

## **Tarım İlaçlarının Ambalajlanmasında Kullanılan Plastik Materyaldeki Pestisit Kalıntıları Üzerinde Araştırmalar**

Untersuchungen über die Pestizidenrückstände der Kunststoffbehälter, die als Verpackungsmaterialien für die Pflanzenschutzmittel verwendet werden.

**Kandemir CANEFE\***      **Enver İZGÜ\***

### **GİRİŞ**

Bir taraftan teknolojik gelişmeler, diğer taraftan endüstriyel amaçla üstünlükler sağlaması ve ekonomik açıdanda uygunluğu nedeniyle plastik materyalin günbegün kullanım alanları ve miktarları büyük ölçüde artmaktadır. Bu geniş kullanım olanakları aynı zamanda birçok sorunları da birlikte getirmekte ve özellikle sağlık alanında kullanımında plastik materyalin amaca uygunluğunun ve yeterliliğinin daha da titiz kontrolü gerekmektedir (1-18).

Bu amaçla memleketimizde üretilen veya ülke dışından ithal yoluyla sağlanan plastik maddelerin muhafaza ve ambalaj materyali olarak çeşitli ilaçların saklanması ortaya çıkan sorpsiyon sorunları üzerindeki karşılaştırmalı bir araştırmamız daha önce yayınlanmıştı (19). Bu araştırmamıza göre gerek ülkemizde üretilen, gerekse ithal edilen plastik maddelerin çözelti halindeki değişik kimyasal yapıda ilaç etken maddelerini araştırma koşullarında kaydadeğer bir sorpsiyona uğratmadıkları gözlenmişti. Diğer taraftan, yine ülkemizde üretilen veya ithal edilen çeşitli plastik maddelerle yapılan değişik büyüklük ve yapıdaki plastik kaplara bugün ülkemizde tarımsal mücadelede kullanılan pek çok pestisit konduğu ve özellikle akıcı ve sıvı pestisitlerin kullanımında plastik ambalaj ve muhafaza materyalinin sık kullanıldığı görülmektedir.

Redaksiyona verildiği tarih: 12 Ocak 1981

\* Farmasötik Teknoloji Kürsüsü, Eczacılık Fakültesi, Ankara Üniversitesi.

Hernekadar diğer ülkelerde ve ülkemizde de pestisitlerin saklanması için kullanılan ambalaj materyalinin bu gibi çok toksik maddelerle temasından sonra, bir daha başka amaçla kullanılmamak üzere imha edilmeleri öngörülmüşse de, maalesef özellikle ülkemizin kırsal alanlarında tarım ilaçlarıyla bulaşmış bu ambalaj materyali içindeki pestisitler kullanıldıktan sonra bilgisizlik, ihmalkârlık, ekonomik, v.s. nedenlerle imha edilmemekte ve daha sonra çeşitli gıda ve ihtiyaç maddelerinin içinde saklandığı kap-kacak haline dönüştüğü görülmektedir.

Bu nedenle pestisitlerin ambalajlanmasında kullanılabilecek olan ve daha önceki araştırmamızda da kullanılan 7 değişik plastik madde ile 12 değişik organik klorlu ve fosforlu yapıdaki pestisit bir yıla kadar temasta bırakılarak, bu plastik materyalin pestisitlerle temas etmelerinden sonra ve etrafıca temizlenmelerini takiben pestisitleri ne derece sorpsiyona uğrattıkları, temizlenen bu plastiklerin 30 gün süre ile suyla ekstraksiyona tabi tutularak, suya geçen desorbe olmuş pestisit kalıntılarının saptanmasıyla belirlenmesi yoluna gidilmiştir.

Bu amaçla araştırmamızda henüz, şişe, bidon, kanister, v.s. şekli verilmemiş granül yapısındaki, Türkiye'de üretilen 4 plastik madde ile ithal malı 3 plastik madde, değişik kimyasal yapıda, çözelti veya emülsiyon halindeki, ticari amaçla piyasada bulunan 12 tarım ilacı arasında sorpsiyon ve desorpsiyon olayı incelenmiştir.

#### MATERYAL ve GEREÇ

### 1 . Plastik maddeler:

Ülkemizde ambalaj materyalinin yapımında doğrudan doğruya atölyelerde şekillendirilerek şişe, kutu, kapak, torba, bidon, kanister, v.s. şeklinde kullanılan ve Pet-Kim A.Ş. kuruluşu tarafından üretilen 4 çeşit plastik madde ile yine aynı kuruluş tarafından yurtdışından ithal edilen 3 çeşit plastik madde çalışmamızda kullanılmıştır. Polivinilklorür, Polietilen ve Polistiren yapısındaki bu plastik maddelerin cinsleri ve bazı özellikleri Tablo 1.'de topluca gösterilmiştir.

### 2. Tarım ilaçları:

Araştırmamızda çözelti veya emülsiyon halinde olmaları nedeniyle plastik kaplarda muhafaza edilen ve edilme olanağı bulunan

Tablo 1 : Kullanılan plastik maddeler ve bazı özellikleri

Plastik Madde ve Firma Kodu	Spesifik Ağırlık g. cm <sup>-3</sup> (ASTM, 23°C)	Vicat Yumuşama Noktası°C (ASTM)	Üreten Firma
Poliyeten LD (Petilen G 03-5)	0.922	98	Pet-Kim Türkiye
Poliyeten HD (Eltex B 4002)	0.950	127	Solvay, Belçika
Poliyeten LD (Petilen I 20-3)	0.916	76	Pet-Kim, Türkiye,
Polistiren (K 500)	1.05	92	Montecatini İtalya
Polistiren (A 825 E)	1.04	99	Dow, İsviçre
Polivinilklorid (Petvinil SE 9)	1.34	93	Pet-Kim, Türkiye
Polivinilklorid (Petvinil S 23/59)	1.34		Pet-Kim, Türkiye

ve kimyasal yapıları nedeniyle başlıca klorlu ve fosforlu pestisitler sınıfına girerek ülkemizde tarımsal mücadelede çok bol kullanılan değişik yapıdaki 12 pestisit madde orijinal formülleri içindeki ticari şekilleriyle kullanılmışlardır (20-21). Kullanılan tarım ilaçları ve bazı özellikleri Tablo 2.'de topluca gösterilmiştir.

### 3 . Gereçler:

Araştırmamızda Pye-Unicam, SP 8-100 UV-Vis. spektralfotometre, Grant Instruments, SB 2 termostatlı su banyosu, Heidolph, MR 0 ve MR 2 manyetik karıştırıcılar, Retsch, RV elek analizi cihazı ve elek takımı (elek delik genişlikleri : 0.063,0.074, 0.088,0.105, 0.125, 0.149, 0.177, 0.210, 0.250 ve 0.297 mm), Microwa, 5540 ve Mettler P 1200 elektrikli analitik teraziler ve NSK 1 /20 mm kumpas ile Pyrex ve Jena kalitesinde cam materyal kullanılmıştır. Analizlerde kullanılan kimyasal analiz materyali farmakopelerin öngördüğü kalite ve niteliktedir.

## YÖNTEM ve BULGULAR

### 1 . Deney planı:

Tarım ilaçlarının kapları tarafından sorpsiyona uğramalarını takiben, kapların boşaltılıp, yıkanmasıyla temizlenmelerinden sonra

Tablo 2. Kullanılan tarım ilaçları ve bazı özellikleri

Tarım ilacının ticari adı	Tipi*	Formüldeki pestisit kim. yap.	Pestisit içeriği (% a/h)	$\lambda_{max}^{**}$	Oral yolla LD <sub>50</sub> /LD <sub>100</sub>
Tedion V 18 (N.V. Philips Duphar)	Cl	Tetradifon (2,4,5,4'-tetra kloro-difenil)	8	254.5 nm	Farede LD <sub>50</sub> 556 mg/kg
Kelthane Ec. (Rohm and Haas Co.)	Cl	Keltan (1,1 bis (klorofenil)-2.2 trikloroetanol)	20	260 nm	Farede LD <sub>50</sub> 1495 mg/kg
Korlin 20 (Koruma-Tarım)	Cl	Lindan ( $\gamma$ -Benzen hegzaklorür)	20	263 nm	İnsanda LD <sub>100</sub> 150 mg/kg
DDT Em. % 25 (Koruma-Tarım)	Cl	Diklorodifeniltrikloreten	25	260 nm	İnsanda LD <sub>100</sub> 500 mg/kg
Gusathion Em (Bayer AG)	P	4-Keto-3-metil-1,2,3-benzotriazin'in 0-0 Dimetilditio fosforik asit esteri	20	284 nm	Farede LD <sub>50</sub> 15 mg/kg
DDVP Em. (Bayer AG)	P	Dimetil 2,2-diklorovinil fosfat	50	261 nm	Farede LD <sub>50</sub> 80 mg/kg
Dipterex Em. (Bayer AG)	p	0,0 Dimetil-2,2,2-trikloro-1-hidroksietil fosfonat	50	260 nm	--
Dursban 4 (Dow Chem.)	P	0,0 Dietil 0-3,5,6- trikloro -2-piridil fosforotioat	40.8	293 nm	Farede LD <sub>50</sub> 155 mg/kg
Rogor 40 (Koruma-Tarım)	P	Dimetoat (0,0 -Dimetil -5- metil karbomoiil -metil-fosforoditioat).	40	263 nm	--
Korhion M (Koruma-Tarım)	P	Metil paration (Dimetil 0,P, nitrofenil tiofosfat)	35	272 nm	Farede LD <sub>50</sub> 14 mg/kg
Malathion Em. (Koruma-Tarım)	P	S-1,2- bis (etoksi-karbonil) etil, 0,0, dimetil tiyofosfat)	20	260 nm	Farede LD <sub>50</sub> 1000 mg/kg
Komithion Em. (Koruma-Tarım)	P	Folition (Fenitrotion( 0,0 (Dimetil 0- (3-metil -4- nitrofenil) tionofosfat)-	50	267 nm	Farede LD <sub>50</sub> 250 mg/kg

\* 01: Organik klorlu pestisit P: Organik fosforlu pestisit

\*\* Formül içindeki pestisit UV- spektrumunda verdiği tape noktalarından araştırmamızda kullanılan dalga boyu.

kabın içine konabilecek sulu materyale desorpsiyonla verebileceği pestisit kalıntılarını saptamak amacıyla, örnek olarak alınan 100 ml'lik hacime sahip şişe şeklindeki kapların iç yüzeyleri hesaplandı ve ortalama olarak yaklaşık 150 cm<sup>2</sup> lik iç temas alanına sahip oldukları saptandı. Böylece tarım ilacının 100 ml si ile temas edecek olan plastik madde yüzeyi saptandıktan sonra, fabrikadan çıkış şekliyle iri granül halindeki (bir çeşidi toz halinde) plastik maddelerden hesaplanan büyüklükteki yüzeyi verecek miktarlar tartılarak alındı ve kapaklı erlenlere aktarıldı. Erlenlere 100 er ml olarak ticari formülasyonları halinde tarım ilaçları katıldı ve 22 ± 2°C de belirli aralıklarla çalkalayıp karıştırarak bir yıl süre ile sorpsiyon olayına bırakıldılar. Aynı işlem tarım ilacı kullanılmadan yalnız su ve tarım ilacı formülasyonlarında yer alan çeşitli solvanlar ve yardımcı maddelerle de yapıldı.

## 2. Kullanılan plastik maddelerin tane büyüklüğü, spesifik yüzey ve kullanma miktarlarının saptanması:

Araştırmada kullanılan plastik maddelerden Petilen G 03-5, Eltex B 4002, Petilen I 20-3, Polistiren K 500, Polistiren A 825 E ve Petvinil SE 9 uniform büyüklükte ve iri granüllerden oluştuğundan kumpas yardımıyla yeterli sayıda olmak üzere granüllerin çapı ölçüldü ve Formül 1. yardımıyla spesifik yüzeyleri hesaplandı (22).

$$O_k = \frac{6}{\rho \cdot d_m} \quad (1)$$

$O_k$ : Uniform dağılımlı granül örneğinin yüzölçümü (cm<sup>2</sup> .g<sup>-1</sup>)

$d_m$ : Ortalama granül çapı (cm)

$\rho$ : Plastik maddenin spesifik ağırlığı (g .cm<sup>-3</sup>)

Plastik maddelerden Petvinil S 23 /59 ince toz olması nedeniyle elek analizine tabi tutuldu ve tanecik büyüklüklerine fraksiyonlar % miktar olarak sınıflara ayrılarak, toplam yüzölçümü Formül 2. yardımıyla hesaplandı (22).

$$O_k = \sum \Delta O = \sum \frac{6}{\rho \cdot d_m} \frac{\Delta R}{100} \quad (2)$$

$O_k$ : Toz madde örneğinin spesifik yüzölçümü (cm<sup>2</sup> .g<sup>-1</sup>)

$\Delta O_k$ : Her bir toz madde fraksiyonunun spesifik yüzölçümü (cm<sup>2</sup> .g<sup>-1</sup>)

$\Delta R$  : Tanecik büyüklüğü analizinde her bir fraksiyonun % olarak dağılım miktarı

Plastik madde toz veya granüllerinin saptanan spesifik yüzölçümleri ile araştırmamızda kullanılan 150 cm<sup>2</sup> yüzölçümünü veren miktarları Tablo 3. de topluca gösterilmiştir.

Tablo 3- Kullanılan plastik maddelerin spesifik yüzölçümleri ve kullanma miktarları

Plastik Madde	Spesifik yüzölçümü (cm <sup>2</sup> , g <sup>-1</sup> )	150 cm <sup>2</sup> yüzeyi veren plastik madde mik. (g)
Petilen G 03-5	17.04	8.80
Petilen I 20-3	19.42	7.72
Petvinil SE 9	12.48	12.02
Petvinil S 23/59	246.3	0.61
Polistiren A 825 E	20.87	7.19
Polistiren K 500	23.22	6.46
Eltex B 4002	20.67	7.23

### 3 . Kullanılan plastik maddelerin fiziko-kimyasal analizleri:

Araştırmamızda kullanılan plastiklerin genel niteliklerini saptamak amacıyla diğer farmakopelere nazaran daha kapsamlı ve gelişmiş yöntemleri içermesi nedeniyle Amerikan farmakopesinin plastik materyal için verdiği kontrol yöntemleri kullanılmıştır (23). Bu farmakope yöntemlerine göre yapılan bazı fizikokimyasal muayene ve kontroller şöyledir:

**a) Plastik maddelerin özetlerinin pH'ları:** Kullanılan plastik maddelerin sulu ortama pH'yı değiştirebilecek nitelikte iyon verip vermediklerinin kontrolü amacıyla yapılmıştır. Referans olarak taze distile edilmiş su kullanılmıştır. Bulgular Tablo 4. de topluca gösterilmiştir.

**b) Tampon kapasitesi:** Bulgular Tablo 4. de topluca gösterilmiştir. Bütün plastik maddelerin özetlerinde harcanan alkali miktarları farmakopede belirtilen sınırın çok altındadır.

Tablo 4. Kullanılan plastik maddelerin bazı fiziko-kimyasal analiz sonuçları.

Plastik Madde	Çözelti pH'sı			Tampon Kapasitesi (ml 0.01 N-NaOH)	Uçmayan Artık (mg)	Ağır Metal (% 0.0001 Pb)
	25 °C (30 dak.)	% 1. Tween ile	70 °C (24 saat)			
Eltex B 400a	6.0	6.3	6,3	0.050	< 1	—
Polistiren K 500	6.2	6.3	6.3	0.050	< 1	—
Polistiren A 825 E	6.0	6.2	6.1	0.050	< 1	—
Petvinil SE 9	5.6	6.2	5.4	0.150	< 1	—
Petilen I 20-3	6.0	6.3	6.3	0.050	< 1	—
Petilen G 03-5	6.0	6.3	6.1	0.050	< 1	—
Petivinil SE 23/59	6.0	6.2	6.0	0.050	< 1	—
Su	6.0	6.3	6.3	0.025	0	—

k) **Uçmayan artık ve kül miktarı:** Esas alınan farmakopede uçmayan artıklarının referansın uçmayan artığından farkının 15 mg' ı geçmemesi öngörölmüşken, aldığımız sonuçlarda bütün plastiklerin 1 mg'in altında artık bıraktığı görölmektedir (Tablo 4.). Bu sonuca paralel olarak da yakmadan sonra kül miktarlarında saptanamayacak kadar az oldukları izlenmiştir.

d) **Ağır metal aranması:** Bu işlem için yine esas alınan farmakopedeki sodyum sülfür yöntemi kullanılmıştır. Araştırmamızda kullandığımız plastik maddelerin özetlerinden hiç birinin verdiği renk mukayese tüpünde oluşan renkten daha koyu olmamıştır. Bu sonuca göre analize tabi tuttuğumuz plastiklerdeki ağır metal miktarının % 0.0001 Pb ünitesinden az olduğu belirlenmektedir (Tablo 4.).

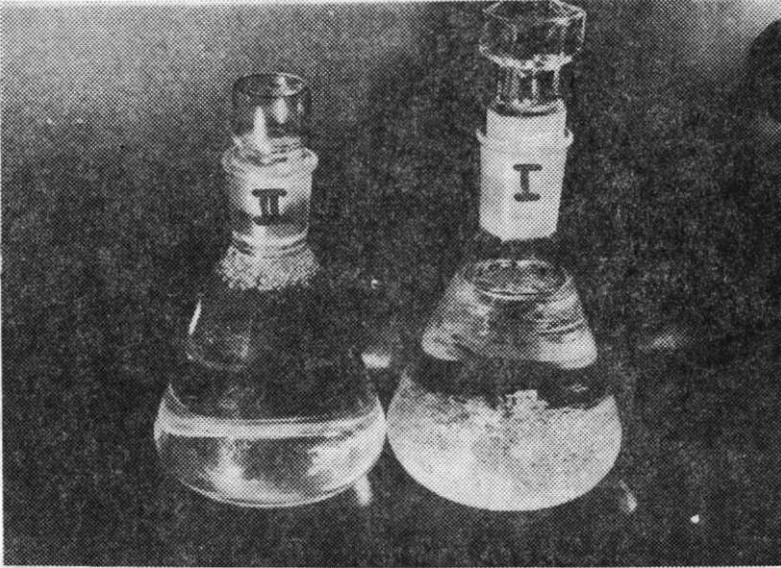
#### 4. Desorpsiyon analizleri:

Bir yıl süre ile tarım ilaçlarıyla temasda bırakılan plastik maddelerden bazıları, tarım ilaçlarını formülasyon yapılarına ve pestisitlerin cinslerine bağlı olarak ortamda tahribata uğramışlar ve şişme, jelleşme ve hatta tamamen çözünerek erime göstermişlerdir (Resim 1-3). (Tablo 5.). Böylece yapıları değişen ve ambalaj materyali olarak kullanılamayacak duruma gelen plastiklerde sorpsiyon-desorpsiyon niteliğinin araştırılmasına gidilmeyerek geri kalan plastik materyalde süzme ile pestisitlerin ayrılmasını takiben bol akar suda 5 dakika süre ile ön yıkama işlemi yapıldı. Daha sonra piyasada bol kullanılan bir sıvı deterjanın su ile hazırlanan % 2 lik çözeltisinden 100 ml 60°C ye kadar ısıtılmış olarak plastik materyale döküldü ve 1 dakika süre ile iyice karıştırarak granüller yıkandı. Nuçeye aktarılan plastik materyal bol akar su altında köpük vermeyene kadar tekrar yıkandı. Daha sonra deterjanlı su ile yıkama işlemi ve takiben bol akar suda yıkama işlemleri ikinci kez tekrarlandı ve son olarak plastikler bol distile su ile iyice yıkandı.

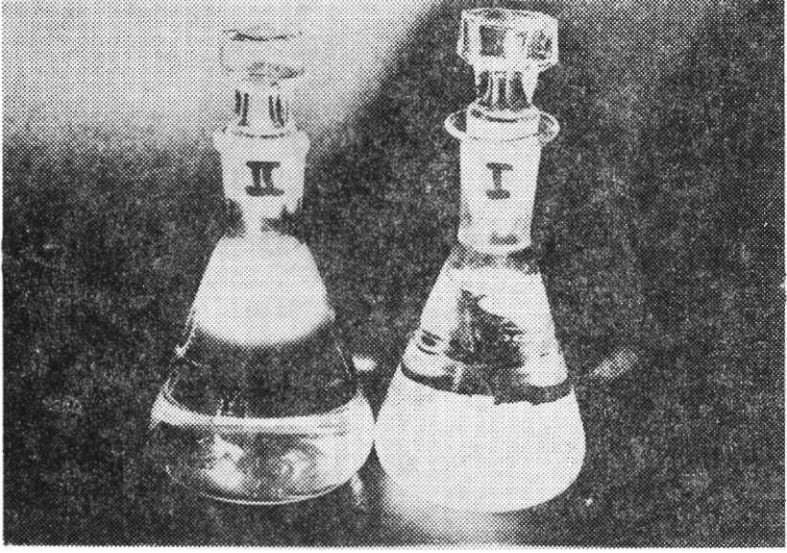
Etraflıca tarım ilaçlarından temizlenmiş olan plastik maddeler yine kapaklı erlenlere aktarılarak üzerlerine 100 ml distile su ilavesiyle ve hergün bir dakika süre ile çalkalamak üzere plastiğın tuttuğu pestisitinin 22°C deki sulu ortama desorpsiyonu sağlandı.



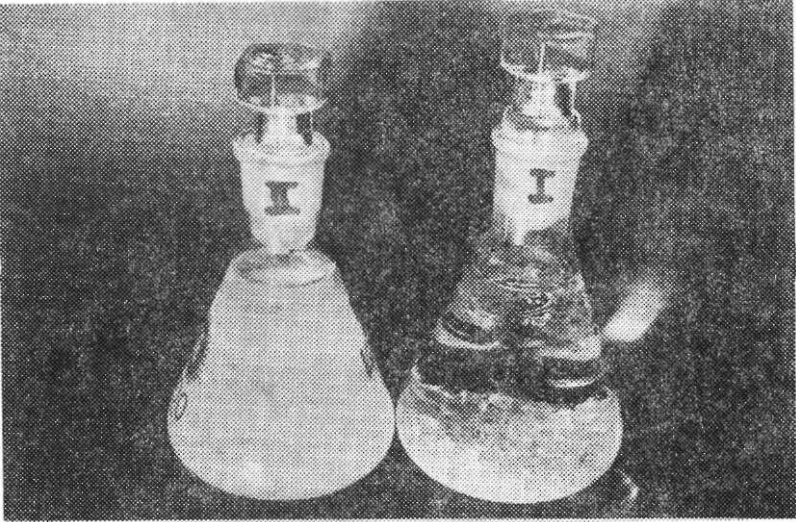
30 gün sonra ortamdan alınan sulu örneklerde spektralfotometrik olarak pestisit kalıntısı analizi yapıldı (24-28). Bu amaçla, önce ticari preparatlardaki formülasyonları halinde bütün pestisit örneklerinin UV-Vis. spektrumları alındı ve gösterdikleri maksimumlar saptandı (Tablo 2). Yine aynı formülasyonlardaki pestisit örneklerinden değişik konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak saptanan maksimumlardaki absorpsiyon değerleri ölçüldü ve grafiğe aktarılarak kalibrasyon doğruları ile regrasyon analizleri yapılarak doğru denklemleri elde edildi. Bu denklemler aracılığıyla 30 gün içinde plastik maddelerden suya geçen pestisitlerin miktarları, ticari preparatlardaki yüzde oranları da dikkate alınarak mg /L olarak saptandı. Bulunan sonuçlar ve pestisitlerin plastiklerle temasında ortaya çıkan fiziksel değişimler Tablo 5. de topluca bulunmaktadır.



Resim 1. Polistiren yapısındaki K 500 plastik maddesi ile fosforlu pestisitler grubundan Rogor arasındaki etkileşme. I) K 500 plastiği 100 ml su içinde doğal granitler yapısında dibe çökmüş olarak II) K 500 plastiği 100 ml Rogor içinde, iki ay zarfında jelleşerek kısmen pestisit içinde ermiş durumda, henüz erimemiş bölüm üst yüzeyde tabakalaşmış olarak.



Resim 2. Polistiren yapısındaki A 825 E plastiği ile fosforlu pestisitler grubundan Dursban arasındaki etkileşme. I) A 825 E plastiği su içinde doğal granüler yapıyla. II) Aynı plastik Dursban içinde iki ay zarfında jelleşerek kısmen pestisit içinde erimemiş durumda, henüz erimemiş bölüm üst yüzeyde tabakalaşmış olarak.



Resim 3. Polivinilchlorür yapısındaki SE 9 plastiği ile klorlu pestisitler grubundan Korlin arasındaki etkileşme I) SE 9 plastiği su içinde doğal granüler yapıyla. II) Aynı plastik Korlin içinde iki ay zarfında şişerek hacmini kabın hacmine çıkarmış durumda.

Tablo 5. Çeşitli pestisitlerle temasta bırakılan, plastik maddelerin temizlendikten sonra suya desorbe ettikleri pestisit miktarları mg/E olarak.

Plastiğin cinsi:	Polietilen			Polivinilklorür		Polistiren	
Plastiğin tipi:	Petilen G 03-5	Petilen I 20-3	Eltex B 4002	Petvinil SE 9	Petvinil S 23/59	A 825 E	K 500
Pestisitinin adı							
Tedion V 18	542	813	526	§	E	E	E
Kelthane	2858	3076	1722	§	E	E	E
Korlin	1922	2132	1310	§	E	E	E
DDT	2278	3920	2085	§	E	E	E
Gusathion	242	322	240	§	E	E	E
DDVP	1815	2130	2050	§	2200	E	E
Dipterex	0	0	0	0	505	0	0
Dursban 4	322	445	306	§	E	E	E
Rogor	2576	2692	2108	§	E	E	E
Korhion M	473	543	462	§	E	E	E
Malathion	498	616	604	§	E	E	E
Komithion	800	740	755	§	E	E	E

§: Plastik madde pestisitlerle temasta şişerek deforme olmakta.

E: Plastik madde pestisitlerle temasta birkaç hafta içinde jelleşerek erimekte.

## SONUÇ ve TARTIŞMA

7 çeşit plastik madde ile 12 çeşit pestisit'in bir yıl süre ile temasta kalmalarından sonra, plastik materyalin temizlenerek 30 gün süre ile suyla ekstraksiyonunda, plastik maddelerden desorpsiyonla suya geçen pestisit kalıntılarının miktarında büyük ölçüde dağılımlar görülmektedir. Organik klorlu veya fosforlu pestisitler olarak iki ana gruba ayrılan pestisitlerin araştırmalarımızda kullanılan plastiklerle etkileşmeleri ve desorpsiyon olayı şöyle özetlenebilir:

**A) Klorlu pestisitler** grubunda olan Tedion, Kelthane, Körün ve DDT ticari formülasyonları halinde polistiren yapısındaki A 825 E ve K 500 ile PVC yapısındaki S 23 /59 plastik maddelerini tahribata uğratarak, bir yıl zarfında plastikler önce şişerek jelleşmekte, daha sonra pestisit formülasyonunda erimektedir. Ayrıca PVC yapısındaki SE 9 plastiğide klorlu pestisitlerle uzun sürede şişmeye uğrayarak niteliklerini yitirmekte ve kullanılamaz hale gelmektedir.

Geriye kalan, polietilen yapısındaki G 03-5, I 20-3 ve Eltex B 4002 plastikleri belirtilen klorlu pestisitleri sorpsiyona uğratarak, daha sonra suyla 30 gün süreyle ekstre edildiklerinde suya 526 ile 3920 mg /L miktarları arasında pestisit bakiyesi desorbe etmektedirler. Bu plastiklerden Eltex B 4002 diğerlerine oranla daha düşük miktarda klorlu pestisitleri desorbe ederken (526 ile 2085 mg /L arası), I 20-3 plastiği en yüksek oranda pestisit desorpsiyonu göstermekte (813 ile 3920 mg /L arası), G 03-5 plastiği ise orta sırada yer almaktadır (524 ile 2858 mg /L arası).

Genelde ise bu üç plastik tipi DDT gibi klorlu bir pestisiti en yüksek oranda desorbe ederken, Tedion gibi Tetradifon yapısındaki bir klorlu pestisiti bariz olarak düşük düzeyde desorbe etmektedir.

**B) Fosforlu pestisitler** grubunda yer alan Gusathion, DDVP, Dipterex, Dursban, Rogor, Korthion, Malathion ve Komithion ticari formülasyonları halinde, yine polistiren ve PVC yapısındaki plastiklerden A 825 E, K 500 ve S 23 /59'u önce şişme ve jelleşme ile, uzun sürede ise eritmek suretiyle kullanılamaz hale getirirken, PVC yapısındaki SE 9 plastiğide uzun sürede şişme ile deforme olmaktadır. Yalnız bu gruptaki pestisit formülasyonlarından DDVP diğerlerinin aksine S 23 /59 plastiğinin niteliklerini bozmamakta, Dipterex ise hiç bir plastik maddeyi etkilememekte ve bu maddeyle te-

masta bütün plastikler bir yıl içinde niteliklerini aynen korumaktadırlar.

Bütün fosforlu pestisitler, başlıca polietilen yapısındaki G 03-5, I 20-3 ve Eltex B 4002 plastikleri (ayrıca Dipterex ve DDVP pestisitleri S 23/59 plastiği) tarafından sorpsiyona uğrayarak, daha sonra plastikler temizlenip suyla ekstraksiyona tabi tutulduklarında suya 240 ile 2692 mg/L miktarları arasında pestisit bakiyesi desorbe etmektedirler. Saptanan bu fosforlu pestisit kalıntıları aynı koşullardaki deneylerde saptanan klorlu pestisit kalıntılarına oranla daha düşük düzeyde olmaktadır. Klorlu pestisitlerde olduğu gibi, bütün plastikler arasında, Eltex B 4002 diğerlerine oranla daha az miktarda fosforlu pestisitleri desorbe ederken (240 ile 2108 mg/L arasında), I 20-3 en yüksek düzeyde pestisit desorpsiyonu göstermekte (322 ile 2692 mg/L arasında), G 03-5 ise orta sıralarda yer almaktadır (242 ile,2567 mg/L arasında). Ayrıca DDVP tarafından tahribata uğramayan PVC yapısındaki S 23 /59 2200 mg /L pestisit desorpsiyonuyla yüksek bir oran gösterirken, Dipterex ise S 23 /59 hariç (505 mg/L lik desorpsiyon ile düşük düzeyde) diğer bütün plastikler tarafından ölçülebilir düzeyde desorpsiyon göstermemekte ve ticari formülasyonu içindeki bu pestisitinin değişik yapıdaki plastikler tarafından sorpsiyona uğramadığı (S 23 /59 hariç), uğrasa bile normal bir temizleme işlemiyle plastikten tamamen uzaklaştırılabildiği kanısına varılmaktadır.

Genelde, fosforlu pestisit formülasyonları tarafından tahrip edilmeyen, çoğunlukla polietilen yapısındaki plastik maddeler Dipterex gibi Triklorfon yapısındaki bir pestisitle hiç desorpsiyon olayı göstermezken, Gusathion gibi Azinfos yapısındaki, Dursban gibi Piridilfosforotioat yapısındaki, Korthion gibi Metil paration yapısındaki, Malathion gibi Dimetiltiyofosfat yapısındaki ve Komithion gibi Fenitrothion yapısındaki fosforlu pestisitleri relatif olarak orta düzeyde ve DDVP gibi Diklorvos yapısındaki ve Rogor gibi Dimetoat yapıntıdaki pestisitleri ise diğerlerine oranla bariz olarak yüksek düzeyde desorbe etmektedirler.

Sonuç olarak, ülkemizde gerek farmasötik endüstride, gerekse genel amaçla yaygın olarak kullanılan, değişik yapılarıdaki 7 plastik maddenin, yine ülkemizde tarımsal mücadele amacıyla çok miktarda

da kullanılan organik klorlu ve fosforlu yapıda 12 pestisiti ticari kullanma formülasyonları ve oranları halindeyken kuvvetle sorspsiyona uğrattıkları, hatta bazı plastik cinsleriyle reaksiyona girerek bunları tamamen tahrip ettikleri izlenmiştir. Bu plastik materyalle yapılan pestisit ambalajlarının imha edilmeyip, çeşitli nedenlerle ve amaçlarla kullanılması halinde, su gibi nötral yapıda ve aktif olmayan bir çözücüye bile yüksek oranlarda desorbe olarak ciddi toksisite sorunları yaratabileceği ortaya çıkmaktadır. İnsan organizmasında gıda ve içecekler gibi maddelerle alınan pestisit kalıntılarının tolerans sınırları 0.1 ppm (Almanya) ve 7 ppm (A.B.D.) gibi düşük değerlerde oynarken (20,29), sonuçlanan bu araştırma koşullarında plastikten yapılmış pestisit ambalajları etraflıca temizlenseler bile gıda maddelerinin ve içeceklerin saklanması kullanılmaları halinde saf suya dahi bu tolerans sınırlarının çok üstünde ve hatta toksik dozlarda (Örneğin: Gusathion farede oral olarak LD<sub>50</sub> 15 mg/kg iken analiz örneklerimizde suya desorbe olan miktar 240-322 mg /L dir.) kalıntı bırakılmaktadırlar.

#### ÖZET

Plastik materyalden hazırlanmış kaplar ve ambalajlar gerek ilaç sanayiinde gerekse diğer sanayi dallarında geniş ölçüde kullanılmaktadır. Buna paralel olarak değişik kimyasal yapıya sahip plastik maddelerle, içlerine konulan ilaç, gıda v.s. maddeleri arasındaki olumsuz etkileşmeler geniş bir inceleme alanını oluşturmaktadırlar. Bu meydana ilaçların ambalajlanmasında kullanılan çeşitli plastik maddeler ile ilaçlar arasındaki etkileşmenin bir bölümünü oluşturan sorspsiyon olayını incelemiş ve yayınlamış bulunuyoruz. Yayınlanan çalışmamızla ilişkili olarak bu çalışmada tarım ilaçlarının saklanması ve depolanmasında kullanılan plastik kapların, öngörüldüğü üzere, pestisitlerle temasından sonra imha edilmeyip, temizlenmeleri suretiyle yeniden kullanılmaları halinde içlerine konan sulu materyale sorspsiyona uğrattıkları pestisitleri ne oranda desorbe ettiklerinin araştırılması yapılmıştır.

Bu amaçla polietilen, polivinilklorür ve polistiren yapısındaki, 4 çeşiti Türkiye'de üretilen ile 3 çeşiti yurt dışından ithal edilen toplam 7 çeşit plastik ambalaj materyalinin, yine yurt içinde üretilen

veya ithal edilen, kullanıma hazır ticari formülasyonlar halindeki, 4 adedi organik klorlu, 8 adedi organik fosforlu yapıda olmak üzere toplam 12 değişik kimyasal yapıdaki tarım ilacı ile bir yıl süreli temasları halinde ve bu plastiklerin bu tarım ilaçlarını sorpsiyona uğratmalarını takiben etraflıca temizlenmelerinden sonra 30 gün süre ile suyla temas etmelerinde, suya desorbe ettikleri pestisit kalıntılarının saptanması yoluna gidilmiştir.

Sonuçta, 7 plastik maddeden polivinilklorür ve polistiren yapısındaki 4 adedinin, değişik kimyasal yapıdaki ve ticari formülasyonları içindeki pestisitlerin, biri hariç, hepsi tarafından tamamen tahrip edilerek şişme, jelleşme ve erimeye uğrayarak kullanılamaz hale geldiği, polietilen yapısındaki diğer 3 plastik maddenin ise 1 yıl süreyle pestisitlerle temasından sonra etraflıca temizlenmelerini takiben 30 gün süre ile oda sıcaklığında suyla ekstraksiyona tutulduklarında, organik fosforlu yapıdakilerin daha düşük oranda, organik klorlu yapıdakilerin daha yüksek oranda olmak üzere pestisitlerin sulu ortama desorbe oldukları görülmüştür. Suya desorbe olan bu pestisit kalıntıları gıda ve içecekler için saptanan dünya standartlarının çok üstündedir ve çoğunlukla toksik doz seviyesinde bulunmuşlardır.

Saptanan bu sonuçlara göre özellikle sıvı tarım ilaçlarının saklanması ve ambalajlanmasında kullanılabilen plastik materyalin, daha sonra çok iyi temizlenseler bile gıda maddeleri, içecekler, v.s. nin muhafazası gibi başka amaçlarla kullanılmalarının çok zararlı olduğu sonucuna varılmıştır.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel dieser Arbeit ist die Desorptionseigenschaften der Pestizide aus den Kunststoffbehältern zu untersuchen, nachdem diese als Behälter für Pflanzenschutzmittel verwendet und nach dem Reinigen als Behälter für verschiedene Zwecke benützt werden.

Zu dieser Hinsicht wurden bei der Verpackungsindustrie viel Gebrauch gefundene 7 Kunststoffe, die hauptsächlich Polyvinylchlorid Polyäthylen und Polystyren-Struktur haben, mit 12 handelsüblichen Pflanzenschutzmittelformulierungen, die hauptsächlich organische, chlorierte oder phosphorierte Pestizide enthalten, bei 22 C bis zu einem Jahr zur Sorption gelassen. Zum Schluss wurden

die Kunststoffe gründlich gereinigt und im Wasser bis zu 30 Tagen zur Desorption der Pestizidenrückstände gelassen.

Die Auswertung der Resultate hat gezeigt, dass die Kunststoffe, die Polyvinylchlorid und Polystyren-Struktur haben, in den handelsüblichen Pestizidenformulierungen zerstört werden und diese Kunststoffe als Behälter der Pflanzenschutzmittel nicht gebraucht werden können. Die anderen Kunststoffe, die Polyäthylen-Struktur aufweisen, haben in einem Jahr die Pestizide stark sorbiert und trotz der vorherigen, gründlichen Reinigung durch Extrahieren mit Wasser die Pestizidenrückstände in höheren Mengen desorbiert. Die desorbierten Pestizidenmengen liegen im allgemeinen im toxischen Bereich, womit es deutlich aufweist, die Kunststoffbehälter der Pflanzenschutzmittel nach dem Gebrauch vernichtet oder für andere Zwecke nicht benützt werden sollen.

#### LITERATUR

- 1- **Skinner, F. S.**, "Konservierungsmittelverluste durch Behältereinfluss", *APV- Informationsdienst*, 18, 256 (1972).
- 2- **Fischer, H.**, "Zur Frage der Sorption quecksilberorganischer Konservierungsmittel durch Kunststoffbehälter", Diss. Universität-Hamburg, 1969.
- 3- **Cooper, J.**, "Interaction between medicaments and containers" *J. Mond. Pharm.*, 4, 259 (1966);
- 4- **Patel, N. K., Nagabhushan, N.**, "Drug-plastic interactions II" *J. Pharm. Sci.*, 59, 264 (1966).
- 5- **Schoenwald, R. D., Beicastro, P. F.**, "Sorption of labeled Chlorbutanol-14C by nylon and polyethylene", *J. Pharm. Sci.*, 58, 930 (1969).
- 6- **Patel, N. K., Nagabhushan, N.**, "Experiments in physical pharmacy III" *Am. J. Pharm. Educ.*, 33, 392 (1969).
7. **Friesen, W. T., Plein, M. F.**, "The antibacterial stability of chlorbutanol stored in polyethylene bottles", *Am. J. Hosp. pharm.*, 28, 507 (1971).
- 8- **Mc Charty, T. J.**, "Interaction between aqueous preservative solutions and their plastic containers", *Pharm. Weekblad*, 105, 557 (1970).
- 9- **Powell, D., Nematollahi, J., Guess, W. L., Autian, J.**, Sorption of benzalkonium chloride by an insoluble polyamide", *J. Pharm. Sci.*, 58, 843 (1969).
- 10- **Beyerlein, A. M., Sheth, B. S., Autian, J.**, "Use of thermal gravimetric analysis in sorption studies I", *J. Pharm. Sci.*, 60, 1317 (1971).
- 11- **Houta, H., Leupin, K.**, "Vergleichende Untersuchungen über die Haltbarkeit von Lösungen in Kunststoff- und Glassbehältern" *Pharm. Acta. Helv.*, 44, 366 (1969).



- 12- **Kim, S. W., Petersen, R. V., Lee, E. S.**, "Effect of phatlate plasticizer on blood compatibility of polyvinyl choride", *J. Pharm. Sci.* 65, 670 (1976).
- 13- **Beal, H. M., Diczno. R. J., Jannke. P. J., Palmer, H. A., Pinsky, J., Salame, M., Speaker, T. J.**, "Pharmaceuticals stored in plastic containers", *J. Pharm. Sci.*, 56, 1310 (1967).
- 14- **Cooper, J.**, "Plastic containers for pharmaceuticals", World Health Organization, Geneve, 1974.
- 15- **Speiser, P. P.**, "Medikament und Verpackung", *Verpackungs-Rundschau*, 21, 59 (1970).
- 16- **Walhäuser, K. H.**, "Sterilization und Desinfektion von Kunststoffen in der pharmazeutischen und ärzlichen Praxis", *APV-Informationsdienst*, 16, 39 (1970).
- 17- **Woticky, W.**, "Kunststoffe-Rohrstoffe für moderne Verpackungen", *APV-Informationsdienst*, 16, 56 (1970).
- 18- **Autian, J.**, "Plastics in pharmaceutical pratice and related fields, Part I", *J. Pharm. Sci.*, 52, 1 (1963).
- 19- **İzgi, E., Canefe, K.**, "Türkiye'de Kullanılan Plastik Ana Maddeleri ile İlaçlar Arasındaki ilişkiler Üzerinde Araştırmalar", *Doğa*, I, 82-88 (1977).
- 20- I. Pestisit Kalıntı Sorunu Semineri Tebliğleri, Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Gıda işleri Genel Müdürlüğü, Gıda Kontrol, Eğitim ve Araştırma Enstitüsü, Bornova/İZMİR, 7-9 Aralık 1977.
- 21- **Öztürk, S., Özge, N.**, "Bitki Koruma İlaçları", Eser Matbaası, Ankara, 1978.
- 22- **Speiser, P. P., Soliva, M., et al.**, "Ausgewählte galenisehe Messmethoden an festen Arzneiformen", APV e.V., Mainz, 1970, s. 47.
- 23- The United States Pharmacopeia, 19 th Rev., 1975, s. 647.
- 24- Analytical Methods for Pesticide Residues in Food, Rev. 1973, Gat. No. H 44-2869, Canadian Dept. of National Health and Welfare, Ottawa, Canada.
- 25- Pesticide Analytical Manual, Vol I, II, Rev. June 1973, Department of Health, Education and Welfare, Public Health Service, Food and Drug Administration, Rockville, Maryland, U.S.A.
- 26- Manual of Analytical Methods for the Analysis of Pesticide Residues in Human and Environmental Samples, Rev. 1974, Environmental Toxicology Division, Research Triangle Park, New-Jersey, U.S.A.
- 27- **Ruzicka, J.H.A., Abbott, D. C.**, "Pesticide Residue Analysis", Pergamon Press, London, 1973.
- 28- Code of Federal Regulations, Title 40, Rev, July 1975. "Tolarences and Exemptions From Tolerances for Pesticide Chemicals in or on Raw Agricultural Commodities, Nr: 180", U.S. Government Printing Office, Washington D.G., U.S.A.
- 29- Recommended International Maximum Limits for Pesticide Residues, Fourth Series, Codex Alimentarius Commission, CAC/RS 65, 1974.