

FARKLI İKİ TOPRAKTAN
EKSTRAKTE EDİLEN ORGANİK
MADDE FRAKSİYONLARININ
ATRAZİN VE İMAZAQUİN
PESTİSİTLERİ İLE ADSORPSİYON
İLİŞKİLERİ ÜZERİNE
BİR ÇALIŞMA

Doktora Tezi

SONAY SÖZÜDOĞRU

TOPRAK ANABİLİM DALI

Ankara 1992

22803

ANKARA UNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTUSU

FARKLI İKİ TOPRAKTAN EKSTRAKTE EDİLEN ORGANİK MADDE
FRAKSİYONLARININ ATRAZİN VE İMAZAQUİN PESTİSİTLERİ İLE
ADSORPSİYON İLİŞKİLERİ ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

SONAY SÖZÜDOĞRU

DOKTORA TEZİ
TOPRAK ANABİLİM DALI

Bu tez 11.10.1992 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından
100 (...XÜZ....) Not Takdir Edilerek Oybirliği/Oyçokluğu
ile Kabul Edilmiştir.


Doç.Dr. Sadık USTA
Danışman


Prof.Dr.Koray Haktanır


Prof.Dr.Kemal GÜR

ÖZET

DOKTORA TEZİ

FARKLI İKİ TOPRAKTAN EKSTRAKTE EDİLEN ORGANİK MADDE
FRAKSİYONLARININ ATRAZİN ve İMAZAQUİN PESTİSİTLERİ İLE
ADSORPSİYON İLİŞKİLERİ ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

Sonay BÖZÜDOĞRU

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Toprak Anabilim Dalı

Danışman : Doç.Dr. Sadık USTA

1992, sayfa: 93

Jüri: Doç.Dr. Sadık USTA
Prof.Dr. Koray Haktanır
Prof.Dr. Kemal Gür

Bu araştırma iç Anadolu bölgesinden alınan Kollüviyal Büyük Toprak Grubuna ait kumlu killi tınlı (toprak-I) ve Kahverengi Büyük Toprak Grubuna ait killi tınlı toprak (toprak-II) örnekleri ve bu topraklardan ekstrakte edilen organik madde fraksiyonlarının atrazin ve imazaquin pestisitleri ile adsorpsiyon ilişkilerini incelemek amacı ile yürütülmüştür. Toprak örnekleri bu amaçla organik madde fraksiyonlarına ayrılmıştır. Elde edilen humik ve fulvik asit fraksiyonlarında, önce bunları karakterize eden % nem, % kül ve E₄:E₆ oranları belirlenmiştir.

Farklı özelliklere sahip atrazin ve imazaquin herbisitlerinin humik asit, humin+mineral fraksiyon ve toprak tarafından adsorpsiyonları [^{14}C] etiketli atrazin ve imazaquin materyalleri kullanılarak batch denge metoduyla belirlenmiştir. Freundlich eşitliği kullanılarak belirlenen K_d (dağılım sabiti) değerleri bu pestisitlerin adsorpsiyonlarının belirlenmesinde kriter olarak kullanılmıştır. Elde edilen K_d değerleri atrazinin humik asitler tarafından adsorpsiyonunun, toprak ve humin+mineral fraksiyonlara göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Buna karşılık atrazinin her iki humin+mineral fraksiyon tarafından da topraklara göre daha fazla adsorbe edildiği gözlenmiştir. Toprakların ve humin+mineral fraksiyonların toprak-II hariç L-tipi, toprak-II'nin ise C-tipi adsorpsiyon izotermi gösterdiği saptanmıştır. Humik asit-II için C-tipi humik asit-I için ise S-tipi adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir.

Imazaquinin adsorpsiyon izotermi, imazaquinin toprak-I ve toprak-II, humin+mineral fraksiyon-I ve II tarafından çok zayıf bir şekilde adsorbe edildiğini göstermiştir. Buna karşılık humik asitler tarafından adsorpsiyonunun yüksek değerler gösterdiği belirlenmiştir. Imazaquin için toprak-II ve humin+mineral fraksiyon-II'nin L-tipi, diğer materyallerin ise S-tipi adsorpsiyon izotermi gösterdiği belirlenmiştir.

Fulvik asit örneklerinin atrazin ve imazaquin adsorpsiyonları fulvik asitin neden olduğu zorluklar nedeniyle infrared çalışmaları ile yürütülmüştür. Atrazin ve imazaquinin infrared spektrumları fulvik asit ile bu herbisitler arasında bir interaksiyonun oluşabildiğini göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Humik asit, fulvik asit, humin, $E_4:E_6$ oranı, atrazin, imazaquin, adsorpsiyon izotermi, infrared.

ABSTRACT

PhD Thesis

A STUDY ON ADSORPTION RELATIONS OF ATRAZINE AND IMAZAQUIN
PESTICIDES BY ORGANIC MATTER FRACTIONS EXTRACTED FROM TWO
DIFFERENT SOILS

Sonay SOZUDOGRU

Ankara University

Graduate School of Natural and
Applied Sciences Soil Science

Supervisor: Assoc. Prof.Dr. Sadık USTA

1992, Page: 93

Jury: Assoc. Prof.Dr. Sadık USTA
Prof.Dr. Koray Haktanır
Prof.Dr. Kemal Gür

This research was carried out for the purpose of examining the adsorption relations and atrazin and imazaquin pesticides of organic matter fractions extracted from sandy clay loamy soils samples, belonging to the Colluvial Great Soil group, and clay loamy soils samples, belonging to the Brown Great Soil group, collected in Central Anatolia.

Soil samples, therefore, were separated into the organic matter fractions, First of all, in humic acids and fulvic acids were determined moisture %, ash % and, the ratio of $E_4:E_6$ that characterize the above mentioned substances.

The adsorption of atrazin, imazaquin herbicides, which have various features, by the humic acid, humin+mineral fraction, and soil were determined through the batch-equilibrium using [^{14}C] labelled atrazin and imazaquin substances.

Obtained K_d values determined through using Freundlich equations were used, as criteria, to determine the adsorption of these pesticides. Obtained K_d values indicated that adsorption of the atrazin by the humic acids were higher when compared to soil and humin+mineral fractions. Contrary to that, it was observed that atrazin was adsorbed more in comparison to soil by both humin+fractions. It was made clear that soils and humin+fractions, except for soil-II indicated the L-type; soil-II C-type adsorption isotherms. Adsorption isotherms were obtained for certain types of acids: S-type and C-type; humic acid-II and humic acid-I, respectively.

Adsorption isotherms of imazaquin indicated that they were adsorbed by soil-I and soil-II, humin+mineral fraction-I and fraction-II slightly. Adsorptions by humic acids, however, were determined to have higher values. It was determined that soil-II and humin+mineral fraction-II and other substances indicated L-type adsorption isotherms and S-type isotherms, respectively.

Atrazin and imazaquin of fulvic acids samples, because of the difficulties caused by fulvic acid, were carried out by infrared studies. Infrared spectrum of atrazin and imazaquin indicated that interaction occurred between fulvic acid and these herbicides.

KEY WORDS: Humic acid, fulvic acid, humin, $E_4:E_6$ ratio, atrazin, imazaquin, adsorption isotherm, infrared.

TESEKKUR

Doktora çalışmamı yöneten ve benden yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Doç.Dr. Sadık USTA'ya, araştırmamın bir kısmını Amerika Birleşik Devletlerinde yürütmemi sağlayan Fakülteme, yine ABD Purdue Üniversitesi, Agronomy bölümünde bana çalışma olanakı sağlayan Dr. R.F. TURCO'ya ve bölüm elemanlarına, bu çalışmamın yürütülmesi sırasında benden her zaman olduğu gibi maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

1- GİRİŞ	1
2- KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. Toprak Organik Maddesi	5
2.1.1. Tarımsal ve çevresel önemi	5
2.1.2. Tanımı ve terminolojisi.....	7
2.1.3. Ekstraksiyonu, fraksiyonlara ayrılması ve saflaştırılması.....	9
2.1.4. Organik fraksiyonların karakterize edilmesi	14
2.2. Pestisitler	18
2.2.1. Tanımı ve sınıflandırılması	18
2.2.2. Atrazin ve imazaquinin Özellikleri.....	21
2.2.2.1.Atrazin.....	21
2.2.2.2.imazaquin.....	22
2.3. Toprak Organik Maddesi-Pestisit İlişkileri	24
2.3.1. Adsorpsiyon	29
2.3.2. Adsorpsiyon izotermi	29
3- MATERYAL VE METOD	37
3.1. Materyal	37
3.1.1. Araştırmada kullanılan toprakların özellikleri	37
3.1.2. Araştırmada kullanılan pestisitlerin özellikleri.....	37
3.2. Metod.....	38
3.2.1. Toprak örneklerinde yapılan bazı fiziksel ve kimyasal analizler ...	38
3.2.2. Organik maddenin ekstraksiyonu, fraksiyonlarına ayrılması ve saflaştırılması	39
3.2.3. Adsorpsiyon izotermi	43
3.2.4. Fulvik asit-atrazin, Fulvik asit- imazaquin kompleksi infrared analizleri.....	46

4- ARASTIRMA SONUCLARI ve TARTISMA.....	47
4.1. Toprakların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	47
4.2. Arastırma topraklarından elde edilen humik ve fulvik asitlerin bazı özellikleri	47
4.3. Atrazin ve imazaquinin adsorpsiyonu ...	54
4.3.1. Atrazin adsorpsiyonu	54
4.3.2. Imazaquin adsorpsiyonu	63
4.3.3. Fulvik asit ve atrazin kompleksi infrared spektrumu	70
4.3.4. Fulvik asit ve imazaquin kompleksi infrared spektrumu	74
KAYNAKLAR	79
EKLER.....	86

I. GİRİŞ

Bitki ve ürünlerde zararlı ve hastalık meydana getiren etmenleri yok etmek yada bunların zararlarını önlemek amacı ile kullanılan pestisitler iyi bir üretimin sağlanması için dünyada her geçen gün artan miktarlarda kullanılmaktadır. Bunlar ya doğrudan ya da dolaylı olarak toprağa uygulanmaktadır. Klorlanmış hidrokarbonların topraklarda yıllarca dayanıklılık gösterdiğinin anlaşılması, güphelerin diğer pestisitler üzerine çekilmesine neden olmuş, tarımsal topraklarımızın yaygın bir kirlilikten korunması için pestisit-toprak ilişkilerinin araştırılması gereği önem kazanmıştır.

Pestisitlerin, dünyada kullanılışı son on yıl içinde büyük yaygınlık kazanmış ve yıllık dünya kullanımı yaklaşık 10⁴ ton düzeyine ulaşmıştır. Ülkemizde 1990 yılı tahmini rakamlarıyla kullanılan tarım ilaçlarının imalat-ithalat ve tüketim miktarları 35000 ton dolaylarındadır (Koruma kontrol genel müdürlüğü raporları 1989)

Toprakların pestisitler tarafından kontaminasyonunun büyüklüğü ve önemi hala açık kalan bir konudur. Uygulanma metoduna bakılmaksızın büyük miktarlardaki pestisitler, sonunda topraklara ulaşmaktadırlar. Sonuç olarak dünya topraklarında geniş varyetedeki pestisitlerin artan miktarlardaki kalıntıları birikmekte ve bunlar daha sonra besin zinciri yolu ile omurgalıların vücutlarına, hava

veya suya geçmekte, bitkiler tarafından absorbe edilmekte veya diğer ürünlere parçalanmaktadır. İdeal olarak pestisitler toprakta görevlerini tamamlayacak kadar sürede aktif kalmalı, sonra diğer bir uygulama gerekli olmadan önce ayrışmalıdır.

Bazı araştırmacılar toprakta pestisit kullanımının azaltılması veya bitkiler tarafından alınmasının ve bunun daha ileri safhalarda yiyecek zincirine katılmasının önlenmesini savunurken bazıları da maksimum ürün için büyük miktarların kullanılmasını savunmaktadır.

Bu iki ekstrem görüşe ışık tutmak için herşeyden önce toprakta pestisitlerin davranışları yani dayanıklılığı, adsorpsiyonu, biyoaktivitesi ve bitki tarafından alınımı üzerinde durulmalıdır. Bu bilgilerle tarımda kullanılan pestisitlerin çevreye olan etkisi daha doğru bir şekilde değerlendirilebilir.

Pestisitler gibi yaygın olarak toprağa uygulanan organik kimyasal maddelerin ekonomik olarak uygulanması ve bir sonraki ürün üzerindeki olumsuz etkilerinin azaltılması için yeni tip pestisitlerin humik maddelerle interaksiyonları ile ilgili bilgi gereksinimine ihtiyaç vardır. Pestisitlerin toprak organik maddesi tarafından adsorpsiyonu, pestisitlerin toprakta davranışlarını, aktivitelerini ve kalış sürelerini kontrol eden en önemli temel faktörlerden biridir.

Humik maddeler kolloidal karakteristiklere sahip, yeryüzünün topraklarda, göllerde, nehirlerde ve sularda

oluşan ve doğada en yaygın dağılım gösteren doğal organik maddelerdir. Bu yoğun dağılım bu maddelerin doğadaki fonksiyonlarını çeşitlendirmekte, orijinleri, sentezleri, kimyasal yapıları ve reaksiyonlarının araştırılması gereğini ortaya koymaktadır. Bu maddelerin amorf, kahverengi veya siyah, hidrofilik, asidik, moleküler ağırlıkları birkaç yüzden yüzbinlere kadar değişen polidispers maddeler oldukları bilinmektedir.

Son yıllara kadar pestisitlerin organik madde tarafından adsorpsiyonunun, toprağın kil mineralleri tarafından adsorpsiyonundan daha az dikkati çektiği görülmüştür (Hayes 1970). Son zamanlarda ise kullanılan pestisitlerin çeşit ve miktarının hızla çoğalması araştırmacıların bu konuya olan ilgilerinin daha da fazla artmasına neden olmuştur. Organik maddenin bileşimi ve özellikleri açısından bir hayli farklılık göstermesi, organik maddenin birçok sentetik ve doğal organik bileşikler adsorbe etmesine yol açmaktadır.

Bu araştırma toprakta pestisitlerin adsorpsiyonunda önemli etkiye sahip olan toprak organik maddesinin tarım topraklarımızdaki rolünün araştırılması amacı ile yürütülmüştür. Pestisit-organik madde adsorpsiyon çalışmalarında daha çok humik asitler kullanılmış, buna karşın diğer organik madde fraksiyonlarının rolü büyük ölçüde eksik kalmıştır. Bu amaçla organik madde humik asit, fulvik asit ve humin + mineral fraksiyonlara ayrılarak, bu fraksiyonların kimyasal yapısı farklı olan atrazin ve imazaquin

herbisitleri ile interaksiyonları incelenmiştir. Atrazin dünyada ve Türkiye'de en çok kullanılan geniş spektrumlu herbisitlerden biri olup, ülkemizde atrazin + ilgili bileşikler halinde kullanımı 29960 kg/lt dolaylarındadır (Koruma Kontrol Genel Müdürlüğü raporları 1989). Imazaquin ise tarımsal geçmişi çok yeni olan bir organik kimyasal maddedir. Dünyada yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ülkemizdede ithal ve üretiminden önce topraklarımızla ilişkisinin araştırılmasının önem taşıdığı düşünülmektedir.

İç anadolu topraklarımızın organik madde fraksiyonlarının pestisitlerle olan ilişkisinin araştırılmasının, hacim olarak topraklarımızın çok küçük bir miktarını oluşturmalarına rağmen, toprak organik maddesinin önemli rolünün anlaşılması, topraklarımızın daha yakından tanınması, bu konularda gerekli alet ve ekipmanların çok pahalı, aynı zamanda piyasada bulunan pestisit çeşitlerinin çok fazla olması nedeniyle yetersiz olan çalışmalara yenisinin eklenmesi, uygun pestisit kullanımının sağlanarak, yönlendirme ve izleme imkanının sağlanması açısından yararlı olacağı düşünülmektedir.

2- KAYNAK ARASTIRMASI

2.1. Toprak Organik Maddesi

2.1.1. Tarımsal ve Çevresel Önemi

Toprak organik maddesi son derece kompleks, heterojen bir toprak bileşenidir. Ağırlık olarak çoğu toprakların çok düşük bir yüzdesini oluşturmalarına rağmen, tarımsal açıdan toprak verimliliğini ve yapısını etkileyen son derece önemli bir toprak ögesidir. Bitki besin maddeleri, özellikle N,P ve S için kaynak ve depo, toprak organizmaları için de enerji kaynağı görevi görür. Kolloidal organik madde çoğu toprakların yüzey horizonlarının kation değişim kapasitelerinin %20-70'inden sorumludur (Stevenson 1982). Toprak organik maddesi toprak agregasyonunu, havalanmasını, su tutma kapasitesini, geçirgenliğini, olumlu yönde etkileyerek erozyonu önler. Bunların yanı sıra tarımsal amaçla kullanılan belli kimyasal bileşiklerin adsorpsiyonunda da önemli rol oynayarak birçok pestisitlerin toprağa uygulanma oranını da direkt olarak etkiler (Khan 1978).

Toprak organik maddesi çevresel açıdan da büyük öneme sahiptir. Toprakta pestisit taşınımı, su kalitesi ve evrensel karbon döngüsü üzerinde önemli rol oynar. Bohn (1976) toprakta organik maddenin ayrışmasının, atmosfere en büyük CO₂ girdisi kaynaklarından biri olduğunu ve şimdiye kadar toprak organik maddesinin dünya yüzeyinde en büyük karbon rezervi olarak bulunduğunu ileri sürmüştür. Post vd.

(1982) dünya topraklarının organik karbon kapsamını 1.395×10^{12} kg olarak tahmin etmektedirler. Bouwman (1989) toprak organik maddesinde ve ayrışan bitki materyalindeki karbon miktarının canlı biyolojik kütleden 2-3 kez fazla olduğu tahmininde bulunmuştur. Toprak organik maddesinin hızlandırılmış kaybı atmosferik CO₂ değişimleri ile uğraşan bilim adamlarını oldukça yakından ilgilendirmekte ve evrensel ısınmada veya sera etkisinde, muhtemel önemli bir faktör olup olmadığı araştırılmaktadır. Toprak organik maddesinin belli fraksiyonlarının toksik bileşikleri ve ağır metalleri bağlaması, taşınması veya konsantre hale getirmesi, bunların yeraltı ve yüzey sularına kontaminasyonu üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır (Schnitzer 1982).

Toprak organik maddesinin belirtilen bu tarımsal ve çevresel önemi, toprak organik madde kapsamının tam olarak belirlenmesinin esas önemini ortaya koymaktadır. Laboratuvarında, organik madde kapsamı doğrudan ölçülemediği için genellikle toprakların organik karbon kapsamı belirlenir ve sabit bir faktörle (genellikle 1.72-2.00) çarpılarak organik madde kapsamına geçilir. En çok kullanılan iki laboratuvar metodu bulunmaktadır. Birincisi otomatik karbon analiz aleti (Carbon Analyzer) ile kuru yakma, diğeri ise Walkley-Black metoduyla yaş yakmadır (Nelson ve Sommers 1982). Bu metodlar nispeten zaman alıcı olduğu için organik madde üzerine uzaktan algılama çalışmaları da yapılmaya başlanmıştır (Kristof vd. 1973, Henderson vd. 1989).

2.1.2. Tanımı ve Terminolojisi

Organik madde ile ilgili terminolojide bir hayli karışıklık bulunmaktadır. Tam anlamıyla toprakta yaşayan flora ve fauna, ayrışmamış bitki ve hayvan dokuları, kısmen dekompoze olmuş organik artıklar ile tamamiyle dekompoze olmuş materyal diğer bir deyişle toprakta bulunan organik komponentler toprak organik maddesini oluştururlar. Bununla beraber toprak organik maddesinin genel olarak herkes tarafından kabul edilen tek bir tanımı yoktur. Stevenson (1982) yukarıdaki ifadeyi kabul etmeyerek, kendi tanımlamasında, yaşayan biyolojik kütle ile ayrışmamış ve kısmen ayrışmış dokular haric tamamiyle dekompoze olmuş organik materyali organik madde olarak nitelemiştir. Humus terimini organik maddeyle eşanlamlı olarak kullanmış ve humusu iki temel bileşene ayırmıştır: humik ve humik olmayan maddeler. Humik maddeler Stevenson (1982) tarafından yüksek moleküler ağırlıkta, ikincil sentez reaksiyonları ile oluşan, böylelikle toprak veya sediment çevresinden ayrı özellikte olan renkli maddeler olarak tanımlanmaktadır. Organik kimyasal yapıları iyi bilinen, amino asit, karbonhidrat ve lipitleri kapsayan, humus içindeki bileşikler ise humik olmayan maddeler olarak nitelenmektedir.

Stevenson tarafından kullanılan terminoloji, organik madde tanımı haric, birçok toprak kimyacı ve mikrobiyologu tarafından kabul görmüştür. Buna karşın, aynı

fikirde olmayanların bulunuşu hala bazı karmaşıklığın bulunduğunu göstermektedir. Örneğin bazı araştırmacılar (Tan 1982, Vaughan vd. 1985, Tate 1987) sadece canlı biyolojik kütle hariç ayrışmamış ve kısmen ayrışmış dokuları kendi tanımları içine alırken Kononova vd. (1966) yukarıdaki tam organik madde tanımlamasını kullanmıştır. Çoğu araştırmacılar (Kononova vd. 1966, Schnitzer 1982, Hayes ve Himes 1986, Sposito 1989) Stevenson'un tamamıyla değişime uğramış biyolojik kütle tanımını humus olarak kabul ederken, Vaughan ve Ord (1985) kendi humus tanımlamalarına taze ve kısmen ayrışmış döküntüleri de katmışlardır. Tan (1982) daha dar bir tanımlama kullanarak humusu kimyasal yapıya sahip olmamasına, dekompoze olmuş materyal şeklinde kullanmıştır. Kononova, Schnitzer, Sposito, ve Vaughan ve Ord gibi birçokları Stevenson'la fikir birliğine sahip olup, biyolojik ayrışmaya dayanıklı olan materyal için humik maddeler terimini kullanmışlardır. Humik maddeler Sposito'nun biyomoleküller diye tanımladığı (proteinler, karbonhidratlar, peptitler, amino asitler, yağlar ve mumlar) mikrobiyal degradasyona dayanıklı olmayan maddeleri kapsamazlar.

Terminolojinin anlaşılması organik madde araştırmalarının değerlendirilmesinde esastır. Spesifik materyallerin, humus, organik madde ve humik maddeler gibi, genel olarak kabul edilmiş tanımlamalarında tam kesinlik bulunamaması farklı araştırmacıların araştırmalarını karşılaştırmakta güçlük yaratmaktadır. Bu araştırmada

kullanılan organik madde, humus ve humik maddeler terimleri Çizelge 2.1.deki tanımlamaları esas almaktadır. Bu terimler Stevenson (1982) tarafından kullanılan tanımlamalar esas alınarak, Henderson (1990) tarafından da yapılan bazı küçük modifikasyonları içine almaktadır.

2.1.3. Ekstraksiyonu, Fraksiyonlara ayrılması ve Saflaştırılması

Organik madde bileşenleri ile ilgili çalışmalar tamamiyle ayrılmış organik maddenin (humus) topraktan ekstraksiyonunu, bunları takiben humus fraksiyonlarının izolasyonu ve saflaştırılmasını gerektirmektedir. Toprakta organik maddenin izolasyonu için NaOH, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ve her ikisinin karışımı, şelat yapıcı reçineler, aseton gibi çeşitli organik çözücüler de dahil olmak üzere birçok ekstrakte edici maddeler kullanılmıştır (Kononova vd 1966, Dormaar 1972, Stevenson 1982, Schnitzer 1982, Piccolo 1988). Ekstrakte olabilir organik maddenin yaklaşık %65-75'i genellikle amorf, kimyasal olarak kompleks, renkli, mikrobiyal ataya dayanıklı ve moleküler ağırlığı birkaç yüzden birkaç yüzbine kadar değişebilen humik maddelerden oluşur. Humik olmayan maddeler ise kimyasal yapıları hala tanımlanabilen esas olarak polisakkaritler ve proteinlerden oluşan maddelerdir (Schnitzer 1982).

Organik maddenin ilk ekstraktı, ekstraksiyon meto-

Cizelge 2.1. Organik madde terminolojisi ve tanımlaması
(Stevenson 1982, Henderson 1990)

<u>Terim</u>	<u>Tanımlama</u>
Toprak Organik Maddesi	Toprakta canlı biyolojik kütle hariç, ayrılmış ve kısmen ayrılmamış dokuları kapsayan organik bileşikler toplamıdır.
Toprak biyolojik kütlesi	Yaşayan doku halindeki organik materyaldir.
Organik kalıntılar	Ayrılmamış bitki ve hayvan dokuları ve bunların kısmi dekompozisyon ürünleridir.
Humus	Toprakta ayrılmamış ve kısmen ayrılmış dokular ile toprak biyokütlesi dışındaki tüm organik bileşikler toplamıdır.
Humik maddeler	Yüksek moleküler ağırlıklı, renkli bu nedenle toprak ve sediment çevresinden ayrılan ve mikrobiyal atığa dayanıklı olan maddelerdir.
Humik olmayan maddeler	Mikrobiyal ayrışmaya elverişli biyokimyasal olarak tanımlanabilen bileşiklerdir. Polisakkaritleri içerirler.
Humin	Humusun alkalide çözünmeyen fraksiyonudur.
Humik asit	Koyu renkli, alkali ile ekstrakte edilebilen ve asitte çözünmeyen humik maddelerdir.
Fulvik asit	Renkli, alkali ile ekstrakte olabilen, asidifikasyonla humik asitin uzaklaştırılması ile çözültide kalan humik maddelerdir,

duna bağı olarak, çoğunlukla oldukça fazla miktarda kül içerir (Piccolo 1988). Aynı zamanda ekstraksiyonun etkinliği kullanılan metoda bağlıdır.

Organik maddenin ekstraksiyonundan sonra, humik maddeler çözünübilirlik karakterlerine göre fraksiyonlarına ayrılabilirler. Humik asit (HA), alkalide çözünabilen, fakat asitte çökelen 50.000 ve 100.000 arasında değişen yüksek moleküler ağırlığa sahip çok koyu renkli bir materyaldir. Fulvik asit (FA) hem alkali hem de asitte çözünabilen, tipik olarak 500-2000 arasında değişen oldukça düşük moleküler ağırlığa sahip, sarıdan kırmızı-kahverengiye dönüşen rengiyle asitte çözünabilir fraksiyonun pigmente olmuş elementidir (Stevenson 1982). Humik asitin etanol ekstraksiyonu ile himatomelanik asit elde edilebilir, fakat bu fraksiyonun ayrı bir kimyasal varlığı olduğu şüphelidir.

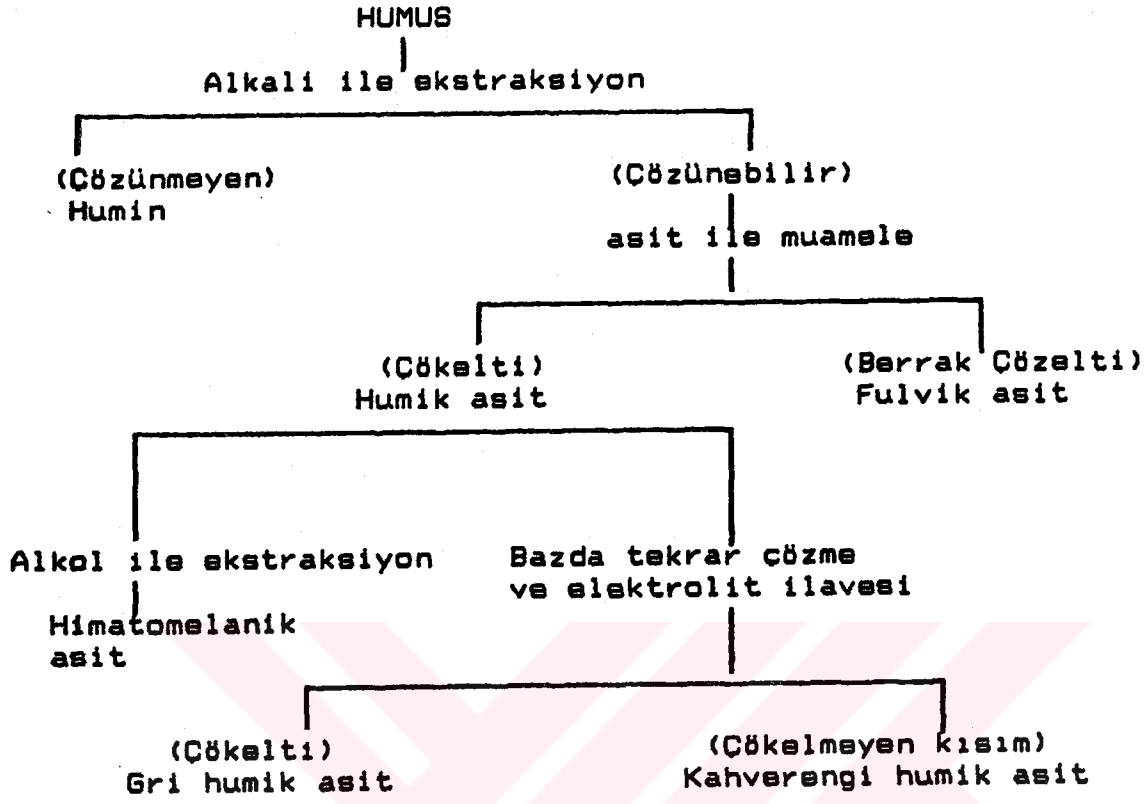
Humik asit optik özelliklerine ve elektrotlara göre hareketiyle kahverengi ve gri humik asitleri olmak üzere dahada ileri fraksiyonlara ayrılabilir. Toprak humusunun son bileşeni olan humin, alkali ekstraksiyondan sonra mineral toprakla birlikte kalan ve alkalide çözünmeyen, ayrılmış organik materyalin bir kısmıdır. Humik asit, fulvik asit ve humin temel humik madde fraksiyonlarıdır. Çoğu topraklarda humik maddelerin yaklaşık olarak %50 humin, %40 humik asit ve %10 fulvik asit şeklinde bir dağılımı olduğu tahmin edilmektedir (Chiou 1989). Renksiz ve çoğunlukla fulvik asit fraksiyonu ile birlikte bulunan toprak polisakkaritleri, humik maddelerden sonra en bol bulunan

humus bileşenini oluşturur (Foster 1981).

Polisakkaritlerin, toprak humusunun %10-30' unu oluşturduğu tahmin edilmektedir (Cheshire 1977). Genel ekstraksiyon ve fraksiyonlara ayırma şeması şekil 2.1' de gösterilmektedir.

Toprak organik maddesinin kimyasıyla ilgili çalışma yapan önceki araştırmacılar herbir humik maddenin kimyasal olarak farklı spesifik kompozisyonlu bileşikler olduğuna inanıyorlardı. Bugün ise humik maddelerin saf bileşiklerden çok benzer özelliklere sahip çoğu bileşiklerin heterojen karışımları olduğu kabul görmektedir (Aiken vd. 1985). Çözünürlük karakteristیکlerine göre ayrılan, humik ve fulvik asitlerin homojen kompozisyonda oldukları düşünülmektedir. Bunların özelliklerindeki farklılıklar öncelikle moleküler ağırlıklara ve ikinci sırada elementel kompozisyon ve fonksiyonel grup kapsamına bağlanmaktadır. Bu iki bileşiğin ileri sürülen strüktürel formülleri şekil 2.2 ve 2.3' de gösterilmektedir. Humin fraksiyonunda kimyasal olarak farklı olmadığı fakat alkali ile ekstrakte edilemeyen ve mineral parçacıklara çok sıkı bağlanmış humik ve fulvik asitlerle birlikte bulunduğu ileri sürülmüştür (Stevenson 1985).

Alkali ekstraksiyon ve fraksiyonlama işleminden sonra bile humik maddeler, humik olmayan materyallerden kolaylıkla ayrılamaz (Stevenson 1982). İnorganik materyal (kül) ve biyomoleküller humik ve fulvik asit fraksiyonları ile birlikte topraktan alınır. Bu kontamine edici maddeler



Sekil 2.1. Humik maddelerin ekstraksiyonu, fraksiyonlanması ve sınıflandırılması (Stevenson 1982).

moleküler ağırlık, fonksiyonel grup ve elementel analizleri ve materyalin absorpsiyon spektrumunu etkilediğinden (Piccolo 1988), örnekler daha ileri analize geçilmeden önce çoğunlukla bu maddelerden arıtılır.

Humik asitlerin saflaştırılması, HF-HCL çözeltisiyle bir kaç kez muamele edip mineral maddelerin özellikle hidrate silikat killerinin uzaklaştırılması şeklinde yapılır. Bununla beraber bu işlem, saflaştırılmış örneklerde moleküler ağırlık artışlarına yani bazı kimyasal değişimlere neden olabilir (Piccolo 1988). Fulvik asit ise çoğunlukla XAD-8 reçine dolu kolondan geçirilerek gerçek Fulvik asitin, polisakkarit, protein ve diğer biyomoleküllerden arındırılması yoluyla saflaştırılır (Thurman ve Malcolm 1981, Stevenson 1982, Aiken 1985). Bu saflaştırılma işlemlerinde gerek humik asit gerekse fulvik asit materyalleri için kayıplar söz konusu olmaktadır.

2.1.4. Organik Fraksiyonların Karakterize edilmesi

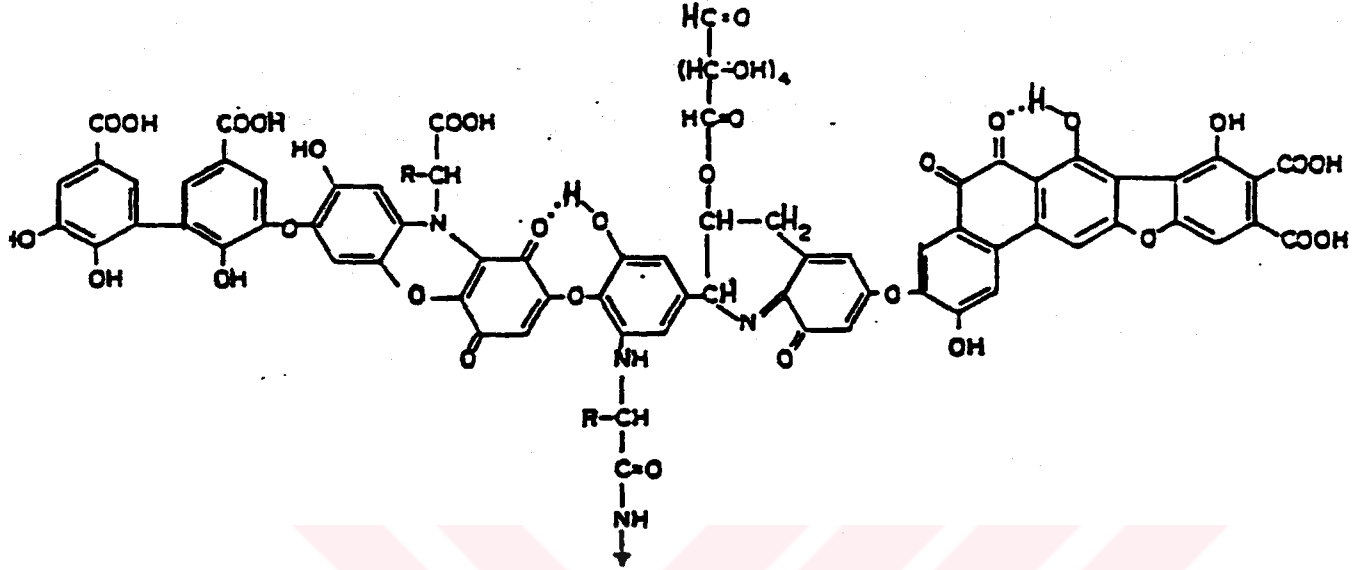
Toprak organik maddesi için en çok kullanılan değer toprağın organik karbon miktarıdır. Buna karşın birçok araştırmacı organik madde fraksiyonlarını, elementel kompozisyon, fonksiyonel gruplar, moleküler ağırlık, humik/fulvik asit oranı ve optik özellikleri ele alarak daha ileri düzeyde karakterize etme yoluna gitmişlerdir. Elementel ve fonksiyonel grup analizleri yanısıra infrared absorpsiyon spektrofotometri, prollisis-mass, spektrofotomet-

ri, elektron spin rezonans ve nükleer manyetik rezonans spektrofotometri metodları kullanılmaktadır. Organik fraksiyonların değerlendirilmesinde diğer bir yolda " $E_4:E_6$ " oranı veya 465nm ve 665nm dalga boylarındaki spektral absorbans değerleri oranıdır (Chen vd. 1977). $E_4:E_6$ oranı geleneksel olarak humik ekstraktların moleküler büyüklüğündeki farklılıkları belirlemek amacıyla saptanmaktadır (Piccolo 1988).

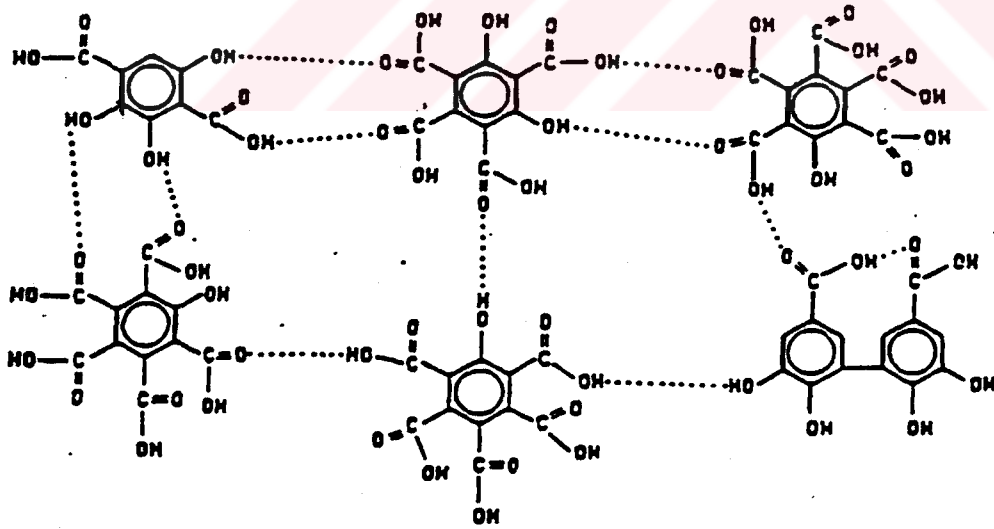
$E_4:E_6$ oranı, moleküler ağırlık ve kondensasyon arttıkça azalır, bunun humifikasyonun bir göstergesi olduğu kabul edilir. Böylece düşük oran aromatik bileşenlerin yoğunlaşma derecesinin yüksek olduğunu, yüksek oranda, aromatik yoğunlaşmanın düşük derecesini, böylece nispeten daha fazla alifatik yapıların bulunduğunu belirtir. Humik asitler için $E_4:E_6$ oranı genellikle <5.0' tür, fulvik asitler için ise bu değer 6.0-8.5 aralığında değişir. $E_4:E_6$ değeri pH ve örnek saflığına bağlı olup, konsantrasyona bağlı değildir ve moleküler ağırlıkla ters orantılıdır (Stevenson 1982).

Organik madde karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar toprak bilimi içindeki, toprak oluşumu ve mineralojisi gibi birkaç disiplin içinde önem taşımaktadır. Kodama ve Schnitzer (1977) fulvik asit konsantrasyonunun ferrihidritin götit ve hematite kristalize olmasını etkileyebildiğini, düşük fulvik asit konsantrasyonlarının hematite dönüşümü kolaylaştırdığını, yüksek konsantrasyonların

ise kristalizasyonu tamamiyle engelledigini bulmuşlardır.



Sekil 2.2. Humik asitin Stevenson (1972) tarafından ileri sürülen yapısal formülü



Sekil 2.3. Fulvik asitin Schnitzer (1982) tarafından ileri sürülen yapısal formülü

Griffith ve Schnitzer (1976), Tropikal volkanik topraklarda fulvik asit-silis kompleksinin organik madde degradasyonunu inhibe ederek, son derece verimsiz topraklara neden olduğunu açıklamışlardır.

Elektromanyetik spektrumun görülebilir ve ultraviyole bölgelerinde çok az absorpsiyon bantları göstermelerine rağmen, humik maddelerin ve onların türevlerinin infrared spektrumları spesifik moleküler yapıları gösteren çeşitli bantları içerirler. İnfrared spektroskopisi, oksijen içeren fonksiyonel grupların yapısal düzenlemeleri, doğası ve aktivitesinin anlaşılmasında anahtar görevi görmesi, protein ve karbonhidrat bileşenlerinin oluşumunun tespit edilebilmesi, izole edilen humik fraksiyonların inorganik maddelerle birlikte bulunup bulunmadığı (metal iyonları, kil gibi) yani saflığının ortaya çıkarılmasında etken olduğundan, organik madde çalışmaları için oldukça önem taşımaktadır. Ayrıca IR spektroskopisi pestisit interaksiyonları, humik asitlerle organik moleküllerin ilişkilerinin ortaya konması, metal-organik madde komplekslerinin karakterizasyonunda da önemli uygulamalara sahip bir tekniktir. İnfrared okumaları sonucu elde edilen bantlar belli dalga boylarındaki temel absorpsiyon veya transmisyon bantlarıyla mukayese edilerek değerlendirilir.

2.2. Pestisitler

2.2.1. Tanımı ve Sınıflandırılması

Herhangi bir zararlı böceği, nematodu, fungusu, zararlı otu veya karaşal ya da aquatik herhangi bir bitkiyi veya hayvan veya mikrobiyal yaşamı yok etmek, tahrip etmek veya kontrol altına almak amacıyla kullanılan kimyasal organik madde veya maddeler karışımına pestisit denir (Khan 1980). Diğer bir tanımlamada, Pestisitler veya biyosidler, arzu edilmeyen hayvansal, bitkisel veya mikrobiyal organizmaların yok edilmesinde kullanılan her türlü anorganik doğal veya sentetik organik kimyasal bileşiklere verilen genel isim seklindedir (Haktanır 1987).

Pestisit kelimesi latince kökenli olup hastalık öldürücü anlamına gelmektedir. Üretilen bu maddeler doğaya yabancı karakterde maddelerdir.

Pestisitler toprağa genellikle ya doğrudan uygulanmaları ya da havaya veya bitki yapraklarına püskürtülmeleri sonucu toprak çevresine ulaşırlar. Doğrudan toprağa pestisit uygulamaları sonucu toprakta bunların kalıntıları (rezidü) birikebilir. Sprey şeklindeki uygulamalar sonucu hedeflerine ulaşamayan büyük bir kısım toprakta kalabilir. Ayrıca pestisitler, az bir miktarda da olsa pestisit içeren yapraklar toprağa yayıldıklarında veya bunları vücutlarına alan hayvanların öldükten sonra toprağa düşüp, hem bitki yapraklarının hem de bunların toprağa sürümle dahil edilmesi sonucu toprağa ulaşabilirler.

Atmosferdeki pestisit kalıntılarında toz veya yağmur suyuyla toprağa erisirler.

Pestisitler türlerine göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. En yaygın sınıflandırma şekli kullanıldıkları zararlılar göz önüne alınarak yapılanıdır.

Buna göre yapılan sınıflandırma;

- | | |
|--------------------------------|------------------|
| 1- Böcekleri öldürenler | (insektisitler) |
| 2- Fungusları öldürenler | (Fungusitler) |
| 3- Fungusların faaliyetini | (Fungistatikler) |
| durduranlar | |
| 4- Yabancı otları öldürenler | (Herbisitler) |
| 5- Örümcekleri öldürenler | (Akarisitler) |
| 6- Yaprak bitlerini öldürenler | (Afisitler) |
| 7- Bakterileri öldürenler | (Bakterisitler) |
| 8- Kemiricileri öldürenler | (Rodentisitler) |
| 9- Nematodları öldürenler | (Nematisitler) |
| 10- Salyangozları öldürenler | (Molluskisitler) |
| 11- Algleri öldürenler | (Algisitler) |
| 12- Kuşları öldüren veya | (Avenisitler) |
| kacıranlar | |
| 13- Kacırıcılar | (Repellentler) |
| 14- Çekiciler | (Atraktanlar) |

şeklindedir. Bunlardan insektisitler, herbisitler ve fungusitler yaygın ve çok miktarda kullanıldığından toprak kontaminasyonunda en fazla önem verilenlerdir.

Bileşimindeki etkili madde grubuna göre yapılan sınıflandırma ise en bilimsel olanıdır. Bu sınıflandırmadan herbisit grubunun alt sınıfları şu şekildedir (Öztürk 1990).

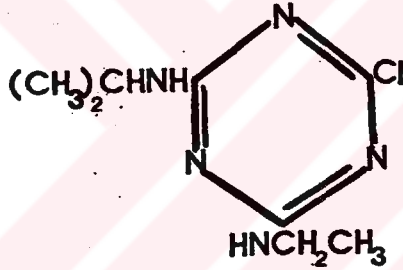
- a) Fenoksi bileşikler
- b) Benzoik asitler
- c) Pikolinik asitler
- d) Klorlu alifatik asitler
- e) Karbamatlar
- f) Dinitramin anilinler
- g) Anilidler
- h) Üre bileşikleri
- ı) Triazinler
- j) Urasiller
- k) Diğer nitrojen bileşikleri
- l) Nitrofenol ve türevleri
- m) Diğerleri

Herbisitlerin bazıları yabancı ot kontrolünü sağlamak amacıyla doğrudan toprağa uygulanabildiği gibi, bazılarıda esas olarak bitkiye uygulanır. Herbisitlerin toprağa uygulanmasında birçok metod kullanılır. En yaygın olarak kullanılanı buharlaşmayı minimuma indirgeyen toprağa dahil etme metodudur. Diğer teknikler ise yüzeyaltı ve ekimden önceki uygulamalardır.

2.2.2. Atrazin ve imazaquin'in Özellikleri

2.2.2.1. Atrazin

Atrazin, [2-kloro- 4-etilamino- 6-izopropil-amino-s- triazin], zayıf bazik herbisit olup, 1958 yılında J.R. Geigy S.C. firmasında geliştirilmiş ve "G 30027" kod numarası ve "Gesaprim", "Primatol" ticari isimleri ile tanıtılmıştır. $C_6H_{14}ClN_3$ kapalı formülünde olup, molekül ağırlığı 215.68 dir. %44.55 C, %6.54 H, %16.44 Cl ve %32.47 N içermektedir. Açık formülü şu şekildedir:



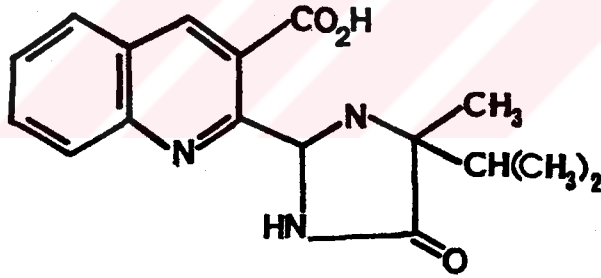
Kristal halinde olup, erime noktası 171-174 C°, buhar basıncı 20 C°'de 3×10^{-7} mm Hg dir. Nötral, zayıf asit ve zayıf bazik ortamda stabildir. Asit ve alkali ortamda ısıtılırsa hidrolize olur. Çözünürlüğü suda, 25 C° de 33 ppm, dietileterde 12000 ppm, metanolde 18000 ppm, etilasetatta 28000 ppm, kloroformda 52000 ppm dir.

Mısır, darı, şeker kamışı, meyve bahçeleri ile demiryolları, rafineriler, petrol boru hatları, hava alanları gibi boş alanlarda herbisit olarak kullanılır. Diğer toz şeklindeki herbisitlerle ve gübrelere normal

kullanma dozunda karıştırılabilir. Toleransı sebze ve meyvelerde 1 ppm, danelerde 0.5 ppm, diğer bitkisel gıdalarda 0.1 ppm' dir. Ülkemizde Atranex 50WP, Gesaprim 50WP adları altında kullanılmaktadır (Anonymous 1990, Öztürk 1990). Islanabilir toz ve kıvamlı sıvı formülasyonlar şeklinde uygulanmaktadır.

2.2.2.2. Imazaquin

Imazaquin 2- [4,5-dihidro- 4metil-4- (1-metil-etil)- 5-oxo-1H- imidazol- 2yl)-3- quinolin karboksilik asit], zayıf asidik anyon olup kapalı formülü $C_{17}H_{17}N_3O_3$ dür. Molekül ağırlığı 311.3 olup, açık formülü şu şekildedir:



Acık kahve renkli, sert kokulu, katı haldedir. Erime noktası 219-224 C°' dir. Suda çözünübilirliği 25 C° de 60-120 ppm' dir. Sulu çözeltilerinde karanlıkta saklandığında en az bir ay stabildir. Ultraviyole ışığa maruz kaldığında hızla degrade olur. Toprakta mikrobiyal aktivite ve fotolizle kolayca degrade olur, fakat çevre koşullarına bağlı olarak toprakta birkaç haftadan birkaç aya kadar aktif

kalabilir. Soya fasulyesinde ve diğer baklagil bitkilerinde geniş yapraklı yabancı otların çıkış öncesi ve sonrası kontrolü amacıyla kullanılan, birkaç yıllık geçmişi olan bu nedenle gelişme devresinde bulunan bir bileşiktir. Kullanılan diğer adları Scepter, Squadron ve Trisept' dir (Anonymous 1987).



2.3. Toprak Organik Maddesi-Pestisit İlişkileri

Günümüze kadar yapılan çalışmalar organik maddenin topraklarda, pestisit adsorpsiyonunda en önemli rolü oynadığını ve organik maddenin pestisit davranışıyla en fazla ilişkili toprak faktörü olduğunu ortaya koymuştur. Toprak organik maddesi, hedef alınan türlere karşı etkinlik, bir sonraki ürüne fitotoksite etkisi gösterme, buharlaşma ve degrade olma gibi toprakta pestisitlerin davranışlarını etkileyen büyük öneme sahip toprak bileşenidir.

Toprak organik maddesinin, organik kimyasal maddelerin adsorpsiyonunda oynadığı esas rolün genel olarak bilinmesine rağmen (Sheets vd. 1962, Hayes 1970, Stevenson 1972, Weed ve Weber 1974), toprak organik maddesinin, kompozisyonu ve özellikleri açısından bir hayli farklılık göstermesi araştırmacıların yoğun ilgisine neden olmuştur. Organik maddenin yapısındaki belirsizlik, organik maddenin birçok sentetik ve doğal organik bileşikleri adsorbe etmesine neden olur. Çoğu pestisitler organik madde tarafından tutulmaya kil mineralleri yüzeylerinden daha çok eğilim gösterirler. Çünkü organik substratlar iyon değişimi, ligand değişimi ve hidrojen bağları için uygun yer sağlarlar (Shea 1989).

Toprak organik maddesi tarafından pestisitlerin adsorpsiyonlarını üç önemli faktör belirler: a) Adsorbentlerin, özellikle humik kolloidlerin fiziksel ve kimyasal karakteristikleri, b) Pestisitlerin doğası veya

ceşidi, c) Toprak sisteminin kil ve mineral kapsamı, pH'sı, değişebilir katyonların çeşit ve miktarı, nem ve sıcaklık gibi özellikleri. Toprak koşulları belirtilen ilk iki faktör üzerinde yeterli bilgi edinildiğinde en iyi şekilde değerlendirilebilir. Pestisitlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin hemen hepsi bilinmektedir. Sonuç olarak organik maddenin herbisitlerle reaksiyonunda rolünün ve fonksiyonunun anlaşılmasında esas sınırlayıcı faktör adsorbentlerin karakteristikleridir (Stevenson 1982).

Pestisit-adsorpsiyon çalışmalarının çoğu, kısmen toprak organik maddesi tarafından pestisit adsorpsiyonunun ilk kaynağı olarak düşünülmesi ve nispeten izolasyonunun uygun olması nedeniyle humik asit fraksiyonu üzerinde yoğunlaşmıştır (Nearpass 1976). Diğer organik madde fraksiyonlarının rolleri büyük ölçüde belirsiz kalmıştır. Fulvik asitler genellikle humik asitten daha az miktarlarda bulunur ve birçok adsorpsiyon tekniklerinde analitiksel zorluklar ortaya çıkarırlar. Fulvik asitler düşük moleküler ağırlığa sahip olmaları ve yüksek asitlikleri nedeniyle humik asitlerden daha fazla çözünme özelliğine sahiptirler ve herbisit dönüşümlerinde özel fonksiyonlara sahip olabilmektedirler. Fulvik asitler toprakta ve doğal sularda belli pestisitler için taşıyıcı faaliyet gösterebilirler ve belli pestisitlerin kimyasal dekompozisyonunu katalize edebilirler (Stevenson 1982).

Toprak organik maddesi tarafından pestisit adsorpsiyon çalışmalarında, üniform olmayan kompozisyonları,

yüksek kül kapsamı, bağlı katyonlar, kimyasal ekstraksiyon çözeltilerinin alterasyonu gibi sorunlara rağmen tarla koşulları altında pestisitlerin topraklar tarafından tutulmasının diğer herhangi bir özellikten daha çok organik madde kapsamıyla ilişkili olduğu ortaya konmuştur (Adams 1972, Stevenson 1972).

Schnitzer ve Khan 1972, fraksiyonlara ayrılmış humik materyallerin daha detaylı araştırmalar için, fraksiyonların heterojen molekül yapısından dolayı, fraksiyonlara ayrılmamış humik maddelerden daha elverişli başlangıç materyalleri olduklarını belirtmişlerdir.

Chiou (1989), toprak organik maddesinin humin fraksiyonunun, belli kimyasal organik maddeleri adsorbe etme gücünün humik asit fraksiyonundan üç kez daha fazla etkili olduğunu, fulvik asit sorpsiyonunun ise diğer ikisinden de daha zayıf olduğunu belirtmiştir. Nearpass (1976), humin fraksiyonun alkali ve asitte çözünmemesinin humik, fulvik ve diğer ekstrakte edilebilir materyallerin bağlı bulunduğu esas materyal olarak kabul edilebileceğini öne sürmüştür. Humik ve fulvik asitlerin, humin fraksiyona pH'ya bağlı bağlarla bağlandığının gözönüne alınabileceğini ve toprak organik maddesinin humin fraksiyonunun, picloram gibi iyonize olmamış moleküller için humik asitten daha güçlü adsorptif yerler olabileceğini belirtmiştir.

Imazaquinin, atrazin kadar geçmisi olmayan bir pestisit olması nedeniyle, toprakta davranışı üzerine atrazine oranla çok az yararlı bilgi vardır. Araştırma-

ların çoğu atrazinin toprak sistemleri içerisinde tutulması üzerinde yürütülmüştür ve bu araştırmalar organik fraksiyonun pestisit adsorpsiyonunda temel faktör olduğunu açıkça ortaya koymuştur. Dunigan ve McIntosh (1971) humik asitlerce atrazin için yüksek adsorpsiyon değerleri rapor etmişlerdir. Ayrıca topraktan eter ve alkolde eriyebilir materyallerin uzaklaştırılmasından sonra atrazin adsorpsiyonunda artış olduğunu gözlemişlerdir. Toprakların metil alkol ile ekstraksiyonundan sonra benzer artış Mc Glamery ve Slife (1966) tarafındanda rapor edilmiştir. Ayrıca humik asit tarafından adsorbe edilen atrazin miktarının pH'ya bağlı olduğunu ve atrazinin düşük pH değerlerinde büyük oranda adsorbe edildiğini açıklamışlardır. Diğer taraftan Walker ve Crawford (1968) organik maddenin mineral topraklardan uzaklaştırılmasının toprak ve herbisite bağlı olarak adsorpsiyonda azalma, artış veya sadece çok az bir değişiklik yaratabileceğini belirtmişlerdir.

Weber vd. (1969) doğal toprak organik maddesinin s-triazin herbisitleri adsorpsiyonunun pH'ya bağlı olduğunu göstermiştir. S-triazin adsorpsiyonunu, bazik triazin molekülünün organik kolloidlerdeki asidik fonksiyonel gruplarla kompleks oluşturması ile açıklamışlardır. Toprak organik maddesinin asidik gruplarıyla s-triazinlerin iyonik bağ oluşturdıklarını da belirtmişlerdir.

Hayes vd. (1968), s-triazin herbisitlerinin adsorpsiyonunda fulvik asitlerin humik asitlerden çok daha

az etkin olduklarını ortaya koymuşlardır.

Sullivan ve Felbeck (1968), yaptıkları infrared çalışmalarında, humik asitlerin karboksil ve fenolik hidroksil gruplarının atrazin adsorpsiyonunu oluşturduğunu açıklamışlardır.

Thompson (1965) (Weber'den 1966), toprak humik asitinde bulunan serbest radikallerin, kloro-s-triazinlerin adsorpsiyonundan sorumlu olabileceğini ileri sürmüştür. Hance (1969), asitle yıkanmış peatin, peat topraktan ekstrakte edilmiş humik asitten daha fazla linuron, atrazin ve EPTC¹ adsorbe ettiğini belirtmiştir.

Imazaquin herbisiti üzerinde az sayıda bulunan çalışmalar topraklar tarafından çok az bir imazaquin adsorpsiyonu olduğunu göstermiştir (Goetz vd. 1986, Basham vd. 1987, Barnes vd. 1989). Imazaquin tipik toprak pH düzeyleri altında anyondur. Bu nedenle topraklar tarafından düşük düzeyde adsorpsiyonları, muhtemelen toprak yüzeylerinin pozitif yükleri konsantrasyonunun düşük oluşu ile ilişkilidir. Goetz vd. (1986) kil ve organik madde kapsamının toprakların negatif yüklerinden dolayı imazaquin adsorpsiyonu üzerine çok az etkide bulunduğu sonucuna varmışlardır. Barnes vd. (1989) imazaquinin adsorpsiyon izotermelerinin değişik toprak tekstürleri bakımından önemli farklılık göstermediğini bildirmektedirler.

¹EPTC (s-etil N,N-dipropilthiol karbamat)

2.3.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, genel anlamda iyon, atom veya moleküllerin aktivite kazanmış yüzeylere çekilerek tutulmalarıdır. Böylece yüzeylerde bulunan çekim güçleri nötralize edilmiş olur (Osipow 1962). Ortak yüzeyde konsantrasyon artışı varsa bu pozitif adsorpsiyon, konsantrasyon azalması varsa negatif adsorpsiyon olarak tanımlanır. Günümüzde toprak-pestisit ilişkilerini içeren çalışmalarda sorpsiyon ve adsorpsiyon terimlerinin her ikisinde kullanılmaktadır.

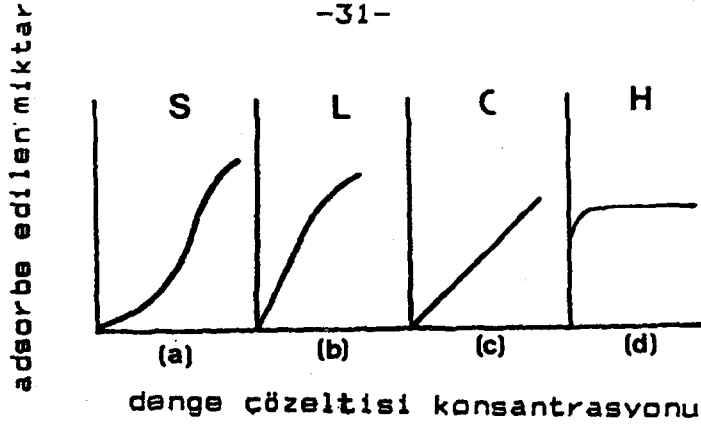
Organik moleküllerin veya iyonların topraklar tarafından adsorpsiyonu genelde üç kısım altında incelenir: 1) Fiziksel adsorpsiyon, bu tür adsorpsiyonda moleküller adsorbe edici yüzeye Van der Waals kuvvetleri ile bağlanırlar. Pestisitlerin adsorpsiyonu genellikle bu şekilde olur. 2) Kimyasal adsorpsiyon, molekül ve adsorbe edici yüzey arasındaki elektron paylaşımını içeren bağlanma türüdür. 3) Üçüncü bağlanma türü ise hidrojen atomları ile yüksek elektronegatifliğe sahip atomlar arasındaki bağlanmalardır (Haktanır 1983).

2.3.2. Adsorpsiyon izotermi

Pestisitlerin adsorpsiyonları genellikle adsorpsiyon izotermi ile değerlendirilir. Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorbe edilen madde miktarı ile, denge basıncı veya konsantrasyon arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Bir maddenin

cözeltiden adsorpsiyonunda, adsorpsiyonun belirli bir noktasında maddenin çözücü sıvı içerisindeki konsantrasyonu bu maddenin denge konsantrasyonu olarak belirlenmektedir. Bir adsorpsiyon olayının incelenmesinde ölçülen parametreler maddenin adsorbe edilen miktarı ve çözeltideki denge konsantrasyonu olmaktadır.

Seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonun izotermi genel olarak Şekil 2.4' de gösterilen dört tip izotermden birine uymaktadır. Giles vd. (1960) başlangıç eğimlerine göre adsorpsiyon izotermelerini dört gruba ayırmışlardır. S-tipi veya sigmoidal olarak bilinen izoterm (Şekil 2.4. a) katı yüzeyin çözücü için yüksek eğilime (affiniteye) sahip olduğu durumlarda ortaya çıkar. Kavislenmenin başlangıç yönü konsantrasyon arttıkça adsorpsiyonun kolaylaştığını gösterir. Adsorpsiyon eğrisinin absise yakın kaldığı düşük konsantrasyonlarda, adsorbe edilen maddenin eğiliminin az olması nedeniyle adsorpsiyon güç gerçekleşir. L-tipi, Langmuir veya normal izoterm olarak bilinen (Şekil 2.4. b) ve izotermin başlangıcında yüzey ve çözelti arasındaki yüksek eğilimi gösteren izoterm tipidir. Çok seyreltik çözeltilerde bile adsorpsiyon bölgelerinin tümünün adsorpsiyon için elverişli bulunduğu durumlarda geçerli olmaktadır. Yüzeyde daha fazla yer doldukça, çözeltideki moleküller için boş, yararlı yer bulma güçleşmektedir.



Sekil 2.4. Adsorpsiyon izotermi a) S-tipi (sigmoidal), b) L-tipi (Langmuir), c) C-tipi (dogrusal), d) H-tipi

C-tipi adsorpsiyon izoterminde (dogrusal) (Sekil 2.4.c) adsorbent üzerinde adsorpsiyon için elverişli olan tutulma noktaları adsorbsiyonun artmasına rağmen sabit kalmaktadır. Adsorbe edilen madde çözücü ile birlikte adsorbentın amorf olan bölümünde içerilere girmekte kristal bölüme ulaşıldığında ise adsorpsiyon birden bire sona ermektedir. H-tipi izotermde (Sekil 2.4.d) Langmuir izoterminin özel bir şekli olup, sadece yüzey ve çözünen madde arasında yüksek affinite olduğunda oluşur. Adsorbatın çok düşük konsantrasyonlarında bile çözeltiden tümüyle adsorbe edildiğini veya enazından çözeltide ölçülebilir miktarın kalmadığını göstermektedir. Bu nedenle izotermin başlangıç kısmı dogrusaldır (Khan 1980).

Toprak pestisit ilişkilerinde adsorpsiyon genellikle Freundlich izoterm eşitliği ile ifade edilir (Bailey ve White 1970). Eşitlik

$$X/M = K.C_e^{1/n} \text{ şeklindedir. Burada;}$$

X: adsorbe edilen pestisit miktarı (umol)

M: adsorbe eden maddenin miktarı (Kg)

C_e : denge çözeltisi konsantrasyonu (umol/L)

K: sorpsiyon kapasitesi indeksi

$1/n$: sorpsiyon intensitesi indeksidir. K ve n degerleri sabittir.

Grafiksel olarak çözümlenmek istendiginde log degerleri alınarak K ve $1/n$ degerleri regresyon esitliginden dogrunun eksenini kesme noktası ve egim olarak hesaplanır,

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

Pestisitlerin topraklar tarafından adsorpsiyonunun gücünü birkaç faktör belirler. Bunlar pestisit yapısı ve toprak kolloidinin karakteristikleri gibi faktörlerdir.

a) Pestisit karakteristikleri

Kimyasal karakteri, şekil ve yapısı, iyonizasyon sabiti, suda çözünübilirliği, pestisit molekülü üzerindeki yük dağılımı, moleküler yükü ve polarize olabilme yeteneğinin hepsi birden adsorpsiyonun gücünü, dolayısıyla pestisit inaktivasyon derecesini belirler.

Moleküler yapı: iyonların veya moleküllerin adsorpsiyonu, yük karakteristiklerinin bir fonksiyonudur. diğer değişkenler eşit kalır (Bailey ve White 1970). Montmorillonit tarafından adsorbe edilen büyük organik moleküllerin küçük iyonlarla yer değiştirmesi oldukça güçtür. Bu büyük moleküllerin birden fazla değişim yerlerini

kaplamasından kaynaklanır.

Yük Karakteristikleri: Pestisitlerin toprakta adsorpsiyonunu ve deaktivasyonunu belirleyen en önemli özelliği yük taşıyıp taşımadığıdır. Disosiyasyon olma veya molekülde polariteyi oluşturan elektronların eşit olmayan dağılımından oluşan bu yük nispeten kuvvetli olabilir. Çoğu organik moleküller sadece belli pH koşulları altında iyonize olurlar. Çok sayıda model organik bileşikler yük taşıyabilir ve fonksiyonel gruba bağlı olarak iyonizasyon pH' ları -0.5 -11.2 arasında değişebilir. Bu ekstrem değerlerde iyonize olan bileşikler topraklarda oluşan iyonlara benzemeyebilir. Toprakların normal pH aralığında (4.0-9.0 pH) disosiasyonu asitlerde H^+ kaybı, bazlarda da H^+ alınımı ile olur. pKa'ları 4-9 pH arasında olan bileşiklerin toprak pH'sı tarafından oldukça önemli ölçüde etkileneceği tahmin edilmektedir. Organik bazlar ve aminlerin pKa değerlerine yakın veya altındaki pH' larda iyonize oldukları sanılmaktadır. Bazı araştırmacılar zayıf organik baz olan pestisitlerin adsorpsiyonunun bileşiklerin baz özelliği ile doğrudan ilişkili olduğunu göstermiştir (Brown ve White 1969, Harter ve Ahlrichs 1969, Nearpass 1969).

Bazı araştırmacılar s-triazinlerin ve diğer zayıf bazik herbisitlerin adsorbe edici ortamın pH' sı düşürüldüğünde daha az aktif oldukları göstermişlerdir (Frissel ve Bolt 1962, Weber 1966, Corbin vd. 1971).

Harris ve Warren (1964) muck toprak tarafından pH 3.2 de pH 5.3'e göre daha fazla atrazin adsorbe edildiğini

bulmuştur. Çok az atrazin ($pK_a:1.85$) pH 5.3' de katyon olarak bulunabilir. Toprak organik maddesinin KDK kapasitesi hemen hemen tamamıyla pH' ya bağlı yüklerden kaynaklanır (Helling vd. 1964). Bu nedenle zayıf bazik veya katyonik biyositlerin adsorpsiyonu organik madde yüzeyindeki proton dissosiasyonunun yoğunluğu ve miktarıyla ilişkilidir ki buda pH ya bağlıdır (Nearpass 1969).

Asit karakterli bileşiklerin adsorpsiyonu üzerine oldukça az çalışma bulunmaktadır. Knight vd. (1970), normal pH aralığında bulunan tarım topraklarında, negatif yüklü pestisitlerin olası olmayan şekilde kuvvetli olarak adsorbe edildiğini ortaya koymuşlardır. Topraklarda asidik davranış gösteren pestisitler, asitliklerini ya karboksil ya da fenolik hidroksil fonksiyonel gruplarından alırlar. Karboksil grupları nispeten düşük pH' da dissosye olur ve topraklarda anyon olarak bulunur, fenolik hidroksil grupları ise nispeten yüksek pH' da dissosye olur ve toprakta adsorpsiyonunun büyük bir kısmı hidrojen bağı yoluyla olur.

Asit ve baz karakterli pestisitlerin adsorpsiyonlarını mukayese eden araştırmalar pek fazla değildir. Genelde asidik pestisitler odun kömürü, organik madde ve anyon-değişim reçineleri tarafından oldukça kuvvetli, baz karakterli pestisitlerde katyon değişim reçineleri ve topraklar tarafından daha kuvvetli tutulurlar. Fenoller iyonizasyon pH' larının yüksek olması hariç karboksilik asitlere benzer şekilde davranırlar.

Suda çözünübilirlik: Suda çözünübilirlik azaldıkça pestisitlerin hidrofobik karakteri artabilir. Bu tür pestisitler topraklar, özellikle organik madde tarafından güçlü bir şekilde adsorbe edilebilir. Lichtenstein (1969) organik madde kapsamı yüksek olan topraklarda insektisitlerin ürünlere etkisinin çok az olduğunu doğrulamıştır. Bazı araştırmacılar çözünübilirlik ve adsorpsiyon arasında ters bir ilişkinin olduğunu göstermişlerdir. Weber (1966) çözünübilirlikle s-triazinlerin adsorpsiyonu arasında bir ilişki olmadığını bildirmiştir.

b) Toprak kolloidinin doğası

Pestisit kalıntıları ile reaksiyona girebilecek toprak kolloidleri, killeri, organik madde ve metalseksioksitler veya amorf materyalleri kapsar. Adsorpsiyon reaksiyonları incelendiğinde adsorbentlerin en önemli özelliklerinden birisi olan yüzey alanlarının etkin olduğu görülür. Montmorillonit ve vermikulit gibi genişleyebilen 2:1 tipi kil mineralleri, 1:1 tipi kil minerallerine göre pestisit adsorpsiyonunda çok daha önemli rol oynar. Toprak bileşenlerinin toplam yükü ve yüzey alanı pestisit adsorpsiyonunda önemli bir etkidir. Her iki özellikte şu sıraya göre giderek azalır, organik madde > vermikulit > montmorillonit > illit > klorit > kaolinit (Bailey ve White 1964). Bazı araştırmacılar s-triazinlerin

montmorillonitten ekstraksiyonunun kaolinite göre daha güç olduğunu, bazı araştırmacılar da s-triazinlerin kaolinit grubu tarafından adsorbe edilmediğini bildirmişlerdir (Talbert ve Fletchall 1965).

Birçok araştırmacı, asit karakterdeki bir bileşimin adsorpsiyonunun süspansiyon pH'ına, bazı bileşiklerin adsorpsiyonlarının ise yüzey asitliğine bağlı olduğunu ortaya koymuşlardır.

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Araştırmada kullanılan toprakların  zellikleri

Araştırmada farklı tekstüre sahip iki ayrı toprak kullanılmıştır. Bu topraklardan birisi kumlu killi tınlı (araştırmada toprak-I olarak isimlendirilmektedir) tekstüre sahiptir. Ankara-Kec  r n Mahmudiye köyünden alınmış olup koll viyal büyük toprak grubuna aittir.

Diğer toprak ise killi tınlı (araştırmada toprak-II olarak isimlendirilmektedir) tekstüre sahiptir. Kahverengi büyük toprak grubuna ait olup Ankara-Sincan-Yeni Cimsit köyünden alınmıştır.

Araştırmada kullanılan toprak  rnekleri Jackson (1962) tarafından bildirildiği şekilde 0-20 cm derinlikten alınmış, laboratuvar da kurutulduktan sonra, 2 mm'lik elekten gecirilmis ve ağız plastik kaplı cam kavanozlara konularak muhafaza edilmistir.

3.1.2. Araştırmada kullanılan pestisitlerin  zellikleri

Bu araştırma için kimyasal özellikleri birbirinden farklı olan iki organik kimyasal bileşik ATRAZİN ve IMAZAQUİN herbisitleri se ilmistir. Atrazin [2-kloro-4 etilamino-6-izopropilamino-s-triazin], zayıf bazik herbisit olup, çeşitli ürünlerin seçici yabancı ot kontrolünde kullanılmaktadır.

Imazaquin ise [2- (4, 5 - dihidro - 4 - metil - 4 - (1-metiletil) -5oxo-1H-imidazol-2-yl)-3- quinolinkarboksilik asit], zayıf asidik herbisit olup soya fasulyesi ve diğer baklagil bitkileri üretiminde geniş yapraklı yabancı otların çıkış öncesi ve sonrası kontrolü amacıyla kullanılan, yeni bir organik bileşiktir. Üzerinde fazla çalışma bulunmamaktadır.

Saf atrazin (analitik nitelikte, %99,0 saf), Chem Service ve halka-uniform etiketli - [^{14}C] atrazin (spesifik aktivitesi, 11.5 mCi mmol $^{-1}$) Sigma chemical şirketinden (Amerika Birleşik Devletlerinden) sağlanmıştır.

Saf imazaquin (%99.1 saf) ve halka-uniform etiketli - [^{14}C] imazaquin (spesifik aktivitesi, 38.0 μ Ci mg $^{-1}$) Amerikan Cyanamid şirketinden sağlanmıştır. Bu materyallerin hepsi sağlandıkları şekilde kullanılmışlardır.

3.2. METOD

3.2.1. Toprak örneklerinde yapılan bazı fiziksel ve kimyasal analizler

% Nem: Tüm analiz değerlendirmeleri fırın kuru ağırlık üzerinden yapılmıştır. Nem yüzdesi, topraklar 105 °C'de sabit ağırlığa kadar kurutma fırınında bekletilerek bulunmuştur (Richards 1954).

Tekstür: Toprak örneklerinin kum, silt ve kil fraksiyonları Bouyoucos (1951), tarafından bildirildiği şekilde hidrometre yöntemine göre belirlenmiş ve tekstür

sınıfının belirlenmesinde tekstür üçgeninden yararlanılmıştır.

Toprak reaksiyonu (pH): Saturasyon camurunda cam elektrotlu pH-metre ile tayin edilmiştir (Richards 1954).

Organik madde: Walkley-Black yöntemine göre tayin edilmiştir. Organik madde miktarı yüzde organik karbon miktarının 1.724 faktörü ile çarpılmasıyla hesaplanmıştır (Kononova 1966).

Toplam azot: Nelson ve Sommers (1972) tarafından belirtildiği şekilde asit yakmayla belirlenmiştir.

Toplam Karbon: Toplam karbon Leco-WR-12 karbon analiz aleti ile yakılarak analiz edilmiştir (Nelson ve Sommers 1982).

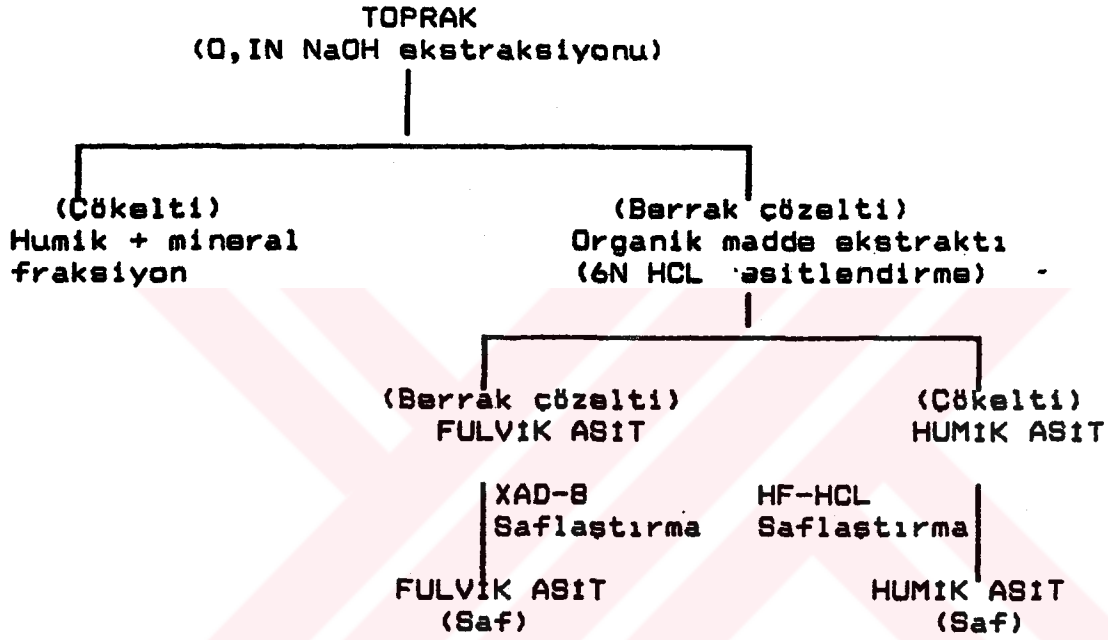
Tarla kapasitesi: Toprakların 1/3 atmosfer basınç altında tutabildikleri su miktarı bu basınca dayalı seramik levha kullanılarak belirlenmiştir (Richards 1954).

Kalsiyum karbonat: Çağlar (1949), tarafından açıklandığı şekilde Scheibler kalsimetresi kullanılarak belirlenmiştir.

3.2.2. Organik maddenin ekstraksiyonu, fraksiyonlarına ayrılması ve saflaştırılması

Toprak organik maddesinin fraksiyonlarını elde etmek için her iki toprak humik asit, fulvik asit ve humin+mineral fraksiyonlarına ayrılmıştır. Bu fraksiyonlar uluslararası humik maddeler birliği (IHSS) tarafından tavsiye edilen ekstraksiyon, fraksiyonlara ayırma ve saflaştırma teknikleri kullanılarak elde edilmiştir.

Ekstraksiyon ve çeşitli pH larda çöktürme Schnitzer (1982), fulvik asit için XAD-8 reçinesi kullanılarak uygulanan saflaştırma işlemi Thurman ve Malcolm (1981) tarafından belirtildiği şekilde uygulanmıştır (Şekil 3.1). (Uygulanan metod ek-I'de ayrıntılı olarak verilmiştir).



Şekil 3.1. Toprak organik maddesinin fraksiyonlarına ayrılma şeması

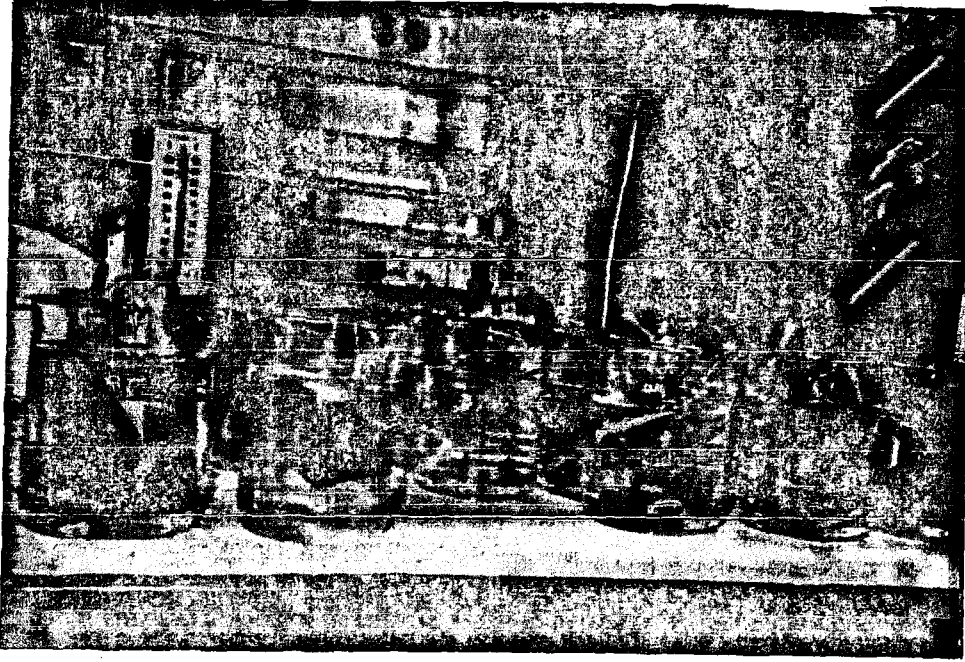
20 gr. hava kuru toprak alınarak, serbest karbonatları ayrıştırmak ve alkali toprak metalleri uzaklaştırmak için 200 ml 0.1 M HCL asit ile 1 saat oda sıcaklığında çalkalanmıştır. Daha sonra örnekler 6000 devir/dakika hızda 30 dakika santrifuj edilerek çöktürülmüştür. Berrak kısım atılarak çökelti üzerine N₂ atmosferi altında 200 ml 0.1 M NaOH ilave edilerek 24 saat çalkalanmıştır. Santifirüjle berrak kısım çökeltiden

ayırılarak, 6 M HCL ile pH'sı 2'ye ayarlanıp bir gece bekletilmiştir. Fulvik asit (süpernatant), santrifüjde humik asitin çöktürülmesi yoluyla ayırılarak, içinde Amberlit XAD-8 ve Biorad Ag Mp-50 (H formunda) reçineleri bulunan 50 ml'lik kromatografik kolonlardan (Şekil 3.2) geçirilerek saflaştırılmış, daha sonra dondurularak (freeze-dryer'da) kurutulmuştur.



Şekil 3.2. Fulvik asitin saflaştırılmasında kullanılan kromatografik kolonlar.

Humik asitin saflaştırılması ise 0.3 M HF-0.1 M HCL asit karışımıyla sağlanmıştır (işlem istenilen kül kapsamı elde edilinceye kadar tekrarlanmıştır). İnorganik asitin fazlası pH'sı 4 olan deiyonize su ile 2 gün, pH'sı 7 olan deiyonize su ile ise AgNO_3 ile reaksiyon göstermeyinceye kadar dializ edilerek uzaklaştırılmıştır (Şekil 3.3.). Daha sonra ise dondurularak (Freeze-dryer'da) kurutulmuştur.



Sekil 3.3. Humik asit fraksiyonunun dializ edilmesi

Organik maddenin ekstraksiyonundan sonra kalan kısım ise (humin+mineral fraksiyon) 3 N HCL ile pH'sı 5.5'a ayarlanarak pH'sı 4 ve 7 olan deiyonize su ile dializ edilip, dondurularak (freeze-dryerda) kurutulmuştur. Elde edilen fraksiyonlar ekstrakte edildikleri topraklara göre isimlendirilmiş, humik asit-I ve II, fulvik asit-I. ve II ve humin+mineral-I ve II olarak araştırmada ele alınmıştır.

E₄:E₆ oranı: Safleştirilmiş humik ve fulvik asit örneklerinin E₄ ve E₆ oranları Chen vd. (1977) tarafından belirtildiği şekilde saptanmıştır. Düşük miktarlarda (2-4 mg) örnekler alınarak, 10 ml 0.05 N NaHCO₃ çözeltisiyle pH'ları 8.0'e ayarlanmıştır. Absorbans yüzdesi 465 nm ve 665 nm dalga boylarında, Bausch ve Lomb spektronik model 1001 spektrofotometresinde okunarak belirlenmiştir. Okumalar 4 paralelli yapılmıştır. E₄:E₆ oranı, her bir örnek için iki

dalga boyundaki absorpsiyonların oranı alınarak hesaplanmış, daha sonra dört paralelin ortalaması alınarak ifade edilmiştir.

Nem ve kül kapsamı: Humik ve fulvik asitlerin nem kapsamı 105 °C de 24 saat kurutulularak, kül kapsamları ise 750 °C de 4 saat yakılarak belirlenmiştir (Chen vd. 1977).

Infrared analizi : 1 mg fulvik asit örneği alınıp, yaklaşık 300mg KBr ile karıştırılarak hazırlanan pelletler, Perkin Elmer 1600 model infrared spektrofotometresinde okunarak infraredleri elde edilmiştir (Piccolo 1988).

3.2.3. Adsorpsiyon izotermi

Atrazin ve imazaquinin humik asit, humin+mineral fraksiyon ve toprak tarafından adsorpsiyonları batch denge metodu (Turco ve Konopka 1990) kullanılarak belirlenmiştir. 25, 20, 15, 10 ve 5 µg/ml' lik konsantrasyonlarda etiketlenmemiş atrazin, 4.0, 2.0, 1.0, 0.5 ve 0 µg/ml lik konsantrasyonlarda etiketlenmemiş imazaquin çözeltileri 10m M CaCl₂ çözeltisi içinde hazırlanmıştır. Daha sonra uniform-halka etiketli [¹⁴C] atrazin 5000 cpm/ml ve uniform-halka etiketli [¹⁴C] imazaquin 10000 cpm/ml olacak şekilde etiketlenmemiş çözeltilere ilave edilmiştir.

Belli bir miktar (toprak ve humin+mineral fraksiyon için 10 mg, humik asit için ise 1 mg) örnek alınarak, teflon santrifüj tüplerine tartılmış, üzerine 10ml [¹⁴C] etiketli atrazin veya imazaquin çözeltileri konularak 25 °C de 24 saat çalkalanmıştır. Ertesi gün örnekler 2500 devir/dakika

hızda 30 dakika ile 1 saat arasında santrifüj edilerek berrak kısımdan 1 ml alınıp 14 ml sayım (scintillation) çözeltisi eklenerek Beckman LS 7000 radyoaktif sayım aletinde (scintillation accunter) (Şekil 3.4) quench düzeltme metoduyla okuma yapılmıştır. Adsorbe edilen herbisitın miktarı denge sonunda, ilave edilen [^{14}C] miktarından berrak kısımda kalan [^{14}C] etiketli herbisit miktarı çıkartılarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Freundlich eşitliğinin (1) logaritmik şekle dönüştürülmüş linear şekliyle karakterize edilmiştir.



Şekil 3.4. Radyoaktif likit sayım aleti

$$\text{Log } (x/m) = \log K + 1/n \log C_e \quad (1)$$

Bu eşitlikten derlenerek elde edilen dağılım katsayıları toprak, humik asit ve humin+mineral fraksiyonların adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılmasında kullanılmıştır. Analizler sonucu elde edilen x/m ve

C_e'nin logaritmik değerleri Lotus 1-2-3 programı kullanılarak bilgisayar da değerlendirilmiş, K_d ve 1/n değerleri regresyon eşitliğinden doğrunun eksenini keşme noktası (intercept) ve eğim (slope) olarak hesaplanmıştır. Analizler humik asitler hariç, Üçer paralelli olmak üzere (humik asitler iki kez) Üç ayrı kez yapılmış ve adsorpsiyon izoterm grafiklerinde bu değerler birlikte gősterilmiřtir (Elde edilen değerler sayısal olarak ek-II'de verilmiştir). Adsorpsiyon çalışmalarında izoterm eğrilerinin çıkarılmasında coklu tekrarların kullanılması, çalışmaları daha doğru ve etkili kılmaktadır (Turco 1990, sőzlü gőrüşme).

Fulvik asitin düşük moleküler ağırlığı, hem alkali hem de asitte çözünmesi gibi özellikleri adsorpsiyon çalışmalarında güçlük yaratmaktadır. Quenzi (1974) fulvik asitlerin birçok adsorpsiyon tekniklerinde analitiksel zorluklar ortaya çıkardığını açıklamıştır (Stevenson'dan 1982). Bu nedenle aynı güçlkle karşılaşıldığından dializ tüpü ile adsorpsiyon ilişkilerinin araştırılması (Mc Carthy ve Jimenez 1985) denenmiş, fakat fulvik asit miktarlarının azlığından dolayı istenilen sonuç elde edilemediğinden fulvik asitin atrazin ve imazaquin ile ilişkisinin infrared çalışmaları ile incelenmesi uygun bulunmuştur.

3.2.4. Fulvik asit-atrazin, fulvik asit-imazaquin kompleksi infrared analizi

Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı fulvik asit-atrazin ve fulvik asit-imazaquin çalışmaları infrared spektroskopisi ile şu şekilde yürütülmüştür. 10 mg. fulvik asit alınarak 20 ppm atrazin içeren çözeltiden 4 ml ilave edilmiş, 72 saat çalkalandıktan sonra ultrasantrifüjde çöktürülerek atrazinin fazlası uzaklaştırılmıştır. Örnekler kurutulduktan sonra 1.0 mg alınarak, yaklaşık 300 mg KBr ile pelletler hazırlanmış ve Perkin Elmer model infrared aletinde okumaları yapılmıştır. Aynı işlem 30 ppm imazaquin içeren sulu çözeltinin fulvik asit ile çalkalanıp, santifirüj edilip kurutulması ve infraredinin okunması şeklinde imazaquin pestisitleriyle uygulanmıştır. Benzer işlem Khan ve Mazurkewich (1974) tarafından pestisit humik madde ilişkisini incelemek üzere uygulanmıştır. Infrared okumalarının değerlendirilmesi Stevenson 1982'ye göre yapılmıştır.

4. ARASTIRMA SONUÇLARI ve TARTISMA

4.1. Toprakların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Araştırmada kullanılan toprakların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1. de verilmiştir. Kollüviyal büyük toprak grubuna ait olan ve araştırmada toprak-I olarak adlandırılan toprak örneği kumlu killi tınlı bünyededir. Organik madde kapsamı % 1.60 olup, toprak kirecsizdir. pH'sı 7.0, kation değişirme kapasiteside 7.70 meq/100g' dır. % toplam azot 0.12, tarla kapasitesi 20.10'dır. Araştırmada kullanılan diğer toprak ise Kahverengi büyük toprak grubuna aittir. Araştırmada toprak-II olarak değerlendirilen bu toprak ise killi tınlı bünyededir. Organik madde kapsamı % 1.74, pH' ında 7.4' tür. Kireç kapsamı oldukça yüksek olup, % 33.26 civarında bulunmuştur. Kation değişirme kapasitesi 24.30 meq/100g' dır. % toplam azot 0.59, tarla kapasitesi 32.30'dur.

4.2. Araştırma topraklarından elde edilen humik ve fulvik asitlerin bazı özellikleri

$E_4:E_6$ oranı: $E_4:E_6$ oranları (465 ve 665 nmdeki absorbanse okumalarının birbirine oranı) HA-I ve II için sırasıyla 5.46 ve 5.16, FA-I ve II için ise sırasıyla 11.65 ve 13.49 bulunmuştur (Çizelge 4.2). Kononova vd. (1966) çeşitli toprak tiplerinden elde edilen humik asitlerin $E_4:E_6$ oranlarını 3-5, fulvik asitlerin $E_4:E_6$ oranlarını ise 6-8.5 arasında bulmuşlardır. Henderson (1990) yaptığı araştırmada

Cizelge 4.1. Araştırmada kullanılan toprakların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

	TOPRAKLAR	
	I	II
pH	7.0	7.4
KDK (meq/100g)	7.70	24.30
% Organik madde	1.67	1.74
% Organik Karbon	0.974	1.014
% Toplam Karbon	0.974	5.004
% Toplam N	0.112	0.159
Tekstür		
% kum	51.97	26.90
% silt	26.34	39.94
% kil	21.69	33.16
Tarla kapasitesi	20.10	32.30
% CaCO ₃	0.0	33.26

farklı organik madde yüzdesine sahip dört ayrı topraktan ekstrakte edilen humik asitler için $E_4:E_6$ oranlarını 3.55, 4.11, 4.47 ve 4.51, fulvik asitler için ise 13.77, 14.65, 16.63 ve 15.04 bulmuştur.

Humik maddelerin optik özellikleri ve özellikle optik yoğunlukları kimyasal yapılarına bağlıdır. Farklı orijinlerdeki humik asitlerin kimyasal yapı ve optik özellikleri üzerindeki karşılaştırmalı çalışmalar, kimyasal anlamda genç humik asitlerin olgun humik asitlerden daha düşük optik yoğunluğa sahip oldukları göstermektedir (Kononova vd. 1966).

Bu genel gözlem olgun humik asitlerde aromatik karbon ağının yoğunluğunun yüksek olması, genç humik asitlerde ise kenar zincirlerin baskın olmasından kaynaklanmaktadır. Humik asit molekülünün aromatik kısmı hidrofobik karaktere sahip iken, fonksiyonel grupları içeren kenar zincirleri, hidrofilik özelliğe sahiptir. Bunlardan birisinin veya diğerinin dominant olması bir bütün olarak humik asitin hidrofilik yapısını saptar.

$E_4:E_6$ oranı humifikasyon indeksi olarak kullanılır ilerleyen humifikasyon ve artan kondensasyon $E_4:E_6$ oranındaki azalmayla gösterilir. Yoğun moleküler kondensasyon genellikle 5' den küçük $E_4:E_6$ oranıyla ilişkilidir, daha yüksek değerler genellikle daha açık yapıları gösterirler. Böylece humik asitler fulvik asitlere göre daha yoğun ve moleküler olarak kompleks yapıya sahiptirler.

Bu aynı zamanda fulvik asitlerin daha düşük partikül büyüklüğüne veya moleküler ağırlığa sahip olduklarını gösterir.

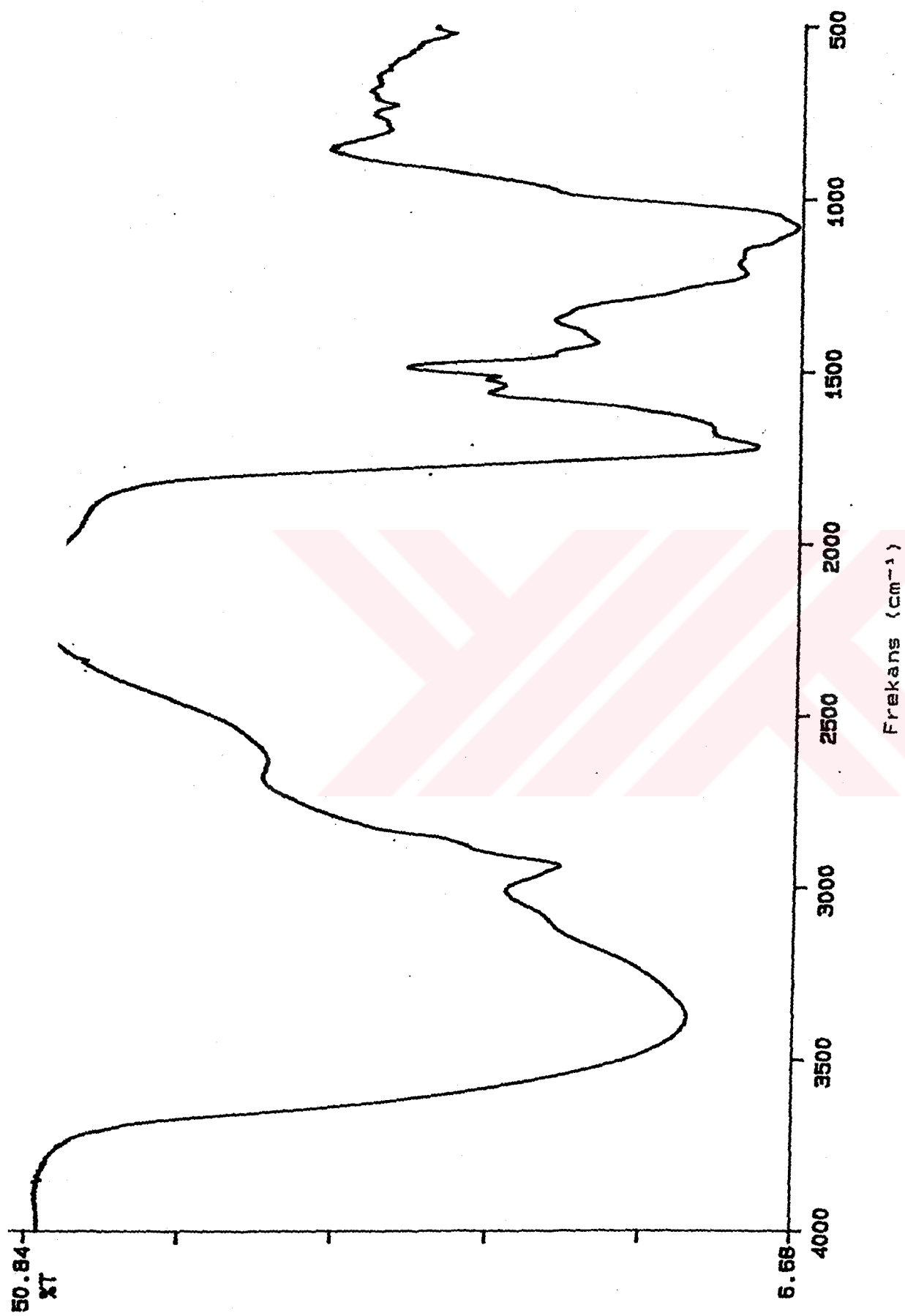
% Nem ve % Kül: Humik ve fulvik asitlerin % nem ve % kül değerleri çizelge 4.2.de gösterilmektedir. Humik asit-I ve Humik asit-II için % nem değerleri sırasıyla 10.07 ve 14.84 bulunmuştur, fulvik asit için ise Fulvik asit-I ve Fulvik asit-II değerleri 15.68 ve 9.46' dır.

% Kül değerleri humik asitler için örneklerin HF-HCl çözeltisi ile muamelesi, fulvik asitler içinde XAD-8 ve H-Biorad reçinelerinden geçirmek suretiyle elde edilmiştir. Humik asitlerin ve fulvik asitlerin kül değerlerinin dahada düşürülmesi istenilen amaca bağlı olup, saflaştırma işlemlerinin tekrarına dayanmaktadır.

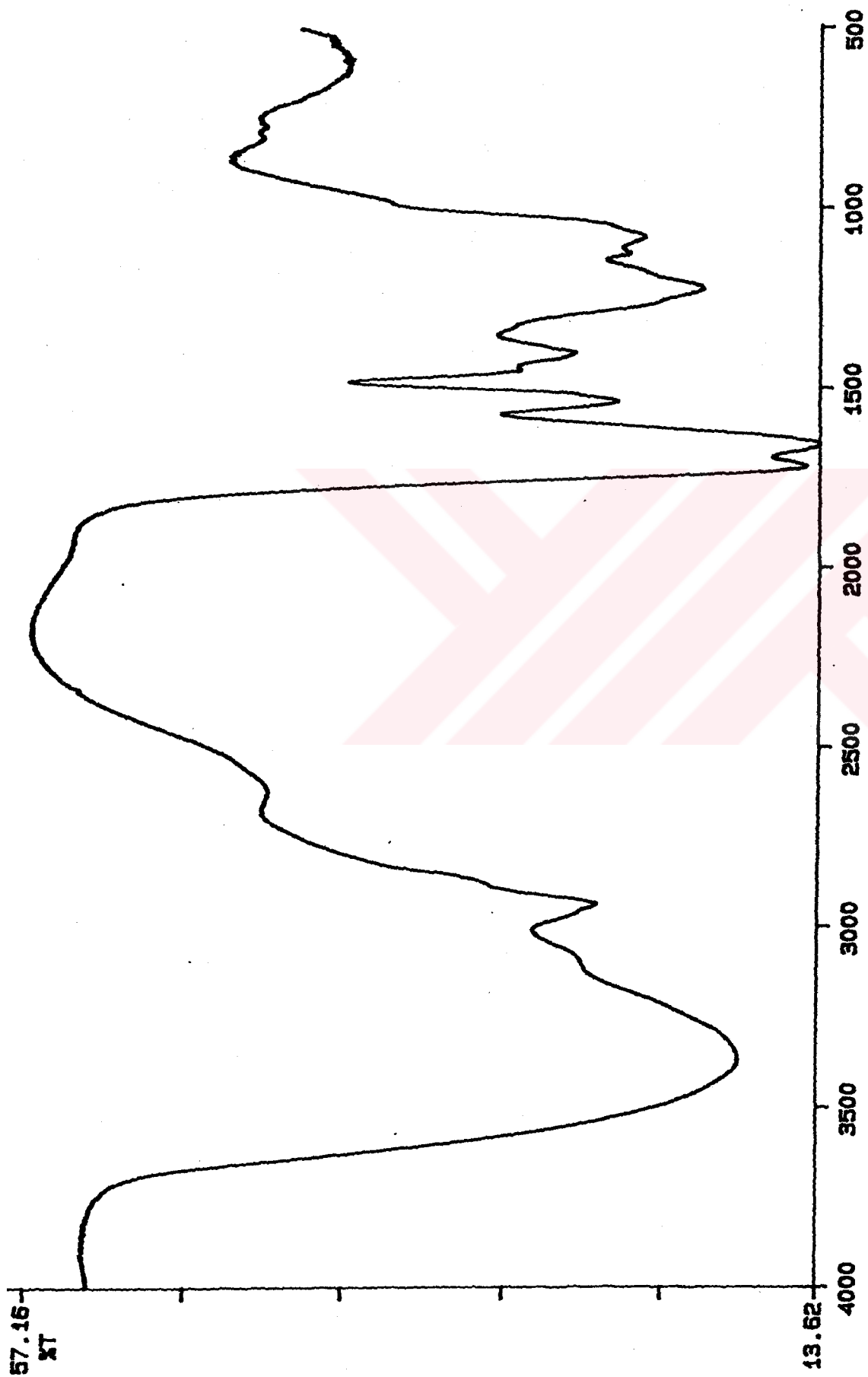
Çizelge 4.2. Humik ve Fulvik asitlerin bazı özellikleri

	$E_4:E_6$	% nem	% kül
Humik asit-I	5.46	10.07	11.35
Humik asit-II	5.16	14.84	13.05
Fulvik asit I	11.65	15.68	19.17
Fulvik asit II	13.49	9.46	17.27

Fulvik asitlerin infrared spektrumları: Araştırma topraklarından izole edilen fulvik asitlerin infrared spektrumları şekil 4.1. ve şekil 4.2.' de gösterilmektedir. Şekillerdende görülebileceği gibi fulvik asit-I ile fulvik asit-II'nin spektrumları arasında farklılık olduğu ve bu farklılığın 2000 ile 1000 cm^{-1} frekanslar arasında yoğunlaştığı görülmektedir. Bu spektrumlarda 3400 cm^{-1} frekansı bölgesinde görülen geniş absorpsiyon bantları H-bağlı OH gruplarından dolayıdır. 2900 cm^{-1} yakındaki absorpsiyon bantları alifatic C-H gerilmesini yansıtır. Fulvik asit-II fulvik asit-I'e göre 1720 cm^{-1} (karboksil ve ketonların (iz) C=O gerilmesi), 1660 cm^{-1} (amin grupları C=O gerilmesi, quinon ve/veya H-bağlı konjuge ketonların C=O gerilmesi), 1536 cm^{-1} (COO^- simetrik gerilimi, N-H deformasyonu + C=N gerilmesi) ve 1222 cm^{-1} (COOH 'ın C-O gerilmesi ve OH deformasyonu, aril esterlerin C-O gerilmesi) frekansları yakınlarında kuvvetli bantlar, 1077 cm^{-1} frekansı yakınlarında ise zayıf bant (polisakkarit veya polisakkarit benzeri maddelerin C-O gerilmesi veya silikat varlığı) göstermektedir. Değerlendirmeler Stevenson 1982'ye göre yapılmıştır.



Sekil 4.1. Fulvik asit-I'e ait infrared spektrumu



-53-

Şekil 4.2. Fulvik asit-II'e ait infrared spektrumu

4.3. Atrazin ve Imazaquinin adsorpsiyonu

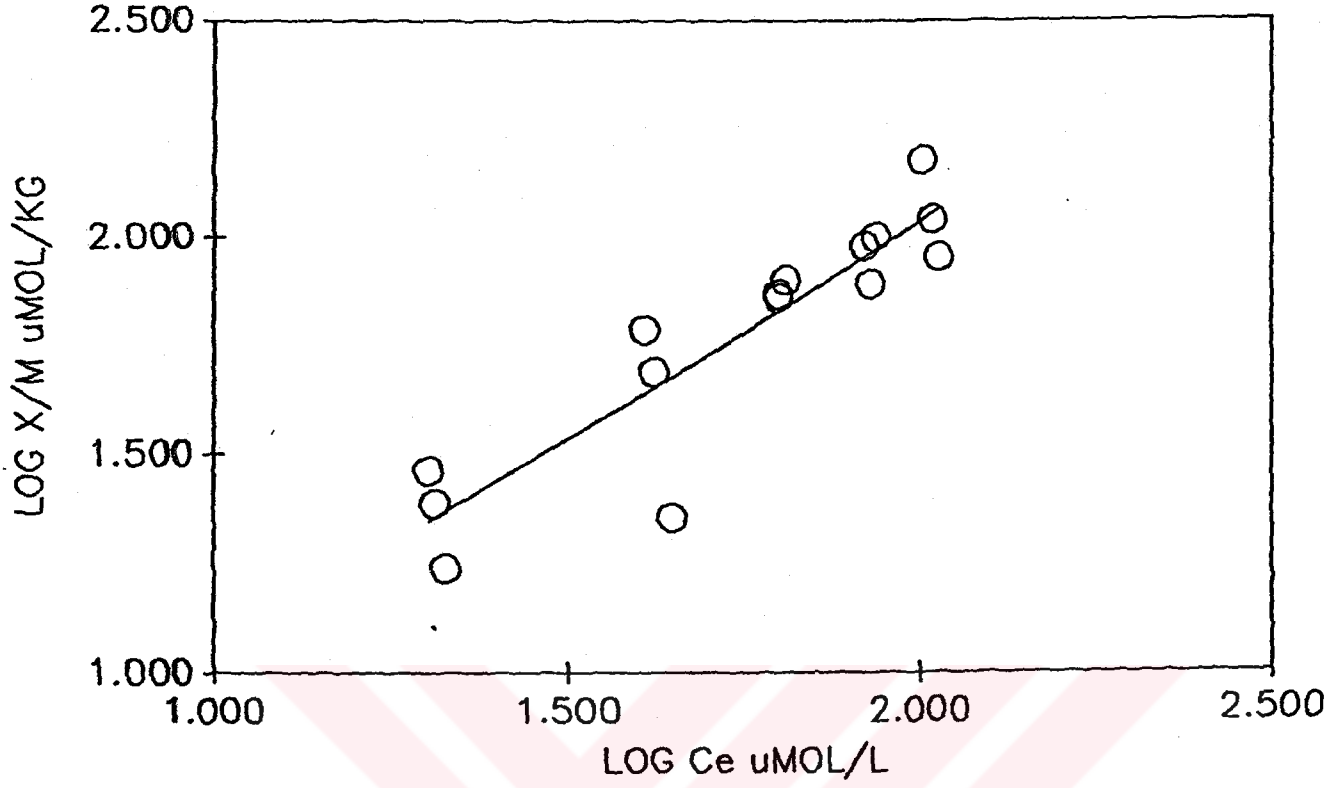
4.3.1. Atrazin adsorpsiyonu

Atrazinin toprak-I, humik asit-I ve humin+mineral-I ile toprak-II, humik asit-II ve humin + mineral-II' ye ait K_d ve $1/n$ degerleri çizelge 4.3'de ve adsorpsiyon izoterm grafikleri sekil 4.3. (a,b,c) ve sekil 4.4. (a,b,c)' de gösterilmektedir. Elde edilen K_d degerleri atrazinin humik asitler tarafından adsorpsiyonunun, toprak ve humin+mineral fraksiyonlara göre daha yüksek olduğunu göstermektedir (K_d : HA-I=1.501 ve K_d : HA-II=2.198). Buna karşılık atrazinin her iki humin+mineral fraksiyonlar tarafından da topraklara oranla daha fazla adsorbe edildiği gözlenmiştir. Dunigan ve Mc Intosh (1971)' da yaptıkları araştırmada atrazinin humik asit tarafından adsorpsiyonunda benzer yüksek degerleri elde etmişlerdir. Humik asitin yapısının tam olarak bilinmemesine rağmen, fonksiyonel gruplarla, serbest radikallere ilaveten hidroksil, karboksil ve metoksil gibi grupların yer aldığı bu yapının polimerik olmasından dolayı adsorpsiyon degerlerinin yüksek olmasının beklendiğini ve bulunduğunda bildirmişlerdir.

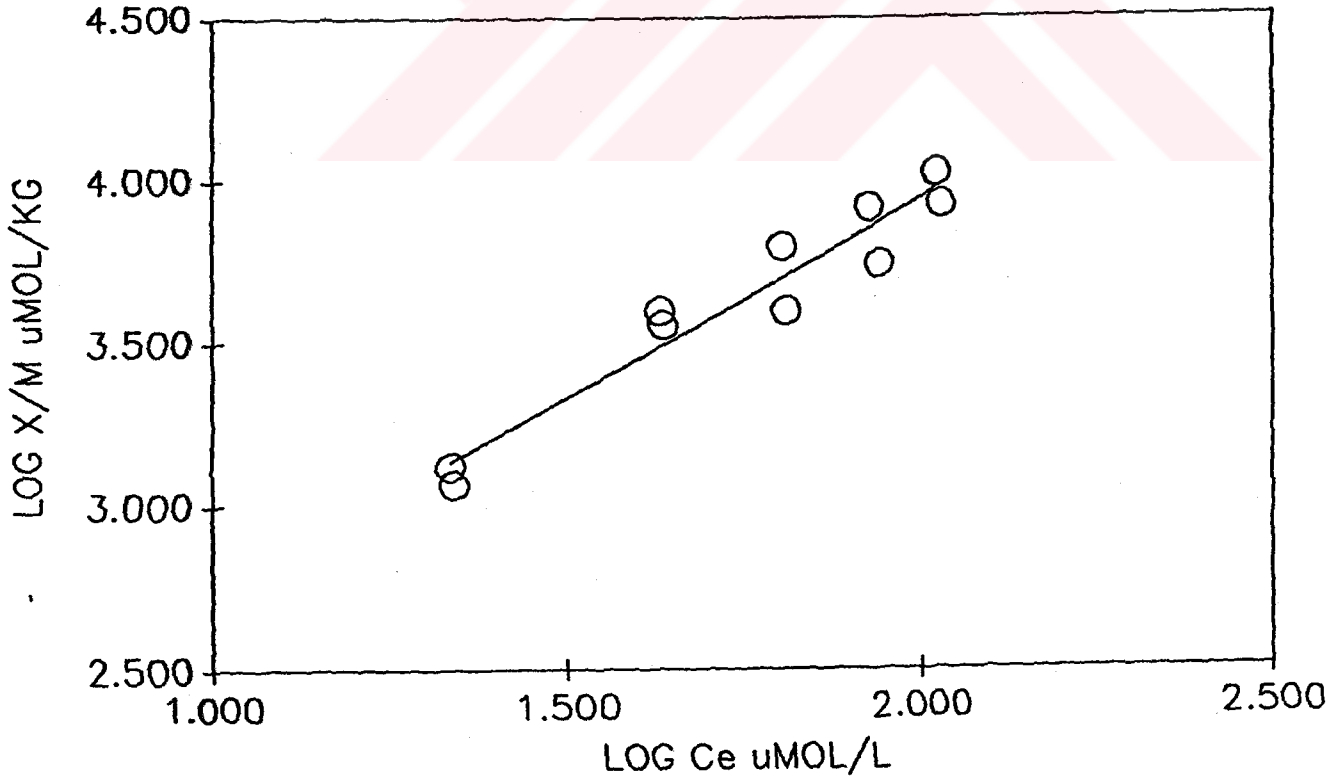
Cizelge 4.3. Atrazin ve imazaquin için hesaplanmış dağılım katsayılarının logaritmik değerleri (K_d)

	ATRAZİN			İMAZAQUİN		
	K_d	1/n	(r^2)	K_d	1/n	(r^2)
Toprak-I	0.053	0.989	0.904	-0.904	1.051	0.957
Humik asit-I	1.501	1.223	0.963	2.118	1.032	0.998
Humint+mineral fraksiyon-I	0.436	0.794	0.882	-0.432	1.010	0.988
Toprak-II	-0.069	1.010	0.868	-0.573	0.895	0.967
Humik asit-II	2.198	1.001	0.950	2.023	1.048	0.999
Humint+mineral fraksiyon-II	0.038	0.943	0.872	-0.462	0.940	0.979

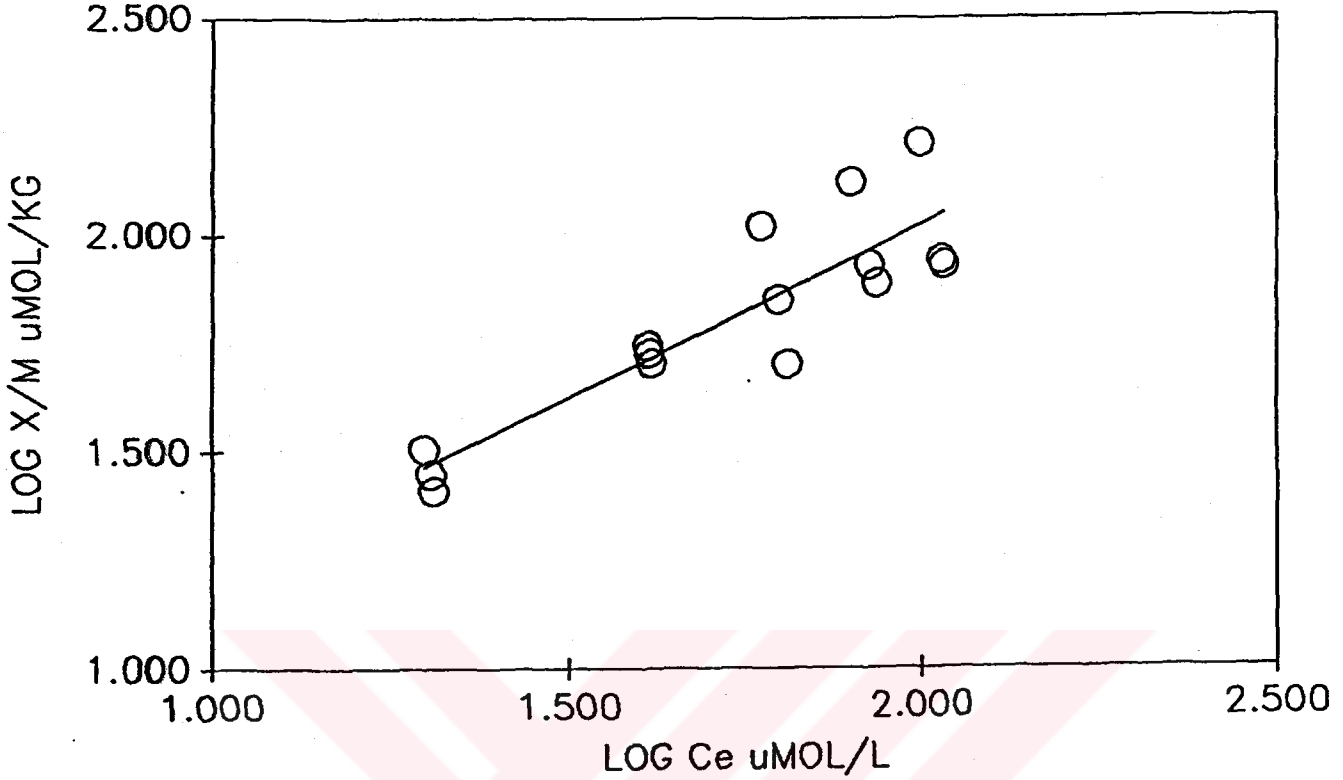
Mc Glamery ve Slife (1966) organik bir topraktan izole edilen humik asit tarafından atrazin adsorpsiyonunun, atrazin molekülü üzerindeki amino gruplarının protonlaşması ve humik asit üzerindeki iyonize olabilir fenolik-OH, alkolik- OH ve karboksil grupları ile iyonik bağ oluşturmaları şeklinde açıklanabileceğini ileri sürmüşlerdir.



Sekil 4.3 (a) Atrazinin toprak-I tarafından adsorpsiyonu



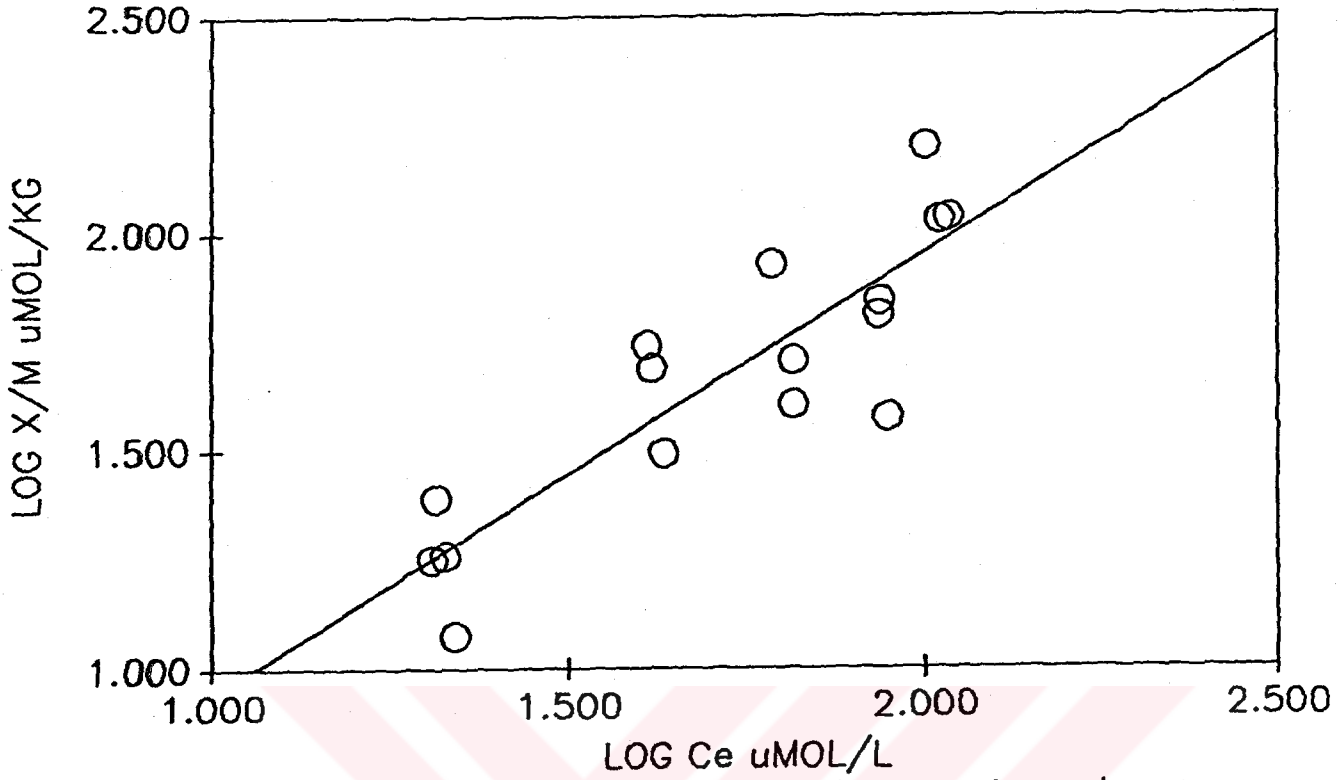
Sekil 4.3(b) Atrazinin humik asit-I tarafından adsorpsiyonu



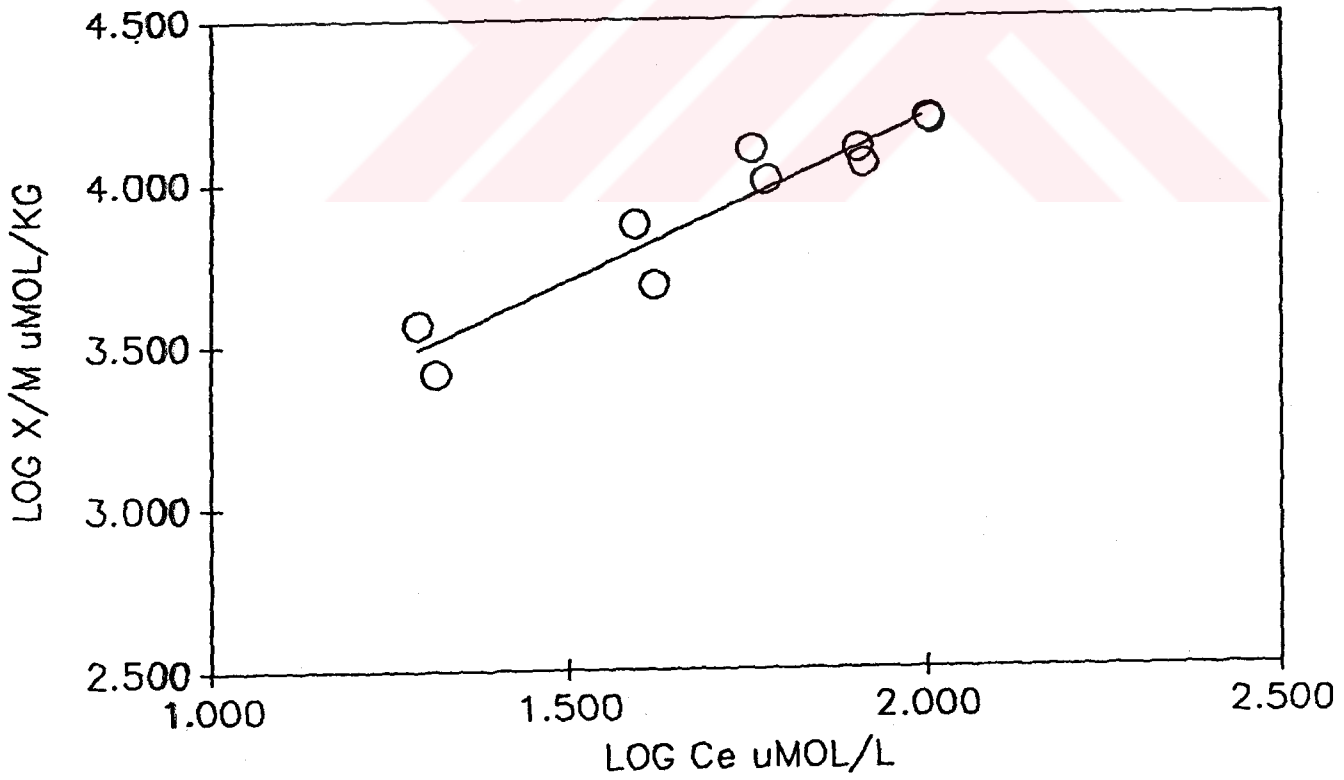
Şekil 4.3 (c) Atrazinin humin+mineral fraksiyon-I tarafından adsorpsiyonu

Humik asitlerin K_d değerleri arasındaki farklılık, esas yapının yaklaşık olarak aynı kaldığının düşünülmesine rağmen, herbir asit molekülünün topraktan toprağa değişen fonksiyonel grup yoğunluğu ve yapısındaki değişikliklerle açıklanabilir (Bohn vd. 1979).

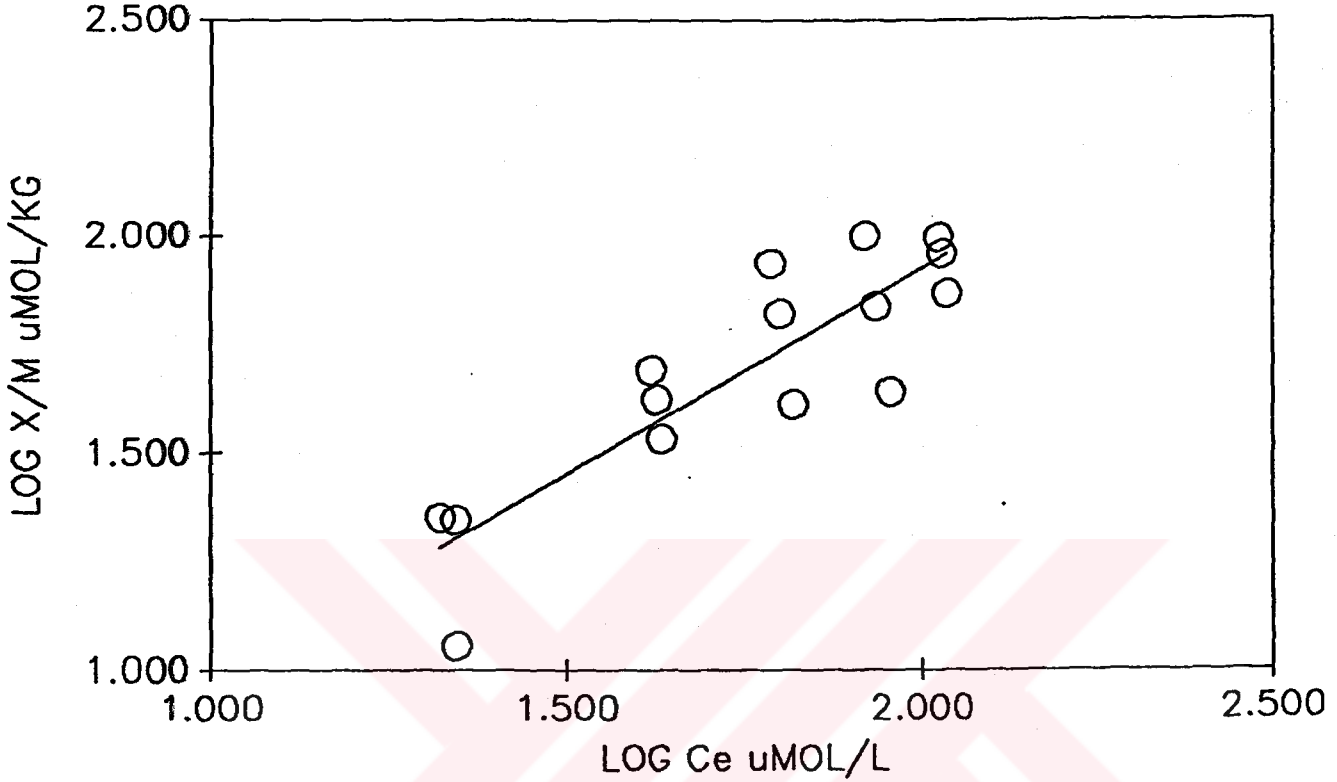
Senesi ve Testini (1980) pestisitlerin humik asitler tarafından adsorpsiyonundaki değişkenliğin daha çok organik materyaller üzerine çok sayıda asit grupların (esas olarak karboksilik) bağlanmasıyla açığa çıktığını belirtmişlerdir.



Şekil 4.4. (a) Atrazinin toprak-II tarafından adsorpsiyonu



Şekil 4.4. (b) Atrazinin humik asit-II tarafından adsorpsiyonu



Sekil 4.4. (c) Atrazinin humin+mineral fraksiyon-II tarafından adsorpsiyonu

Toprakların K_d değerleri, humik asit (HA) ve fulvik asit (FA) fraksiyonları topraktan ekstrakte edilip, uzaklaştırıldıktan sonra artmıştır. Her iki topragında humin + mineral fraksiyonları topraklardan daha yüksek K_d değerleri göstermiştir. (K_d : humin+mineral fraksiyon-I= 0.436 ve K_d : humin+mineral fraksiyon-I=0.038). Bu şu şekilde açıklanabilir: Bazı topraklarda humik asit ve fulvik asitin topraktan uzaklaştırılmasıyla adsorpsiyondaki artış, doğal topraklardaki kil-organik madde komplekslerinin bazı mineral

yüzeylerinde pestisit moleküllerinin teması önleyen organik maddenin eliminasyonu dolayısıyla oluşur. Bu olay humin fraksiyonun humik ve fulvik asitlerle bağlı olması ve bunların ekstraksiyonla uzaklaştırılması sonucu adsorpsiyon yüzeylerinin ortaya çıkması ve atrazin için yarayışlı hale gelmesiyle açıklanabilir (Nearpass 1976). Bu çalışmada humin+mineral fraksiyonların organik madde kapsamlarında topraktakine göre azalma olduğu saptanmıştır.

Walker ve Crawford (1968), herbisit adsorpsiyonu ve toprak özellikleri üzerine yaptıkları çalışmalarda şu sonuca varmışlardır. Topraklarda bulundukları miktarlara göre triazin adsorpsiyonunu etkileyen iki tip yüzey vardır. Mineral topraklarda, topraktan topraga nispi miktarı değişerek adsorpsiyonu etkileyen hem mineral hem de organik yüzeyler yarayışlı durumdadır. Mineral topraklardan organik maddenin uzaklaştırılmasının adsorpsiyonu toprak ve herbiside bağlı olarak azaltabileceğini, arttırabileceğini veya sadece çok az degistirebileceğininide açıklamışlardır. Huang vd. (1984) topraklar tarafından atrazin adsorpsiyon oranının organik maddenin, özellikle seskioksitlerin uzaklaştırılmasından sonra önemli şekilde azaldığını bildirmişlerdir. Araştırmada elde edilen bulgular ise humik ve fulvik asitin topraktan uzaklaştırılmasıyla topraklar tarafından atrazin adsorpsiyonunun arttığını göstermektedir.

Hance (1974) alkalide çözünebilir materyalin kumlu tınlı bir topraktan uzaklaştırılmasına rağmen atrazinin orijinal, muamele edilmemiş toprak tarafından hala yoğun bir şekilde adsorbe edildiğini, halbuki Linuron adsorpsiyonunun önemli derecede azaldığını açıklamıştır. NaOH muamelesinin yeterli hidrofobik yeni yerler açarak, su ile atrazinin yer değiştirmesinin mümkün olabileceği sonucuna varmışlardır (hidrofobik bağlanma). Benzer şekilde metil alkolde çözünebilir materyallerin topraktan uzaklaştırılmasıyla atrazın adsorpsiyonunda artış olduğu gözlenmiştir (Mc Glamery 1966). Bu metil alkolde çözünebilir materyaller tarafından önceden maskelenmiş aktif yerlerin bloke olması şeklinde yorumlanmıştır.

Humik asit ve humin+mineral fraksiyonlara göre topraklar için düşük K_d değerleri saptanmıştır. (K_d : toprak-I ve II:0.053 ve 0.069). Bunun nedeni toprak pH' ı ile olan ilişkiye yorumlanmıştır. Clay vd. (1988) topraklarda atrazın adsorpsiyonunun pH' ının düşmesi ile arttığını bildirmektedirler. Humik maddelerin asit özellik göstermesi, toprağa göre adsorpsiyonun yüksek olmasının nedeni olarak kabul görmekte. organik materyaldeki asit grupların özellikle karboksil gruplarının sayısına bağlanmaktadır (Senesi ve Testini 1980).

Yüksek organik madde düzeylerinde adsorpsiyonun organik fraksiyona bağlı olduğu ileri sürülürken, organik madde kapsamı farklı 36 çeşit toprakta atrazin adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışma organik maddenin %6' dan az olması halinde hem kil minerallerinin hem de organik maddenin adsorpsiyonda rol oynadığını göstermiştir (Weber vd. 1968).

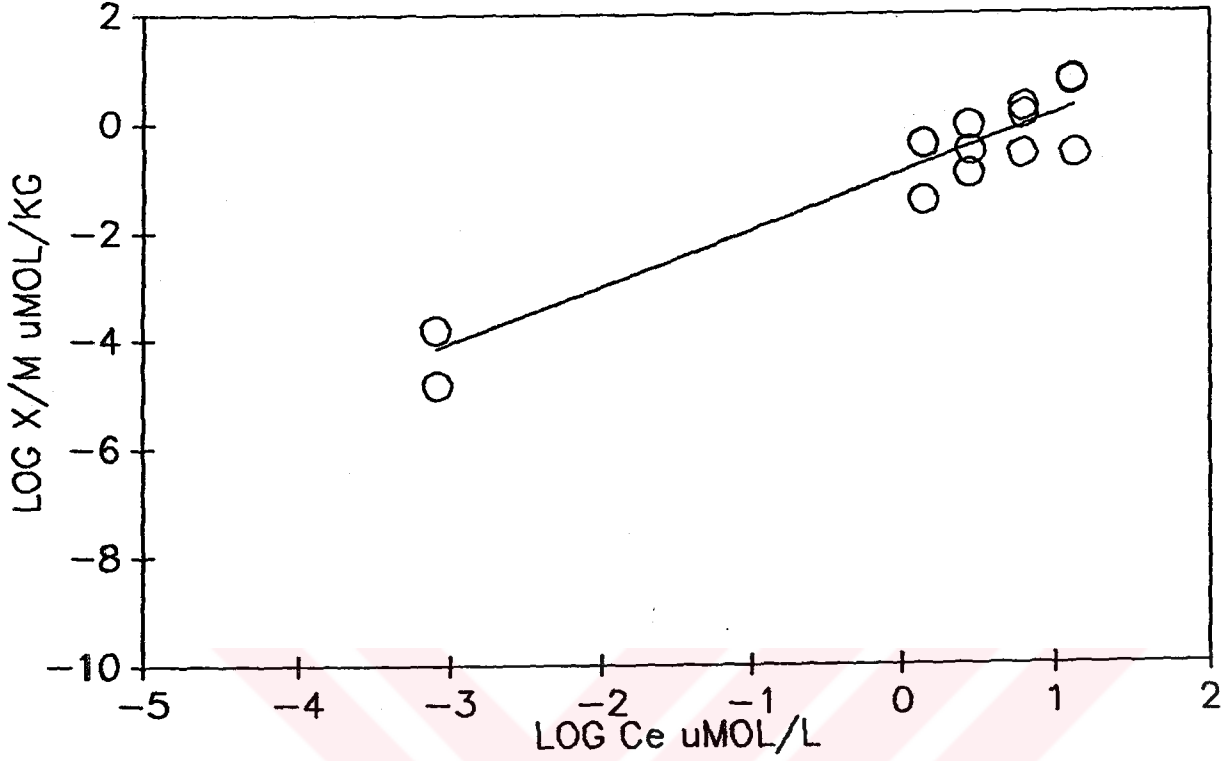
Toprakların ve humin+mineral fraksiyonların, toprak-II hariç adsorpsiyon izotermelerinin eğim değeri ($1/n$) 1'den küçük bulunmuştur. Eğim değerinin 1' den küçük olması yani L-tipi adsorpsiyon izotermi, atrazinin başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla, toprak tarafından adsorbe edilen atrazin konsantrasyonunun azaldığını göstermektedir. Toprak-II için saptanan eğim ($1/n$) değeri 1 bulunmuştur. Bu değer C-tipi adsorpsiyon izotermi göstermekte olup, toprak tarafından adsorbe edilen atrazinin başlangıç çözeltisi konsantrasyonundan bağımsız olduğunu göstermektedir. Humik asitler için adsorpsiyon izotermelerinin eğim değeri ($1/n$), humik asit-II için 1. Humik asit-I için ise 1 den, büyük bulunmuştur. Eğim değerinin 1'den büyük olması S-tipi adsorpsiyon izotermi, sorpsiyon yüzeyinin düşük konsantrasyonlardaki çözünabilir maddeye nazaran daha ziyade çözücüye yüksek eğilim gösterdiğini ortaya koymaktadır. Çözünabilir madde konsantrasyonları yüksek olduğunda ise bu durumun tersine oluştuğunu göstermektedir. Eğimin, $1/n=1$

olması, adsorbent üzerinde adsorpsiyon için elverişli olan tutulma noktalarının adsorpsiyonun artmasına rağmen sabit kaldığını göstermektedir. C-tipi izotermler daha çok poroz yapıda ve nispeten saf olan adsorbente çözünen maddenin çözücünden daha çok eğilim gösterdiği durumlarda ortaya çıkar Li ve Felveck (1972), humik asit tarafından adsorbe edilen atrazin için eğim değerini ($1/n$) 1'den küçük bulmuştur Clay vd. (1990) siltli tınlı tekstürdeki iki toprakta atrazin için eğim değerini ($1/n$) 1'den az saptamışlardır. Schwartz, (1967), Hance (1967), Dao ve Lavy, (1978) araştırma topraklarında atrazin için benzer adsorpsiyon tiplerini saptamışlardır (Weber ve Miller'den, 1989).

4.3.2. Imazaquin adsorpsiyonu

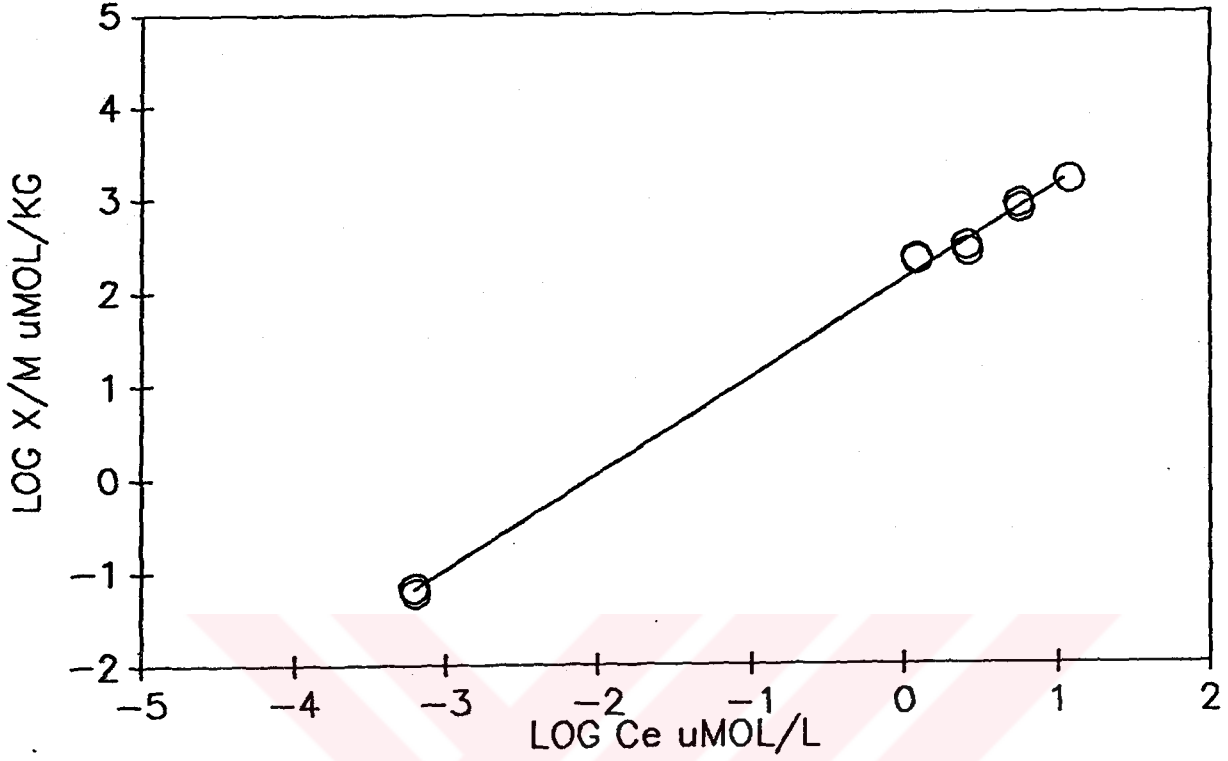
Imazaquinin toprak-I, humik asit-I ve humin + mineral-I ile toprak-II, humik asit-II ve humin + mineral-II'ye ait adsorpsiyon izoterm grafikleri şekil 4.5 (a,b,c) ve şekil 4.6 (a,b,c)'de gösterilmektedir.

Imazaquinin adsorpsiyon izotermleri, imazaquinin toprak-I ve II, humin + mineral fraksiyon-I ve II tarafından çok zayıf bir şekilde adsorbe edildiğini göstermiştir. Elde edilen K_d değerleri sırasıyla $\log - 0.90$, -0.57 , -0.43 ve -0.46 dır. Buna karşın humik asitler tarafından imazaquin'in adsorpsiyonu, K_d : HA-I=2.118, HA-II=2.023 olmak üzere yüksek değerler göstermiştir (Çizelge 4.3).



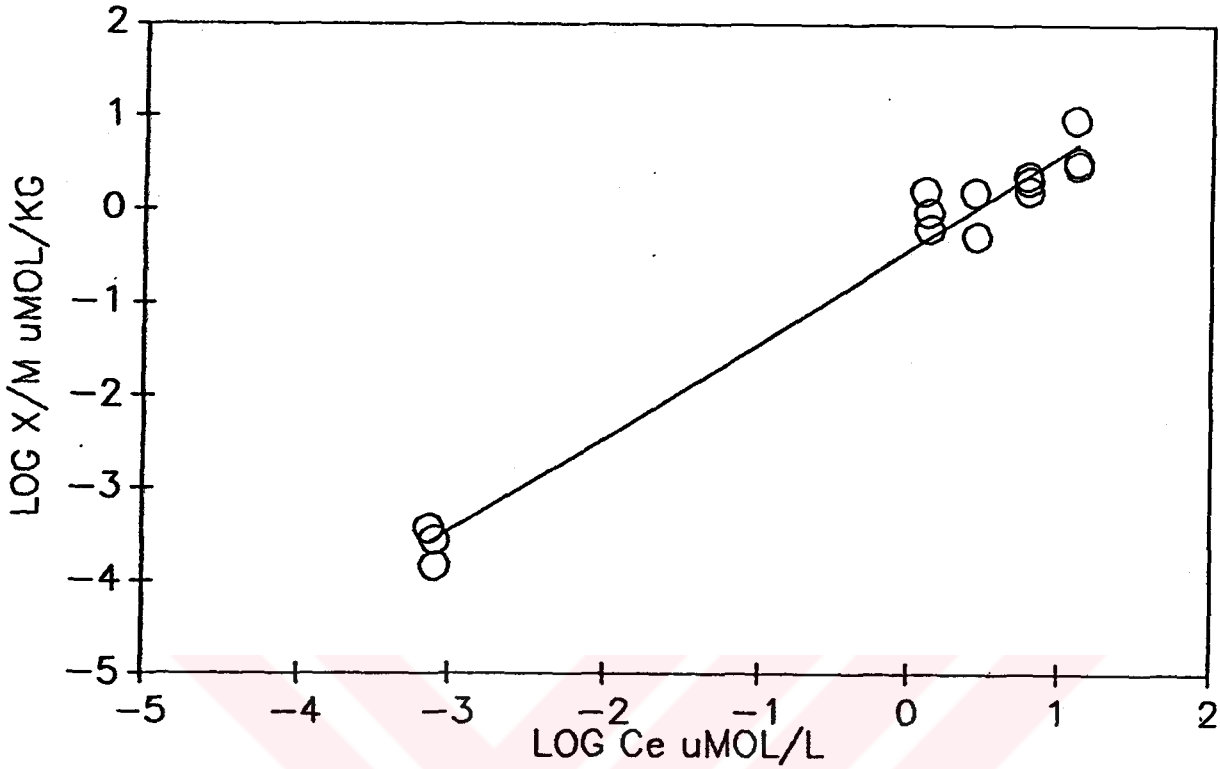
Şekil 4.5.(a) Imazaquinin Toprak-I tarafından adsorpsiyonu

Elde edilen nispeten düşük K_d değerleri, normal tarla koşullarındaki pH sınırları arasında saptanmış olan düşük imazaquin adsorpsiyonu değerlerini yansıtan araştırma sonuçlarına benzerlik göstermektedir (Goetz vd. 1986, Basham vd. 1987, Renner vd. 1988, Clyde vd. 1989). Basham vd. (1987) organik madde kapsamı düşük olan araştırma topraklarının imazaquin sorpsiyonu için 0.14-0.30 arasında değişen düşük K_d değerleri gösterdiğini bildirmektedirler. Goetz vd. (1986) imazaquin sorpsiyonunun batch denge metoduyla 0.001-0.21 arasında değişen K_d değerleriyle minimum olduğunu bulmuşlar, toprak solusyonu tekniğinin batch denge metodundan daha duyarlı olduğu sonucuna varmışlardır.



Şekil 4.5. (b) Imazaquinin humik asit-I tarafından adsorpsiyonu

Barnes vd.'nin (1989) yaptıkları laboratuvar çalışmaları imazaquinin killi tınlı ve kumlu tınlı topraklar tarafından çok zayıf olarak adsorbe edildiğini göstermiştir. Araştırmacılar bunun üzerine farklı tekstürdeki toprakların adsorpsiyon izotermelerinin önemli derecede farklılık göstermediği sonucuna varmışlardır. Organik madde kapsamı düşük olan araştırma toprakları içinde düşük adsorpsiyon değerleri saptamışlardır. Bu araştırmada saptanan bulgular bu sonuçlarla benzerlik göstermektedir.



Sekil 4.5 (c) Imazaquinin humin+mineral fraksiyon-I tarafından adsorpsiyonu

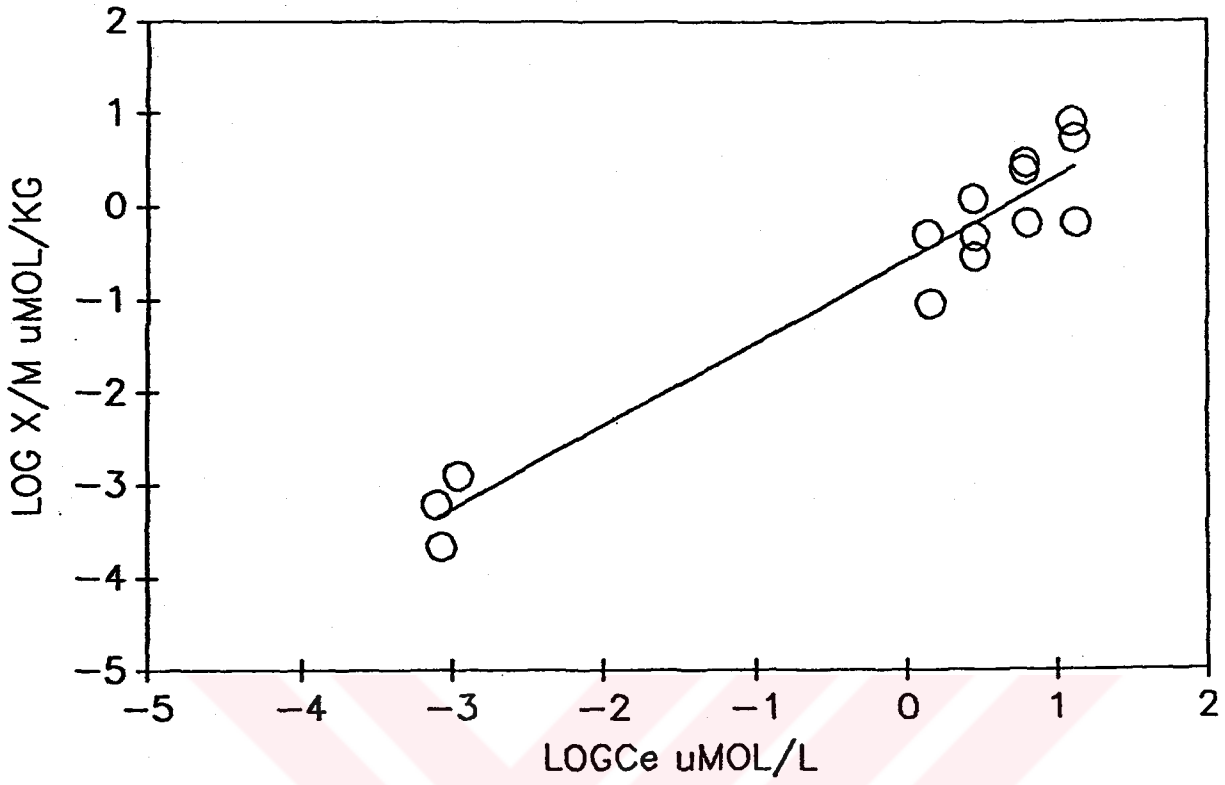
Imazaquinin adsorpsiyonunun düşük olması, toprak yüzeylerindeki pozitif yüklerin düşük konsantrasyonda olmasıyla ilişkili olabilir. Kil ve organik madde minimum anyon adsorpsiyonundan sorumludur (Bohn vd. 1979). Killer permanent negatif yüklere, organik maddede doğal tarla koşulları altında negatif yüklere sahiptir (Morrill vd. 1982). Imazaquin molekülünün karboksil grubu, pKa 3.8'in altında iyonize olur ve tipik toprak pH düzeyleri altında bu bileşik anyon karakteri taşır (Bohn vd. 1979). Bu nedenle demir ve alüminyum oksitlerin pozitif yüklü yüzeyleri imazaquini adsorbe etme yeteneğindedir. Goetz vd. (1986) araştırma yaptıkları topraklarda kil ve organik madde kapsamının imazaquinin adsorpsiyonuna etkisinin çok az

olduğu sonucuna varmışlardır. Buradanda toprakların imazaquini adsorbe etme kabiliyeti sağlayan etkin faktörün Al ve Fe-hidroksitler ve kaolinit olduğunu, bunların hepsinin pH' ya bağlı yük karakteristikleri gösterdiklerini ileriye sürmüşlerdir.

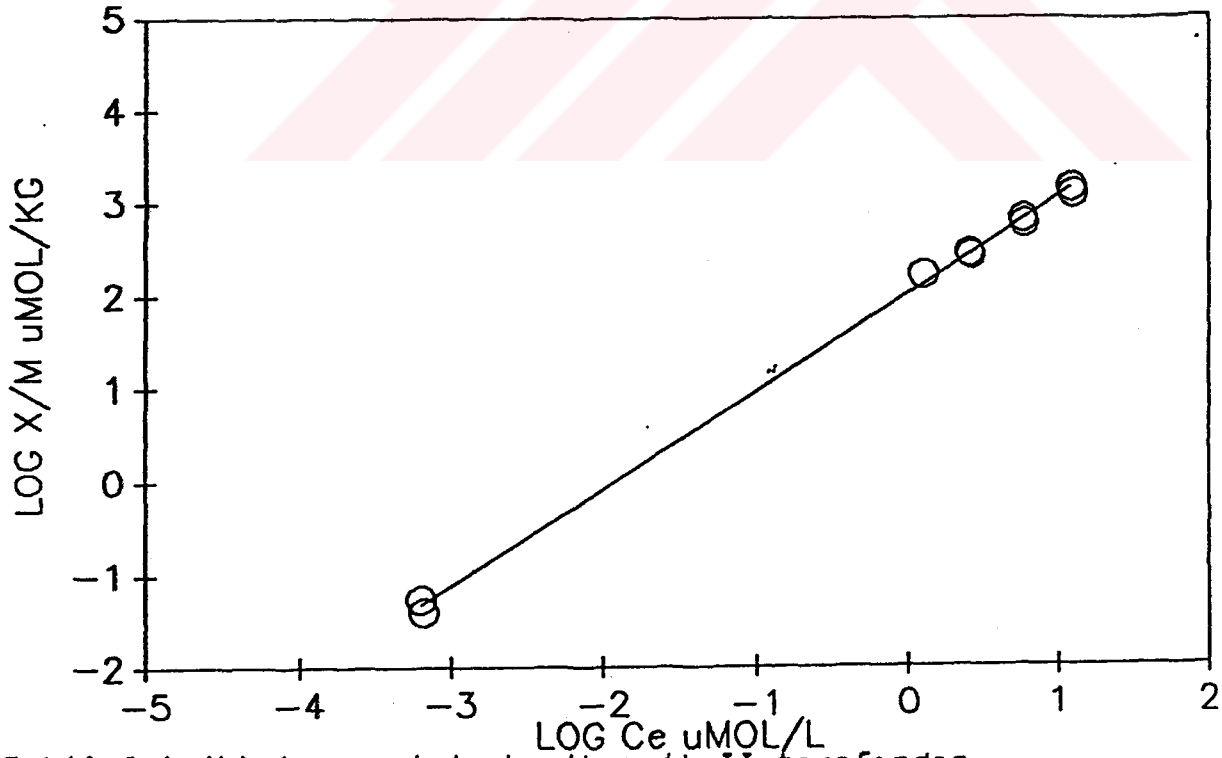
Humint+mineral fraksiyonların K_d değerleri ile toprakların K_d değerleri arasında çok az fark olmasına rağmen humik asitlerin K_d değerlerine göre oldukça düşüktür.

Humik asit fraksiyonları tarafından imazaquin adsorpsiyonunda elde edilen K_d değerleri humik asit-I için 2.12, humik asit-II için 2.02' dir. Organik madde yaklaşık 5.2 pKa değerinde pH'ya bağlı iyonizasyon gösteren karboksilik asit ve fenolik gruplara sahiptir. (Stevenson 1972). Kendi pKa değerlerinden yüksek pH değerlerinde asidik herbisitler daha çok anyonik formda bulunurlar ve negatif yüklü toprak kolloidleri tarafından itilirler.

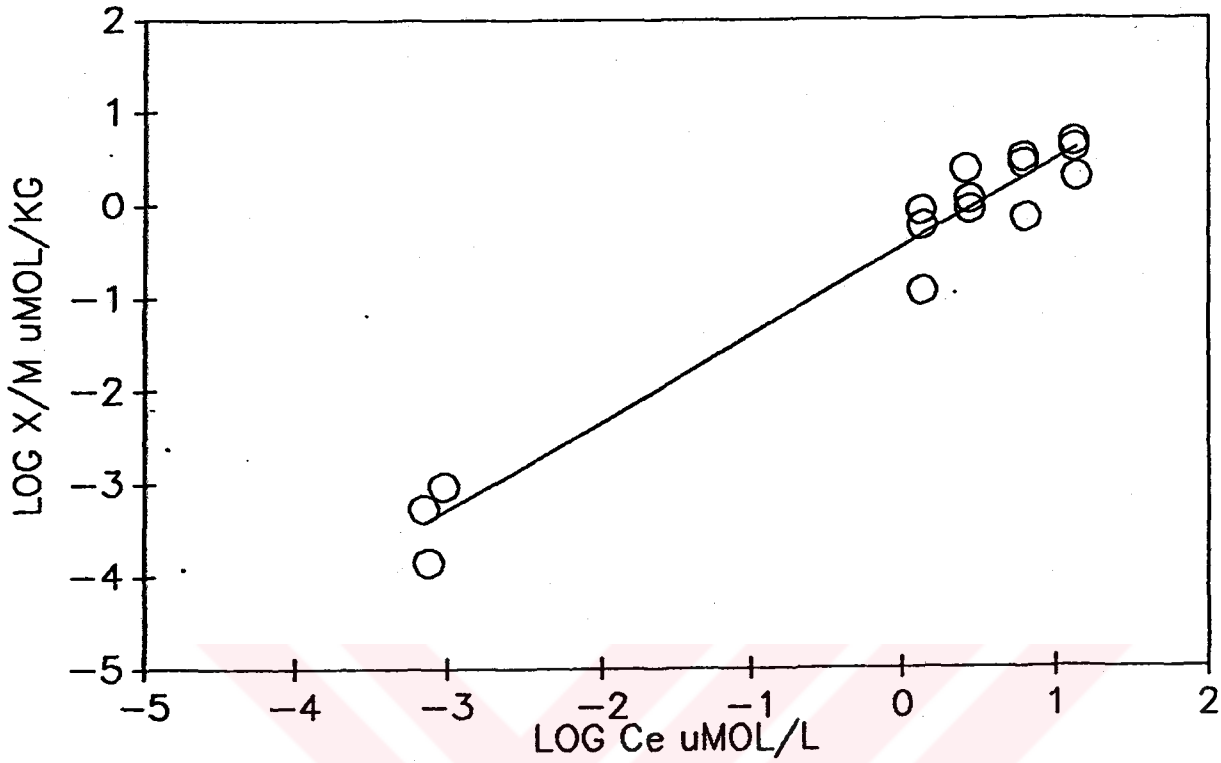
Fakat humik asit, karboksilik asit ve fenolik gruplarından kaynaklanan asitliği ile imazaquinin pKa değerinin altında proton bağlayabilir ve adsorpsiyon humik asitlerde topraklardan daha fazla oluşur.



Sekil 4.6 (a) imazaquinin toprak-II tarafından adsorpsiyonu



Sekil 4.6 (b) imazaquinin humik asit-II tarafından adsorpsiyonu



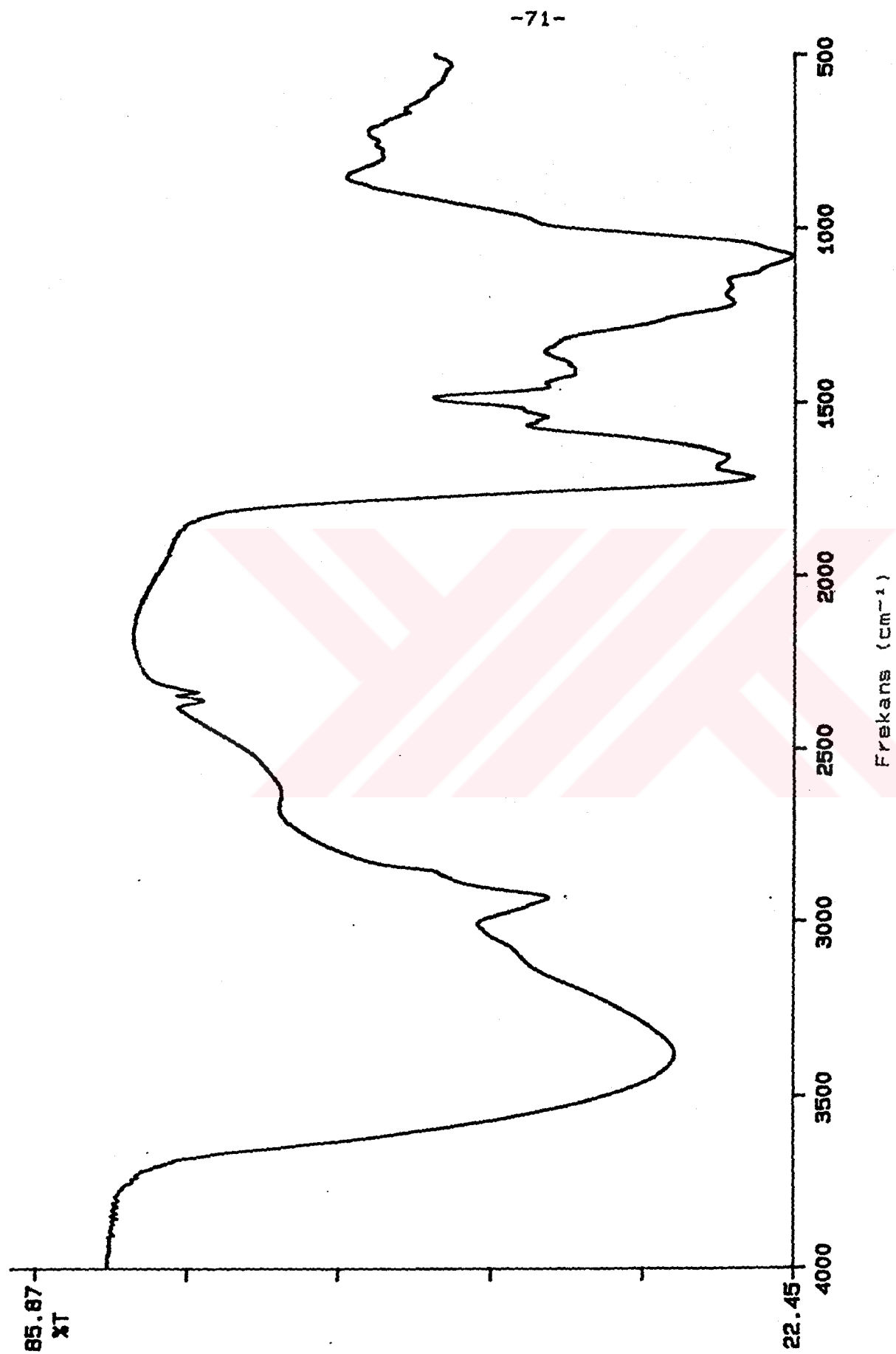
Sekil 4.6 (c) Imazaquinin humin+mineral fraksiyon-II adsorpsiyonu

Imazaquin için S-tipi (sigmoidal) yani $1/n$ değerleri 1' den büyük ve L-tipi (Langmuir) yani $1/n$ değerleri 1' den küçük olan izoterm tipleri elde edilmiştir. Toprak-II ve humin+mineral fraksiyon-II haric S-tipi izotermiler elde edilmiştir. S-tipi adsorpsiyon izotermi sorbentin çözücü için düşük konsantrasyonlardaki çözünen maddelere göre daha fazla eğilime sahip olduğunu gösterir. Çözünen madde, konsantrasyonunun fazla olduğu durumlarda ise bunun tersi oluşur ve yüksek konsantrasyonlarda molekül katları oluşur. Diğer yandan toprak-II ve humin + mineral fraksiyon-II için L-tipi ($1/n < 1$) adsorpsiyon izotermileri elde edilmiştir. L-tipi izoterm düşük konsantrasyondaki çözünen madde için adsorbe edici yüzeyin yüksek eğilimi olduğunu gösterir Basham vd.

(1987) yaptıkları araştırmada L-tipi izoterm gösteren üç toprağın eğim ($1/n$) değerlerinin 1'den küçük olduğunu bildirmişlerdir.

4.3.3. Fulvik asit-atrazin kompleksi infrared spektrumu

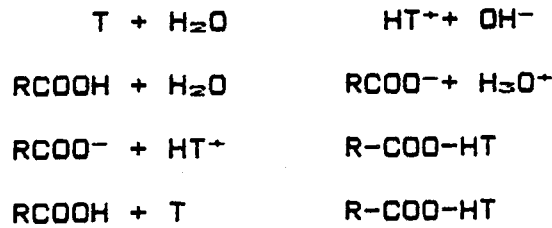
Atrazin-fulvik asit-I kompleksine ait infrared spektrumu (Şekil 4.7), fulvik asit-I'e ait spektrum ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.1) ortaya çıkan farklılıklar $2938-2930 \text{ cm}^{-1}$ frekansları bölgesinde (alifatik C-H gerilmesi) ve 2601 cm^{-1} frekansında adsorpsiyon intensitesinde çok az bir farklılık, 1719 cm^{-1} de (COOH'in ve ketonların C=O gerilmesi) az bir artış şeklindedir. 1653 cm^{-1} frekansda adsorpsiyon intensitesinde farklılık 1560 , 1542 cm^{-1} ve 1515 cm^{-1} frekanslarında azalış (COO- asimetrik gerilmesi, N-H deformasyonu + C=N gerilmesi) gözlenmektedir. Ortaya çıkan bu farklılıklar atrazinin fulvik asit tarafından bağlandığı şeklinde yorumlanabilir. 1170 cm^{-1} ve daha küçük frekanslar silikat ve polisakkarit veya polisakkarit benzeri materyalleri temsil ettiği için buradaki değişiklikler değerlendirmeye alınmamıştır.



Sekil 4.7. Atrazin-fulvik asit-I kompleksi. infrared spektrumu

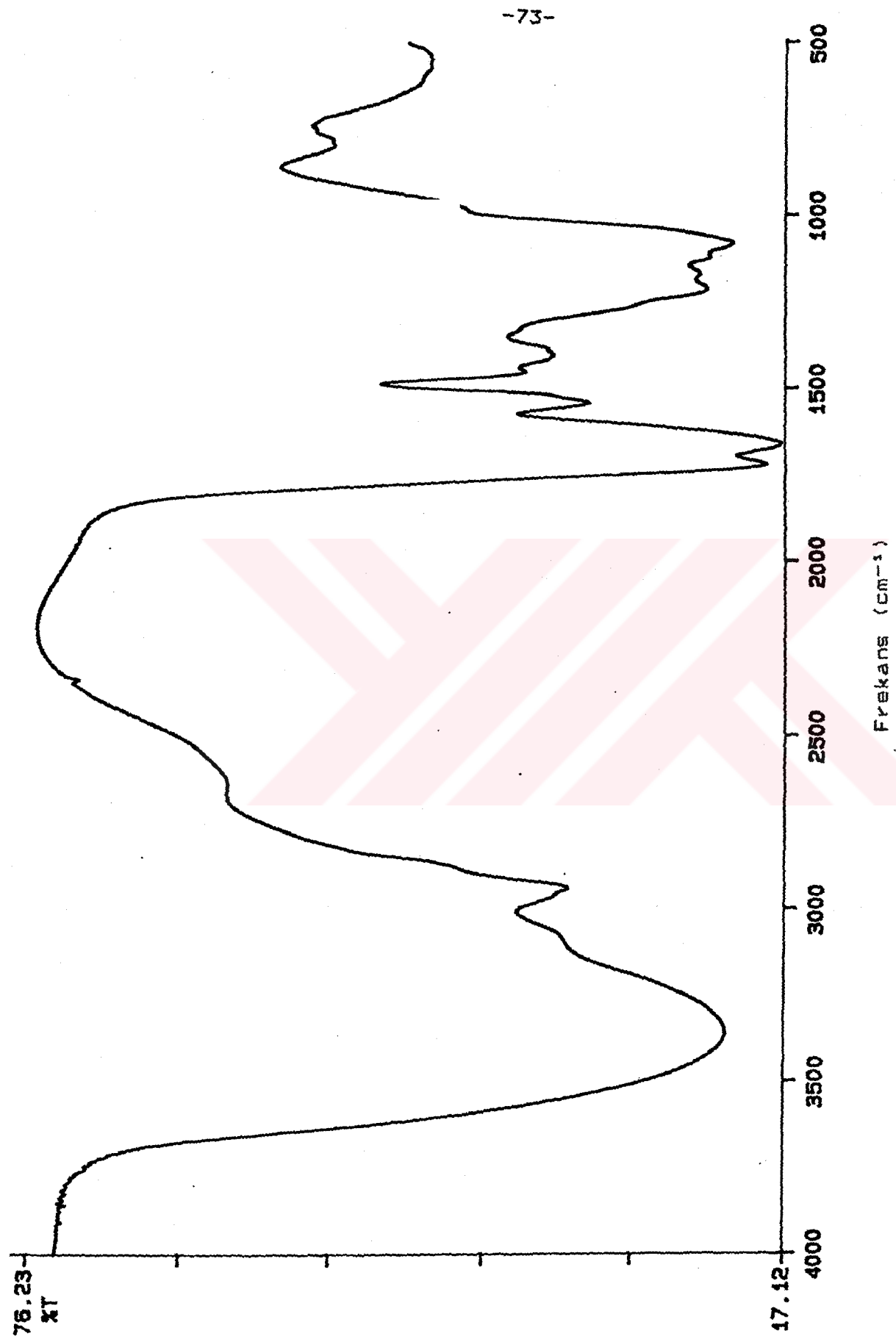
Atrazin-fulvik asit-II kompleksi infrared spektrumu (şekil 4.8) fulvik asit-II'ye ait (şekil 4.2) spektrumla karşılaştırıldığında, 2930 cm^{-1} frekansda adsorpsiyon artışı (alifatik C-H gerilmesi), 1539 cm^{-1} azalma (COO^- simetrik gerilmesi, N-H deformasyonu+C=N gerilmesi), 1404 cm^{-1} 'de adsorpsiyonda azalma, 1384 cm^{-1} 'de çok az bir artış, 1213 cm^{-1} 'de adsorpsiyon intensitesinde artış (COOH 'in C-O gerilmesi ve OH deformasyonu) şeklinde farklılıklar gözlenmektedir. 1170 cm^{-1} ve daha düşük frekanslar değerlendirmeye alınmamıştır.

Atrazinin fulvik asitler tarafından bağlanması birkaç bağlanma mekanizmasıyla yorumlanabilir. S-triazinler gibi zayıf bazik bileşikler toprak çözeltisinde veya adsorpsiyon sırasında proton alarak katyon özelliği gösterirler. Bu özellik pestisit'in pKa'sına ve humik kolloidlerin proton sağlama gücüne bağlıdır. Adsorpsiyonu oluşturan reaksiyonlar şu şekildedir (Weber vd. 1969).



R, organik kolloidi, T, s-triazin molekülünü, HT^+ , protonlaşan molekülü ve H_3O^+ , hidroksonyum iyonunu temsil etmektedir.

Atrazinin pKa'sı 1.68' dir. Bu durumda atrazin ile fulvik asit arasında, pestisit'in katyonik özelliğe sahip olduğunda oluşan, iyonik bağlanmanın önemli olmadığı

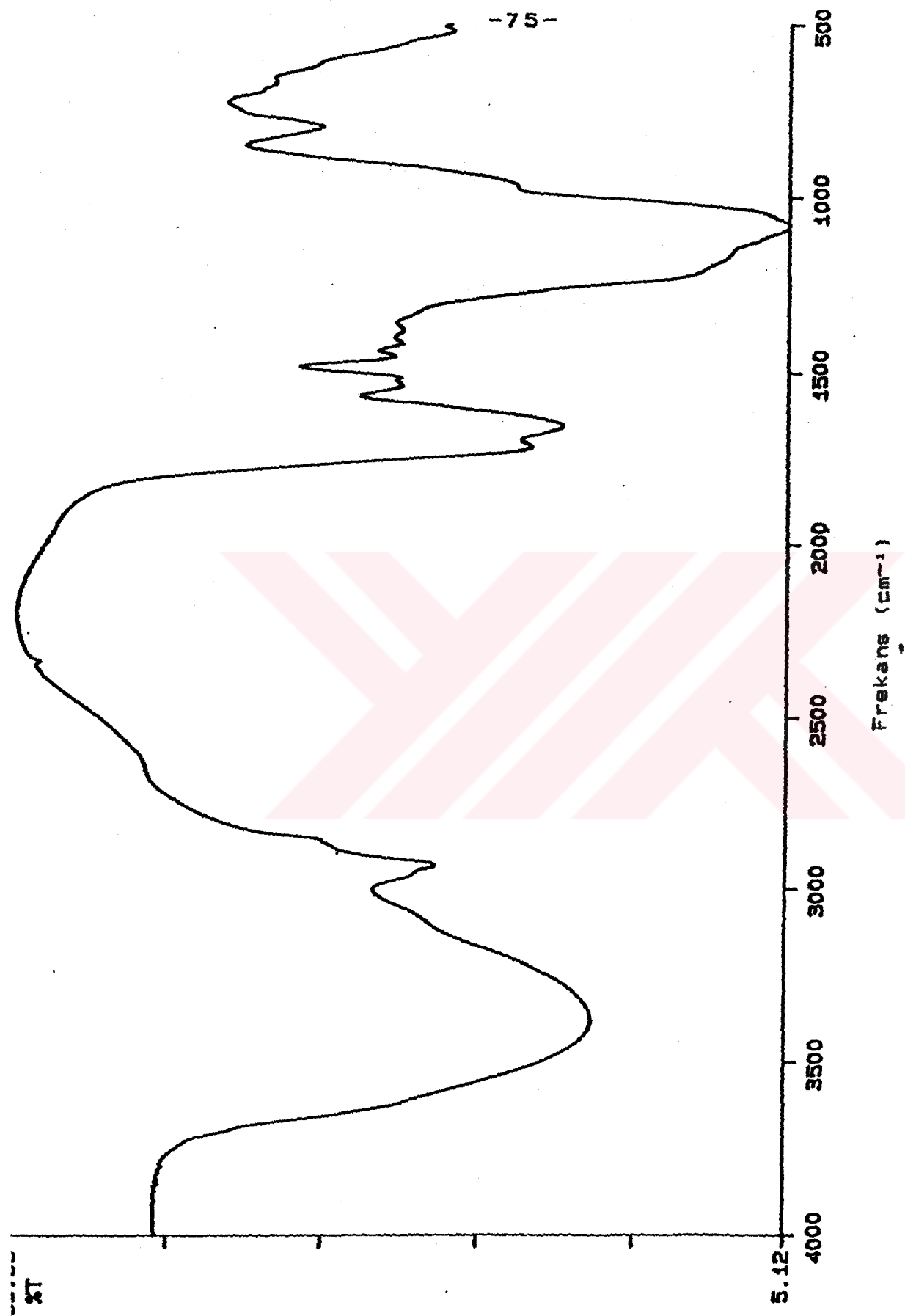


Sekil 4.8. Atrazin-fulvik asit-II kompleksi infrared spektrumu

düşünülebilir, fakat organik kolloidlerin yüzeylerinin pH'larının toprak çözeltisinden iki birim kadar düşük olması adsorpsiyonda iyonik bağlanmanın rol oynayabileceğini göstermektedir. Bu bağlanma yukarıda belirtildiği şekilde protonlaşmış atrazin molekülü ile fulvik asitin iyonize olmuş COOH grubu arasındaki reaksiyonlar sonucu oluşur (Stevenson 1972). Diğer bir bağlanma çeşidi organik maddenin OH veya C=O grupları ile atrazinin sekonder amino grubu arasındaki H-bağı oluşumudur (Sullivan ve Felbeck 1968). Hayes (1970) s-triazinlerle organik madde interaksyonlarında hidrojen bağlanması mekanizmasının oluştuğunu bildirmiştir. Ayrıca s-triazin halkası ve fonksiyonel gruplar arasındada bir bağlanma olabileceği Stevenson (1972) tarafından belirtilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmaları ile ilgili temel ve ayrıntılı bilgiler model adsorbentler ve iyon değişim reçineleri ile yapılan çalışmalardan elde edilebilmektedir.

4.3.4. Fulvik asit-imazaquin kompleksi infrared spektrumu

Imazaquin-fulvik asit-I kompleksine ait infrared spektrumu (Şekil 4.9) ile fulvik asit-I'e ait spektrumla (Şekil 4.1) karşılaştırıldığında fonksiyonel grup adsorpsiyonlarında farklılık gözlenmektedir. 1719 ve 1709 cm^{-1} frekanslarında (COOH ve ketonların C=O gerilmesi) adsorpsiyon intensitesinde azalma, 1659 cm^{-1} frekansda (amid gruplarının C=O gerilmesi, quinon C=O'ı veya H bağlı konjuge

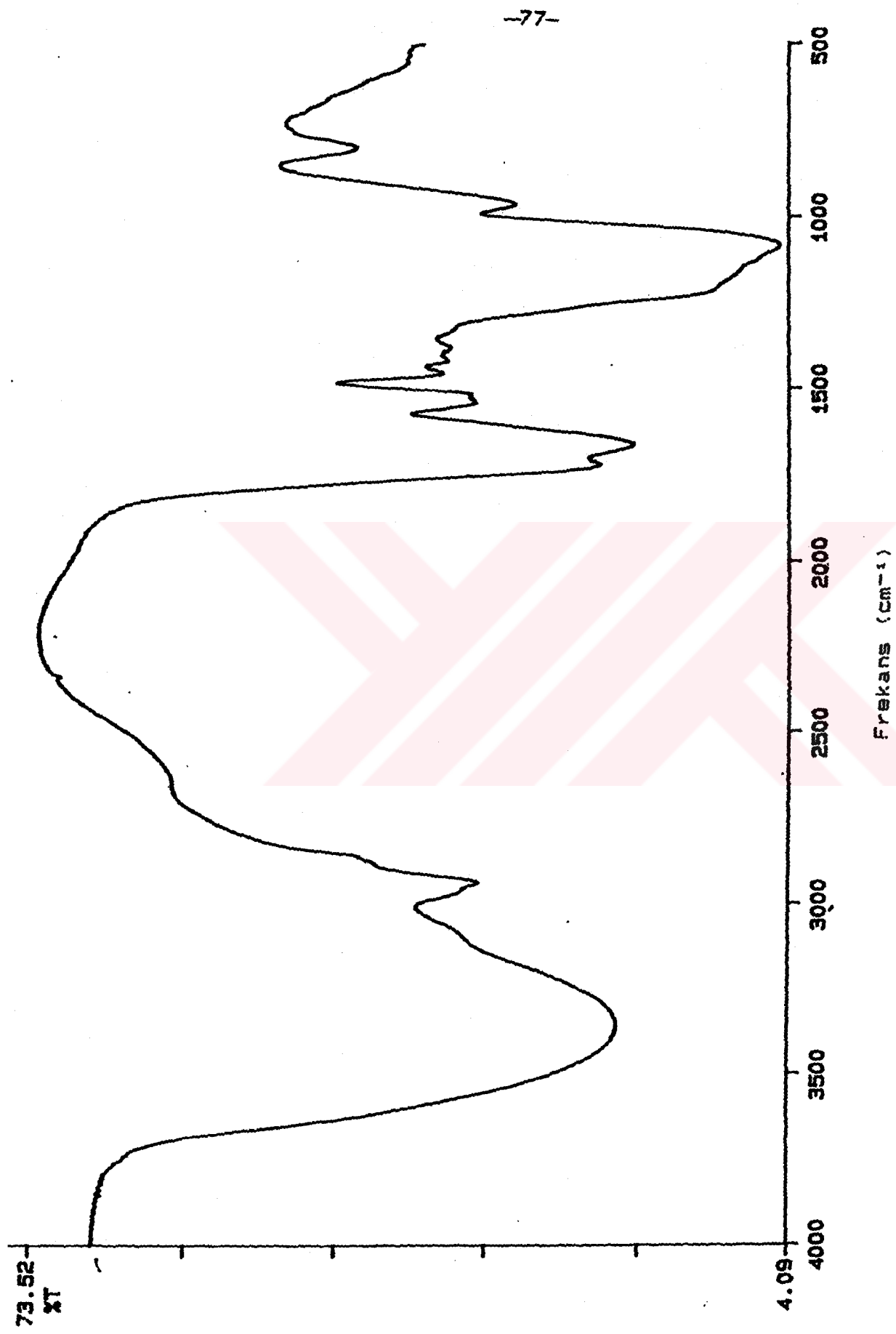


Sekil 4.9. Imazaquin-fulvik asit-I kompleksinfrared spektrumu

ketonların $C=O$ 'ı) adsorpsiyon intensitesinde artma, 1547-1517 cm^{-1} frekansları arasında (COO^- simetrik gerilmesi, N-H deformasyonu + $C=N$ gerilmesi) absorpsiyon intensitesinde artma, 1412 cm^{-1} 'de absorpsiyon intensitesinde azalma 1457, 1419, 1382 cm^{-1} frekanslarda adsorpsiyon bantları belirlenmiştir (fenolik OH'in C-O gerilmesi veya OH deformasyonu, CH_2 ve CH_3 gruplarının C-H deformasyonu, COO^- 'in antisimetrik gerilmesi). 1170 cm^{-1} ve daha küçük frekanslar değerlendirmeye alınmamıştır.

İmazaquin-fulvik asit-II'ye ait infrared spektrumu (Şekil 4.10) ile fulvik asit-II'nin infrared spektrumu (Şekil 4.2) değerlendirildiğinde, 2638 cm^{-1} frekansda adsorpsiyon intensitesinde artma, 1719 cm^{-1} 'de azalma ($COOH$ ve ketonların $C=O$ gerilmesi), 1532 cm^{-1} 'de adsorpsiyon intensitesinde azalma (COO^- 'in simetrik gerilmesi, NH deformasyonu + $C=N$ gerilmesi), 1457 cm^{-1} 'de artma (alifatik C-H), 1404 cm^{-1} 'de ve 1225 cm^{-1} 'de azalma ($COOH$ 'in C-O gerilmesi ve OH deformasyonu) gözlenmektedir. 1170 ve daha küçük frekanslar değerlendirmeye alınmamıştır.

İmazaquin ile fulvik asit arasındaki interaksiyonlar şu şekilde yorumlanabilir. Anyonik pestisitler normal koşullarda organik kollidlerin negatif yüklü yüzeylerinde itilirler. Bu pestisitlerin pozitif adsorpsiyonu sistemin pH'sına bağlıdır. Düşük pH'larda zayıf asidik herbisitler anyonik formdan çok moleküler formda bulunurlar. pK_a 'nın altındaki pH'larda adsorpsiyon artışı herbisit'in iyonize olmaması veya moleküler formda tutulduğunu



Sekil 4.10. Imazaquin-fulvik asit-II kompleksinin infrared spektrumu

gösterir. İmazaquinin pK_a ' sı 3.8' dir, bu değerin üstündeki pH'lerde imazaquin moleküler formdadır. Bailey vd. (1968) bazı asidik herbisitlerin adsorpsiyonunun bulk çözeltinin pH'sı ile yakın ilişkili olduğunu, moleküllerin tek başına bileşimin pK_a ' sının bir veya iki birim altındaki süspansiyon pK_a 'sında adsorbe edildiğini bildirmiştir. Bu şekilde oluşan bağlanma organik maddenin $COOH$ grubu ve $C=O$ veya NH gruplarıyla oluşan H-bağlanma mekanizması ile açıklanabilir.

KAYNAKLAR

- ADAMS, Jr. R.S., 1972. Effect of soil organic matter on the movement and activity of pesticides in the environment. Proc. Trace subst. Env. health V. 81.
- AIKEN, G.R., 1985. Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. p. 363-385. In G.R. Aiken et al (ed.) Humic substances in soil, sediment and water. John Wiley and Sons, New York.
- ANONYMOUS, 1987. The Agrochemical Handbook. Royal soc. of chem. USA
- ANONYMOUS, 1990. Farmchemicals Handbook. Meister Publishing Co.OH. USA.76.
- BAILEY, G.W ve WHITE. J.L., 1970. Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil. Res. Rev. 32: 29-92.
- BARNES, C.J., GOETZ. A.J., ve LAVY, T.L., 1989. Effects of Imazaquin Residues on cotton (*Gossypium hirsutum*). Weed Sci. 37: 820-824.
- BASHAM, G.W., LAVY, T.L., OLIVER, R.L. ve Scott, H.D., 1987. Imazaquin persistence and mobility in three Arkansas soils. Weed Sci. 35: 576-582.
- BOHN, H., 1976. Estimate of organic carbon in world soils Soil Sci. Soc. Am. J. 40: 468-469.
- BOHN, H., Mc NEAL, B. ve O'CONNOR, G., 1979. Soil chemistry. John wiley and Sons, New York.
- BOUWMAN, A.F., 1989. The role of soils and land use in the greenhouse effect. International conference on soils and the Greenhouse effect. 14-18 Aug. Wageningen. Netherlands.
- BOUYOUCOS, G.J., 1951. A recalibration of the hydrometer for making mechanical analysis of soils. Agronomy J. 43:434-438.
- BROWN, C.B., VE WHITE, J.L., 1969. Reactions of twelve s-triazines with soil clays. Soil Sci soc. Amer. Proc. 33,863.

- CHEN, Y., SENESI, N. ve SCHNITZER, M., 1977. Information provided on humic substances by E_4/E_6 ratios. Soil Sci. Soc. Am. J. 41: 352-358.
- CHESHIRE, M.V., 1977. Origins and stability of soil polysaccharides. J. Soil Sci. 28: 1-10.
- CHIOU, C.T., 1989. Theoretical considerations in the partition uptake of nonionic soil compounds. p. 1-23. In B.L. Sawley and K. Brown (ed). Reactions and movement of organic chemicals in soils. SSSA Spec. Publ. 22, ASA, CSSA, and SSSA, Madison WI.
- CLAY, S.A., KOSKINEN, W.C., ALLMARAS, R.R. ve DOWDY, R.H., 1988. Differences in herbicide adsorption on soil using several soil pH modification techniques. J.Env. Sci. Health. B 23: 559-573.
- CLAY, S.A. ve KOSKINEN, W.C., 1990 Adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine, and s-glutathione atrazine on two soils. Weed Sci. 38: 262-266.
- CORBIN, F.T., UPCHURCH, R.P. ve SELMAN, F.L., 1971. Influence of pH on the phytotoxicity of herbicides in soils. Weed Sci. 19:233.
- CAGLAR, K.D., 1949. Toprak Bilgisi. A.U. Yayınları No:10 Ankara.
- DORMAAR, J.F., 1972. Chemical properties of organic matter extracted from a number of Ah horizons by a number of methods. Can. J. Soil. Sci. 52: 67-77.
- DUNIGAN, E.P. ve McINTOSH, T.H., 1971. Atrazine-Soil organic matter Interactions, Weed. Sci. 19,3: 279-282.
- FRISSEL, M.J. ve BOLT, G.H., 1962. Interaction between certain ionizable organic compounds (herbicides) and clay minerals Soil sci. 94:284.
- FOSTER, R.C., 1981. Polysaccharides in soil fabrics Science 214: 665-667.
- GILES, C.H., Mac EVAN, T.H., NAKHWA, S.N. ve SMITH, D., 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of soils. J.Chem. Soc. 786: 3973-3993.
- GOETZ, A.J., WEHTJE, A., WALKER, R.H ve HAJEK, B., 1986. Soil solution and mobility characterization of imazaquin. Weed Sci. 34:788-793.

- GRIFFITH, S.M ve SCHNITZER, M., 1976. Analytical characteristics of humic ve fulvic acids extracted from tropical volcanic Soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 39: 861-867.
- HAKTANIR, K., 1983. Çevre Kirliliği A.U.Z.F. Ders notu. 107.
- HAKTANIR, K., 1987. Toprak kirliliği ve bu konuda hazırlanacak yönetmelik üzerine düşünceler. Türk çevre sorunları vakfı çalışma grubu raporu 2.
- HANCE, R.J., 197-69. The adsorption of linuron, atrazine, and EPTC by model aliphatic adsorbents and soil organic preparations. Weed Research 9,108.
- HANCE, R.J., 1974. Soil organic matter and the adsorption and decomposition of the herbicides atrazine and linuron. Soil Biol. Biochem. 6: 39-42.
- HARRIS, C.I. ve WARREN, G.F., 1964. Adsorption and desorption of herbicides by soil. Weeds 12,120.
- HARTER, R.D. ve AHLRICH, J.L., 1969. Effect of acidity on reactions of organic acids and amines with montmorillonitic clay surfaces. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. 33-859.
- HAYES, M.H.B., STACEY, M. ve THOMPSON, J.M., 1968. Adsorption of s-triazine herbicides by soil organic-matter preparations. In: isotopes and radiation in soil organic matter studies, p.75. Vienna: internal Atomic Energy Agency.
- HAYES, M.H.B., 1970. Adsorption of triazine herbicides on Soil organic matter, including a short review on soil organic matter chemistry. Residue Rev. 32: 131-174.
- HAYES, M.H.B. ve HIMES, F.L., 1986. Nature and properties of humus-mineral complexes. p.103-158. In P.M. Huang and M.Schnitzer (ed). Interactions of soil minerals with natural organics and microbes. SSSA spec. publ. 17, ASA, CSSA, and SSSA, Madison, WI.
- HELLING, C.S., CHESTERS, G. ve COREY, R.B., 1964. Contribution of organic matter and clay to soil cation-exchange capacity as affected by the pH of the saturating solution. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 28,517.
- HENDERSON, T.L., SZILAGYI, A., BAUMGARDNER, M.F., CHEN, C.C.T. ve LANDGRABE, D.L., 1989. Spectral band selection for soil organic matter classification. Soil Sci. Soc. Am. J. 53: 1778-1784.

- HENDERSON, T.L., 1990. Use of High Dimensional spectral Data to Evaluate Organic Matter-Reflectance Relationships in Soils. Master Tezi. Purdue Univ. IN. USA.
- HUANG, P.M., GROVER, R. ve McKERCHER, R.B., 1984. Components and particle size fractions involved in atrazine adsorption by soils. Soil Sci. 138: 20-24.
- JACKSON, M.L., 1962. Soil Chemical Analysis. Prentice- Hall Inc. Eng. Cliffs. N.J. USA.
- KHAN, S.U., ve MAZURKEVITCH, R, 1974. Adsorption of linuron on humic acid. Soil Sci. 118: 339-343.
- KHAN, S.U., 1978. The interaction of organic matter with pesticides. p. 137-166. In M. Schnitzer and S.U. Khan (ed). Soil organic matter. Elsevier Scientific Publishing Co., New York.
- KHAN, S.U., 1980. Pesticides in the soil environment. Elsevier Scientific Publishing Company. The Netherlands.
- KNIGHT, B.A.G., COUTTS, J. ve TOMLINSON, T.E., 1970. Sorption of ionised pesticide by soil. In: Sorption and transport processes in soils. London Soc. Chem. Ind. Monograph No: 37. p.54.
- KODAMA, H., ve SCHNITZER, M., 1977. Effect of fulvic acid on the crystallization of Fe (III) oxides Geoderma 19: 279-291.
- KONONOVA, M.M., NOWAKOWSKI, T.Z., ve NEWMAN, A.C.D., 1966. Soil organic matter. 2nd ed. Pergamon Press. New York.
- KORUMA KONTROL GENEL MUDURLUGU RAPORLARI, 1989
- KRISTOF, S.J., BAUMGARDNER, M.F., ve JOHANNSEN, C.J., 1973. Spectral mapping of soil organic matter. Lars information Note No: 030773. Laboratory for Applications of Remote sensing, Purdue university W.lafayette, IN.
- LI, G.C., ve FELBECK Jr. GT., 1972. A study of the mechanism of atrazine adsorption by humic acid from muck soil. Soil Sci. 113:140-148.
- LICHTENSTEIN, E.P., 1969. Pesticides residues in soils, water, and crops. Ann N.Y. Acad. Sci. 160,155.

- Mc CARTHY, J.F., ve JIMENEZ, D.B., 1985. Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material: Binding and dissociation. *Env. Sci. Tech.* 19-11.
- Mc GLAMERY, M.D. VE SLIFE, W.F., 1966. The adsorption and desorption of atrazine as affected by pH, temperature and concentration. *Weeds* 14: 237-239.
- NEARPASS, D.C., 1969. Exchange adsorption of 3-amino-1,2,4-triazole by an organic soil. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* 33,524.
- NEARPASS, D.C., 1976. Adsorption of picloram by humic acids and humin. *Soil Sci.* 121: 272-277.
- NELSON, D.W., ve SOMMERS L.E., 1972. A simple digestion procedure for estimation of total nitrogen in soils and sediments. *Journal of Env. Qual* 1. 423-425.
- NELSON, D.W. ve SOMMERS, L.E., 1982. Total carbon, organic carbon and Soil organic matter. p. 539-579. *Methods of soil analysis Part 2. İkinci Baskı. ASA-SSSA, Madison, WI.*
- OSIPOW, L.I., 1962. *Surface Chemistry.* Reinhold Co., New York.
- ÖZTURK, S., 1990. *Tarım İlaçları Hasat Yayınları* İstanbul.
- PICCOLO, A., 1988. Characteristics of soil humic extracts obtained by some organic and inorganic solvents and purified by HCL-HF treatment. *Soil Sci.* 146: 418-426.
- POST.W.M., EMANUEL, W.R., ZINKE, P.J. ve STANGENBERGER, A.G., 1982. Soil carbon pools and world life zones. *Nature* 298: 156-159.
- RENNER, K.A., MEGGITT, W.F. ve PENNER D., 1988. Effect of soil pH on imazaquin and imazethapyr adsorption to soil and phytotoxicity to corn (zea mays). *Weed Sci.* 36: 78-83.
- RICHARDS, L.A., 1954. *Diagnosis and Improvement of saline and alkali soils U.S.D.A. Handbook* 60.
- SCHNITZER, M. ve KHAN, S.U., 1972. *Humic substances in the environment* Marcel Dekker. New York. 57-60.
- SCHNITZER, M., 1982. *Organik Matter Characterization. Methods of Soil Analysis. Part 2. İkinci Baskı. ASA-SSSA Madison, USA.*
- SENESE, A. ve TESTINI, C., 1980. Adsorption of some nitrogenated herbicides by soil humic acids. *Soil Sci.* 130: 314-320.

- SHEA, P.J., 1989. Role of Humified Organic matter in herbicide Adsorption. Weed Tech. 3: 190-197.
- SHEETS, T.J., CRAFTS, A.S. ve DREVER, H.R., 1962. Soil Effects on herbicides influence of soil properties on the phytotoxicities of the s-triazine herbicide. J. Agr. Food chem. 10: 458-462.
- STEVENSON, F.J., 1972. Organic matter-pesticide interactions J. Environ. Qual. 1,4: 333-343.
- STEVENSON, F.J., 1982. Humus Chemistry. John Wiley and Sons, New York.
- STEVENSON, F.J., 1985. Geochemistry of soil humic substances. p. 13-52. In Aiken et al. (ed). Humic substances in soil, sediment and water. John Wiley and Sons, New York.
- SPOSITO, G., 1989. The chemistry of soils. Oxford University press, New York.
- SULLIVAN, J.D. Jr., ve FELBECK, G.T., 1968. A study of the interaction of s-triazine herbicides with humic acids from three different soils. Soil Sci. 106,42.
- TALBERT, R.E., ve FLETCHALL, O.H., 1965. The adsorption of some s-triazines in soils, Weeds 13,46.
- TAN, K.H., 1982. Principles of soil chemistry. Marcel Dekker, Inc. New York.
- TATE, R.L., 1987. Soil organic matter. Biological and ecological effects John Wiley and Sons. New York.
- THURMAN, E.M., ve MALCOLM, R.L., 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. Environ. Sci. Technol. 15: 463-466.
- TURCO, R.F. ve KONOPKA, A., 1990. Biodegradation of carbofuran enhanced and non-enhanced soils, Soil Biol. Biochem. 22,2 p. 195-201.
- VAUGHAN, D., ve ORD, B.G., 1985. Soil organic matter: a perspective on its nature, extraction turnover and role in soil fertility p.1-35. In D. Vaughan and R.D. Malcolm (ed) Soil organic matter and biological activity. Martinus Nijhoff/Dr. W Junk Publishers, Boston M.A.

- WALKER, A. ve CRAWFORD, R.V., 1968. The role of organic matter in adsorption of the triazine herbicides by soils p.91-108 in Isotopes and Radiation in Soil Organic Matter Studies. Proc. 2nd Symp., Inter. Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.
- WEBER, J.B., 1966. Molecular structure and pH effects on the adsorption of 13 s-triazine compounds on montmorillonite clay Amer. Mineral. 51: 1657-1670.
- WEBER, J.B., WARD, T.M., ve WEED, S.B., 1968. Adsorption and desorption of diquat, paraquat, prometone, and 2,4-D by charcoal and exchange resins. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 32: 197-200.
- WEBER, J.B., WEED, S.B., ve WARD, T.M., 1969. Adsorption of s-triazines by soil organic matter. Weed Sci. 17: 417-421.
- WEBER, J.B., ve MILLER, C.T., 1989. Organic chemical Movement over and through Soil. In, Reactions and movement of organic chemicals in soils. SSSA special Publication Number 22.
- WEED, S.B., ve WEBER, J.B., 1974. Pesticide-organic matter interactions. In pesticides in soil and water. W.D. Quenzi (ed) Soil Sci. Soc. Am. Madison Wis.

EK I. Organik maddenin ekstraksiyonu, fraksiyonlarına ayrılması ve saflaştırılması

Organik madde ekstraksiyonu

1- Yaklaşık 20 gr. hava kuru toprak tartılır ve 250 ml'lik santrifüj tüplerine konur.

2- Her bir santrifüj tüpüne 200 ml 0.1 M HCl ilave edilir. Bir saat çalkalanır. 6000 devir/dakika hızda 30 dakika santrifüj edilir ve berrak sıvı kısım dökülür.

3- İşlem 2, asit yerine deiyonize su ile tekrar edilir.

4- Azot gazı atmosferi altında, 200 ml 0.1 M NaOH ilave edilir ve hemen kapakları kapatılır. Bir gece çalkalanır.

5- Ertesi sabah, 6000 devir/dakika hızda 45 dakika santrifüj edilir.

6- Çökeltinin üstünde kalan kısım içinde 6M HCL bulunan geniş bir behere boşaltılır. 6M HCL (yaklaşık 10ml) damlatılarak pH 2'ye ayarlanır.

7- NaOH ekstraksiyonu ve santrifüj işlemi daha önce yapıldığı şekilde tekrarlanır (4. ve 5. işlemler). Elde edilen çözelti NaOH ile daha önce yapıldığı şekilde nötralize edilir (6. işlem). Daha sonra iki süpernatant birbirine ilave edilerek pH 2'ye ayarlanır.

8- Humik ve fulvik asitlerin fraksiyonlanması için süpernatant 9. işlem uygulanmak üzere saklanır. Humin-mineral fraksiyon için (organik maddenin ekstraksiyonundan sonra kalan materyal), çökelti alınır ve su işlemler (a-d)

izlenir.

a) Santrifüjde çöktürülen toprak örneği 50 ml (5. ve /veya 7. işlemlerden elde edilen çökelti deiyonize su ile yıkanır. 6000 devir/dakika hızda 45 dakika santrifüj edilir. Çökeltinin üzerinde kalan kısım dökülür.

b) Çökelti 3N HCL damlatılarak pH'sı 5.5'a ayarlanır.

c) Çökelti 6000-8000 MWCO dializ tüpü içinde pH'sı 4 olan deiyonize su ile sık sık değiştirilmek üzere 2 gün dializ edilir. Sonra nötral pH'daki deiyonize su ile AgNO_3 ile reaksiyon vermeyinceye kadar dializ edilir.

d) Derin kurutucuda kurutulur ve kapaklı cam şişelerde, desikatör içinde saklanır.

Humik ve fulvik asitlerin fraksiyonlanması

9- Asitlendirilmiş süpernatant (7. işlem) karıştırılır ve gece boyunca bekletilmeye bırakılır. Küçük bir sifonla düşük basınç altında üstten 30-40 ml'lik çözelti sifonlanır. Geri kalan kısım 250 ml'lik santrifüj tüplerine konarak 6000 devir/dakika hızda 45 dakika santrifüj edilir ve ayrılır. Çökelti humik asit (HA), süpernatant ise fulvik asit (FA) olarak saklanır.

10- 9. işlemde gelen çökelti pH'sı 2 olan 50 ml deiyonize su ile yıkanır. 6000 devir/dakika hızda 45 dakika santrifüj edilir. 9. işlemde elde edilen çözeltilere çökeltinin üstünde kalan kısım ilave edilir.

11- Saflaştırılmak istenen humik asit için cökelti alınır 12. işlem uygulanır. Saflaştırılacak olan fulvik asit için ise süpernatant alınır ve 17. işlem uygulanır.

Humik maddelerin saflaştırılması

Humik asit

12- İçinde humik asit bulunan santrifüj tüpünün herbirine (10. işlemde elde edilen cökelti) hacim oranı 10:1 olacak şekilde 0.3M HF-0.1 M HCL çözeltisi ilave edilir.

13- Oda sıcaklığında bir gece çalkalanır ve 6000 devir/dakika hızda 45 dakika santrifüj edilir. Cökeltinin üzerinde kalan kısım atılır.

14- İstenen küllü kapsamı elde edilinceye kadar (<5) 12. ve 13. işlemler tekrarlanır.

15- pH'sı 4 olan deiyonize su ile 2 gün dializ edilir. (6000-8000 MWCO dializ tüpü ile). Daha sonra AgNO₃ ile reaksiyon vermeyinceye kadar aynı işlem pH'sı nötral olan deiyonize su ile tekrarlanır.

16- Derin kurutucuda dondurularak kurutulur.

Saflaştırılmış humik asit kapaklı cam şişelerde, desikatörde saklanır.

Fulvik asit

Not: Bu bölümde verilen saflaştırma işlemi bir L fulvik asit içeren çözelti içindir (işlem 10. daki süpernatant). 50 ml'lik kromatografik kolonlar, amberlit XAD-8 ve Biorad Ag-Mp-50 (H- formunda) reçineleri ile doldurulmuş (Thurman ve Malcolm, 1981) ve reçineler

kullanılmadan önce kullanım kılavuzlarında belirtildiği şekilde temizlenmiştir.

17- 1000 ml'lik fulvik asit çözeltisi (10. işlem'den) akış hızı 175 ml/saat olacak şekilde XAD-8 reçinesiyle dolu olan kolondan geçirilir. Daha sonra 10 ml deiyonize su (nötral pH) ile yıkama yapılır (polisakkaritler, proteinler ve diğer organik kontamine edici maddeler giderilmiş olur). Fulvik asit kolonda reçineler tarafından tutulur.

18- Kolonda tutulan fulvik asit, 0.1 N NaOH ile koyu renkli halka kolondan geçene kadar yıkanır, bunu takiben 45 ml. deiyonize su ilave edilir ve içinde az bir miktarda Ag-Mp-50 reçinesi bulunan bir kaptan toplanır. (Bu işlem fulvik asit çözeltisini nötrale ederek oksidasyonunu önler). Bütün çözelti toplandıktan sonra, hemen Ag-Mp-50 reçinesi ile dolu kolondan geçirilir.

19- Kolondan geçen çözelti geniş yüzeyli kaplarda toplanır, ağız kurutma kağıdı ile kapatılır derin kurutucuda dondurularak kurutulur. Daha sonra desikatörde kapaklı cam şişede saklanır.

elge 1. Atrazinin toprak-I, humik asit-I ve humin+mineral fraksiyon-I tarafından adsorpsiyonuna ait sayısal değerler.

Toprak -I		Humik -I		Humin+mineral fraksiyon-I	
Ce (ug/ml)	x/m (u mol/kg)	Ce (ug/ml)	x/m (u mol/kg)	Ce (ug/ml)	x/m (u mol/kg)
1.307	1.465	1.340	3.121	1.301	1.506
1.317	1.389	1.343	3.967	1.309	1.450
1.332	1.241	1.627	3.597	1.313	1.411
1.605	1.785	1.631	3.558	1.611	1.747
1.618	1.690	1.801	3.795	1.613	1.727
1.644	1.356	1.806	3.600	1.616	1.705
1.794	1.868	1.926	3.919	1.771	2.019
1.795	1.858	1.940	3.743	1.796	1.849
1.806	1.899	2.023	4.023	1.809	1.701
1.921	1.978	2.031	3.925	1.900	2.122
1.929	1.890			1.925	1.930
1.937	1.999			1.937	1.888
2.005	2.176			2.998	2.211
2.021	2.038			2.030	1.940
2.030	1.951			2.033	1.929

Not: Değerler aynı deneyin üç ayrı kez yapılması sonucu elde edilen değerlerdir

elge 2. Atrazinin toprak-II, humik asit-II ve humin+mineral fraksiyon-II tarafından adsorpsiyonuna ait sayısal değerler.

Toprak -II		Humik -II		Humin+mineral fraksiyon-II	
Ce (ug/ml)	x/m (u mol/kg)	Ce (ug/ml)	x/m (u mol/kg)	Ce (ug/ml)	x/m (u mol/kg)
1.311	1.076	1.290	3.564	1.321	1.352
1.316	1.251	1.314	3.411	1.342	1.346
1.329	1.259	1.619	3.683	1.343	1.055
1.342	1.391	1.591	3.869	1.618	1.690
1.611	1.493	1.755	4.101	1.625	1.623
1.618	1.573	1.775	4.001	1.633	1.533
1.635	1.604	1.904	4.100	1.785	1.935
1.786	1.688	1.911	4.051	1.799	1.818
1.817	1.704	2.001	4.193	1.816	1.612
1.187	1.741	2.003	4.185	1.918	1.999
1.936	1.810			1.934	1.837
1.938	1.842			1.954	1.641
1.949	1.927			2.024	1.996
2.022	2.029			2.029	1.958
2.034	2.034			2.036	1.864

Not: Değerler aynı deneyin üç ayrı kez yapılması sonucu elde edilen değerlerdir

e 3. Imazaquin toprak-I, humik asit-I ve humin+mineral fraksiyon-I tarafından adsorpsiyonuna ait sayısal değerler.

Toprak -I		Humik -I		Humin+mineral fraksiyon-I	
Ce ($\mu\text{g/ml}$)	x/m ($\mu\text{mol/kg}$)	Ce ($\mu\text{g/ml}$)	x/m ($\mu\text{mol/kg}$)	Ce ($\mu\text{g/ml}$)	x/m ($\mu\text{mol/kg}$)
-3.085	-4.830	-3.200	-1.171	-3.088	-3.843
-3.088	-3.792	-3.195	-1.225	-3.091	-3.552
-3.093	-3.810	0.081	2.342	-3.122	-3.434
0.140	-0.372	0.086	2.316	0.103	0.197
0.142	-0.405	0.413	2.488	0.125	-0.029
0.142	-1.434	0.746	2.416	0.130	-0.203
-0.437	-0.941	0.752	2.927	0.431	0.189
0.442	-0.063	1.078	2.884	0.447	-0.281
0.450	-0.516	1.079	3.196	0.447	-0.288
0.794	0.264		3.191	0.791	0.373
0.797	0.131			0.793	0.312
1.111	0.786			0.796	0.206
1.113	0.733			1.101	0.962
1.124	-0.583			1.121	0.516
				1.122	0.476

Not: Değerler aynı deneyin üç ayrı kez yapılması sonucu elde edilen değerlerdir.

ge 4. Imazaquinin toprak-II, humik asit-II ve humin+mineral fraksiyon-II tarafından adsorpsiyonuna ait sayısal değerler.

Toprak -II		Humik -II		Humin+mineral fraksiyon-II	
Ce (µg/ml)	x/m (µ mol/kg)	Ce (µg/ml)	x/m (µ mol/kg)	Ce (µg/ml)	x/m (µ mol/kg)
-2.956	-2.911	-3.178	1.402	-3.119	-3.852
-3.065	-3.667	-3.188	1.266	-3.020	-3.022
-3.098	-3.215	-0.100	2.224	-3.150	-3.277
0.137	-0.300	0.101	2.228	0.127	-0.067
0.138	-0.301	0.412	2.437	0.130	-0.930
0.151	-1.042	0.409	2.457	0.136	-0.235
0.436	0.088	0.766	2.771	0.417	0.382
0.446	-0.322	0.761	2.819	0.436	0.056
0.451	-0.537	1.091	3.084	0.442	0.060
0.789	0.391	1.084	3.154	0.785	0.497
0.794	0.475			0.788	0.438
0.806	0.175			0.803	-0.145
1.104	0.916			1.116	0.661
1.121	0.737			1.121	0.600
1.129	-0.176			1.131	0.285

Not: Değerler aynı deneyin üç ayrı kez yapılması sonucu elde edilen değerlerdir.