

ÇEKİRGE MÜCADELESİNDE KULLANILAN BENZENHEXACHLORİD (BHC)'NİN MERA OTLARINDA BAKİYE SEVİYELERİNİN TETKİKİ

Ayten GÜVENER¹

G İ R İ Ş

Çekirge mücadelesinden sonra otlarda kalacak benzenhexachlorid (BHC) bakiyelerinin tetkiki için 1971 yılında, muhtelif bölgelerde yapılan ilâçlamalardan sonra alınan ot numuneleri analize tabi tutulmuştur. Bu numunelerde toleransların üzerinde bakiyeler bulunması, konunun daha fazla incelenmesini gerektirmiş ve 1973 yılında, tavsiye edilen dozlarda ve iyi bir ziraat tekniğine göre ilâçlama yapıldıktan sonra alınan ot numuneleri incelenmiştir.

Klorlandırılmış hidrokarbon bileşimli tarımsal ilâçların hayvan ve insanların yağ dokularında biriktiği ve zamanla kronik zehirlenmelere sebep olduğu, son yıllarda literatürlerde geniş ölçüde yer almıştır. Bu sebeple de birçok memleketlerde, BHC kullanımı ile ilgili kısıtlama ve yasaklama kararları alınmıştır.

Japonya'da Ueda (1971) tarafından yapılan bir çalışmada, BHC'li preparatların çeltiklerde kullanımı ve çeltik saplarının hayvanlara yedirilmesi sonucu, hayvan sütlerinde yüksek miktarda Beta-BHC bulunduğu, etlerinde bulunan miktarların da Amerika ve İngiltere'de bulunanlardan 30-40 misli fazla olduğu bildirilmiştir. Bu çalışma sonucu Japonya'da BHC kullanımının uzun süre devam edemeyeceği rapor edilmiştir.

Soos (1970) tarafından Macaristan'da yapılan total diyet çalışmaları sonucu, klorlandırılmış hidrokarbon bakiyelerinin yüksek bulunması, bu maddelerin Macaristan'da kullanımlarının son yıllarda kısıtlanmalarına veya yasaklanmalarına sebep olmuştur. İsviçre gibi bazı memleketlerde ise kullanımı tamamen kaldırılmıştır. Klorlandırılmış hidrokarbonlar hakkında alınan bu kararlar, memleketimizde de araştırmalara hız verilmesini gerektirmekte ve konu üzerinde önemle çalışmalara girişilmektedir.

1 Ziraat Mücadele İlâç ve Aletleri Enstitüsü, Bakiye Analiz Laboratuvarı Şefi -- ANKARA.

MATERYAL VE METOD

1 — N u m u n e l e r

1971 yılında, numuneler Malatya, Hatay, Aydın, Adıyaman, Amasya, Tunceli, Bingöl, Muğla, Erzurum, Konya, İçel bölgelerindeki tatbikat sahalarından temin edilmiştir. İlaçlamalar % 6.5 luk toz Gamma BHC ile 2 , 2.5 , 3 Kg preparat/dk dozla ve % 2.6 toz Gamma-BHC ile 2.5 , 3 , 4 Kg preparat/dk dozla yapılmıştır.

1973 yılında ise, ilaçlama tekniğine uygun bir ilaçlama yapmak üzere, Polatlı Devlet Üretim Çiftliği sahası seçilmiştir. Bunun için, aralarında 30 40 metre mesafe bulunan üç ayrı meranın birer dekarlık yeri, % 2.6 lık toz Gamma-BHC ile 2 Kg preparat/dk dozla ve motorlu sırt körüğü kullanılarak 23.5.1973 günü ilaçlanmıştır. İlk numunelerin herbiri 24.5.1973 günü, her bir deneme tarlasının 6-8 muhtelif yerinden toplanmış otlardan teşkil edilmiş, böylece üç ayrı numune elde edilmiştir. İkinci ve üçüncü numuneler ise, sırası ile 31.5.1973 ve 7.6.1973 tarihlerinde aynı esaslara göre alınmıştır. İlaçlanmış olan üç alan 1 , 2 ve 3 numaralarla işaretlenmiş ve numunelere de bu numaralar verilmiştir. Ayrıca ilaçsız sahadan da, kontrol numunesi olarak kullanılmak üzere ot toplanmıştır.

2 — A n a l i z m e t o d u

Analiz metodu olarak, daha önce sebzelerde BHC tayini için tatbik edilen metottan istifade edilmiştir (Güvener ve Otacı 1964). Yalnız, bu defa kullanılan cihazda, geri soğutucu kaldırılmıştır.

a) Reaktifler

n Hexan,

Ethyl methyl keton,

Vazelin likit,

Asetik asit (glasial),

Nitrik asit (dumanlı),

Sülfürik asit (derişik),

Sülfürik asit (dumanlı),

Sülfürik asit karışımı (1 hacim dumanlı + 1 hacim derişik sülfürik asit karışımı),

EYLÜL 1974

Nitrolama asidi (1 hacim dumanlı nitrik asit + 5 hacim derişik sülfürik asit karışımı),

Malonik asit,

Metalik çinko (toz halinde),

Methylen chlorid,

Celit 545,

Sodyum sülfat (susuz),

Potasyum hidroksit çözeltisi (% 50 lik),

Sodyum hidroksit çözeltisi (% 10 luk),

Sodyum hidroksit çözeltisi [% 2 lik (% 10 luktan setreltilerek hazırlanır)].

b) Numunelerin ekstraksiyonu

İyice kıyılmış ve karıştırılmış olan ottan 100 veya 200 gr, 2 lt lik erlene tartılmış, bakiyenin çok yüksek olduğu bilindiğinden 30-50 gr lik tartımlar da yeterli olmuştur. Otun üzerini örtecek kadar ve ölçülü miktar n-hexan konup bir gece bekletilmiş, süzgeç kâğıdından ağzı traşlı bir balona süzölmüştür. Kap ve posa üç defa 50 şer ml hexanla yıkanmış ve aynı süzöntüye ilâve edilmiştir.

c) Ekstraktın temizlenmesi

Elde edilen ekstraksiyon süzöntüsü, vakumda 30°C yi geçmeyen sıcaklıkta 200-250 ml ye kadar uçurulmuştur. Buna 15 ml derişik sülfürik asit konup ara sıra çalkalıyarak bekletilmiştir. Sonra, üstte toplanan hexan fazı, hazırlanmış olan kromatografi kolonundan geçirilmiştir.

d) Kolonun hazırlanması ve kolondan geçirme

2 cm çapındaki cam kolona 5 gr celit 545 ve bunun üzerine 4 ml sülfürik asit karışımı ile karıştırılmış 3 gr celit 545, en üste de 1 cm yükseklikte susuz sodyum sülfat konmuştur. Kolon hazırlanır hazırlanmaz kullanılmıştır ki, sülfürik asit nem çekmiş olmasın. Böylece hazırlanmış olan kolon n-hexanla nemlen dirilmiş, sonra temizleme kısmında bahsedilen ve üstte toplanan hexan fazı kolondan geçirilmiştir. Balon veya erlendeki sülfürik asit fazı üç defa 75 er ml hexan ile çalkalanarak yıkanmış ve her bir 75 ml lik yıkama hexanı, ard arda kolondan geçirilmiştir. Hexan eluatları temiz bir erlende toplanmış bir damla vazalin likit ilâve edilip, vakumda 30°C yi geçmeyen sıcaklıkta uçurulmuştur. Ba

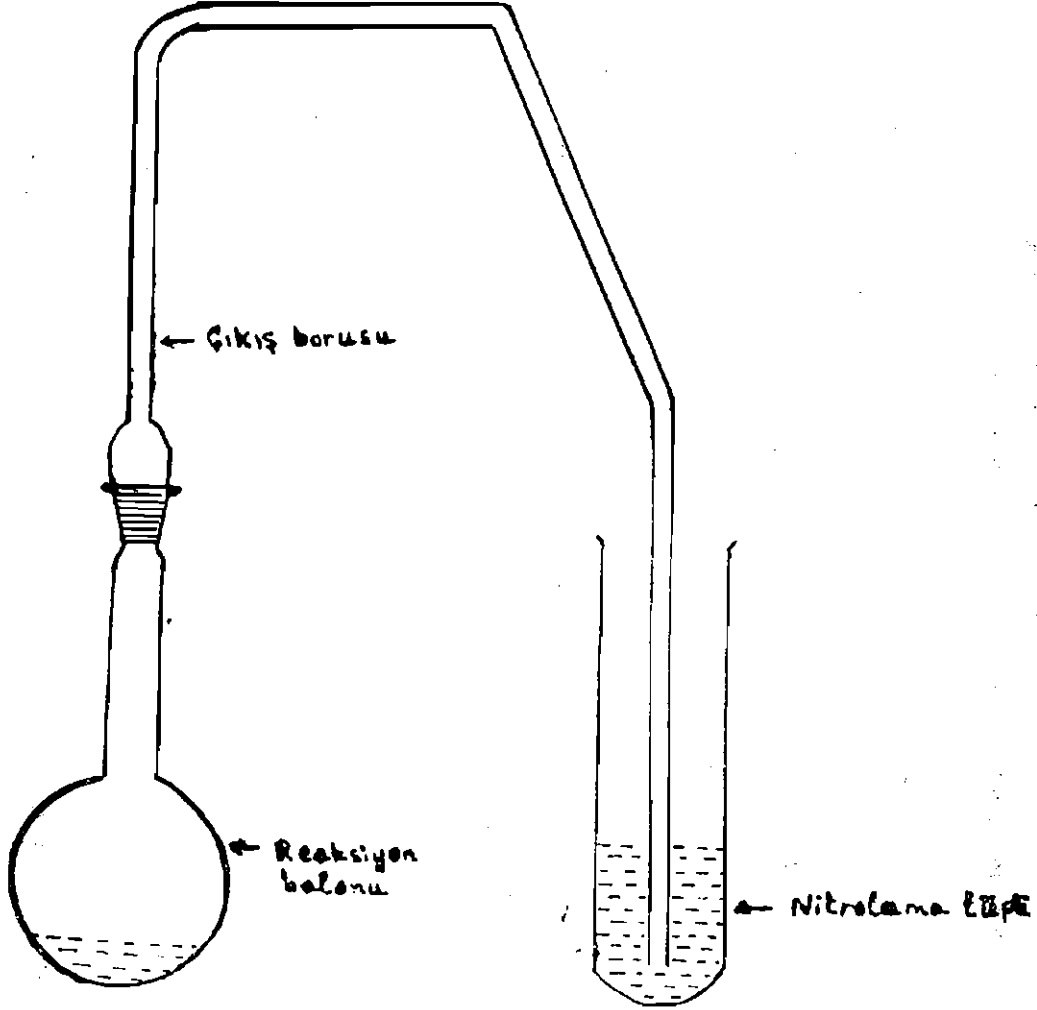
kiye 5 ml hexanda çözülmüş, bundan ölçülü miktar alınıp (1 veya 2.5 ml) BHC tayin cihazının reaksiyon balonuna konmuş (Şekil 1), vakumda 30°C yi geçene yen sıcaklıkta hexan uçurulmuştur.

e) BHC nin nitrolanması

Reaksiyon balonundaki bakiye üzerine 10 ml glasiyal asetik asit, 2 gr malonik asit ve 1 gr çinko tozu ilâve edilip, balonun ağzına derhal ve bir ucu nitrolama asidine batırılmış olan çıkış borusu takılmıştır. Ayarlı ısıtıcı üzerinde hafif hafif ısıtmaya başlanmış, gaz habbelerinin, nitrolama asidi içinde muntazaman çıkmasına dikkat edilmiştir. Birbuçuk saat sonra ısıtma kesilmiştir. Şekil 1 de görüldüğü üzere önceki çalışmalarda kullanılan cihazdan farklı olarak geri soğutucu ihtiva etmeyen reaksiyon balonu kullanılması ve cihazın bu şekilde soğutulması ile daha ekzakt ve birbirine yakın değerler alma imkânı olmuştur. Çünkü, meydana gelen benzenin, malonik asit ve asetik asitten meydana gelen karbondioksit ile nitrolama asidi içine sürüklenmesi daha kolaylaşmıştır. Isıtıcı sıcaklığı öyle ayarlanmış ve takip edilmiştir ki asetik asit nitrolama asidi içine geçmemiş olsun. Nitrolama asidini ihtiva eden mezürün içindeki çözelti, çok dikkatle 100 ml lik ayırma hunisine alınmış, çıkış borusu ve mezür, buzda soğutulmuş olan bidestile su ile iki defa 20 şer ml kullanılarak yıkanmıştır. Yıkamalar yavaş yavaş ayırma hunisine ilâve edilmiştir. Bu anda çözeltinin ısınmaması temin edilmelidir, aksi halde madde kaybı olabilir. Sonra ayırma hunisine 20 ml methylen chlorid ilâve edilmiş, iyice çalkalanmıştır. Methylen chlorid fazı (alt faz) diğer bir ayırma hunisine alınmış sulu faz ise 20 ml methylen chlorid ile ikinci ve nihayet üçüncü defa ekstrakte edilmiştir. Methylen chlorid fazları her seferinde, methylen chloridin konduğu ayırma hunisine ilâve edilmiş, bunu takiben methylen chlorid ekstraktı, asidi giderilmek üzere, 25 ml % 2 lik sodyum hidrok-sit çözeltisi ile çalkalanmıştır. Sodyum hidrok-sit ile yıkama, ikinci bir defa tük-rarlanmıştır, şayet ikinci yıkama fazı bulanık veya sarı renkte ise üçüncü bir yıkama da yapılabilir. Bundan sonra, elde edilen methylen chlorid fazı, kurutulmak üzere, içinde 5 gr susuz sodyum sülfat bulunan kolondan geçirilmiş, müteakiben, ayırma hunileri (sodyum hidrok-sit çözeltisi ihtiva edenler) sıra ile 20,20 ve 10 ml methylen chlorid ile yıkanarak aynı kolondan ve birbiri ardı sıra geçirilmiştir. Ağza traşlı bir erlende toplanan ekstrakt, bir damla vazalin likit koyarak, vakumda 30°C yi geçmeyen sıcaklıkta, methylen chlorid kalmayınca kadar uçurulmuştur. Bakiye 5 veya 10 ml (pipetle ölçülü miktar) ethyl methyl ketonda çözülmüş, bundan 1 veya 2 ml veya daha fazla ölçülü miktar alınarak renk reaksiyonu yapılmıştır.

f) Renk reaksiyonunun yapılması

Alınan ölçülü miktar, ethyl methyl ketonla 10 ml ye tamamlanmış, buna 1 ml % 50 lik potasyum hidrok-sit çözeltisi ilâve edilmiştir. 3 dakika, çok kuvvetli



Şekil 1. BHC tayin cihazı

ve fazlar birbiriyle temas edecek şekilde çalkalanmış, sekiz dakika karanlıkta bekletilmiş, meydana gelen eflatun renk dansitesi, iki dakika içinde 1 cm lik hücrelerde, ethyl methyl ketona karşı, 550 milimikron ve 0.1 slitte spektrofotometrede okunmuştur.

g) Standart eğrinin çizilmesi

10 - 120 gamma arasında belirli BHC miktarları alarak ve metodun nitrolama kısmından başlayarak aynı yol takip edilmiş, alınan miktarlara karşı okunan optik dansiteler kareli kâğıda noktalanmıştır.

CETVEL 1

1971 Yılında muhtelif bölgelerde yapılan Çekirge mücadelesinden sonra,
ot numunelerinde tespit edilen total BHC miktarları

Nümunenin Alındığı Yer	İlaç adı ve doz	İlaçlama tarihi	Örneklerin Laboratuvara geliş tarihi	İlaçlama tarihi ile hasat tarihi arasında hava durumu	Tespit edilen total BHC (ppm)		
					1. Tayin	2. Tayin	Ortalama
MALATYA (Pötlürge) Aktarla Köyü	% 6,5 Gamma - BHC 3 Kg/dk	8/5/1971	20/5/1971	Güneşli, parçalı bulutlu	90.0	79.0	84.5
Hatay (Samandağı)	% 6,5 Gamma - BHC 2 Kg/dk	15/5/1971	1/6/1971	Açık ve güneşli	51.0	61.0	56.0
	% 6,5 Gamma - BHC	15/5/1971	1/6/1971	Açık ve güneşli	25.0	30.0	27.5
AYDIN (Koçarlı) Cözkuyusu Köyü	% 6,5 Gamma - BHC 2,5 Kg/dk	17/5/1971	29/5/1971	Az bulutlu ve hafif rüzgârlı	622.0	700.0	66.0
AYDIN (Koçarlı) Gözkuyusu Köyü	% 6,5 Gamma - BHC 2 Kg/dk	17/5/1971	15/6/1971	İlaçlama esnasında az bu- lutlu geçmiş, 3 gün sonra hafif	500.0	490.0	495.0
AYDIN	% 6,5 Gamma - BHC 2,5 Kg/dk	17/5/1971	5/6/1971	Az bulutlu ve hafif rüzgârlı	968.0	1003.0	985.5
AYDIN (Çine) Ektirli Köyü	% 6,5 Gamma - BHC 2 Kg/dk	15/5/1971	15/6/1971	Açık ve sakin	147.0	129.0	138.0
AYDIN (Çine) Ektirli Köyü	% 6,5 Gamma - BHC 2 Kg/dk	21/5/1971	15/6/1971	Açık ve sakin	740.0	610.0	675.0
AMASYA (Yedikır)	% 2,6 Gamma - BHC Miticide 7 4 Kg/dk	22/5/1971	8/6/1971	Açık	94.0	94.0	94.0
AMASYA (Yedikır)	% 2,6 Gamma - BHC Miticide 7 4 Kg/dk	22/5/1971	8/6/1971	Açık	72.0	74.0	73.0

CETVEL 1 (Devamı)

1971 Yılında muhtelif bölgelerde yapılan Çekirge mücadelesinden sonra,
ot numunelerinde tespit edilen total BHC miktarları

Nümunenin Alındığı Yer	İlaç adı ve doz	İlaçlama tarihi	Örneklerin Laboratuvara geliş tarihi	İlaçlama tarihi ile hasat tarihi arasında hava durumu	Tespit edilen total BHC (ppm)		
					1. Tayin	2. Tayin	Ortalama
TUNCELİ	% 6,5 Gamma - BHC 2-2,5 Kg/dk	15/6/1971	28/6/1971	—	22.0	27.0	24.5
BİNGÖL (Genç) Doğanca Kövü, Köyünü mevki	% 6,5 Gamma - BHC 2 Kg/dk	10/6/1971	28/6/1971	Yarı açık güneşli hafif rüzgârlı	46,5	53,0	49.7
BİNGÖL (Genç)	Verilmemiştir	—	7/7/1971	—	6.0	6.0	6.0
MUĞLA (Yatağan) Yava Köyü Naldöken mevki	% 2,6 Gamma - BHC 3 Kg/dk	—	28/6/1971	—	64.0	80.0	72.0
ERZURUM	% 6,5 Gamma - BHC 2 Kg/dk	15/6/1971	5/7/1971	—	200.0	208.0	204.0
ERZURUM	% 2,6 Gamma - BHC 2,5 Kg/dk	15/6/1971	5/7/1971	—	337.5	295.0	316.2
ADİYAMAN	% 2,6 Gamma - BHC 2,5 Kg/dk	21/6/1971	7/7/1971	Normal	770.0	750.0	760.0
ADİYAMAN	% 2,6 Gamma - BHC 2,5 Kg/dk	21/6/1971	7/7/1971	Normal	9.0	9.5	9.2
K O N Y A	% 6,5 Gamma - BHC 2,5 Kg/dk	13/7/1971	20/7/1971	Açık, Güneşli rüzgârsız	279.0	276.0	277.5
İ Ç E L	% 2,6 Gamma - BHC 3 Kg/dk	15/7/1971	31/7/1971	Açık	30.0	27.0	28.5
İ Ç E L	% 2,6 Gamma - BHC 3 Kg/dk	20/7/1971	31/7/1971	Açık	19.0	16.0	17.5

CETVEL 2

1973 yılında çekirge mücadelesi tekniğine göre ilaçlanan mera sahalarındaki
nünunelerde tespit edilen total BHC bakiyeleri

Nünune No.	İlaç adı ve dozu	İlaçlama tarihi	Nünune alma tarihi	Nünunenin Laboratuvara geliş tarihi	İlaçlama ile hasat arasında hava durumu	Tespit edilen total BHC (ppm)			
						1. Tayin	2. Tayin	Ortalama	
Birinci Nünuneler	1	% 2,6 Gamma - BHC, 2 Kg/dk	23/5/1973	24/5/1973	24/5/1973	Kızgın güneşli, hafif rüzgârlı	9.6	9.8	9.7
	2	% 2,6 Gamma - BHC, 2 Kg/dk	23/5/1973	24/5/1973	24/5/1973	Kızgın güneşli, hafif rüzgârlı	8.0	5.2	6.6
	3	% 2,6 Gamma - BHC, 2 Kg/dk	23/5/1973	24/5/1973	24/5/1973	Kızgın güneşli, hafif rüzgârlı	17.8	19.6	18.7
İkinci Nünuneler	1	% 2,6 Gamma - BHC, 2 Kg/dk	23/5/1973	31/5/1973	31/5/1973		2.8	3.2	3.0
	2	% 2,6 Gamma - BHC, 2 Kg/dk	23/5/1973	31/5/1973	31/5/1973	Güneşli	3.7	3.8	3.8
	3	% 2,6 Gamma - BHC, 2 Kg/dk	23/5/1973	31/5/1973	31/5/1973		8.0	8.0	8.0
Üçüncü Nünuneler	1	% 2,6 Gamma - BHC, 2 Kg/dk	23/5/1973	7/6/1973	7/6/1973		5.2	5.3	5.3
	2	% 2,6 Gamma - BHC, 2 Kg/dk	23/5/1973	7/6/1973	7/6/1973	Güneşli	2.7	2.8	8.8
	3		23/5/1973	7/6/1973	7/6/1973		5.5	5.6	5.6

SONUÇLAR

1971 yılında çekirge mücadelesi yapılan sahalardan Ziraî Mücadele Teşkilâtınca gönderilen 21 adet numunede ikişer tekerrürlü olarak yapılan analiz sonuçları Cetvel 1 de verilmiştir. Bulunan en yüksek değer 985,5 ppm ve en düşük değer 6.0 ppm dir. 21 numunede bulunanın ortalaması ise 240 ppm dir.

1973 yılında deneme sahası olarak ayrılan üç merada, iyi bir ziraat tekniğine göre yapılan ilaçlamadan sonra ve ilaçlamadan bir gün, bir hafta ve iki hafta sonra alınan numunelerde bulunan total BHC miktarları Cetvel 2 ye işlenmiştir. İlaçlamadan bir gün sonra alınan numunede en yüksek miktar 18.7 ppm, en düşük miktar 6.6 ppm dir.

MÜNAKAŞA VE KANAAT

1971 yılında, çekirge mücadelesi yapılan muhtelif bölgelerden gönderilen ot nümunelerinde bulunan değerler 6 ppm ile 985.5 ppm arasında değişmiştir.

Gamma BHC için, Codex Alimentarius Komisyonunca kabul edilmiş toleranslar, muhtelif mahsullerde gamma BHC olarak 0.2 - 3 ppm, total BHC olarak U. S. D. A. toleransları, yoncada 5 ppm dir. 1970 yılı FDA tolerans listesinde, hayvan yemi gayesiyle kullanılan mahsullerde, BHC toleransına rastlanmamıştır.

Tatbikat sahalarından alınan nümunelerde, bulunan değerler, bu toleransların çok üzerindedir.

İyi bir ilaçlama tekniğine göre 2 Kg/dk dozla ve % 2.6 Gamma BHC li toz ilaçla yapılan ilaçlamadan bir gün sonra üç tarladan ayrı ayrı alınıp analize tabi tutulan nümunelerde 9.7 ppm, 6.6 ppm, 18.7 ppm, bir hafta sonra 3.0 ppm, 3.8 ppm, 8.0 ppm, iki hafta sonra 5.3 ppm, 2.8 ppm ve 5.6 ppm total BHC bakiyesi bulunmuştur. Yani ilaçlamadan bir ve iki hafta sonra BHC bakiyeleri U.S.D.A. toleransları civarına düşmektedir. Bu çalışma, çekirge mücadelesi ilaçlamalarının, tatbikatçılar tarafından mütecanis yapılmadığını ve çok ilaç bakiyesi kalan sahalarda otlayan hayvanlara zarar vereceğini açıkça belirlemiştir.

BHC, klorlandırılmış hidrokarbon bileşimli ilaç olması dolayısıyla, son yıllarda bir çok kullanım yerleri kısıtlanan ilaçlar arasındadır. Anonymus (1967) a göre, sıçanlar, 400 ppm gamma BHC ihtiva eden gıda ile beslendiğinde, hepatic lezyonlar görülmüştür. 32 mg/kg ile beslendiğinde, sinir sistemi bozuklukları, karaciğer dejenerasyonu v.s. yapmıştır. Sıçanda toksik etkiye sebep olmayan miktar 1.25 mg/kg gün dozdur. Günlük alınabilir miktar 0.0125 mg/kg vücut ağırlığı olarak tespit edilmiştir. BHC li gıdalarla beslenen hayvanların sütleri, etleri ve yumurtalarına da ilaç geçmektedir. Toprakta bitkiye transloke olabilmektedir. Toprakta kayboluş süresi toprak cinslerine bağlı olmaktadır. Tekrarlı tatbikat yapılan yerlerde, aradan üç yıl geçmeden mahsul ekilmemesi tavsiye edil

mektedir. Bu çalışmaların sonucunda çekirge mücadelesinde en düşük dozla ve mâtecanis bir şekilde ilâçlama yapılmasının gerektiği ortaya çıkmıştır.

Ö Z E T

Türkiye'de, çekirge mücadelesi yapılan muhtelif bölgelerden, 1971 yılında alınan ot numunelerinde 6-985.5 ppm gibi çok farklı miktarlarda BHC bakiyeleri bulunması dolayısı ile, 1973 yılında, iyi bir ziraat tekniğine göre ilâçlanan sahalardan alınan ot numuneleri incelenmiş ve ilâçlama yapıldıktan bir hafta veya iki hafta sonra U.S.D.A. tolerans listelerinde kabul edilen 5 ppm lik tolerans civarında BHC bakiyesi kaldığı tespit edilmiştir. Bu sebepten ilâç dozlarının düşürülmesi, ilâçlamaların mâtecanis bir şekilde yapılmasının temini hususunda tavsiyede bulunulmuştur. Ayrıca, çekirgelere karşı biyolojik aktifliği yetcrli ve doğada daha az kalıcı ilâçların tespiti üzerinde de çalışılması gerekmektedir.

T E Ş E K K Ü R

Çalışmaların ikinci yılında, nümunelerin analiz edilmesinde bana yardımcı olan Asistanlarım Hatice Canel ve Güler Önal ile 1973 yılında Polatlı Devlet Üretim Çiftliğinde, mera ilâçlamasını yapan Mühâssıs Ertâç Tutkun'a teşekkür ederim.

S U M M A R Y

BHC RESIDUES ON GRASS AFTER TREATMENT AGAINST LOCUST

Some grass samples were taken from the different parts of the country after treatment with BHC dust formulations against locusts in the year 1971. In these samples were detected 6-985.5 ppm total BHC residues which were not uniform. In the year 1973, some experiment fields were treated according to good agricultural practice and the samples were collected after one week and two weeks. These samples were contained BHC residues nearly 5 ppm level which is given in U.S.D.A. list as tolerance of BHC. Therefore, it has been recommended to make treatments with lowest dosage and homogenous.

L İ T E R A T Ü R

- ANONYMUS, (1967). Evaluation of some pesticide in food. FAO, PL: CP/15, WHO/ Food Add/67 126-148.
- GÜVENER, A., ve C. OTACI, (1964). Sebzelelerde Hexachlorocyclohexane (BHC) bakiyeleri tayini. Bitki Koruma Bül., 4, 124-129.
- SOOS, K., (1970). The content of chlorinated hydrocarbons in the daily diet in Hungary. Health Aspects, 70-1607.
- UEDA, K., (1971). Environmental contamination due to agricultural chemicals Health Aspects, 5, 71-2611.