

**DİAFENTİURON PESTİSİTİNİN KARE DALGA KATODİK SIYIRMA
VOLTAMETRİSİ İLE TAYİNİ**

FUNDA TEKALP

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2009
ANKARA**

Funda Tekalp tarafından hazırlanan “DİAFENTİURON PESTİSİTİNİN KARE DALGA
SİYİRMA VOLTAMETRİSİ İLE TAYİNİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak
uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Recai İnam
Tez danışmanı, Kimya

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans
tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Güler SOMER
(Kimya, Gazi Üniversitesi)

Prof. Dr. Recai İNAM
(Kimya, Gazi Üniversitesi)

Doç. Dr. Bengi USLU
(Analitik Kimya, Ankara Üniversitesi)

Tarih:04/06/2009

Bu tez ile Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans
derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nail ÜNSAL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

.....

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Funda TEKALP

DIAFENTIURON PESTİSİTİNİN KARE DALGA SIYIRMA**VOLTAMETRİSİ İLE TAYİNİ****(Yüksek Lisans Tezi)****FUNDA TEKALP****GAZİ ÜNİVERSİTESİ****FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ****HAZİRAN 2009****ÖZET**

Diafentiuron [1-*tert*-butyl-3-(2,6-diisopropyl-4-phenoxyphenyl)thiourea] insektisinin tayini için, statik asılı cıva damla elektrodu (SHMDE) kullanılarak kare dalga katodik sıyırma voltametrisi (SWCSV) tekniği ile yeni bir yöntem geliştirilmiştir. pH 7,0 Britton –Robinson (B-R) tamponundaki voltametrik tayin, 0,0 mV’ da (Ag/AgCl’e karşı) insektisin SHMDE üzerinde kontrolü olarak biriktirilmesine dayanmaktadır. Cıva electrootta biriktirilen az çözünen insektisit bileşiği, katodik potansiyel taramasıyla -510 mV’da (Ag/AgCl’e karşı) indirgenmiştir. Farklı pH ve kare dalga voltametrisi parametreleri denenerek, diafentiuron tayini için en uygun şartlar; pH 7,0, biriktirme potansiyeli 0,0 mV, biriktirme süresi 220 s, frekans 350 Hz, puls genliği -200 mV ve basamak potansiyeli 15 mV olarak optimize edilmiştir. Kare dalga voltamogramlarından, pik akımlarının 30,4 ile 3200 $\mu\text{g L}^{-1}$ derişim aralığında doğrusallık gösterdiği görülmektedir. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) sırasıyla 9,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 30,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen analitik yöntem çeşme suyu ve toprak numunelerine de uygulanmıştır. Toprağa ilave edilen 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ diafentiuron, % 99,0 geri kazanım ile $39,6 \pm 2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur (n=3). Bu metot ayrıca bir tarımsal insektisit formülasyonu olan Polo® 50 WP (kütlece % 50 diafentiuron) içerisindeki diafentiuron tayini için de uygulanmış ve elde edilen % $50,3 \pm 1,7$ (n = 4, % 90 güven seviyesi) geri kazanımın

etiketlenen miktara yakın olduğu görölmüştür. Geliştirilen yöntemin doğruluğu HPLC karşılaştırma yöntemi ile elde edilen sonuçlarla uyumludur. Ayrıca bazı iyon ve pestisitlerin girişim etkileri de incelenmiştir.

Bilim Kodu : 201.1.004

Anahtar Kelimeler : Diafentiuron; İnsektisit; Voltametri, Tayin

Sayfa Adedi : 88

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Recai İNAM

**DETERMINATION OF PESTICIDE DIAFENTHIURON BY SQUARE
WAVE STRIPPING VOLTAMMETRY**

(M. Sc. Thesis)

FUNDA TEKALP

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
JUNE 2009**

ABSTRACT

A square wave cathodic stripping voltammetric (SWCSV) method using static hanging mercury drop electrode (SHMDE) has been developed for the determination of insecticide diafenthiuron. The voltammetric procedure is based on controlled accumulation of the insecticide at the potential of $-0,00$ mV (vs. Ag/AgCl) in Britton -Robinson buffer (pH 7,0). Following this, the accumulated insoluble mercury-compound was reduced during the cathodic potential scan at -510 mV versus Ag/AgCl. The variation in pH and square wave parameters indicated that the optimum conditions under which diafenthiuron could be determined were a pH of 7,0, an accumulation potential of -0.00 mV, a deposition time of 220 s, a frequency of 350 Hz, a pulse amplitude of -200 mV, and staircase step of 15 mV. The peak currents obtained from voltammograms were linearly related to insecticide concentration between 30,4 and 3200 $\mu\text{g L}^{-1}$. The observed values of detection limit (LOD) and quantification limit (LOQ) were 9,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 30,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The proposed analytical procedure was applied to tap water and soil samples. The mean results for three determinations were $39,6 \pm 2,5$ $\mu\text{g L}^{-1}$, which is very close to the diafenthiuron added soil (40 $\mu\text{g L}^{-1}$), with a recovery of 99,0 %. The method was extended to the direct determination of diafenthiuron in agrochemical insecticide formulation Polo® 50 WP and average content of

50.3 ± 1,7 (n = 4, at 90% confidence level), in close agreement with the 50 %
quoted by the manufacturer. Accuracy was in agreement with that obtained by
HPLC comparison method. The influences of some pesticides and various ions
as potential interfering, were also tested.

Science Code : 201.1.004

Key Words : Diafenthiuron; Insecticide; Voltammetry; Determination

Page Number : 88

Adviser : Prof. Dr. Recai İNAM

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımnda her türlü desteğini esirgemeyen ve beni her zaman bilgi ve tecrübeleriyle yönlendiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Recai İNAM'a, bana her zaman yardımcı olan laboratuvardaki arkadaşlarım Hülya MERCAN ve Tuba SARIGÜL'e, maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan sevgili aileme ve beni hiç yalnız bırakmayan çok değerli arkadaşım Tuğçe AYDIN'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
ŞİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Pestisitler.....	4
2.1.1. Pestisitlerin tarihçesi	4
2.1.2. Pestisitlerin sınıflandırılması	5
2.1.3. Pestisitlerin çevreye ve diğer canlılara olan etkileri.....	9
2.1.4. Pestisitlerin elektrokimyasal yöntemle tayinine yönelik çalışmalar.....	10
2.1.5. Thiourea grubunun tayinine yönelik çalışmalar.....	16
2.2. Elektro Kimyasal Yöntemlerin Teorisi	19
2.2.1. Normal Polarografi (DC).....	20
2.2.2. Puls polarografisi	25
2.2.3. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)	27
2.2.4. Sıyırma Yöntemleri.....	29

Sayfa

2.2.5. Dönüşümlü voltametri (CV)	31
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler	33
3.1.1. Materyal ve yöntem	33
3.1.2. Elektrotlar	34
3.1.3. pH metre	35
3.1.4. HPLC cihazı.....	36
3.1.5. Kimyasal çözeltiler ve hazırlanması.....	36
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	40
4.1. Diafentiuronun Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi	40
4.1.1. Kare dalga sıyırma voltametrisi (SWV) çalışmaları	40
4.1.2. Dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları	55
4.1.3. Diyafenthiurn için önerilen elektrot tepkime mekanizması.....	60
4.2. Diafentiuronun Tayini ve Analitik Uygulamaları	62
4.2.1. Diafentiuronun destek elektrolitteki tayini	62
4.2.2. Girişim etkisi.....	64
4.2.3. Çeşme suyunda diafentiuron tayini	68
4.2.4. Toprakta diafentiuron tayini	72
4.2.5. Ticari ilaçtaki diafentiuronun SWV ile tayini.....	75
4.2.6. Ticari ilaçtaki diafentiuronun HPLC ile tayini.....	77
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	80
KAYNAKLAR	83

ÖZGEÇMİŞ	88
----------------	----

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Pestisitlerin akut zehirlilik LD ₅₀ (mg/kg) yönünden sınıflandırılması.....	10
Çizelge 4.1. 40 µg/mL Diafentiuronun çeşitli pH'lardaki pik akımları ve pik potansiyelleri.....	42
Çizelge 4.2. Diafentiuronun farklı pH'lardaki bozunma kinetiği parametreleri.....	49
Çizelge 4.3. Biriktirme potansiyeli ile pik akımı ve pik potansiyeli değişimi.....	50
Çizelge 4.4. Puls genliği ile pik akımı ,pik potansiyeli değişimi.....	53
Çizelge 4.5. Tarama hızının pik akımı ve pik potansiyeli üzerindeki etkisi.....	58
Çizelge 4.6 Diafentiuronun pH 7,0 B-R tamponundaki kalibrasyon verileri.....	64
Çizelge 4.7. pH 7,0 B-R tamponunda, 200 µg L ⁻¹ diafentiuron tayininde bazı iyonların girişim etkisi ve ortalama geri kazanım değerleri.....	65
Çizelge 4.8. pH 7,0 B-R tamponunda, 40 µg L ⁻¹ diafentiurona bazı pestisitlerin girişim etkisi ve ortalama geri kazanım değerleri.....	68
Çizelge 4.9. Diafentiuronun çeşme suyundaki kalibrasyon verileri.....	70
Çizelge 4.10. Diafentiuronun çeşme suyundaki ve topraktaki tayini.....	72
Çizelge 4.11. Diafentiuron topraktaki kalibrasyon verileri.....	74
Çizelge 4.12. Diafentiuronun ticari ilaçtaki tayini.....	79

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Polarografi cihazının genel görünümü.....	21
Şekil 2.2. Normal polarografi için akım-potansiyel eğrisi.....	22
Şekil 2.3. Oksijenin indirgenme polarogramı.....	23
Şekil 2.4. Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri.....	25
Şekil 2.5. Diferansiyel puls polarografisinde tek bir damlanın gelişimi ve puls akımının ölçümü.....	27
Şekil 2.6. Bir kare-dalga voltametrisinde uyarma sinyalinin oluşumu.....	28
Şekil 2.7. Sıyırma tekniğinin şematik gösterimi.....	30
Şekil 2.8. Dönüşümlü voltametrede, potansiyel-zaman ve potansiyel-akım eğrileri.....	31
Şekil 4.1. Diafentiuronun pH 4,0 ile pH 10,0 arasındaki voltamogramlar.....	41
Şekil 4.2. 40 µg L ⁻¹ diafentiuronun pik potansiyeli üzerine pH'nın etkisi	43
Şekil 4.3. 40 µg L ⁻¹ Diafentiuronun pik akımı üzerine pH'nın etkisi.....	43
Şekil 4.4. pH 5,0 B-R tamponu ortamında 400 µg L ⁻¹ diafentiuronun zamanla pik akımında meydana gelen değişim.....	44
Şekil 4.5. pH 7,0 B-R tamponu ortamında 400µg/L diafentiuronun zamanla pik akımında meydana gelen değişim.....	44
Şekil 4.6. pH 9,0 B-R tamponu ortamında 400 µg L ⁻¹ diafentiuronun zamanla pik akımında meydana gelen değişim.....	45
Şekil 4.7. pH 5,0 B-R tamponunda, 400 µg L ⁻¹ diafentiuronun bozunma kinetiğinin incelenmesi.....	45
Şekil 4.8. pH 7,0 B-R tamponunda, 40 µg L ⁻¹ diafentiuronun bozunma kinetiğinin incelenmesi.....	47

Şekil	Sayfa
Şekil 4.9. pH 9,0 B-R tamponunda, 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ diafentiuronun bozunma kinetiğinin incelenmesi.....	48
Şekil 4.10. 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ diafentiuron biriktirme potansiyeli ile pik akımının değişimi.....	50
Şekil 4.11. 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ diafentiuron için biriktirme süresi pik akımı değişimi.....	51
Şekil 4.12. 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ diafentiuron için puls genliğine karşı pik akımı değişimi.....	52
Şekil 4.13. 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ diafentiuron için frekans pik akımı değişimi.....	54
Şekil 4.14. 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ diafentiuron için basamak potansiyeli pik akımı değişimi.....	54
Şekil 4.15. 40 $\mu\text{g mL}^{-1}$ diafentiuronun 250 mV tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.....	56
Şekil 4.16. Diafentiuronun CV'den elde edilen tarama hızı- potansiyel grafiği.....	57
Şekil 4.17. Tarama hızının kareköküne karşı, pik akımı grafiği.....	59
Şekil 4.18. Tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritmasının grafiği.....	60
Şekil 4.19. Diafentiuronun pH 7,0 B-R tamponundaki tayini.....	62
Şekil 4.20. Diafentiuronun derişim karşı pik akımı değişimi.....	63
Şekil 4.21. 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ diafentiurona diğer pestisitlerin etkisi.....	66
Şekil 4.22. 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ diafentiuron diğer pestisitlerin etkisi.....	67
Şekil 4.23. Diafentiuron çeşme suyundaki kalibrasyonu için elde edilen voltamogramlar.....	69
Şekil 4.24. Diafentiuron çeşme suyu numunesindeki kalibrasyon grafikleri.....	71
Şekil 4.25. Diafentiuron topraktaki kalibrasyonu için elde edilen voltamogramlar.....	73

Şekil	Sayfa
Şekil 4.26. Diafentiuron toprak numunesindeki kalibrasyon grafiği.....	75
Şekil 4.27. Diafentiuronun ticari ilaçta SWSV ile tayini.....	76
Şekil 4.28. Ticari ilaçtaki diafentiuron HPLC ile tayini.....	78

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. BAS Epsilon Voltametri cihazı.....	33
Resim 3.2. Ag/AgCl referans elektrodu.....	35
Resim 3.3. Karşıt elektrot.....	35

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

E	Uygulanan potansiyel (V)
E_p	Pik potansiyeli (V)
i	Pik akımı (μA)
D	Difüzyon katsayısı (cm^2/s)
v	Tarama hızı (mV/s)
i_d	Difüzyon akımı (μA)
C	Derişim ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
n	Aktarılan e- sayısı
t	Damla ömrü, s
F	Faraday sabiti (Coulomb/mol)
m	Cıva akış hızı (mg/s)
k	Hız sabiti (dakika^{-1})
t_{1/2}	Yarı ömür (dakika)

Kısaltmalar

Açıklama

AdSV	Adsorptif sıyırma voltametrisi
CV	Dönüşümlü voltametri
DC	Doğru akım polarografisi
DPP	Diferansiyel puls polarografisi
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
NPP	Normal puls polarografisi
SWSV	Kare dalga sıyırma voltametrisi
SWV	Kare dalga voltametrisi

Kısaltmalar**Açıklama****BH**

Bağıl hata

BSS

Bağıl standart sapma

B-R

Britton-Robinson

DAD

Diot-array dedektör

DKE

Doymuş kalomel elektrot

LOD

Gözlenebilme sınırı

LOQ

Tayin sınırı

1.GİRİŞ

Pestisitler kısaca pest adı verilen zararlı canlıları öldürmek amacıyla kullanılan madde anlamına gelmektedir [1]. Tarımsal mücadele için kullanılan pestisitlerin amacı tarımsal ürünleri hastalık, zararlı ve yabancı otların etkilerinden koruyarak, üretim kaybını en düşük seviyeye indirmektir [2].

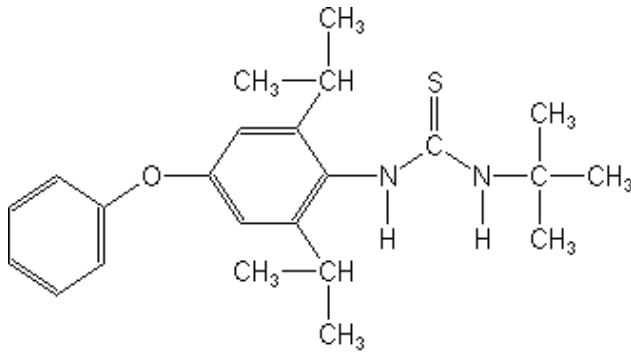
Modern tarımsal uygulamalarda özellikle son yarım asırlık süre içinde çeşitli hastalıklara karşı kimyasal ilaçların kullanılması kolay, ucuz ve pratik bir yöntem olarak görüldüğünden, pestisit kullanımı da sürekli artışlar göstermektedir. Toplam pestisitler içinde en çok kullanılanları sırasıyla herbisitler, insektisitler ve fungusitleridir.

Azalan tarım alanlarında artan nüfusun besin ihtiyacını karşılamak için zararlılara karşı pestisit kullanımı hala bir çözüm olarak gösterilmektedir. Ancak pestisitler kullanıldıkları alanlarda ekolojik dengeyi bozdukları ve tamiri mümkün olmayan zararlara neden oldukları bilinen bir gerçektir [3]. Pestisit kalıntılarının çok düşük düzeylerinin bile canlı organizmalarda birikim oluşturarak çeşitli hastalıklara neden olduğu bilinmektedir. Bu kalıntıların çok yüksek düzeyde oluşturdukları zehirlenmeler ‘akut’, düşük dozda oluşturdukları zehirlenmeler ‘kronik’ zehirlenmeler olarak adlandırılmaktadır. Bu etkiler uzun dönem sonunda insan ve hayvan vücut yağlarında birikebilme özelliğine sahip olduklarından ağırlık açısından çok önemli problemler yaratabilmektedirler [2]. Hiç pestisit uygulaması yapılmayan kutuplardaki penguenlerde, ayı balığı ve eskimolarda DDT’nin varlığının saptanması, bazı tarım ilaçlarının dünyadaki sirkülasyonunun ne kadar güçlü olduğunu göstermesi bakımından önemlidir [4].

Çeşitli amaçlarla kullanılan pestisitlerin bir bölümü kullanma sırasında doğrudan doğruya; diğer bir bölümü de bitki üzerinde tutunamayıp toprağa geçmektedir. İnsanların hem etçil hem de otçul (omnivor) bir canlı olması nedeniyle bugün dünyada her insanın bünyesinde pestisit kalıntılarına rastlanmaktadır. Kalıcılık etkisi olan pestisitlerin toprakta kalan miktarlarının yetiştirilen ürünler vasıtası ile insan

sağlığını, ayrıca bu ilaçların yeraltı sularına karışması sonucunda yine insan ve hayvan sağlığını da etkilediği bilinmektedir. Somut bir örnek olarak, kanser vakalarının artışı, pestisitlerin; aşırı, zamansız ve uygunsuz kullanımının da büyük payı olduğu bilimsel olarak kanıtlanmıştır [5].

Çalışmamızda elektrokimyasal davranışını incelediğimiz diafentiuron hem insektisit hem de akarisit olarak kullanılan bir pestisittir. IUPAC isimlendirilmesi, 1 - ter-bütül-3-(2,6-di-izopropil-4-fenoksifenil) thiourea ve kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir.



Diafentiuron bir thiourea grubu pestisittir ve bir insektisit olan Polo[®] 50 WP ticari ilacının etkin maddesidir. Molekül ağırlığı 384,6 g mol⁻¹, yoğunluğu 1,09 g mL⁻¹ ve rengi beyaz ve toz şeklindedir. sudaki çözünürlüğü 0,06 mg L⁻¹, etanoldeki çözünürlüğü 43 mg L⁻¹, asetondaki 320 mg L⁻¹, toluendeki 330 mg L⁻¹, n-hegzandaki 9,6 mg L⁻¹ ve n- oktoldeki 26 mg L⁻¹'dir. Tüm bu çözünürlükler 25 °C sıcaklıkta geçerlidir [6]. Maksimum kalıntı değeri (MRL) 0,05 mg kg⁻¹'dir [7]. Ayrıca hava, su ve ışıktaki kararlıdır [8].

Pestisit tayinlerinde kullanılan analitik yöntemlerden en yaygın olanı kromatografik tekniklerdir. Kromatografi gıdaların, ticari formülasyonların, tarımsal ve çevresel ürünlerin içindeki insektisitlerin tayini için önerilen bir yöntemdir. Tayin için genellikle gaz kromatografisi [9, 10], yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile diot-array dedektör (DAD) [11-13], kütle spektroskopisi [14-17] ve

amperometrik [18] yöntemler kullanılır. Ayrıca enzimatik yöntemler de pestisitlerin tayininde kullanılır [19].

Gerçek numune ve ticari formülasyon içinde bulunan pestisitlerin tayininde kullanılan elektrokimyasal metotlardan bazıları; polarografi [20-24], voltametri [25-27] ve kare dalga voltametrisidir [28-30]. Ancak bir thiourea grubu grubu insektisiti olan diafentiuronun elektroanalitik tayini için literatürde şimdiye kadar yapılan bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada diafentiuron için kare dalga sıyırma voltametrisi kullanılarak yöntem geliştirilmiş ve önerilen bu yöntem, içme suyu, toprak ve diafentiuronun ticari ilacı olan POLO® 50 WP içinde uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğunu göstermek amacıyla POLO® 50 WP tarım ilacı için uygulanan voltametrik yöntemler HPLC ile elde edilen verilerle istatistiki olarak karşılaştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Pestisitler

2.1.1. Pestisitlerin tarihçesi

Bitkisel ürünlere zarar veren böcekler ve hastalık etmenleri ile insanoğlunun savaşı M.Ö. yıllara kadar uzanmaktadır. Bu etmenler arasında, zararlı böceklerin bitkisel ürünlere sebep olduğu tahribatlara ait ilk kayıtlar eski Mısır, İbrani ve Yunan literatüründe yer almaktadır. Yüzyıllar boyunca hurafelere dayalı düşünce sistemi ile çözülmeye çalışılan bu sorunlara karşı ilk ilaçlı mücadeleye 1600’lü yıllarda başlanmıştır. O tarihlerden 20. yüzyılın ilk çeyreğine kadar geçen dönem boyunca inorganik ilaçlar ile bitkisel kökenli ilaçlar zararlı böceklerin mücadelesinde yaygın bir biçimde kullanılmıştır [31].

Bitki hastalıkları konusunda ilk kayıtlar İbrani kaynaklarında geçmekte ve buğdayda yanıklık tarifleri yapılmaktadır. Tıpkı böceklerde olduğu gibi bitki hastalıklarında da hurafelere dayalı düşünce sistemi ile çözülmeye çalışılan bu sorunların modern anlamdaki ilk tanımları, 18. yüzyıl başlarında İtalyan botanikçi Micheli tarafından başlatılmıştır. Daha sonraki asırlar içerisinde konunun detayları tarif edilmiş ve ayrı bir bilim dalı olarak günümüzdeki yerini almıştır [31].

Gerek zararlı böceklerle, gerekse bitkisel hastalık etmenlerine karşı 1930’lu yıllara kadar kullanılan inorganik ve bitkisel kökenli ilaçların yerini sentetik organik bileşikler almaya başlamış ve pestisit dünyasında yeni bir çığır açılmıştır. Bu yeni çığır için kronolojik seyir şöyle sıralanabilir:

- 1- 1930–1940: Ziram, Thiram ve PCNB
- 2- 1942–1950: DDT (dikloro difenol trikloroethan) ve grupları,
- 3- 1950–1960: Organik fosforlu bileşikler, karbamat bileşikler
- 4- 1960–1970: Pestisit dünyasının en hızlı geliştiği yıllardır. Her kimyasal gruba ait yeni keşifler ve ticari isimler altında ruhsatlandırma bu dönemde gerçekleşir.

5- 1970–1990: Bu dönem sentetik pyretrioidler dönemi olarak kabul edilir. Pyretrioidler sivrisineklerle mücadelede kullanılan bir çeşit insektisittir [32].

6- 1990’lı yıllardan başlayarak 21. yüzyıla ağırlığını koyan yeni nesil pestisitlerin ilk örnekleri günümüzde ortaya çıkmıştır [33].

Türkiye de ise ilk defa 1965 yıllarında kullanılmaya başlayan pestisitlerle ürün artışında büyük bir gelişme görüşmüştür. Tarım ve Köy işleri bakanlığı verilerine göre Türkiye de her yıl ortalama 30000 ile 35000 ton arasında pestisit kullanılmaktadır.

2.1.2. Pestisitlerin sınıflandırılması

Pestisitlerini biyolojik hedeflerine göre ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırmak mümkündür.

Biyolojik hedeflerine göre

İnsektisit: Zararlı böcekleri öldürücü ilaçlar

Fungusit: Zararlı mantarları öldürücü ilaçlar

Bakterisit: Zararlı bakterileri öldürücü ilaçlar

Akarisit: Kırmızı örümcek ve akarları öldürücü ilaçlar

Herbisit: Yabani ve yabacı otları öldürücü ilaçlar

Nematisit: Nematodları öldürücü ilaçlar

Rodentisit: Kemirici hayvanları öldürücü ilaçlar

Mullustisid: Salyangozları öldürücü ilaçlar

Algisit: Yosunları öldürücü ilaçlar

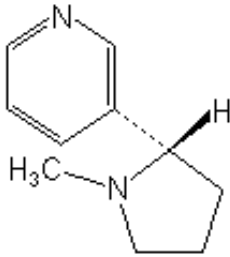
Kimyasal yapılarına göre

1-Anorganik pestisitler

Bu grubun en önemli üyesi arsenikli bileşikleridir. Bundan başka cıva, bor talyum antimon, selenyum ve florür bileşikleri en çok kullanılan ilaçlardandır. Arsenikli bileşikler böcekler ve insanlar için orta derecede toksit maddedir [33].

2- Doğal organik (bitkisel kökenli) pestisitler

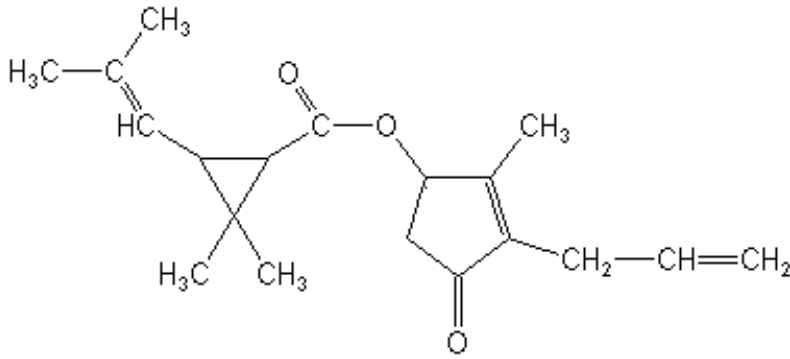
En eski pestisit grubu içinde bitkisel kökenli pestisitler yer almaktadır. Bunların başında nikotin bulunur. Nikotinin molekül yapısı aşağıda verilmektedir.



Nikotin

Nikotinin zehir etkisi üzerinde çok değişik görüşler bulunmaktadır. Genel olarak nikotin yaprak biti olarak bilinen afit gibi zararlıların mücadelesinde kullanılmaktadır. Böcekleri çok kısa bir sürede öldürmektedir. Nikotin genelde karaciğerde metabolize olarak atılmaktadır.

Bitkisel kökenli ilaçlar içinde piretrioitler grubu ilaçlar da çok önemli bir yer tutar. Aşağıda piretrioitler grubu bir insektisit olan allethrinin molekül formülü verilmiştir.



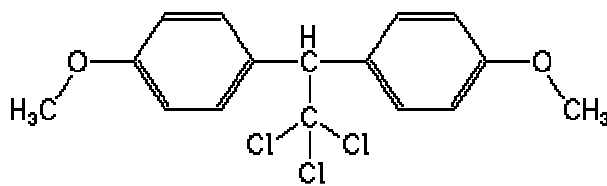
Allethirin

Ayrıca bu ilaçlar memelilere karşı olan düşük zehir etkisi yanında böceklere karşı olan yüksek zehir etkisi dolayısıyla son zamanlarda çok önem kazanmış bir ilaçtır [33].

3- Sentetik organik pestisitler

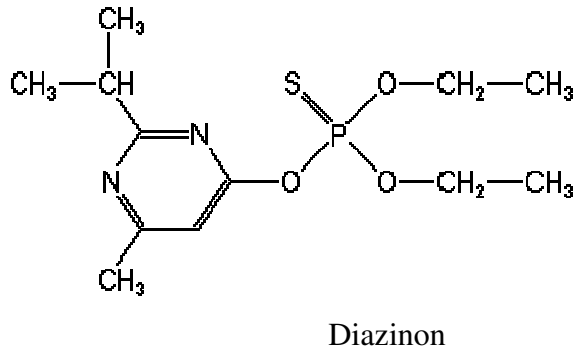
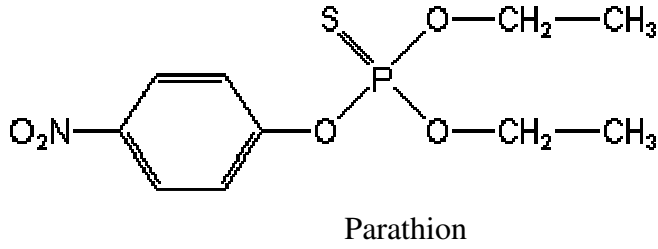
Bunlar, klorlu pestisitler, fosforlu pestisitler, kükürtlü pestisitler ve karbamatlardır. Sentetik organik pestisitler, inorganik ve doğal organik pestisitlerden daha fazla zehirlidirler. Ayrıca doğal ortamda hiç bozunmadan yıllarca kalabilme özelliğine sahiptirler. Özellikle klorlu pestisitlerin, organizmaların yağ dokularında birikmeleri yüzünden çevredeki kalıntıları ciddi bir çevre sorunu haline gelmelerine neden olmuştur.

Organoklorlu pestisitler: Yapılarında karbon, hidrojen ve klor bulunduran ve kullanımları oldukça eskiye dayanan pestisitlerdir. Bu grupta kendi içerisinde difenilalifatikler, heksklorosiklohegzan (HCH), siklodienler, pelikloroterpenler olarak sınıflanabilir [34]. Organoklorlu pestisitler grubundan olan methoxychlorun molekül formülü aşağıda verildiği gibidir.



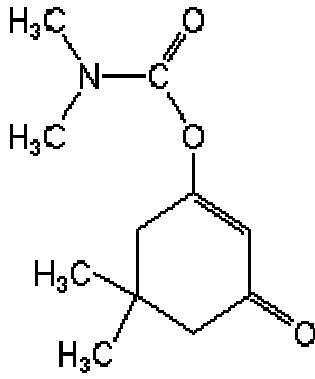
Methoxychlor

Organofosfatlarlı pestisitler: Oksijen, karbon, sülfür ve azot bileşiklerini farklı şekillerini içeren fosfat esterleridir. Vertebratlara karşı en zehirli pestisit sınıfını oluşturmaktadırlar. Kimyasal olarak kararsız ve çevresel kalıcılıkları oldukça düşük maddelerdir. Bazı organofosfatlı pestisitlerin örnekleri aşağıda verilmiştir [34].

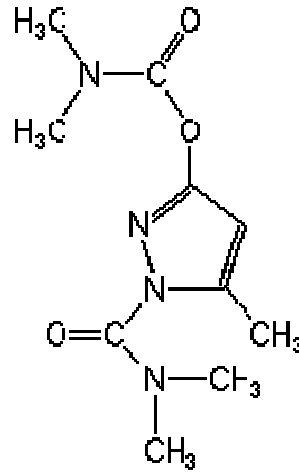


Organosülfür bileşikleri: Böceklere karşı oldukça düşük zehirliliğe sahip olan ve sadece akarisit olarak kullanılan maddelerdir [34].

Karbamatlar: Bu maddeler karbamik asit türevleridir. Genellikle insektisit olarak kullanılırlar. Karbamat grubu ilaçların geniş spektrumlu olmamaları en büyük özellikleri olarak ortaya çıkmıştır [33]. Bazı örnekleri aşağıda verilmiştir.



Dimetan



Dimetilan

2.1.3. Pestisitlerin çevreye ve diğer canlılara olan etkileri

Pestisitler hemen hemen her türlü çevresel ögede bulunmaktadır. Havada, suda, toprakta, yağmurda, karda, buzda, yer alır ve yüzeysel sularda, siste bulunabilmektedir [35]. Kullanılan pestisitlerin büyük çoğunluğu kontrol ettikleri canlılar dışında insan ve memelilere de son derece zehirlilerdir.

Pestisitlerin insan ve hayvan vücuduna girişi üç şekilde olur.

- 1- Ağız yolu ile
- 2- Solunum yolu ile
- 3- Deri yolu ile

Yukarıda sayılan yollardan hangisi olursa olsun, bir defada alınmakla ölümle sonuçlanabilecek doz vücuda girmiş ise bu tip zehirlenmelere *akut zehirlenme* denir. Ancak tekrarlı alımlar sonucu vücuda birikerek, beklide yıllar süren bu birikim sonucu ölüme sebep olabilen zehirlenmelere ise *kronik zehirlenme* denir [36].

Akut zehirliliğin ölçüsü LD₅₀ değeridir. LD₅₀ ağız ve deri yolu ile deneme hayvanlarına uygulandığı zaman, bunların % 50'sini öldüren dozdur ve mg/kg ile ifade edilir. Düşük LD₅₀ değeri o bileşiğin zehirliliğinin yüksek olduğunu

göstermektedir [37]. Çizelge 2.1’de pestisitlerin akut zehirlilik yönünden LD₅₀ (mg/kg) değerleri görülmektedir

Çizelge 2.1. Pestisitlerin akut zehirlilik LD₅₀ (mg/kg) yönünden sınıflandırılması

Akut zehirlilik yönünden sınıflandırılması	Ağız yoluyla maruz kalma			Deri yoluyla maruz kalma	
	Katı*	Sıvı*	Katı*	Sıvı*	
Çok zehirli	<5		<20	<10	<40
Zehirli	5-50		20-200	10-100	40-400
Orta derecede zehirli	50-500		200-1000	100-1000	400-4000
Az zehirli	>500		>2000	>1000	>4000

*Katı ve sıvı terimi, sınıflandırmaya tabi tutulan etkin maddenin fiziksel halini göstermektedir.

Kullanılan pestisitlerin bir bölümü buharlaşarak atmosferde kalıcı toksik madde olarak birikime neden olurken, bir bölümü de fotokimyasal yollarla parçalanarak toksik ya da toksik olmayan maddelere dönüşmektedir. Diğer bir bölümüyse toprakta tutulmakta, toprağı kirletmekte, toprak içerisinde kimyasal olaylar ve mikroorganizmalar tarafından biyolojik ve kimyasal tepkimeler vermektedir. Bir kısmı ise yağmur ya da sel suları ile toprak yüzeyinden sürüklenerek nehir, göl ve yeraltı sularını kirletmektedir. Ayrıca bitkiler tarafından bünyelerine alınan pestisitler yaprak ve meyvelerinde birikmektedir.

2.1.4. Pestisitlerin elektrokimyasal yöntemle tayinine yönelik çalışmalar

Navalon ve arkadaşları imidacloprid [1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-N-nitroimidazolidin-2-ylideneamine] insektisitinin elektrokimyasal olarak tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu çalışmada diferansiyel puls polarografisi kullanılmış ve pH 2,0 - 11,0 aralığında pH taraması yapmışlar ve B-R tamponunda yapılan çalışmada pH 8,0 ’de iki tane indirgenme piki görülmüştür. 1. pik - 1035 mV’da ve ikinci pik -1530 mV’da görülmüştür. İndirgenme olayı bileşiğin nitro grubu