ancak, 48 saatlik deneyler sonucunda en yüksek klorprifos konsantrasyonu olan 0.12 µg/L'de %45'lik bir hareketsizlik belirlenebilmiştir. Yapılan çevresel risk değerlendirmesi sonucunda klorprifosun ekolojik risk katsayısı olan RQ değerinin literatürde verilen standart değerlerle [13; 20; 22] karşılaştırıldığında çok yüksek olarak belirlenmesi nedeniyle daha yüksek konsantrasyonlarda hazırlanacak klorprifos numuneleri ile yeni denemeler yapılabilir.

Toksosite ölçüm sonuçları dikkate alındığında klorprifos konsantrasyonu arttıkça *Daphnia magna*'nın hareketsizlik yüzdesi artmaktadır. Buna göre, tarımsal uygulamalardan sonra meydana gelen şiddetli yağışlar, klorprifosun yüzeysel su kaynaklarına hızla taşınmasına neden olmakta, özellikle yüzeysel ve yer altı sularında bu insektisit konsantrasyonunun artması ve su kaynaklarının kalitesinin bozulabileceği öngörülmektedir. İncelemesi yapılan Türkmenli Göleti sularının içme suyu olarak hizmet veriyor olması ve halk sağlığı konusundaki endişeler göz önüne alındığında aşırı ve bilinçsiz kullanımlar önlenmeli ve iyi tarım uygulamalarına geçilmelidir. Ayrıca "Ulusal Tarım İlaçları Veri Bankası"nın hızla oluşturulması kamu yararı ve halk sağlığı açısından gereklidir.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma Namık Kemal Üniversitesi, Bilimsel Altyapı Destekleme Projesi (NKUBAP.00.17.AR.11.02) çerçevesinde yürütülmüştür.

6. KAYNAKLAR

[1] ESTEVEZ, E., CABRERA, M.dC., MOLINA-DIAZ, A., ROBLES-MOLINA, J., and PALACIOS-DIAZ, M.dP., "Screening of Emerging Contaminants and Priority Substances (2008/105/EC) in Reclaimed Water for Irrigation and Groundwater in a Volcanic Aquifer (Gran Canaria, Canary Islands, Spain)", Science of the Total Environment, 433, 538-546, 2012.

- [2] ZGHEIB, S., MOILLERON, R., and CHEBBO, G., "Priority Pollutants in Urban Storm Water: Part 1 Case of Separate Storm Sewers", *Water Research*, 46, 6683-6692, 2012.
- [3] BAY, S., JONES, B.H., SCHIFF, K., and WASHBURN, L., "Water Quality Impacts of Stormwater Discharges to Santa Monica Bay", *Marine Environmental Research*, 56, 205-223, 2003.
- [4] HOLVOET, K. M. A., SEUNTJENS, P., and VANROLLEGHEM, P.A., "Monitoring and Modeling Pesticide Fate in Surface Waters at the Catchment Scale", *Ecological Modelling*, 209, 53-64, 2007.
- [5] LEONG, K.H., TAN, L.L.B., and MUSTAFA, A.M., "Contamination Levels of Selected Organochlorine and Organophosphate Pesticides in the Selangor River, Malaysia Between 2002 and 2003", *Chemosphere*, 66, 1153-1159, 2007.
- [6] HLADIK, M.L., DOMAGALSKI, J.L., and KUIVILA, K.M., "Concentrations and Loads of Suspended Sediment-Associated Pesticides in the San Joaquin River, California and Tributaries During Storm Events", *Science of the Total Environment*, 408, 356-364, 2009.
- [7] THIÉRE, G., and SCHULZ, R., "Runoff-Related Agricultural Impact in Relation to Macroinvertebrate Communities of the Lourens River, South Africa", *Water Research*, 38, 3092-3102, 2004.
- [8] JERGENTZ, S., MUGNI, H., BONETTO, C., and SCHULZ, R., "Assessment of Insecticide Contamination in Runoff and Stream Water of Small Agricultural Streams in the Main Soybean Area of Argentina", *Chemosphere* 61, 817-826, 2005.
- [9] ZHANG, X., LIU, X., LUO, Y., and ZHANG, M., "Evaluation of Water Quality in an Agricultural Watershed as Affected by Almond Pest Management Practices", *Water Resources*, 42, 3685-3696, 2008.
- [10] CAUX, P.-Y., KENT, R.A., FAN G.T., and STEPHENSON, G.L., "Environmental Fate and Effects of Chlorothanolin: a Canadian Perspective. Crit. Rev.", *Environmental Science and Technology*, 26, 1, 45-93, 1996.
- [11] SINGH, B. K., WALKER, A., MORGAN, A. W., and WRIGHT, D., "Effects of Soil pH on the Biodegradation of Chlorpyrifos and Isolation of a Chlorpyrifos-Degrading Bacterium", *Appl. Environmental Microbiology*, 69, 5198-5206, 2003.
- [12] ROH, J.Y., and CHOI, J., "Ecotoxicological Evaluation of Chlorpyrifos Exposure on the Nematode *Caenorhabditis Elegans*", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 71, 483-489, 2008.
- [13] CUNHA, J.P., CHUECA, P., GARCERA, C., and MOLTO, E., "Risk Assessment of Pesticide Spray Drift from Citrus Applications with Air-Blast Sprayers in Spain", *Crop Protection*, 42, 116-123, 2012.
- [14] PALMA, P., and PALMA, V.L., FERNANDES, R.M., BOHN, A., SOARES, A.M.V.M., BARBOSA, I.R., "Embryo-Toxic Effects of Environmental Concentrations of Chlorpyrifos on the Crustacean *Daphnia Magna*", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72, 1714-1718, 2009.
- [15] WANG, X., LI, J., XING, H., and XU, S., "Review of Toxicology of Atrazine and Chlorpyrifos on Fish", *Journal of Northeast Agricultural University*, 18, 4, 88-92, 2011.
- [16] WOOD, B., and STARK, J. D. "Acute Toxicity of Drainage Ditch Water from a Washington State Cranberry-Growing Region to *Daphnia Pulex* in Laboratory Bioassays", *Ecotoxicology and Environmental Safety* 53, 273-280, 2002.
- [17] RAWLING, N. C., COOK, S. J., and WALDBILLIG, D., "Effects of Pesticides Carbofuran, Chlorpyrifos, Dimethoate, Lindane, Triallate, Trifluralin, 2,4-D and Pentachlorophenol on the Metabolic Endocrine System in Ewes", *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 54, 21-36, 1998.
- [18] ALAVANJA, C.R., SAMANIC, C., DOSEMECIL, M., LUBIN, J., TARONE, R., LYNCH, C.F., KNOTT, C., THOMAS, K., HOPPIN, J.A., BARKER, J., COBLE, J., SNADLER, D.P., and BLAIR, A., "Use of Agricultural Pesticides and Prostate Cancer Risk in Agricultural Health Study Cohort", *Am. Journal of Epidemiology*, 157, 800-814, 2003.
- [19] ANONIM, Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Kayıtları, Tekirdağ, 2011,
- [20] EXTOTOXNET. Pesticide Information Profiles: Chlorpyrifos, 1996.
<http://www.extoxnet.orst.edu/cgiweb/glimpse/mfs/services/data/info/extoxnet?link=http://ac>.

- [21] YUCECENGİZ, C., “İnsani İlaçların Çevre Sularındaki Etkileri: Antibiyotikler Üzerine Bir Değerlendirme”, Bitirme Çalışması, N.K.U. Çorlu Mühendislik Fakültesi, 34-35.
- [22] SANCHEZ-BAYO, F., BASKARAN, S., and KENNEDY, I.R., “Ecological Relative Risk (EcoRR): Another Approach for Risk Assessment of Pesticides in Agriculture”, *Agriculture Ecosystems&Environment*, 91, 37-57, 2002.
- [23] USEPA, Chlorpyrifos Revised Risk Assessment and Agreement with Registrars <http://www.epa.gov/pesticides/op/chlorpyrifos>.
- [24] USEPA. Federal Water Pollution Act. Section 311. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. 1978.
- [25] USEPA, Determination of the Environmental Impact of Several Substitute Chemicals in Agriculturally Affected Wetlands. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency Document No. EPA600/ 4-82-052. 1982.
- [26] CACERES, T., HE, W., NAIDU, R., and MEGHARAJ, M., “Toxicity of chlorpyrifos and TCP alone and in combination to *Daphnia carinata*: The influence of microbial degradation in natural water”, *Water Resources*, 41, 4497-4503, 2007.
- [27] TS 6050 EN ISO 6341, Türk Standartları Enstitüsü Yayınları, 1996.
- [28] YAŞAROĞLU, M. “Yağmur Suyu Karakterizasyonu ve Arıtılabilirliğine Yönelik Uluslararası ve Ulusal Düzeyde Yapılmış Çalışmaların Derlenmesi:Tekirdağ İli Civarında Yağmur Suyu Karakterizasyonu”, Bitirme Çalışması, N. K. Ü. Çorlu Mühendislik Fakültesi, 51-53, 2012.