

TÜRKİYE'DE TARIMSAL SAVAŞIN YOĞUN OLDUĞU BÖLGELERDE İLAÇLARIN SEYRELTİLMESİNDE KULLANILAN SULARIN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDE ARAŞTIRMALAR

Sevil AĞAR¹

Mustafa DURGUN¹

Berrin EVYAPAN²

Saffet ÖZTÜRK³

ÖZET

Bu çalışmada, özellikle ilaçlamanın yoğun olduğu aylarda, ilaçların seyreltilmesinde kullanılan değişik su kaynaklarından örnekler alınarak, pH değerleri ve sertlik dereceleri saptanmıştır.

Yapılan çalışma sonunda, ülkemiz sularının genelde alkali karaktere sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak, ilaçların seyreltilmesinde kullanılacak suların hafif asidik veya nötr karakterli olması istendiğinden, alkali sulara (alkali hidrolize) hassas olduğu bilinen etkili maddelerin kullanımında dikkatli olunması veya sulara tampon özellik kazandırabilmek için $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Amonyum dihidrojen fosfat) veya KH_2PO_4 (Potasyum dihidrojen fosfat) maddelerinden birinin 0.5 g/l su dozunda ilave edilmesi uygun görülmüştür.

Ülkemiz sularının sertlik derecelerinin ise doğudan batıya doğru arttığı, en sert sulara Çorum, Çankırı, Denizli, Isparta illeri ile İzmir-Aliağa ilçesi çevresindeki su kaynakları ve Adana-İçel yöresindeki drenaj kanallarında rastlandığı belirlenmiştir. Ayrıca, 1000 ppm sertlik derecesinin üzerindeki değere sahip bu yöre sularının, EC formülasyonundaki ilaçların emülsiyon stabilitelelerini olumsuz yönde etkiledikleri ve seyreltme suyu olarak kullanılamayacağı kanısına varılmıştır.

GİRİŞ

Bitki koruma ilaçlarının seyreltilmesinde kullanılan suların pH değerleri ve sertlik dereceleri, biyolojik etkinliklerinde önemli rol oynayabilmektedir. Çünkü suların pH değerleri etkili maddelerin yarılanma ömürlerini, sertlik dereceleri ise emülsiyon konsantrasyonlarında emülsiyon stabilitesini büyük ölçüde etkileyebilmektedir. Bu durum biyolojik etkinlikteki düşüklük yanında, fitotoksite, kalıntı ve çevre kirlenmesi gibi sorunları da yaratabilmektedir.

Bu nedenle Ülkemizde, özellikle ilaçların seyreltilmesinde kullanılan suların sertlik derecelerinin ve pH değerlerinin saptanmasında yarar görülmüştür.

1 Ankara Ziraî Mücadele Araştırma Enstitüsü Mücadele İlaçları Şubesi Yenimahalle/ANKARA

2 TÜBİTAK, Temel Bilimler Araştırma Grubu-ANKARA

3 Hendek Tarım İlaçları San. A.Ş.-İSTANBUL

Yazının Yayın Kurulu'na geliş tarihi (Received) : 26.03.1991

Genel olarak bir pestisidin hidroliz olma hızı, "yarılanma ömrü" veya "%50'sinin hidrolize olması için gerekli süre" olarak ifade edilir. Her pestisidin hidrolize olma hızı, çeşitli pH değerlerinde değişiklik göstermektedir. Genel bir gruplandırmaya gidilirse insektisitler, fungusitlere ve herbisitlere göre alkali hidrolize karşı daha hassastırlar. İnsektisitlerden de organik fosforlu bileşikler ve karbamat'lar, klorlu hidrokarbolardan daha hızlı hidroliz olurlar. Sentetik piretroitler ise asidik ortamda stabil kalabilmekte, maksimum stabilite pH = 4'de sağlanabilmektedir (Worthing, 1983). Sulu çözeltide organik fosforlu bileşiklerin hidroliz hızı pH = 7'nin üzerinde hızla artmaktadır (Chiba, 1979). Alkali koşullar altında (OH)⁻ iyonu, hidrolize reaksiyonunu katalizlediğinden, pH > 7 olan ortamda, pH'in bir artışıyla hidroliz hızı 10 kat artmaktadır (O'brien, 1967).

Chiba (1979), yaptığı çalışmalar sonucunda seyreltme sularının nötr veya hafif asidik karakterde olmasının daha uygun olacağı kanısına varmıştır. Alkali karakterli suların pH değerlerini, amonyum veya potasyum dihidrojen fosfat (NH₄H₂PO₄ veya KH₂PO₄) katkı maddeleri kullanarak, 6.6-7.0 arasına ayarlayarak sulara tampon özellik kazandırmıştır. Alkali hidrolize hassas pestisidleri, uygulama dozlarında bu suyla seyrelttiğinde, tampon özellik kazanmış suyun pH'sının çok küçük değişimler gösterdiği ve mahlülün pH'sının nötr ortamda kaldığını gözlemiştir.

Selz (1953), emülsiyon konsantre formulasyonlarda, emülsiyon stabilitesi testleri için laboratuvarda hazırlanan sentetik sert suların referans standard olarak son derece yararlı olduğunu, ancak doğada değişik sertlik derecelerinde ve değişik karakterdeki (içerdikleri iyonlar açısından) suların bu formulasyonlara etkisi konusunda tam bir bilgi veremeyeceğini belirtmiştir. Kalsiyum karbonat (CaCO₃)⁻² cinsinden ifade edilen toplam sertliği etkilemeyen diğer kalsiyum ve magnezyum tuzlarının, ayrıca sodyum ve potasyum tuzlarının miktarının emülsiyon olma özelliğine, kuvvetli iyonik tuz etkisi yapabileceğini laboratuvar çapında yaptığı bir deneme ile açıkça gözlemiştir. Toplam sertlik derecesi 1000 ppm olan 2 su örneğinden birine sadece kalsiyum klorid, diğerine ise kalsiyum klorid ve magnezyum sulfat ilave ederek, sadece kalsiyum klorid içeren suyun fazla kreleşmeye neden olduğunu, diğerinin ise hiçbir kreleşme meydana getirmediğini gözlemiştir. Ancak ayrı ayrı hazırlanan bu suların da doğa suyunun karakterini tam olarak yansıtmadığını, doğa sularının genelde birkaç tuzu birarada ve değişik oranlarda içerebileceğini vurgulamaktadır.

Öztürk ve Şimşir (1966) ülkemizin değişik yörelerinden alınan suların, 5 adet EC formulasyonda yapılan emülsiyon stabilitesi testlerinde, 180-350 ppm (CaCO₃'a göre) arasındaki sertlik derecesine sahip suların iyi emülsiyon verdiklerini bildirmektedirler.

Drewe ve Winchester (1979)'a göre; emülsiyon konsantre ilaçların stabilitesi veya dekompozisyon durumları; etkili maddenin kimyasal analizi sonucu elde edildiği gibi, formulasyonun görünüşü ve onun fiziksel özelliklerinin (emülsiyon stabilitesi gibi) tayini ile de gözlenebilmektedir. Formulasyon içinde yer alan emülgatörlerde alkol veya suyun bulunması halinde nitrofenol oluşumu sonucu, hazırlanan emülsiyon renginde sarılaşma meydana gelir. Fenitrothion terkipli bir formulasyonda yapılan bu çalışmaya göre, bu tür görünümle dekompozisyon gözlenebilmesi pekçok organik fosforlu insektiside rastlanabilecek bir olaydır.

Bu literatürün ışığı altında, 5 yıllık bir çalışma ile ülke çapında ilaçlamanın yoğun olduğu Mayıs-Eylül ayları arasında su örnekleri alınmış ve alınan örneklerin pH değerleri ve sertlik dereceleri saptanmıştır. Bunun yanında, alkali ortamda yarılanma ömrü kısa olan 23 adet etkili madde seçilmiş, bu etkili maddeleri içeren ruhsatlı ilaçlar, önerilen kullanma dozlarında doğadan alınan su örnekleri ve katkı maddesi ilave edilmiş su örnekleri ile ayrı ayrı seyreltilerek pH değerleri ölçülmüştür. Ayrıca, sertlik dereceleri 342 ppm'in dışında bulunan bazı su örnekleriyle insektisit, akarisit ve herbisit grubunu temsil edecek şekilde seçilen üç adet ilaçta emülsiyon stabilitesi testleri uygulanarak, sertlik derecelerinin ilaçların emülsiyon stabiliteelerini ne şekilde etkilediği saptanmaya çalışılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Çalışmanın ana materyalini ülke çapında seyreltme suyu olarak kullanılan kaynaklardan alınan su örnekleri, pH değerlerinin saptanmasında kullanılan pH metre (Orion Research Ion Analyzer, Model 407/A), KH_2PO_4 ve $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ katkı maddeleri, sertlik derecelerinin tayininde kullanılan indikatör ve standart çözeltiler teşkil etmiştir. pH değerlerinin saptanmasında (Anonymous, 1966; 1967) yöntemi uygulanmıştır.

pH metrede, ölçümler için cam-kalomel kombine elektrotlar kullanılmıştır. Aygıt, pH: 4 ve 7 olan tampon çözeltilerle ayarlandıktan sonra, 100 ml su örneği alınarak pH değeri ölçülmüştür.

Alkali karaktere sahip suların pH değerlerini nötr veya hafif asidik ortama ayarlamak ve sulara tampon özellik kazandırmak amacıyla, Chiba (1979)'nın önerdiği yöntem kullanılmıştır. KH_2PO_4 ve $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ katkı maddeleri ayrı ayrı denemeye alınmıştır. 100 ml su örneği alınarak 0.05 g katkı maddesi ilave edilmiş (0.5 g/l su doz için) ve bundan sonraki pH değerleri ölçülmüştür.

Suların sertlik derecelerinin saptanmasında "EDTA Titrasyon yöntemi" kullanılmıştır (Tüzüner, 1990).

Bu yöntem gereği;

5 ml su örneği alınarak, saf su ile 25 ml'ye tamamlanmıştır. Ca^{+2} ve Mg^{+2} dışındaki katyonları ortamdaki uzaklaştırmak için 5'er damla "Triethendamin, KCH ve " K_4 [(Fe (CN) $_6$] $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ " indikatörleri ilave edilmiştir. Daha sonra 10 damla pH: 10 olan tampon çözelti ve 3-4 damla da "Eriochrom Black T" indikatörü damlatılarak, pembe renk yeşile dönünceye kadar 0.01 N EDTA standart çözeltisi ile titre edilmiştir. Sonuçlar Alman sertliği cinsinden bulunmuş ve ppm'ye çevrilmiştir.

Sertlik dereceleri uluslararası standart değer (342 ppm CaCO_3 'a göre) dışında bulunan suların, ilaçların emülsiyon stabiliteelerini ne şekilde etkiledikleri saptamak amacıyla en çok kullanımı olan emülsiyon konsantre formülasyonundaki ilaçlarla emülsiyon stabilite testleri yapılmıştır.

Emülsiyon satbilitesi testlerinde WHO/M/13 yöntemi" kullanılmıştır (Anonymous, 1973). Termostatlı su banyosunda 30° C'ye kadar ısıtılan 95 ml su örneği, 250 ml'lik bir behere konulmuş, pipette 5 ml ilaç alınarak, beherin merkezine doğru, bir cam baget yardımıyla devamlı karıştırılarak akıtılmıştır. %5 dozda hazırlanan bu karışım, 100 ml'lik ölçüğe aktarılarak, 30°C'deki su banyosunda 1 saat bekletilmiş, bu süre sonunda ilaçta herhangi bir kremleşme veya ayrışma olup olmadığı gözlenmiştir. Değerlendirmelerde, bu kremleşme veya ayrışma miktarının toplam 2 ml'yi geçmesi esas alınmıştır.

SONUÇLAR

Bölgeler bazında yöreyi temsil edebilecek çeşitli kaynaklardan (artezyen, çay, drenaj kanalı, dere, içmesuyu, baraj suyu, ırmak, nehir, gölet, kaynak, sulama havuzu, kuyu, şehir suyu, çeşme v.b.), Akdeniz Bölgesi'nden toplam 95; İç Anadolu Bölgesi'nden 61; Karadeniz Bölgesi'nden 90; Ege Bölgesi'nden 101; Marmara Bölgesi'nden 84; Doğu Anadolu Bölgesi'nden 53; Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nden 10 adet olmak üzere 494 örneğe ait pH ve sertlik değerleri tespit edilmiştir. Bu örneklerden, Akdeniz Bölgesi'nden alınan 95 adet örneğin sertlik dereceleri 101-769 ppm, pH değerleri ise 7.2-8.70, İç Anadolu Bölgesi'nden alınan 61 örneğin sertlik dereceleri 89-1002 ppm, pH değerleri 7.4-9.4, Karadeniz Bölgesi'nden alınan 90 örneğin sertlik dereceleri 30-2024 ppm, pH değerleri ise 6.05-8.7, Ege Bölgesi'nde incelenen 101 örneğin sertlik dereceleri 71-1955 ppm, pH değerleri 7.4-9.1 Marmara Bölgesi'nde incelenen 84 örneğin sertlik dereceleri 30-764 ppm, pH değerleri 6.1-8.5, Doğu Anadolu Bölgesi'nden alınan 53 örneğin sertlik dereceleri 40-437 ppm, pH değerleri 6.05-8.5, Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nden alınan 10 adet örneğin sertlik derecelerinin 119-310 ppm, pH değerlerinin ise 7.3-8.1 arasında değiştiği saptanmıştır.

Alınan örnelerin pH değerlerinin saptanması sonucunda, Batı Karadeniz Bölgesi'nde Zonguldak; Marmara Bölgesi'nde Adapazarı, Kocaeli ve İstanbul illerinde bulunan su kaynaklarının hafif asidik ve nötr karakterli oldukları; Marmara Bölgesi'nde Tekirdağ ilinin ve Doğu Anadolu'daki illerin hem asidik hem de alkali karaktere sahip su kaynaklarını birarada bulundurdıkları; diğer tüm illerin ise alkali karakterli su kaynaklarına sahip oldukları belirlenmiştir.

Sertlik dereceleri yönünden sular incelendiğinde bölge sularının iller itibariyle büyük farklılıklar gösterdiği dikkati çekmektedir. Nitekim, Akdeniz Bölgesi suları, Adana ve İçel çevresindeki drenaj kanalları suları dışında, seyreltme suyu olarak kullanılmaya uygun, Isparta ili çevresindeki sular ise bölge sularına göre biraz daha serttir.

İç Anadolu'da Çankırı ile çevresindeki bazı su kaynaklarının oldukça sert sulara sahip oldukları, bunun dışındaki illerin genelde seyreltme suyu olarak kullanılmaya uygun sertlik derecesinde su kaynaklarına sahip oldukları görülmüştür.

Doğu ve Güney Anadolu Bölgesi'nde bulunan sular ise yumuşak ve normal sertlik değerindeki sulardır.

Karadeniz Bölgesinde, doğu bölümde suların oldukça yumuşak olduğu, batıya doğru gidildikçe su kaynaklarının sertlik derecelerinin arttığı görülmüş ancak Çorum ili dışında çok sert sulara rastlanmamıştır.

Ege Bölgesi'nde Denizli ve İzmir çevresinde bulunan bazı su kaynaklarının çok yüksek sertlik derecesine sahip oldukları, diğer iller çevresinde bulunan suların ise genelde seyreltme suyu olarak kullanılmaya elverişli oldukları görülmüştür.

Marmara Bölgesi'ndeki su kaynaklarının da seyreltme suyu olarak kullanılmaya elverişli sertlik derecesine sahip oldukları belirlenmiştir.

pH değerleri alkali sahada bulunan su örneklerinden bir kısmı ile, alkali hidrolize hassas bir kısım etkili maddeyi içeren ruhsatlı ilaçların, katkı maddesi ilavesinden önce ve sonra kullanma dozlarında seyreltilmesi sonucunda elde edilen pH değerleri Çizelge 1 'de verilmiştir. Bu çizelgeden, alkali karaktere sahip sularla seyreltilen ilaçların pH değerleri 7.4-8.8 (4 ilaç hariç) aralığından değişirken, katkı maddesi ilave edilmiş (pH = 5.9 - 7.20 aralığında) aynı su örnekleriyle seyreltilmesi sonucunda pH değerlerinin 5.5-7.20 aralığında değiştiği görülmektedir. Aynı çizelgede yer alan sertlik dereceleri sütununda, aynı ilden ancak farklı kaynaklardan alınan suların sertlik derecelerinin farklılığı da dikkati çekmektedir.

Çeşitli bölgelerden alınan ve sertlik dereceleri 342 ppm'in dışında olan ekstrem su örnekleriyle bazı emülsiyon konsantre ilaçlara (Decis EC 2-5, Ester H, Trazam) ait emülsiyon stabilite testleri yürütülmüş ve sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir. Şahit denemelerde laboratuvarında hazırlanan 342 ppm sertlikteki su örneği kullanılmış ve bu suyun denenen ilaçlarla uygun emülsiyonlar (kremleşme, ayrışma, tortu oluşturmaya meydana getirdiği gözlenmiştir. Denizli'den alınan 1104 ve 1179 ppm'lik sertlik derecesine sahip sular Decis EC 2-5 ilacı ile yüksek düzeyde (9 ml) kremleşme meydana getirirken, aynı sular Ester'H ilacı ile hazırlanan emülsiyonlarda sadece 2.5 ml kremleşme oluşturmuştur. Her iki durumda da, suların 1000 ppm'den yüksek sertlik derecesine sahip oluşu emülsiyonları olumsuz yönde etkilemiştir. Ancak, 1000 ppm'in üzerinde sertlik derecesine sahip İzmir'den alınan su örneği Trazam ilacında uygun emülsiyon verebilmiş, ayrıca oldukça düşük değerdeki yumuşak sularla hazırlanan emülsiyonlarda da bir problem gözlenmemiştir.

TARTIŞMA VE KANI

Ülkemizde ilaçların seyreltilmesinde kullanılan sular pH değerleri yönünden değerlendirildiğinde karşımıza çıkan tablo şudur: Zonguldak, Sakarya, Kocaeli, İstanbul ve Erzincan ili ve çevresindeki sular hafif asidik ve nötr karakterlidir. Tekirdağ, Erzurum, Kars, Ağrı, Muş, Bitlis, Van illeri çevresinde ise hem alkali karaktere ve hemde hafif asidik-nötr karaktere sahip su kaynakları bir arada bulunmaktadır. Bunun dışında bütün illerdeki su kaynakları alkali karaktere sahiptirler. Ancak İç Anadolu, Ege ve Akdeniz Bölgesi suları, diğer bölgelere oranla daha fazla alkali karaktere sahiptirler.

ÇİZELGE 1. Alkali hidrolize hassas bazı etkili maddeleri içeren ilaçların, kullanma dozlarında, katkı maddeli ve katkı maddesiz su örnekleriyle seyreltilmesi sonucu ölçülen pH değerleri, bu örneklerin alındığı iller ve sertlik dereceleri

İLLER	Sertlik derecesi (ppm)	pH (su)	pH 0.5 g KH_2PO_4 /l.su	pH 0.5 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ /l.su	Denen ilacın adı (etkili madde adı)	Kullanım dozu g/100 l.su	pH Su+ilaç	pH Su+ilaç+ KH_2PO_4	pH Su+ilaç+ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
ANKARA	153	8.5	6.5	6.5	Basudin 20 Em. (Diazion)	300	8.45	6.7	6.65
ANKARA	225	8.2	6.6	6.4	Malathol 60 EM (Malathion)	100	7.8	6.8	6.65
ANTALYA	101	8.0	6.50	6.45	Metasystox R (Oxydemeton-methyl)	100	8.10	6.55	6.35
ANTALYA	304	8.45	6.8	6.60	Anthio 33 (Formothion)	150	7.55	6.60	6.45
ANTALYA	142	8.40	6.50	6.50	Azakron 40 SC (Monocrotophos)	250	6.80	6.40	6.20
ANTALYA	364	8.65	6.55	6.50	Supracide 40 EC (Methidathion)	75	8.60	6.70	6.45
ANTALYA	769	8.70	7.20	6.95	Curacron 500 EC (Profenofos)	300	8.60	7.20	6.85
AYDIN	275	8.4	6.5	—	M.Azinphos M 20 EC (A.methyl)	375	7.4	6.4	—
AYDIN	255	8.5	—	6.2	Komithion 50 (Fenitrothion)	200	8.5	—	6.6
BALIKESİR	278	7.3	5.9	—	DDVP 50 EM (Dichlorvos)	200	6.55	5.5	—
BİTLİS	129	8.4	—	6.4	Croneton (Ethiofencarb)	100	8.1	—	6.55
BURDUR	216	7.9	6.5	—	Captan'H (Captan)	300	7.7	6.7	—
BURDUR	255	7.6	—	6.5	Captan'H	300	7.7	—	6.5
BURSA	238	8.0	—	6.35	DDVP 50 EM	200	6.3	—	5.5
BOLU	120	8.1	6.4	6.3	K.Methyl Kotniyon WP (M.Parathion)	200	7.5	6.4	6.4
BOLU	210	8.0	6.5	6.4	Arrivo 25 EC (Cypetmehrin)	20	8.0	6.7	6.6
BOLU	220	8.6	6.7	6.3	İmidan 50 WP (Phosmet)	200	8.3	6.8	6.7
BOLU	516	8.7	7.25	7.0	Lebaycid 50 EM (Fenthion)	150	8.7	7.0	7.2
ÇANKIRI	923	7.7	—	6.4	Sumicidin 20 EC (Fenvalerate)	40	8.2	—	6.5
ÇORUM	992	7.0	—	6.1	Nuvacron 40 SC (Monocrotophos)	250	6.1	—	5.5
ELAZIĞ	149	8.2	6.6	—	Bay Cofol 20 EM (Dicofol)	200	8.4	6.7	—
ISPARTA	344	7.5	6.5	—	Dursban 4 (Chlorpyrifos-ethyl)	180	8.1	6.6	—
ISPARTA	196	7.9	—	6.5	Hektavin 85 (Carbaryl)	200	8.2	—	6.5
ISPARTA	334	7.9	—	6.6	Dursban 4	180	7.8	—	6.7
İZMİR	295	8.0	6.5	—	Supracide 40 EC	150	8.4	6.6	—
İZMİR	177	8.1	6.2	—	Poligor (Dimethoate)	150	7.8	6.6	—
İZMİR	206	8.2	6.2	—	Hektavin 85	200	7.9	6.5	—
İZMİR	295	8.6	—	6.2	Supracide 40 EC	150	8.0	—	6.5

ÇİZELGE 1'in devamı

İLLER	Sertlik derecesi (ppm)	pH (su)	pH 0.5 g KH_2PO_4 /l.su	pH 0.5 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ /l.su	Denen ilacın adı (etkili madde adı)	Kullanım dozu g/100 l.su	pH Su+ilaç	pH Su+ilaç+ KH_2PO_4	pH Su+ilaç+ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
İZMİR	403	8.0	—	6.0	M.Azinphos M 20 EC	375	7.7	—	6.5
KONYA	246	7.9	—	6.6	Poligor	150	7.9	—	6.5
MANİSA	206	8.3	—	6.3	Dimecron 50 SCW (Phosphamidon)	100	8.8	—	6.5
MANİSA	246	9.1	6.3	—	Dimecron 50 SCW	100	7.9	6.55	—
MANİSA	462	8.6	6.7	—	Komithion 50	200	8.3	6.5	—
MUŞ	379	7.85	—	6.5	Decis EC 2-5 (Deltamethrin)	50	8.5	—	6.7
ORDU	198	7.45	6.6	—	Decis EC 2-5	50	8.45	6.7	—
SAMSUN	149	7.9	5.6	—	Nuvacron 40 SC	250	6.0	5.5	—
TRABZON	248	7.6	6.3	—	Croneton	100	8.75	6.4	—
VAN	179	8.1	—	6.4	Bay-cofol 20 EM	200	8.4	—	6.65
ZONGULDAK	516	6.3	—	—	Sumicidin 20 EC	40	8.4	6.7	—

ÇİZELGE 2. Çeşitli bölgelerden alınan ve sertlikleri standart değerin (342 ppm) dışında bulunan bazı su örneklerine uygulanan emülsiyon stabilite test sonuçları

Kullanılan ilacın adı (Etkili madde adı)	İLLER	Sertlik derecesi (ppm)	Emülsiyon durumu
Decis EC 2-5 (Deltamethrin)	TRABZON	50	Uygun
	TRABZON	119	Uygun
	BURDUR	442	Uygun
	DENİZLİ	1104	Üstte 9 ml kremleşme, dipte seyrelme
	DENİZLİ	1179	Üstte 9 ml kremleşme, dipte tamamen seyreltik emülsiyon
	İZMİR ŞAHİT	1955 342	Üstte ve dipte eseri renksiz ayrışma Uygun
Ester'H (2,4-Disooctylester)	EDİRNE	61	Uygun
	EDİRNE	557	Uygun
	AYDIN	597	Uygun
	ANTALYA	769	Uygun
	İZMİR	1053	Dipte eseri tortu
	DENİZLİ ŞAHİT	1104 342	Üstte 2.5 ml kremleşme Uygun
Trazam (Amitraz)	MUĞLA	557	Uygun
	AYDIN	597	Uygun
	DENİZLİ	658	Uygun
	ANTALYA	769	Üstte 7 ml kremleşme, dipte seyrelme
	İZMİR	1053	Uygun
	DENİZLİ ŞAHİT	1104 342	Üstte 6 ml kremleşme, dipte seyrelme Uygun

Çizelge 1'de de görüldüğü gibi Worthing (1983), O'brien (1967), McNall (1974) ve Chiba (1979) tarafından alkali hidrolize hassas olduğu bildirilen pestisitlerden Ülkemizde kullanımı yaygın olanlar arasından seçilen ilaçların kullanma dozlarında alkali karaktere sahip sularla seyreltilmesi halinde, ortamın pH'sı alkali karakterde kalmıştır. Ancak, katkı maddeleri ilavesiyle pH arzu edilen hafif asidik veya nötr ortama getirilebilmiştir. Bu sonuç, Chiba (1979) tarafından belirtilen katkı maddesi ilavelerinin sulara tampon özellik kazandırabileceği sonucunu desteklemektedir.

İlaçların seyreltilmesinde kullanılan su kaynaklarının sertlik dereceleri yönünden ülke çapında bir değerlendirilmesi yapıldığında, Ülkemizin doğusunda oldukça yumuşak suların bulunduğu batıya doğru gidildikçe sertlik derecelerinin artarak normal sertlik derecelerine ulaştığı belirlenmiştir. Ülkemiz'de sert sulara sahip illerin Çorum, Çankırı, Denizli, Isparta illeri; İzmir Aliağa ilçesi ve Adana-İçel çevresindeki drenaj kanal sularının da oldukça sert sular olduğu saptanmıştır.

Ülkemiz sularının sertlik derecelerinin değerlendirilmesinde Ankara Zirai Mücadele Araştırma Enstitüsü'nde uluslararası en yüksek standart olarak bilinen 342 ppm (CaCO₃'a göre) değeri esas alınmıştır. Bu değer üzerinden yapılan emülsiyon

stabilite test sonuçlarında, genelde 30-129 ppm aralığındaki su örnekleriyle tolerans sınırları içinde uygun emülsiyonlar elde edilirken, 342 ppm'in üzerindeki örneklerle genelde 1000 ppm'in üzerindeki sertlik derecesinin ilaçların emülsiyonlarını olumsuz etkilediği saptanmıştır. Ancak, 1000 ppm civarında sertliğe sahip olup, emülsiyonlarının tolerans sınırları içinde olduğu sular da tespit edilmiştir (Çizelge 2). Bu durumun, aynı sertlikteki suların içerdikleri farklı iyonlardan ileri gelebildiği düşünülmüştür. Çünkü, Linder (1971)'e göre aynı değerde sertlik derecesine sahip (CaCO_3 cinsinden) sular farklı iyonlar içerdiklerinde EC formülasyonlarda farklı davranışlar gösterebilmekte, Ca^{+2} iyonu Mg^{+2} iyonuna oranla, Cl^{-1} iyonu da SO_4^{-2} iyonuna oranla daha fazla kremleşmeye neden olabilmektedir. Nitekim, Setz (1953)'de sulardaki kalsiyum ve magnezyum tuzları ile sodyum ve potasyum tuzlarının miktarının emülsiyon olma özelliğine etkili olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca, suların sertlik derecesi dışında, ilaçta bulunan emülgatör ve etkili maddenin özellikleri gibi başka faktörlerden de bu durumun kaynaklanabileceği bilinmektedir (Drewe and Winchester, 1970). Sonuç olarak, sertlik derecesi 1000 ppm'in üzerindeki su kaynaklarının olanaklar ölçüsünde, ilaçların uygulanmaya hazırlanmalarında, seyreltme suyu olarak kullanılmamasının, uygun olacağı görüşüne varılmıştır.

TEŞEKKÜR

Araştırmalarımızda, su örneklerinin alımlarını gerçekleştiren Enstitü arkadaşlarımıza, örnek alımlarında yardımcı olan ve önerileri ile katkıda bulunan Zirai Mücadele Araştırma Enstitüleri ile Tarım İl Müdürlükleri ve Bitki Koruma Şube Müdürlükleri yetkili ve elemanlarına teşekkür ederiz.

SUMMARY

INVESTIGATIONS ON THE CHARACTER OF THE WATERS, FOR PREPARING PESTICIDE MIXTURE, IN THE REGIONS THAT PLANT PROTECTION CHEMICALS ARE USED INTENSIVELY IN TURKIYE

This study had been carried out to determine the pH values and hardness of the water samples which were collected from different resources, in the months which pesticide usage is intensive.

In our country, the waters around Zonguldak, Sakarya, Kocaeli, Istanbul, Erzurum, Kars, Ağrı, Muş, Bitlis and Van cities have both alkaline and slight acidic or neutral character. However the waters around Tekirdağ, Erzurum, Kars, Ağrı, Muş, Bitlis and Van cities have both alkaline and slight acidic or neutral character. All the cities waters except the cities mentioned above, have alkaline character.

It seems reasonable that the water most suitable for preparing pesticide mixtures will be neutral or slightly acidic. To reduce the possibility of alkaline hydrolysis of pesticides in spray tanks, when naturally alkaline waters are used, some additives ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ or KH_2PO_4) at the rate of 0.5 g/l water can be used.

Water hardness has increased towards to the western part of Türkiye, although it has very low values in the east. The hard water resources has been located Çorum, Çankırı, Denizli, Isparta cities and the drainage canals waters has been detected in İzmir-Aliağa, Adana-Içel cities. These waters which have more than 1000 ppm water hardness should not be used for dilution EC pesticides due to their negative effect on the emulsion stability.

LİTERATÜR

- ANONYMOUS, 1966. pH values and their determination. The British Drug House LTD. Laboratory Chemicals Group. Poole, England. 15.
- _____, 1967. Specifications for pesticides. World Health Organization, Geneva. 300.
- _____, 1973. Specifications for pesticides used in public health. World Health Organization, Geneva. 333.
- CHIBA, M., 1979. Use of ammonium or potasium dihydrogen phosphate to protect pesticides in spray mixtures prepared with alkaline waters, J. agric. Fd. Chem., **27** (5): 1023-1026.
- DREWE, N.W. ve J.M. WINCHESTER, 1970. Practical problems in accelerated testing of pesticides formulations. Pesticide Science, **1** : 279.
- LINDER, P., 1971. IUPAC. International Congress of Pesticide Chemistry, Telaviv. 453-469.
- MCNALL, L. R., 1974. American vegetable grower, New York., 35-36.
- NIESSEN, R.D., 1967. Formulation of pesticides-possibilities and limitations. Pflanzenschutz-Nachrichten, Bayer, **27** (1) : 75-89.
- O'BRIEN, R.D., 1967. Insecticides: Action and metabolism. Academic Press, New-York, 332.
- ÖZTÜRK, S ve N. ŞİMŞİR, 1966. İlaçların emülsiyon stabilitesine Türkiye sularının sertlik derecelerinin etkisi üzerine araştırmalar. Bitki Koruma Bülteni, **5** (4) : 180-190.
- SELZ, E., 1953. Pesticide formulation, liquid concentrates problems. J. agric. Fd. Chem., **1** (5) : 381-386.
- TÜZÜNER, A., 1990. Toprak ve su analiz laboratuvarları el kitabı. T.O.K.B. Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Ankara. 375.
- WORTING, G.R., 1983. Pesticide manual, a world compandium. The British Crop Protection Council, Great Britain. 12420.