

**KARADENİZ BÖLGESİNDE 1961 YILINDA FINDIK KURDUNA
MÜESSİR OLMAYAN HEPTACHLOR'lar ÜZERİNDE ARAŞTIRMALAR**

Talip ÖDEN

Canâ OTACI

Cevdet SEVİNTUNA

Giriş.

Senelerden beri karadeniz bölgesinde fındık kurduna karşı mücadelede kesin sonuçlar veren % 2,5 toz heptachlor'un 1961 yılında bu zararlıya müessir olmadığı görülmüştür. Bu durumun ilaçlarla ilgili sebeplerini araştırmak için Ankara Ziraî Mücadele İlaç ve Aletleri Enstitüsünde çalışmalar yapılmıştır. Bu yazı bu çalışmaların bir kısmını ihtiva etmektedir.

1961 yılında kullanılan toz heptachlor'lar aynı sene Koruma Firması tarafından 5 ayrı parti halinde imal edilmiştir. Devlet mücadelelerinde kullanılan ilaçların tahlilleri Enstitümüzde yapılmakta ve bunların ağzı mühürlü kavanozlardaki numuneleri Enstitümüzde, çuvallar içindeki numuneleride Ankara Bölge Ziraî Mücadele Levazım Ambarları depolarında muhafaza edilmektedir. Araştırmalarda kullanılan numuneler bu yerlerden alınmıştır. Ayrıca, dolgu maddesinin heptachlor'un stabilitesi üzerine tesiri olduğundan, bu hususu da araştırmak için aynı firmanın 1960 yılı imali olan kimyevi, fizikî analizleri ve tatbikatı iyi netice vermiş bir heptachlor numuneside araştırmalarda kullanılmıştır. Bu numune imal edildiği tarihten beri Ankara Ziraî Mücadele Levazım Ambarları deposunda muhafaza edilen 5. ci partiye aittir.

Her araştırmaya ait metod ve neticeler bu araştırmalara ait başlıklar altında izah edilmiştir.

Heptachlor'un toksisitesine tesir eden faktörler üzerinde bir çok araştırmalar yapılmıştır. Ginsburg ve Jobbins (1954) direk güneş ışığının heptachlor'un toksisitesinde 2 gün sonra % 1 azalmaya sebep olduğuna işaret etmektedir. Tinkham (1953) Hippelates collusor mücadelesinde toksisiteye tesir eden faktörleri münakaşa etmektedir. Yazara göre, insektisidlerin stabilitesine tesir eden faktörlerden biri de ısıdır ve ısı kullanılan insektisidlere şu şekilde tesir etmektedir: Aldrin ve dieldrin 100°C. ye muka-

vimdir; chlordane 60°C. de % 21; heptachlor 60°C. de % 12, 100°. de % 15; BHC 60°C. de % 46 ve lindane 20°C. de % 50 bozulur. Yazar bu bozulmaların kaç günde olduğuna dair bir bilgi vermemektedir. Rainwater et all (1953) % 5 heptachlor ihtiva eden tozları PH 8.80 ve yoğunluğu 34.37 lb/cu/ft. olan kalsiyum karbonat içinde, kapalı cam şişelerde veya kâğıt torbalarda % 100 nisbi rutubette saklamışlardır, bir senelik bir muhafaza sonunda müessiriyette bir azalma ve önemli bir ayrışma olmamıştır. Mistic ve Gaines (1953) mayi olarak tatbik edilen insektisidlerin toksisitesine iklimatik faktörlerin tesirini tayin için laboratuvar ve tarlada kafes denemeleri yapmışlardır. Bu araştırmacılara göre, normal iklimatik şartlarda *Anthonomus grandis*'e karşı dieldrinin toksisitesi uzun zaman devam etmiş, fakat, BHC, aldrin, heptachlor ve methyl parathion'un toksisitesi ise önemli derecede azalmıştır. Aldrin ve heptachlor normal şartlardan korunduğu zaman bile toksisitede oldukça önemli bir kayıp görülmüştür. İlâç tatbikinden hemen sonra nebatlara 0,5 inçlik sun'i yağmur heptachlor'un toksisitesinde önemli derecede azalmaya sebep olmuştur. Eğer yağmur ilâç tatbikinden 24 saat sonra tatbik edilirse, toksisitedeki azalma ilâçlamadan hemen sonra yağmur tatbikine nazaran daha fazla olur. Yüksek ısı (46. 7°C.) toxaphene, EPN, aldrin, dieldrin ve heptachlor'un *Anthonomus grandis*'e karşı toksisitesini düşük ısıya nazaran (20°C.) daha fazla azaltmıştır.

Malina et all (1956) dolgu maddelerinin satıh asiditesi (pKa) ile toz heptachlor formülasyonlarının aktivite ve stabilitesi arasında bir bilgi olduğunu tesbit etmişlerdir, kullandıkları muhtelif dolgu maddelerinin satıh asiditesi ve bunlarla formüle edilmiş toz heptachlor formülasyonlarının stabilitesi şu şekildedir :

Dolgu maddesi	pKa	Stabilite
Attaclay	1	Zayıf
Barden clay	1	»
Celite	1	Oldukça iyi
Talk	3,3	İyi
Pyrax ABB	3,3	»
CCC diluent	3,3	»

Bu araştırmacılara göre, oksijen ihtiva eden maddeler (meselâ dietilen glikol gibi) formülasyona ilâve edildiği zaman stabilite artmaktadır. Alkol, keton, glikol ve eter ilâvesi de bozulmayı önlemektedir. Alkali maddeler (kostik soda, üre, kireç, Na₂CO₃, CaCO₃) oksijen ihtiva eden materyaller kadar tesirli değildir ve stable heptachlor formülasyonları için en uygun pKa 1-3 arasındadır. Gene bu araştırmacılara göre, toz heptachlor formülasyonlarını bir gün 50°C. de saklamak 38 gün oda ısısında saklamaya bedeldir. 30 gün 50°C. de saklamak ise 3 sene normal şartlar da muhafazaya eşittir.

Lhoste ve Gerard (1957) Fransa'daki dolgu maddelerinin heptachlor'un toksisitesine tesiri üzerinde çalışmışlardır. Dolgu maddesi olarak, kaolin, silis, tebeşir ve talk kullanılmıştır. Bu araştırmacılar, kaolinin heptachlor'a uygun olmadığını kesin olarak tesbit etmişlerdir. Kaolinle yapılan preparatlar 50°C. de ve bir kaç gün içinde insektisid güçlerini kaybetmektedir. Si-

ÇETVEL 1

50 gr heptachlor numunelerinin 30 dakika elenmesinden sonra elek analizi neticesi

Parti No:	Elek açıklığı (mikron)	Mesh	Elekler üzerindeki ve ya aralarındaki miktar	
			gr.	%
1	149 da kalan	100	0.0	0.0
	74 de kalan	200	0.016	0.032
	44 de kalan	325	37.92	75.84
	44 den geçen	325	10.94	21.88
2	149 da kalan	100	0.031	0.062
	74 de kalan	200	4.19	8.38
	44 de kalan	325	32.31	64.62
	44 den geçen	325	12.79	25.58
3	149 da kalan	100	0.20	0.40
	74 de kalan	200	0.15	0.30
	44 de kalan	325	35.71	71.42
	44 den geçen	325	13.35	26.70
4	149 da kalan	100	0.09	0.18
	74 de kalan	200	6.96	13.92
	44 de kalan	325	30.86	61.72
	44 den geçen	325	11.52	23.04
5	149 da kalan	100	0.15	0.30
	74 de kalan	200	6,72	13.45
	44 de kalan	325	27.70	55.40
	44 den geçen	325	15.10	30.20
5 (1960)	149 da kalan	100	0.02	0.04
	74 de kalan	200	4.56	9.12
	44 de kalan	325	33.80	67.60
	44 den geçen	325	11.17	22.34

lisler de kesin olarak heptachlor'a bozucu tesir yapmaktadır, talkların tesiri ise çok azdır. Tebeşirler pratik olarak heptachlor'un insektisid özelliklerini değiştirmezler. Bundan başka, dolgu maddesinin ilâca olan uygunluğu ile birleşimi arasında da bir münasebet vardır, meselâ % 97 den fazla CaCO₃ ihtiva eden bir dolgu maddesi insektisidi bozmaz. Buna karşılık % 40-91 silis ihtiva edenler heptachlor'u bozarlar. % 40-50 den az silis ihtiva eden dolgu maddeleri arasında alimünyumca zengin olanlar daha uygundur.

Heptachlor numunelerinde zerre büyüklükleri ve formülasyon içinde dağılımları

Bilhassa kontak tesir eden toz insektisidlerde, zerre büyüklüğü ilâcın aktivitesi üzerinde önemli rol oynamaktadır. Zerreleri küçültmek suretile satış genişletilir, bu suretile aktivite de artırılmış olur. Zerreleri çok fazla küçültmekte uçma ve bozulmaya sebep olacağından mahzurludur. Çok küçük zerrelerin çökmeside azdır. Toz ilâç, aktif ve dolgu maddesinin öğütülüp karıştırılması suretile yapılmışsa, bu maddelerin zerre büyüklükleri arasında çok fark da olmamalıdır. Mevcut partilere de zerre büyüklükleri ve dağılışı iki şekilde yapılmıştır:

I. Eleme. Partiler ro-tap elek makinası ile 325, 200 ve 100 mesh'lik eleklerden elenerek fraksiyonlarına ayrılmıştır. Yukardaki mesh'ler sırası ile 44, 74 ve 149 mikrona tekabül etmektedir. Numuneler elenirken her 10 dakikada motor durdurulup, eleklerin üzerindeki ilâçlar bir fırça ile bir araya toplanmıştır. Elemenin sonunda her elek üzerinde kalan kısım fırça ile petrilere alınarak tartılmış ve % miktarları hesap edilmiştir. Yapılan bir çok eleme denemelerinden birinin neticesi cetvel 1 de gösterilmiştir. Bilhassa fındık kurduna müessir olmadığı bildirilen 4 ve 5 ci partiler ile diğer parti-

CETVEL 2

Heptachlor parti ve fraksiyonlarının litre ağırlığı, yoğunluk ve ortalama yüzey yarı çapı

Parti ve fraksiyonları	Litre ağırlığı (gr.)	Yoğunluk	Ortalama yüzey yarı çapı (mikron)
1	691 ± 8	2.09	6.6
2	698 ± 8	2.09	8.86
3	690 ± 8	2.35	5.95
4	691 ± 8	2.38	5.54
5 (1960 imali)	697 ± 8	2.31	5.51
I B	—	2.79	3.49
2 B	—	2.64	7.59
3 B	—	2.57	17.2
4 B	—	2.62	12.9
5 B (1960 imali)	—	2.59	7.56
I C	—	2.43	3.0
2 C	—	2.46	2.34
3 C	—	2.23	5.9
4 C	—	2.42	4.3
5 C (1960 imali)	—	2.43	2.6

lerin fraksiyon miktarları arasında fark yoktur ve eleme denemesi heptachlor'ların bozukluğu hakkında bir fikir vermemektedir.

2. Yüzey sahası ölçülmesi ile: Zerre sathının mevzuubahs olduğu zamanlar zerre çaplarının ortalama kıymeti, zerre büyüklüğü dağılımından daha önemlidir. Zira, meselâ küp şeklinde olan bir zerrenin kenar uzunluğu $l\sqrt{2}$ den az ise, gözenek genişliği 1 olan bir elekten bu zerreler geçebilir, fakat bu zerreler köşegenleri boyunca delik üzerinde bulunurlarsa geçme ihtimalleri azdır. Zerrelere ortalama satıh çapı, aynı satıhlı kürenin çapı olarak ifade edilir. Heptachlor numunelerinde özel satıh çapı permeabilite metodu ile Rigden cihazını kullanarak tayin edilmiştir. Cetvel 2 de elek metoduna göre elde edilen fraksiyonların litre ağırlıkları, yoğunlukları ve mikron olarak ortalama yüzey yarı çapları verilmiştir. 74 mikrondan küçük, fakat 44 mikrondan büyük zerreler B ve 44 mikrondan küçük zerreler C harfleri ile gösterilmiştir. Partilerin litre ağırlıkları arasında bir fark yoktur. Partilerin ve fraksiyonlarının yoğunluk ve ortalama yüzey yarı çapları arasında farklar gözükmemekte ise de bu farklar tesir ettiği bildirilen 1,2 ve 3 cü parti ve fraksiyonları arasında dahi vardır. Bu bakımdan litre ağırlığı, yoğunluk ve ortalama yüzey yarı çapları tatbikattaki aksaklığın sebebi hakkında bir fikir vermemektedir.

Aktiv maddenin dolgu maddesi tarafından taşınıp taşınmadığı

Toz ilâçlar iki metod ile hazırlanmakta, ya dolgu maddesi aktiv madde ile karıştırılmakta veya aktiv madde dolgu maddesine emdirilmektedir. Emdirme usulü ile hazırlanmış toz ilâçlarda aktiv madde tozun bütün fraksiyonlarında aynı oranlarda bulunduğundan aktiv maddenin dolgu maddesi tarafından taşınıp taşınmaması bu tip ilâçlarda çok önemli değildir. Toz ilâçlarda zerrelere nebat üzerine çökmesine yani taşınmasına tesir eden bir çok faktörlerden biride aktiv ve dolgu maddesi zerreleri arasında büyük bir fark olup olmamasıdır.

Bu bakımdan, aktiv maddenin taşınması için bu gün toz ilâçların imalinde şu teknik kullanılmaktadır: Eğer formülasyon % 5 veya daha fazla aktiv madde ihtiva edecekse, aktiv madde doğrudan doğruya dolgu maddesi ile karıştırılıp öğütülebilir. Fakat aktiv madde % 5 den daha az olacak ise bu takdirde aynı dolgu maddeleri ile evvelâ % 30-40 lık bir formülasyon yapılır ve sonra bu formülasyon dolgu maddesi ile arzu edilen konsentrasyona seyreltilir. Bu şekilde yapılmadığı, meselâ 2.5 kısım aktiv madde 97.5 kısım dolgu maddesi ile doğrudan doğruya karıştırılarak yapılırsa, ilâcın fiziki ve kimyevi vasıfları uygun olsa bile tatbikatta aktiv maddenin çoğu muayyen bir mesafeye düşmekte toz daha uzak mesafeye gittiği halde aktiv maddeyi ihtiva etmektedir (G. O. Telle, 1962, özel konuşmalar).

Cetvel 1 ve 2 nin tetkikinden de anlaşılacağı üzere bir partinin fraksiyon % deleri ve fraksiyonlarının yoğunluk ve ortalama yüzey yarı çapları arasında fark vardır. Fakat bu fark bütün partilerde aynı şekilde görülmektedir. Fraksiyonlarda aktiv maddenin dağılışı tatbikatta aktiv madde bakımından iyi bir kaplayış elde edilip edilemeyeceğine işarettir. Aktiv maddenin ekserisi büyük zerrelere fraksiyonda ise, evvelâ aktiv maddenin çökmesi ve bunun üzerine aktiv madde ihtiva etmeyen dolgu maddesinin kaplaması ihtimali vardır. Diğer taraftan aktiv madde küçük zerrelere fraksiyon-

CETVEL 3

Heptachlor partilerinin ve fraksiyonlarının aktif madde miktarları

Parti veya fraksiyon	Ekstraksiyon % (Teknik Heptachlor)	Kolorimetrik (Renk)	Kimyevi % (Heptachlor)
1	3.65	—	2.54
2	3.63	—	2.42
3	3.60	—	2.48
4	3.36	—	2.42
5	3.67	—	2.57
5 (1960 imali)	2.66	—	1.91
1 A	—	Renksiz	—
2 A	—	Açık pembe	—
3 A	—	Renksiz	—
4 A	—	Renksiz	—
5 A	—	Pembe	—
1 B	3.6	Pembe	—
2 B	3.2	Koyu pembe	—
3 B	3.2	Pembe	—
4 B	2.8	Koyu pembe	—
5 B (1960 imali)	2.1	—	—
5 B (1961)	—	Koyu pembe	—
1 C	4.2	Koyu pembe	—
2 C	4.2	Koyu pembe	—
3 C	4.4	Pembe	—
4 C	4.6	Koyu pembe	—
5 C (1961)	—	Koyu pembe	—
5 C (1960)	3.2	—	—

da ise çeşitli faktörler dolayısıyla aktif madde ihtiva eden bu küçük zerreler çökmeyebilir. Bu hususu da fraksiyon ve partilerdeki aktif madde miktarları aydınlatmaktadır. Aktif madde tayinleri şu metodlarla yapılmıştır:

1. **Ekstraksiyon:** Parti ve fraksiyonları aseton ile soxhlet'te 8 saat müddetle ekstrak edilmiştir. Eriticiden muayyen miktarlar su banyosunda uçurulmuş ve tartım suretile % teknik heptachlor'lar tayin edilmiştir.

2. **Fraksiyonların kolorimetrik tayini:** Fraksiyonların benzendeki çözeltisi 0.5 molar etanol amin ve potasyum hidroksidin butil sellosolve'daki çözeltisi ile eşit hacim de karıştırılıp su banyosunda 15 dakika tutulup, aktif madde konsantrasyonuna göre elde edilen açık pembe-koyu viole renk spektrofotometre'de okunmuştur.

3. Partilerin kimyevî tahlilleri: 250 mgr. heptachlor'a tekabül edecek kadar ilâç ekstrakt edilerek asetik asid de çözülür. Gümüş nitrat ilâve edilir, fazlası sodyum klorür ile potansiyometrik olarak geri titre edilir.

Denemeler sonunda elde edilen neticeler cetvel 3 de gösterilmiştir. Ekstraksiyon ile bulunan miktarların % 72 si hesaplanacak olursa formülasyonlardaki % de heptachlor miktarları bulunur. 1961 yılı imalatı olan partilerin ve fraksiyonlarının aktif madde muhtevaları % 2.5 dan farklı değildir. Yalnız 44 mikrondan küçük fraksiyonlar % 2.5 dan fazla aktif madde ihtiva etmektedirler, fakat bu tabrikatta müessir olan 1,2,3 cü partiler ile tesir etmeyen 4, ve 5 ci partiler için de aynıdır. Yalnız 1960 yılı imali olan heptachlor % 2.5 dan daha az aktif madde ihtiva etmektedir. İmal edildiği sene % 2.5 aktif madde ihtiva eden bu partinin bir sene içinde aktif maddesinden bir miktar kaybettiği görülmektedir.

200 meshlik elek üzerinde kalan (A), 200 mesh'den geçen, fakat 325 mesh'den geçmeyenler (B) ve 325 mesh'den geçenler (C) ile gösterilmiştir.

Dolgu maddesinin heptachlor'un dayanıklılığı üzerine etkisi

Dolgu maddesi ile heptachlor'un stabilitesi arasındaki ilgiye ilk defa Malina et all (1956) işaret etmişlerdir. Lhoste ve Gerard (1957) yaptıkları denemelerle bu araştırmacıların hükmünü teyit etmişlerdir. Lhoste ve Gerard'ın kullandığı metodu (50 mg. p-dimetil amino azobenzen 500 ml isooc-tane'da eritilir. Bu reaktiften içinde 0.25 gr. incelenecek dolgu maddesi bulunan bir deneme tüpüne 2 ml. konur. Tüp bir kaç dakika sallanır, dolgu maddesi kırmızı renk alıyorsa bu madde heptachlor'un bozulmasına sebep olabilir. Dolgu maddesi renklenmez veya pembe, sarı, turuncu, açık kahve renklerini alırsa heptachlor'a tesiri olamayacağı anlaşılır) aynen kullanarak numunelerde, firmanın kullandığını bildirdiği dolgu maddeleri kontrol edildiğinde mermer tozu, talk ve silisli toprağın heptachlor için uygun, kieselghur'un ise uygun olmadığı görülmüştür. Kieselghur çok küçük organizmaların silisli bakiyelerinden ibarettir ve heptachlor gibi viskoz teknik materyallerin formülasyonlarında kullanıldığı zaman teknik madde kieselghur tarafından absorbe edilebilir. Dolayısıyla formülasyon kontak insektisid olarak daha az müessir olur. Mide zehiri olarak bu durumun büyük bir önemi yoktur.

Lhoste ve Gerard'a göre dolgu maddeleri heptachlor'a olduğu zaman bile kontrolleri yapılarak dolgu maddesinin uygun olup olmadığı hakkında bir fikir alınabilir. Firmanın bildirdiği ve üç değişik miktarda dolgu maddeleri hazırlanmış ve % 72 teknik heptachlor aseton içinde eritilerek dolgu maddelerine % 3.5 olacak şekilde ilâve edilmiş, aseton uçuktan sonra karıştırılmıştır (cetvel 4). Bu formülasyonlar reaktif ile renk muayenesine tabi tutularak hangi orandaki dolgu maddelerinin uygun olup olmadığı tesbit edilmiştir. Cetvel 5 de partilerin ve hazırlanan formülasyonların verdikleri renkler gösterilmiştir.

Bu dolgu maddeleri ile ayrı ayrı yapılan denemelerde yalnız kieselghur'un heptachlor için uygun olmadığı tesbit edildiğinden II, III ve IV cü formülasyonlar da kieselghur nisbetleri değişik yapılmıştır, bu suretle partilerin firmanın bildirdiği miktarda (I ci formülasyon) dolgu maddesini ihtiva

CETVEL 4**Hazırlanan Heptachlor formülasyonları**

Dolgu maddesi ve aktif madde	% miktarlar			
	I	II	III	IV
Talk	60	55	45	25
Mermer tozu	21.5	21.5	21.5	21.5
Silisli toprak	10	10	10	10
Kieselghur	5	10	20	40
Teknik heptachlor	3.5	3.5	3.5	3.5

edip etmediği kontrol edilebilmiştir. Cetvel 5 deki neticelere göre kırmızı rengi tevlit eden kieselghur'dur ve kırmızı renkte uygun olmamaya işarettir. Partilerin verdiği renk ancak IV. formülasyonda elde edilmiştir ve bu formülasyonda % 40 kieselghur ihtiva etmektedir. Bu durum dolgu maddeleri miktarı mevzuunda firma beyanını şüphe ile karşılamamızı gerektirmektedir.

CETVEL 5**Partilerin ve formülasyonların reaktifle verdiği renkler**

Farti veya formülasyon	İlacın rengi	Üstteki mayinin rengi
1	Kiremit kırmızısı	Sarı
2	» »	»
3	» »	»
4	» »	»
5 (1960 imali)	» »	»
I	Açık et rengi	»
II	Biraz koyu et rengi	»
III	Biraz koyu et rengi	»
IV	Kiremit kırmızısı	»

Netice ve Kanaat.

1961 yılı imalatı olup fındık kurdu mücadelesinde kullanılan 5 parti heptachlor arasında, tatbikatta farklı neticeler verecek kadar fark yoktur. Yalnız dolgu maddeleri bütün partiler için uygun değildir. Fakat bu uygun olmama depolama müddeti ve şekli ile ilgili olduğundan müesseriyyette bir azalma uzun zaman yüksek ısıda depolandığı zaman görülecektir. Nitekim 1960 yılı imalindedeki dolgu maddesi uygun olmadığından bir sene muhafazada aktif madde miktarı azalmıştır.

L I T E R A T Ü R

- GINSBURG, J.M. and D.M. JOBBINS 1954. Research activities in chemical control of mosquitoes in New Jersey in 1953. Proc. 41 th Ann. Meeting New Jersey Mosquito Exterim. Assoc. and 10 th Ann. Meeting Amer. Mosquito control Assoc. 279—291.
- LHOSTE, J. and J. GERARD 1957. Compatibilites des charges minerales et de l,heptachlor. Proceedings of the IV th. Internatinal Congress of Crop Protection, Hamburg, 8—15, September 1957, Vol 2, 1193.
- MALINA, M.A., A. GOLDMAN, L. TRADEMAN and P.B. POLEN 1956. Deactivation of mineral carriers for stable heptachlor dust formulation. J. Agric. Food Chem. 4, 1038—1042.
- MISTRIC, W. Jr. and J. GAINES 1953. Effect of wind and other factors on the toxicity of certain insecticides. J. econ. Ent. 46, 341—349.
- RAINWATER, C.F. E.W. DUNNAM, E.E. IVY and A.L. SCALES 1953. Calcium carbonat as a diluent for insecticide dusts. J. econ. Ent. 46, 923—927.
- TINKHAM, E.R. 1953. Control of eye gnats by soil larvicides Proc. and Papers California Mosquito Control Assoc. 21 th Ann. Conference, 67—68.