

T1554

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANOFOSFORLU İNSEKTİSİTLERİN ANTALYA
ÇEVRE SU ÖRNEKLERİNDE BOZUNMALARINA
ETKİ EDEN FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ**

Sibel ÖZDEMİR

T1554/1-1

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

**AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ**

2003

**ORGANOFOSFORLU İNSEKTİSİTLERİN ANTALYA
ÇEVRE SU ÖRNEKLERİNDE BOZUNMALARINA
ETKİ EDEN FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ**

Sibel ÖZDEMİR

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

2003

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANOFOSFORLU İNSEKTİSİTLERİN ANTALYA
ÇEVRE SU ÖRNEKLERİNDE BOZUNMALARINA
ETKİ EDEN FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ**

Sibel ÖZDEMİR

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez/...../2003 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından (.....) not takdir edilerek oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

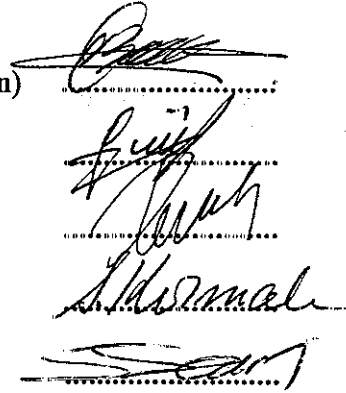
Yrd.Doç.Dr. Birsen Şengül BÜYÜKTAŞ (Danışman)

Prof.Dr. Güler AYRANCI

Prof.Dr. İrfan TUNÇ

Prof.Dr. Suphi KORMALI

Prof.Dr. Selahattin SERİN



ÖZET

ORGANOFOSFORLU İNSEKTİSİTLERİN ANTALYA ÇEVRE SU ÖRNEKLERİNDE BOZUNMALARINA ETKİ EDEN FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ

Sibel ÖZDEMİR

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Birsen Şengül BÜYÜKTAŞ

Aralık 2003, 159 sayfa

Organofosforlu pestisitlerin kullanımları, daha hızlı bozunuyor olmalarından dolayı, organoklorürlü pestisitlere nazaran daha çok tercih edilmektedir. Bu nedenle yıllardır global zirai mücadelede önemli rol oynamakta ve günümüzde de geniş ölçüde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, Antalya ve çevresinde kullanılan organofosforlu insektisitlerden chlorpyrifos, azinphos-ethyl, phorate ve ethionun bozunmalarına destile suda pH ve sıcaklığın etkisi, Aksu Çayı su numunelerinde de sıcaklık, adsorpsiyon, biyodegradasyon, fotodegradasyon ve uçuculuğun etkisi incelenmiştir.

Bu amaçla, adı geçen organofosforlu insektisitler, önceden çalışılacak parametrelere göre şartlandırılmış destile su ve Aksu Çayı su numunelerine bilinen konsantrasyonlarda ilave edilmiştir. Her bir durumdaki yarılanma ömürleri bulunmuştur. Değişik koşullarda insektisitlerin yarılanma ömürlerinin de değiştiği gözlenmiştir.

İnsektisitlerin kantitatif analizlerinde GC-NPD kullanılmıştır.

Anahtar kelimeler: Pestisitler, organofosforlu insektisitler, GC-NPD, bozunma kinetiği chlorpyrifos, azinphos-ethyl, phorate, ethion.

Jüri: Yrd.Doç.Dr. Birsen Şengül BÜYÜKTAŞ (Danışman)

Prof.Dr.Güler AYRANCI

Prof.Dr. İrfan TUNÇ

Prof.Dr. Suphi KORMALI

Prof.Dr. Selahattin SERİN

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE FACTORS THAT EFFECTING THE DEGRADATION OF ORGANOPHOSPHORUS INSECTICIDES IN ENVIRONMENTAL WATER SAMPLES IN ANTALYA

Sibel ÖZDEMİR

Ph.D. in Chemistry

Adviser: Yrd.Doç.Dr. Birsen Şengül BÜYÜKTAŞ

December 2003, 159 pages

Organophosphorus pesticides, which have been favored over more persistent organochlorine pesticides due to their faster degradation rates have played an important role in global agricultural chemistry for many years and are still widely used today.

In this study, the effects of temperature and pH on degradation of chlorpyrifos, azinphos-ethyl, phorate and ethion in distilled water and the effects of temperature , adsorption, biodegradation, fotodegradation and volatilization in Aksu River water samples were investigated.

The known concentration of these organophosphorus insecticides were added to distilled water and Aksu River water samples which had been conditioned for each parameter. Half lives of each insecticides were determined.

It was observed that, half-lives of insecticides differ at different conditions.

GC-NPD was used for the quantitative analysis of these insecticides.

Key words: Pesticides, organophosphorus insecticides, GC-NPD, degradation kinetics
chlorpyrifos, azinphos-ethyl, phorate, ethion.

Committee: Yrd.Doç.Dr. Birsen Şengül BÜYÜKTAŞ (Adviser)

Prof.Dr.Güler AYRANCI

Prof.Dr. İrfan TUNÇ

Prof.Dr. Suphi KORMALI

Prof.Dr. Selahattin SERİN

ÖNSÖZ

Pestisitler çoğunlukla tarımsal mücadele amacıyla kullanılan sentetik kimyasal maddeler olup, istenmeyen organizmaların hayati metabolik işlevlerini toksik özellikleri nedeniyle bloke ederler.

Tarımın yoğun olduğu alanlarda kontrolsüz pestisit kullanımı çevre ve halk sağlığı açısından olumsuz sonuçlar doğurabilmekte ve ciddi toprak, yüzey ve yer altı suyu kirliliğine sebep olabilmektedir.

Bu çalışmada, Antalya'da kullanılan organofosforlu insektisitlerden chlorpyrifos, azinphos-ethyl, phorate ve ethion olarak bilinen dört organofosforlu insektisit su ortamındaki kalıcılıklarına etki eden faktörler incelenmiştir.

Çalışmada insektisitlerin kantitatif analizlerinde GC-NPD (Gaz kromatografisi -- azot fosfor dedektörü) kullanılmıştır.

Bu konuda çalışma olanağı sağlayan ve çalışma süreci içerisinde her konuda destek veren 1997-2001 yılları arasındaki danışman hocam sayın Prof. Dr. Tevfik BARDAKÇI (Akdeniz Üniversitesi, Kimya Bölümü) ve 2001-2003 yılları arasındaki danışman hocam sayın Yrd.Doç.Dr. Birsen Şengül BÜYÜKTAŞ'a (Akdeniz Üniversitesi, Kimya Bölümü), Bölümümüzdeki tüm öğretim üyelerine, araştırma görevlisi arkadaşlarıma ve bölümümüzün diğer çalışanlarına, projemize maddi destek (20.02.0121.07) sağlayan Akdeniz Üniversitesi Araştırma projesi Yönetim Birimine, TBAG-AY/232 (101TO17) projesi ile çalışmalarımıza ek maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a, numunelerin kantitatif analizlerinde birimlerinde bulunan GC-NPD cihazını kullanmamıza izin veren sayın Dr.Necati POLAT'a (Antalya İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü), sayın Prof.Dr. Güleren Alsancak'a (Süleyman Demirel Üniversitesi, Kimya Bölümü) ve her türlü desteğini benden esirgemeyen eşime, canım kızıma ve sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tarihçesi	1
1.2. Sınıflandırılması	2
1.3. Çevreye Taşınımı	7
1.4. Toksik Etkisi	10
1.5. Suda Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi	13
1.5.1. Triazin Herbisitler	15
1.5.2. Fenilüre herbisitler	16
1.5.3. Karbamatlar	17
1.5.4. Organofosforlu Pestisitler	17
1.6. Organofosforlu Pestisitlerin su Ortamındaki Kalıcılıkları	18
1.7. Bu Çalışmada Kullanılan Organofosforlu İnsektisitler	21
1.7.1. Chlorpyrifos (Dursban)	21
1.7.2. Azinphos-ethyl(Guthion)	22
1.7.3. Ethion	23
1.7.4. Phorate(Thimet)	23
1.8. Amaç	24
2. MATERYAL ve METOT	25
2.1. Materyal	25
2.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler	25
2.1.2. Deneylerde kullanılan cihazlar	26
2.2. Metod	27

2.2.1.	Destile su örneklerinin alınması ve şartlandırılması	28
2.2.1.1.	pH ve sıcaklığın etkisinin incelenmesi için destile su örneklerinin şartlandırılması	28
2.2.2.	Aksu çayı su numunelerinin alınması ve şartlandırılması	28
2.2.2.1.	Aksu Çayı su numunelerinin alınması	28
2.2.2.2.	Aksu Çayı su numunesinin ön analizi	30
2.2.2.3.	Sıcaklığın etkisinin incelenmesi	30
2.2.2.4.	Adsorpsiyonun etkisinin incelenmesi	31
2.2.2.5.	Biyodegradasyonun etkisinin incelenmesi	31
2.2.2.6.	Uçuculuğun etkisinin incelenmesi	32
2.2.2.7.	Fotodegradasyon etkisinin incelenmesi	32
2.2.3.	İnsektisit standartlarının su numunelerine ilave edilmesi	32
2.2.4.	Su numunelerinin ekstraksiyonu	33
2.2.5.	Ekstraktların konsantre edilmesi ve çözgen değişimi	33
2.2.6.	İç (İnternal) standart ilave edilmesi	34
2.2.7.	Kromatografik analizler	34
2.2.7.1.	Destile suya ilave edilen insektisitlerin kromatografik analizleri	34
2.2.7.2.	Aksu Çayı su numunelerine ilave edilen insektisitlerin kromatografik analizleri	35
2.2.8.	% Geri kazanımın hesaplanması (% Recovery)	35
2.2.9.	Reaksiyon derecesinin belirlenmesi	37
2.2.10.	Hız sabitlerinin (k) hesaplanması	37
2.2.11.	Yarılanma ömürlerinin hesaplanması	37
2.2.12.	Arrhenius eşitliğindeki parametrelerin belirlenmesi	38
3.	BULGULAR	39
3.1.	Destile Su Ortamındaki İnsektisitlerle Yapılan Çalışmaların Sonuçları	39
3.1.1.	Kromatografik (GC-NPD) analiz sonuçları	39
3.1.2.	Geri kazanımın (%R) sonuçları	40
3.1.3.	İnsektisitlerin bozunmasına sıcaklık etkisinin sonuçları	42
3.1.4.	İnsektisitlerin bozunmasına pH etkisinin sonuçları	51
3.2.	Aksu Çayından Alınan Su Numunelerindeki Çalışmaların Sonuçları	58
3.2.1.	Kromatografik (GC-NPD) analiz sonuçları	58

3.2.2.	Geri kazanım (% R) sonuçları	59
3.2.2.1.	Aralık ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinin geri kazanım (% R) sonuçları	59
3.2.2.2.	Nisan ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinin geri kazanım (%R) sonuçları	60
3.2.3.	Aksu Çayı su numunelerinde insektisitlerin bozunmasına sıcaklık etkisinin sonuçları	62
3.2.4.	Aksu Çayı su numunelerinde insektisitlerin bozunmasına fotodegradasyon etkisinin sonuçları	72
3.2.5.	Aksu Çayı su numunelerinde insektisitlerin bozunmasına adsorpsiyon etkisinin sonuçları	78
3.2.6.	Aksu Çayı su numunelerinde insektisitlerin bozunmasına biyodegradasyon etkisinin sonuçları	83
3.2.7.	Aksu Çayı su numunelerinde insektisitlerin bozunmasına uçuculuk etkisinin sonuçları	87
4.	TARTIŞMA	93
5.	SONUÇ	101
6.	KAYNAKLAR	104
7.	EKLER	110
EK-1	Şekil 3.2-3.5'deki grafiklere ait veriler	110
EK-2	Destile su çalışmalarında , kantitatif analizlerde kullanılan kalibrasyon doğruları	111
EK-3	Şekil 3.6-3.9'deki grafiklere ait veriler	113
EK-4	Şekil 3.10-3.13'deki grafiklere ait veriler	115
EK-5	Şekil 3.14- 3.17'deki grafiklere ait veriler	119
EK-6	Şekil 3.18-3.21'deki grafiklere ait veriler	120
EK-7	Şekil 3.22-3.25'deki grafiklere ait veriler	122
EK-8	Şekil 3.27-3.29'deki grafiklere ait veriler	126
EK-9	Aralık ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinde %R değerlerinin kantitatif tayininde kullanılan chlorpyrifos, azinphos-ethyl ve phorate'a ait kalibrasyon doğruları	127
EK-10	Aralık ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinde sıcaklığın bozunmaya etkisinin incelenmesi çalışmalarının kantitatif tayininde kullanılan chlorpyrifos'a ait kalibrasyon doğruları	128
EK-11	Aralık ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinde sıcaklığın bozunmaya etkisinin incelenmesi çalışmalarının kantitatif tayininde kullanılan azinphos-ethyl'e ait kalibrasyon doğruları	129

EK-12 Aralık ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinde sıcaklığın bozunmaya etkisinin incelenmesi çalışmalarının kantitatif tayininde kullanılan phorate'a ait kalibrasyon doğruları	130
EK-13 Aralık ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinde sıcaklığın bozunmaya etkisinin incelenmesi çalışmalarının kantitatif tayininde kullanılan ethiona ait kalibrasyon doğruları	131
EK-14 Şekil 3.30-3.33'deki grafiklere ait veriler	132
EK-15 Nisan ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinin kantitatif analizinde kullanılan kalibrasyon doğruları	133
EK-16 Şekil 3.34 -3.37'deki grafiklere ait veriler	135
EK-17 Şekil 3.38 -3.41'deki grafiklere ait veriler	137
EK-18 Şekil 3.42-3.45'deki grafiklere ait veriler	141
EK-19 Şekil 3.46 -3.49'deki grafiklere ait veriler	142
EK-20 Şekil 3.50 -3.53'deki grafiklere ait veriler	144
EK-21 Şekil 3.54 -3.57'deki grafiklere ait veriler	147
EK-22 Şekil 3.58 -3.61'deki grafiklere ait veriler	149
EK-23 Şekil 3.62 -3.65'deki grafiklere ait veriler	151
EK-24 Şekil 3.66 -3.69'deki grafiklere ait veriler	153
EK-25 Şekil 3.70 -3.73'deki grafiklere ait veriler	155
EK-26 Şekil 3.74 -3.77'deki grafiklere ait veriler	157
ÖZÇEÇMİŞ	159

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

A	Arrhenius sabiti
C _{bulunan}	İnsektisitlerin geri kazanımının (%R) hesaplanmasında kalibrasyon grafiğinden bulunan konsantrasyonu/(µg/L)
C _{eklenen}	İnsektisitlerin geri kazanımının (%R) hesaplanmasında, su numunelerine eklenen insektisit konsantrasyonu/(µg/L)
C _{standart}	Toluende hazırlanmış standart insektisit çözeltileri (ng insektisit/µL toluen)
C ₀	İnsektisitin başlangıç konsantrasyonu /(µg/L)
C _t	İnsektisitin t zamanındaki konsantrasyonu/(µg/L)
E _a	Aktivasyon enerjisi / (kJ/mol)
k	Reaksiyon hız sabiti/(gün ⁻¹)
R	İdeal gaz sabiti / (J/Kmol)
%R	% geri kazanım(recovery)
t _{1/2}	İnsektisitin yarılanma ömrü/(gün)
T	Mutlak sıcaklık (K)

Kısaltmalar

ATA	Aksu Transparant Açık
AKK	Aksu Karanlık Kapalı
ATK	Aksu Transparant Kapalı
CEC	Commission of the European Communities
c.f.u.	Coloni formed unit
DAP	Dialkil fosfat
DCM	Diklormetan
FATK	Filtre Aksu Transparant Kapalı
GC	Gaz Kromatografisi
GCB	Grafitize karbon siyahi
GC-ECD	Gaz kromatografisi-elektron yakalama dedektörü
GC-NPD	Gaz kromatografisi-azot fosfor dedektörü
GC-MS	Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi

HPLC	Sıvı kromatografisi
NPS	National Pesticide Survey
OPP	Organofosforlu Pestisitler
SATK	Steril Aksu Transparant Kapalı
SEM	Standart Ekleme Metodu
UV	Ultraviyole
TLC	İnce tabaka kromatografisi
TS	Türk Standartları

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Pestisitlerin toprak içerisinde taşınımında ve katı, sıvı ve gaz fazlarına dağılımında rol oynayan süreçler(Ünlü vd 1997)	7
Şekil 2.1.	DeneySEL yöntemin akım şeması	27
Şekil 2.2.	Antalya Aksu Çayı haritası ve su örneklerinin alındığı istasyon	29
Şekil 2.3.	%R hesaplanmasını gösteren yöntemin akım şeması	36
Şekil 3.1.	Destile suda çalışılan insektisit standartlarının (herbiri 5 ng) GC-NPD Kromatogramı	39
Şekil 3.2.	Destile suda chlorpyrifosun %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan} - C_{eklenen}$ grafiği	40
Şekil 3.3.	Destile suda azinphos-ethylin %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan} - C_{eklenen}$ grafiği	40
Şekil 3.4.	Destile suda phorate'ın %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan} - C_{eklenen}$ grafiği	41
Şekil 3.5.	Destile suda ethionun %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan} - C_{eklenen}$ grafiği	41
Şekil 3.6.	Destile su pH 7'de chlorpyrifos için iki farklı sıcaklıkta (10, 25°C) elde edilen % konsantrasyon-zaman grafiği	42
Şekil 3.7.	Destile su pH 7'de azinphos-ethyl için üç farklı sıcaklıkta (10, 25, 40°C) elde edilen % konsantrasyon-zaman grafiği	42
Şekil 3.8.	Destile su pH 7'de phorate için üç farklı sıcaklıkta (10, 25, 40°C) elde edilen % konsantrasyon zaman-grafiği	43
Şekil 3.9.	Destile su pH 7'de ethion için üç farklı sıcaklıkta (10, 25, 40°C) elde edilen % konsantrasyon-zaman grafiği	43
Şekil 3.10.a.	Destile suda chlorpyrifosun 10°C'de k hız sabiti ölçümü için elde edilen $\ln C$ -zaman grafiği	44
Şekil 3.10.b.	Destile suda chlorpyrifosun 25°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen $\ln C$ -zaman grafiği	44
Şekil 3.11.a.	Destile suda azinphos-ethylin 10°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen $\ln C$ -zaman grafiği	45
Şekil 3.11.b.	Destile suda azinphos-ethylin 25°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen $\ln C$ -zaman grafiği	45
Şekil 3.11.c.	Destile suda azinphos-ethylin 40°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen $\ln C$ -zaman grafiği	45
Şekil 3.12.a.	Destile suda phorate'ın 10°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen $\ln C$ -zaman grafiği	46

Şekil 3.12.b.	Destile suda phorate'ın 25°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	46
Şekil 3.12.c.	Destile suda phorate'ın 40°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	46
Şekil 3.13.a.	Destile suda ethionun 10°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	47
Şekil 3.13.b.	Destile suda ethionun 25°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	47
Şekil 3.13.c.	Destile suda ethionun 40°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	47
Şekil 3.14.	Destile suda azinphos-ethyl'in k değerinin neper logaritmasının 1/T'ye bağımlılığı	49
Şekil 3.15.	Destile suda phorate'ın k değerinin neper logaritmasının 1/T'ye bağımlılığı	50
Şekil 3.16.	Destile suda ethionun k değerinin neper logaritmasının 1/T'ye bağımlılığı	50
Şekil 3.17.	Destile suda chlorpyrifosun pH 6, pH 7 ve pH 8'deki bozunmadan kalan % konsantrasyon zaman grafiği	51
Şekil 3.18.	Destile suda azinphos-ethylin pH 6, pH 7 ve pH 8'deki bozunmadan kalan % konsantrasyon zaman grafiği	51
Şekil 3.19.	Destile suda phorate'ın pH 6, pH 7 ve pH 8'deki bozunmadan kalan % konsantrasyon zaman grafiği	52
Şekil 3.20.	Destile suda ethionun pH 6, pH 7 ve pH 8'deki bozunmadan kalan % konsantrasyon zaman grafiği	52
Şekil 3.21.a.	Destile suda chlorpyrifos'un pH 6'da k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	53
Şekil 3.21.b.	Destile suda chlorpyrifosun pH 7'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	53
Şekil 3.21.c.	Destile suda Chlorpyrifosun pH 8'de k hız sabitleri ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	53
Şekil 3.22.a.	Destile suda azinphos-ethylin pH 6'da k hız sabitleri ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	54
Şekil 3.22.b.	Destile suda azinphos-ethylin pH 7'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	54
Şekil 3.22.c.	Destile suda azinphos-ethylin pH 8'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	54
Şekil 3.23.a.	Destile suda phorate'ın pH 6'da k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	55

Şekil 3.23.b.	Destile suda phorate'ın pH 7'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	55
Şekil 3.23.c.	Destile suda phorate'ın pH 8'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	55
Şekil 3.24.a.	Destile suda ethion'un pH 6'da k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	56
Şekil 3.24.b.	Destile suda Ethion'un pH 7'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	56
Şekil 3.24.c.	Destile suda ethion'un pH 8'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	56
Şekil 3.25.	Çalışılan insektisit standartlarının (herbiri 0.5 ng) GC-NPD kromatogramı	58
Şekil 3.26.	Aralık ayı Aksu Çayı su numunelerinde chlorpyrifosun %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan}-C_{eklenen}$ grafiği	59
Şekil 3.27.	Aralık ayı Aksu Çayı su numunelerinde azinphos-ethylin %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan}-C_{eklenen}$ grafiği	59
Şekil 3.28.	Aralık ayı Aksu Çayı su numunelerinde phorate'ın %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan}-C_{eklenen}$ grafiği	60
Şekil 3.29.	Nisan ayı Aksu Çayı su numunelerinde chlorpyrifosun %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan}-C_{eklenen}$ grafiği	61
Şekil 3.30.	Nisan ayı Aksu Çayı su numunelerinde azinphos-ethylin %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan}-C_{eklenen}$ grafiği	61
Şekil 3.31.	Nisan ayı Aksu Çayı su numunelerinde phorate'ın %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan}-C_{eklenen}$ grafiği	61
Şekil 3.32.	Nisan ayı Aksu Çayı su numunelerinde ethion'un %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan}-C_{eklenen}$ grafiği	62
Şekil 3.33.	Aksu Çayı'nda chlorpyrifos için üç farklı sıcaklıkta (10, 25, 40°C) elde edilen % konsantrasyon-zaman grafiği	63
Şekil 3.34.	Aksu Çayı'nda azinphos-ethyl için üç farklı sıcaklıkta (10, 25, 40°C) elde edilen % konsantrasyon-zaman grafiği	63
Şekil 3.35.	Aksu Çayı'nda phorate için üç farklı sıcaklıkta (10, 25, 40°C) elde edilen % konsantrasyon-zaman grafiği	64
Şekil 3.36.	Aksu Çayı'nda ethion için üç farklı sıcaklıkta (10, 25, 40°C) elde edilen % konsantrasyon-zaman grafiği	64
Şekil 3.37.a.	Aksu Çayı su numunelerinde chlorpyrifosun 10°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	65
Şekil 3.37.b.	Aksu Çayı su numunelerinde chlorpyrifosun 25°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	65

Şekil 3.37.c. Aksu Çayı su numunelerinde chlorpyrifosun 40°C’de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği.....	65
Şekil 3.38.a. Aksu Çayı su numunelerinde azinphos-ethylin 10°C’de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği.....	66
Şekil 3.38.b. Aksu Çayı su numunelerinde azinphos-ethylin 25°C’de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği.....	66
Şekil 3.38.c. Aksu Çayı su numunelerinde azinphos-ethylin 40°C’de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği.....	66
Şekil 3.39.a. Aksu Çayı su numunelerinde phorate’ın 10°C’de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği.....	67
Şekil 3.39.b. Aksu Çayı su numunelerinde phorate’ın 25°C’de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği.....	67
Şekil 3.39.c. Aksu Çayı su numunelerinde phorate’ın 40°C’de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği.....	67
Şekil 3.40.a. Aksu Çayı su numunelerinde ethionun 10°C’de k hız sabiti ölçümleri için paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği.....	68
Şekil 3.40.b. Aksu Çayı su numunelerinde ethionun 25°C’de k hız sabiti ölçümleri için paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği.....	68
Şekil 3.40.c. Aksu Çayı su numunelerinde ethionun 40°C’de k hız sabiti ölçümleri için paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği.....	68
Şekil 3.41. Aksu Çayında chlorpyrifosun k değerlerinin Neper logaritmasının 1/T’ye bağımlılığı.....	70
Şekil 3.42. Aksu Çayında azinphos-ethylin k değerlerinin Neper logaritmasının 1/T’ye bağımlılığı.....	70
Şekil 3.43. Aksu Çayında phorate’ın k değerlerinin Neper logaritmasının 1/T’ye bağımlılığı.....	71
Şekil 3.44. Aksu Çayında ethionun k değerlerinin Neper logaritmasının 1/T’ye bağımlılığı.....	71
Şekil 3.45. Aksu çayında chlorpyrifosun bozunmasına fotodegradasyon etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği.....	72
Şekil 3.46. Aksu çayında azinphos-ethylin bozunmasına fotodegradasyonun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği.....	73
Şekil 3.47. Aksu çayında phorate’ın bozunmasına fotodegradasyonun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği.....	73
Şekil 3.48. Aksu çayında ethionun bozunmasına fotodegradasyonun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği.....	73
Şekil 3.49.a. Aksu çayı su numunelerinde chlorpyrifosun AKK ortamındaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği.....	74

Şekil 3.49.b.	Aksu çayı su numunelerinde chlorpyrifosun ATK ortamındaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	74
Şekil 3.50.a.	Aksu çayı su numunelerinde azinphos-ethyl'in AKK ortamındaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	75
Şekil 3.50.b.	Aksu çayı su numunelerinde azinphos-ethyl'in ATK ortamındaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	75
Şekil 3.51.a.	Aksu çayı su numunelerinde phorate'ın AKK ortamındaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	76
Şekil 3.51.b.	Aksu çayı su numunelerinde phorate'ın ATK ortamındaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	76
Şekil 3.52.a.	Aksu çayı su numunelerinde ethionun AKK ortamındaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	77
Şekil 3.52.b.	Aksu çayı su numunelerinde ethionun ATK ortamındaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	77
Şekil 3.53.	Aksu çayında chlorpyrifosun bozunmasına adsorpsiyonun etkisini gösteren % konsantrasyon zaman grafiği	79
Şekil 3.54.	Aksu çayında azinphos-ethylin bozunmasına adsorpsiyonun etkisini gösteren % konsantrasyon zaman grafiği	79
Şekil 3.55.	Aksu çayında phorate'ın bozunmasına adsorpsiyonun etkisini % konsantrasyon zaman grafiği	80
Şekil 3.56.	Aksu çayında ethion'un bozunmasına adsorpsiyonun etkisini gösteren % konsantrasyon zaman grafiği	80
Şekil 3.57.	Aksu Çayı su numunelerinde chlorpyrifosun FATK ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	81
Şekil 3.58.	Aksu Çayı su numunelerinde azinphos-ethylin FATK ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	81
Şekil 3.59.	Aksu Çayı su numunelerinde phorate'ın FATK ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	81
Şekil 3.60.	Aksu Çayı su numunelerinde ethion'un FATK ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği	82
Şekil 3.61.	Aksu çayında chlorpyrifosun bozunmasına biodegradasyonun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği	83
Şekil 3.62.	Aksu çayında azinphos-ethyl'in bozunmasına biodegradasyonun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği	84
Şekil 3.63.	Aksu çayında phorate'ın bozunmasına biodegradasyonun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği	65
Şekil 3.64.	Aksu çayında ethion'un bozunmasına biodegradasyonun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği	84

Şekil 3.65. Aksu çayı su numunelerinde chlorpyrifosun SATK ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği.....	85
Şekil 3.66. Aksu çayı su numunelerinde azinphos-ethylin SATK ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği.....	85
Şekil 3.67. Aksu çayı su numunelerinde phorate'ın SATK ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği.....	86
Şekil 3.68. Aksu çayı su numunelerinde ethionun SATK ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği.....	86
Şekil 3.69. Aksu çayında chlorpyrifosun bozunmasına uçuculuğun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği.....	88
Şekil 3.70. Aksu çayında azinphos-ethyl'in bozunmasına uçuculuğun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği.....	88
Şekil 3.71. Aksu çayında phorate'ın bozunmasına uçuculuğun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği.....	88
Şekil 3.72. Aksu çayında ethionun bozunmasına uçuculuğun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği.....	89
Şekil 3.73. Aksu çayı su numunelerinde chlorpyrifosun ATA ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği.....	89
Şekil 3.74. Aksu çayı su numunelerinde azinphos-ethyl'in ATA ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği.....	90
Şekil 3.75. Aksu çayı su numunelerinde phorate'ın ATA ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği.....	90
Şekil 3.76. Aksu çayı su numunelerinde ethionun ATA ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği.....	91

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Pestisitlerin etki ettikleri organizmaya göre sınıflandırılması	2
Çizelge 1.2.	Pestisitlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması	3
Çizelge 1.3.	Organofosforlu pestisitlerin (OPP) yapısal sınıflandırılmaları, yapıları ve bazı OPP bileşenlere örnekler	6
Çizelge 1.4.	Pestisitlerin Dünya Sağlık Örgütü'ne göre toksisite sınıflandırılması	10
Çizelge 1.5.	Chlorpyrifosun kullanıldığı bitki ve etki ettiği zararlılar	21
Çizelge 1.6.	Chlorpyrifosun özellikleri	21
Çizelge 1.7.	Azinphos-ethyl'in kullanıldığı bitki ve etki ettiği zararlılar	22
Çizelge 1.8.	Azinphos-ethylin özellikleri	22
Çizelge 1.9.	Ethionun kullanıldığı bitki ve etki ettiği zararlılar	23
Çizelge 1.10.	Ethionun özellikleri	23
Çizelge 1.11.	Phorate'ın kullanıldığı bitki ve etki ettiği zararlılar	23
Çizelge 1.12.	Phorate'ın özellikleri	24
Çizelge 2.5.	Çalışılan koşulların tanımlanması	31
Çizelge 3.1.	Destile suda çalışılan insektisitlerin dört tekrarlı çalışmadan elde edilen % ekstraksiyon verimleri (%R)	41
Çizelge 3.2.	Distile suda çalışılan organofosforlu insektisitlerin üç sıcaklıktaki k hız sabitleri ve lnC-zaman grafiklerinin regresyon (R) sabitleri	48
Çizelge 3.3.	Distile suda çalışılan organofosforlu insektisitlerin üç sıcaklıktaki $t_{1/2}$ yarılanma ömürleri (gün)	48
Çizelge 3.4.	Herbir insektisit 25°C'de destile suda üç farklı pH'daki k hız sabitleri ve lnC-zaman grafiklerinin regresyon (R) sabitleri	57
Çizelge 3.5.	Distile suda çalışılan organofosforlu insektisitlerin üç pH değerindeki $t_{1/2}$ yarılanma ömürleri(gün)	57
Çizelge 3.6.	Aksu Çayı suyunun kimyasal analiz sonuçları	58
Çizelge 3.7.	Aralık ve Nisan ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinde çalışılan insektisitlerin dört tekrarlı çalışmadan elde edilen % geri kazanımları (%R)	62
Çizelge 3.8.	Aksu Çayı su numunelerinde çalışılan organofosforlu insektisitlerin üç sıcaklıktaki k hız sabitleri ve lnC-zaman grafiklerinin regresyon (R) sabitleri	69
Çizelge 3.9.	Aksu Çayında çalışılan organofosforlu insektisitlerin üç sıcaklıktaki $t_{1/2}$ yarılanma ömürleri (gün)	69

Çizelge 3.10.	Çalışılan organofosforlu insektisitlerin AKK ve ATK koşullarındaki k hız sabitleri (gün^{-1}) ve $\ln C$ -zaman grafiklerinin regrasyon (R) sabitleri.....	78
Çizelge 3.11.	Aksu Çayında çalışılan organofosforlu insektisitlerin AKK ve ATK ortamındaki yarılanma ömürleri (gün).....	78
Çizelge 3.12.	Çalışılan organofosforlu insektisitlerin FATK koşullarındaki k hız sabitleri (gün^{-1}) ve $\ln C$ -zaman grafiklerinin regrasyon (R) sabitleri.....	82
Çizelge 3.13.	Aksu Çayında çalışılan organofosforlu insektisitlerin ATK ve FATK ortamındaki yarılanma ömürleri (gün).....	83
Çizelge 3.14.	Çalışılan organofosforlu insektisitlerin SATK koşullarındaki k hız sabitleri (gün^{-1}) ve $\ln C$ -zaman grafiklerinin regrasyon (R) sabitleri.....	87
Çizelge 3.15.	Aksu Çayında çalışılan organofosforlu insektisitlerin SATK ve ATK ortamındaki yarılanma ömürleri (gün).....	87
Çizelge 3.16.	Çalışılan organofosforlu insektisitlerin ATA koşullarındaki k hız sabitleri (gün^{-1}) ve $\ln C$ -zaman grafiklerinin regrasyon (R) sabitleri.....	91
Çizelge 3.17.	Aksu Çayında çalışılan organofosforlu insektisitlerin ATA ve ATK ortamındaki yarılanma ömürleri (gün).....	92

1. GİRİŞ

Pestisitler, bitki hastalıkları, zararlı böcekler ve yabancı otlar gibi tarımsal ürünlerin azalmasına sebep olabilecek çeşitli etmenlere karşı kullanılan kimyasal bileşiklerin hepsine birden verilen genel bir isimdir. Bitki koruma ilaçlarının gelişi güzel kullanılışı, herhangi bir toksik maddenin kullanılması gibi genel ve potansiyel bir tehlike yaratır. Zira, inorganik, sentetik-organik, sistemik, spesifik ve diğer özelliklerde imal edilen pestisitlerin hepsi de tamamen doğaya yabancı (Xenobiotic) maddelerdir.

Doğal ortamda bozunmaları uzun zaman aldığından, pestisitler, doğrudan toprakların, dolaylı olarak da yeraltı ve yerüstü su kaynaklarının önemli ölçüde kirlenmesine neden olmaktadır. Bu tür bileşiklerin bir kısmı canlı bünyelerinde birikim yapar ve toksik etkilere neden olurlar, bir kısmı ise, canlı bünyesinde mutajenik ve kanserojen etki yaparlar. Ancak, tarım ürünlerini zararlı böcekler, patojenler ve yabancı otlardan korumak, tarımsal üretimi artırmak ve açlık tehlikesini önlemek için pestisitlerden yararlanmak kaçınılmaz hale gelmiştir. Geleneksel bir tarım ülkesi olan Türkiye’de pestisitlerin etkileri genel çevre sorunları içerisinde önemli bir yere sahiptir.

1.1. Tarihçesi

Pestisit kullanımı çok eskilere dayanmakta ve ilk olarak M.Ö. 1000 yıllarında kükürdün yakılmasıyla elde edilen SO₂ gazının kullanıldığı bilinmektedir. Daha sonra inorganik florürler (NaF), binalara saldıran hamam böceklerini öldürmek için borik asit, petrolden veya balina gibi canlı organizmaların yağından elde edilen değişik yağlar böcek ve böcek yumurtalarını öldürmek amacıyla yüzlerce yıldır kullanılmıştır.

Arsenik ve bileşiklerinin insektisit olarak kullanımı ise M.S. 900 yıllarına kadar uzanır. İnorganik ve organometalik pestisitler genellikle insanlara ve diğer memelilere çok fazla toksiktir. Ayrıca arsenik gibi ağır metaller biyolojik bozunmaya uğramadığından su, toprak ve sedimentte birikirler ve bu bölgelerde gıda kaynaklarına da karışabilirler.

II. Dünya Savaşı öncesi ve özellikle sonrasında birçok organik insektisitler sentezlenerek geliştirilmiş ve geniş ölçüde inorganik ve organometalik maddelerle yer değiştirmişlerdir. Bu organik bileşiklerin çok az bir miktarı hedef alınan zararlıya karşı yeterli olmakta ve daha az miktarlarda doğaya yabancı kimyasallar çevreye karışmaktadır.

Organik pestisitler, inorganik olanlara nazaran insanlar için daha az toksiktir. Başlangıçta bunların biyolojik olarak bozunabilir olduğu düşünülmüş, ancak daha sonra bu görüşün birçok durumda doğru olmadığı anlaşılmıştır (Baird 1995).

1.2. Sınıflandırılması

Pestisitler etki ettikleri organizmalara ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadırlar. Çizelge 1.1’de pestisitlerin etki ettikleri organizmalara göre sınıflandırılması verilmiştir (Baird 1995).

Çizelge 1.1. Pestisitlerin etki ettikleri organizmaya göre sınıflandırılması

<u>Pestisit Tipi</u>	<u>Etki Ettikleri Organizma</u>
Akarisit	Akar
Bakterisit	Bakteri
Algisit	Alg
Disinfektant	Mikroorganizma
Fungusit	Mantar
Herbisit	Yabani ot
İnsektisit	Böcek
Mollusisit	Salyangoz
Pisisit	Balık
Rodentisit	Kemirgen hayvan
Ovisit	Böcek yumurtaları

Pestisitlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması ise, Hatrik ve Tekel (1996) tarafından listelendiği şekli ile Çizelge 1.2’de verilmiştir

Çizelge 1.2. Pestisitlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

<u>Pestisit Grubu</u>	<u>Sınıfı*</u>	<u>Pestisit</u>
Anilides	H	Alachlor
	H	Metazachlor
	H	Metolachlor
	H	Propachlor
	H	Propanil
Bipyridyl cotions	H	Diquat
	H	Paraquat
Karbamatlar	I, A, N	Aldicarb
	I	Carbaryl
	I	Carbofuran
	H	Chlorpropham
	H	Desmedipham
	H	EPTC
	I	Oxamyl
	I	Methiocarb
	I	Methomyl
	H	Phenmedipham
	I	Propoxur
	H	Propham
	I	Pirimicarb
Kumarin	R	Warfarin
Diazinler	H	Bentazone
	H	Chloridazone
EBDC	F	Maneb
	F	Zineb
Nitriller	H	Bromoxynil
	H	Loxynil
Nitroanilinler	H	Benfluralin
	H	Ethalfluralin
	H	İzopropalin
	H	Pendimethalin
	H	Trifluralin
Organofosforlu bileşikler	I	Azinphos-ethyl
	I	Azinphos-methyl
	I	Chlorpyrifos-ethyl

Çizelge 1.2.' nin devamı

	I	Chlorpyrifos-methyl
	I	Diazinon
	I	Dichlorvos
	I	Dimethoate
	A	Ethion
	N, I	Ethoprophos
	N	Fenamiphos
	I	Fenitrothion
	I	Fenthion
	I	Fonophos
	I	Malathion
	I	Methamidophos
	I	Mevinphos
	I	Parathion-ethyl
	I	Parathion-methyl
Fenolik pestisitler	H	Dinoseb
	H	Dinoterb
Fenil üreler	H	Buturon
	H	Chlorbromuron
	H	Chloroxuron
	H	Chlortoluron
	H	Difenoxuron
	H	Diqlubenzuron
	I	Diuron
	H	Fenuron
	H	Fluormeturon
	H	Isoproturon
	H	Linuron
	H	Methabenzthiazuron
	H	Metobromuron
	H	Metoxuron
	H	Monolinuron
	H	Monuron
	H	Neburon
Sülfonil üreler	H	Chlorsulfuron
	H	Metsulfuron-methyl
Fenoksi asitler	H	MCPA
	H	MCPB
	H	MCPP (mecoprop)
	H	2,4-D
	H	2,4-DB

Çizelge 1.2.'nin devamı

	H	2,4-DP(dichlorprop)
	H	2,4,5-T
	H	2,4,5-IB
	H	2,4,5-TP (fenoprop)
Pyrethroidler	I	Esfenvalerate
Triazinler	H	Ametryn
	H	Atraton
	H	Atrazin
	H	Cyanazine
	H	Prometon
	H	Prometryn
	H	Propanize
	H	Simazine
	H	Terbutilazin
	H	Terbutyrn
Triazinonlar	H	Metamitron
	H	Metribuzine
Urasiller	H	Bromacil
	H	Lenacil
	H	Terbacil

*H= Herbisit; I= İnsektisit; F= Fungisit; A= Akarisit; N= Nematisit.

Organofosforlu pestisitlerin doğal ortamdaki bozunmaları organoklorürlü pestisitlerden daha hızlıdır. Bu nedenle, organofosforlu pestisitler, tarımsal mücadelede yıllardır kullanılmakta ve günümüzde de kalıcılığı daha fazla olan organoklorürlü pestisitlere nazaran daha çok tercih edilmektedir (Beltran vd 1998).

Organofosforlu insektisitler temel kimyasal yapılarına bağlı olarak Çizelge 1.3'de verildiği gibi altı farklı sınıfta toplanabilir (Cai ve Harrington 1999).

Çizelge 1.3. Organofosforlu pestisitlerin (OPP) yapısal sınıflandırılmaları, yapıları ve bazı OPP bileşenlere örnekler

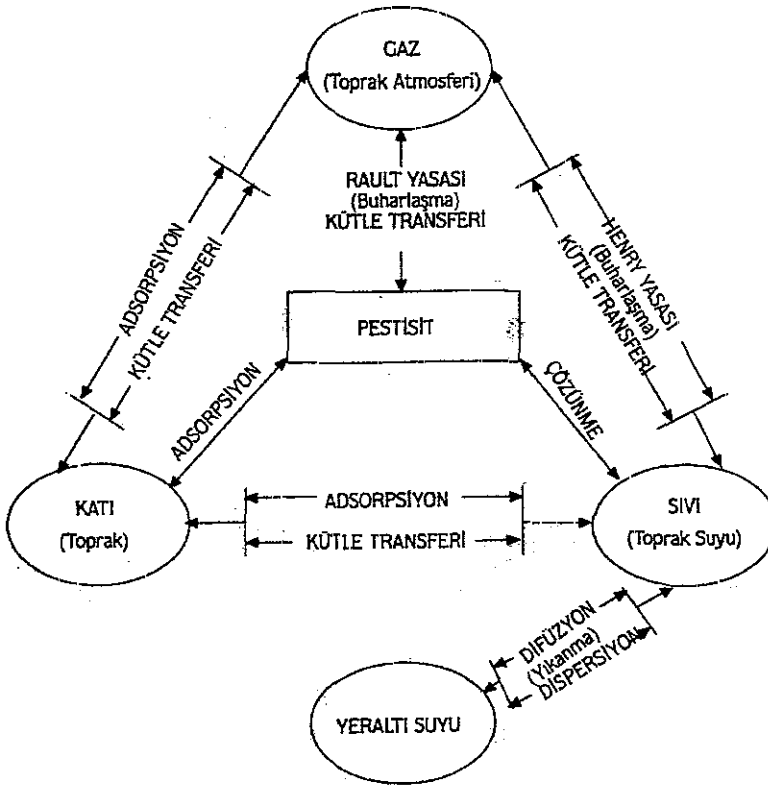
Sınıf	Yapı	Örnek
Phosphate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \quad \text{P} - \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$	Mevinphos, chlorfenvinphos, TEPP dicrotophos, naled, tetrachlorvinphos monocrotophos, phosphamidon
Phosphorothioate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \quad \text{S} \\ \quad \parallel \\ \quad \text{P} - \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$	Diazinon, methyl-parathion, parathion temephos, triazophos, chlorpyrifos, Diazinon, parathion, paarathion-methyl, Fensulfothion, sulfotep, fenthion
Phosphorothiolate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \quad \text{P} - \text{S} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$	Ethoprophos, iprobenfos, profenofos, S,S,S-tributyl-phosphorotrithioate, Vamidothion, demeton-S-methyl, Omethoate
Phosphorodithioate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \quad \text{S} \\ \quad \parallel \\ \quad \text{P} - \text{S} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$	Phorate, dimethoate, disulfoton, malathion, carbophenothion, formothion, ethion, mecarbam, methidathion, phenthoate, phosalone, thiometon, azinphos
Phosphoramidate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \quad \text{P} - \text{N} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$	Cruformate, fenamiphos, mephosfolan
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \quad \text{P} - \text{N} \\ \diagup \\ \text{S} \end{array}$	Acephate, methamidophos
Phosphonate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \quad \text{P} - \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$	Trichlorfon
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \quad \text{S} \\ \quad \parallel \\ \quad \text{P} - \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$	ENP, leptophos, trichloronat
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \quad \text{S} \\ \quad \parallel \\ \quad \text{P} - \text{C} \\ \diagup \\ \text{S} \end{array}$	Fonofos

1.3.Çevreye Taşınımı

Artan dünya nüfusunun besin ihtiyacını karşılayabilmek için pestisitlerin kullanımı kaçınılmazdır. Sentetik pestisitler her ne kadar gıda ve çevre kirliliğine sebep olsa da, bitki hastalıklarının ve zararlı böceklerin kontrolünde en etkili maddelerdir.

Pestisitler doğru kullanıldıkları zaman ürün kaybı yaklaşık % 40 oranında önlenebilir. Tarımın yoğun olduğu bölgelerde kontrolsüz pestisit kullanımı çevre ve halk sağlığı açısından önemli sonuçlar doğurabilmekte ve ciddi toprak, yüzey ve yer altı suyu kirliliğine sebep olabilmektedir (Richardson 1998).

Pestisit kalıntılarının doğal su kaynaklarına karışması, rüzgarın etkisi, buharlaşma, yağmur suları ve sulama suları ile (Medina vd 1999).



Şekil 1.1. Pestisitlerin toprak içerisinde taşınımında ve katı, sıvı ve gaz fazlarına dağılımında rol oynayan süreçler (Ünlü vd 1997)

Toprağa giren herhangi bir pestisitinin durumu Şekil 1.1.'de verildiği gibi özetlenebilir ve toprak içerisinde ayrı bir faz (pestisit fazı) olarak varlığını sürdürebilir. Toprak suyunda çözünen pestisit, toprak suyu ile birlikte difüzyon ve dispersiyon yoluyla topraktan yer altı sularına yıkanabilir. Aynı zamanda buharlaşarak toprak havası içerisinde difüzyon yoluyla atmosfere taşınabilir. Çözülmüş ve buhar halindeki pestisit, toprak havası ile toprak suyu arasında kütle transferine maruz kalabildiği gibi taşınımı esnasında topraktaki katı yüzeyler üzerinde, özellikle de organik madde tarafından adsorbe edilebilir. Sonuç olarak, toprak sistemi içerisinde pestisit katı (adsorbe), sıvı (suda çözülmüş) ve gaz (buhar) fazları halinde dağılabilir.

Literatüre bakıldığında, pestisit kalıntılarının gıdalarda ve değişik çevre ortamlarında çok sık rastlanmaktadır. Bu durum pestisit kalıntılarının insan sağlığı ve çevre açısından ne derece önemli olduğunu göstermektedir.

Antartika'da organoklorürlü pestisit kirliliğinin çalışılması yaban hayatta tayin edilmesiyle başlamış, daha sonra Antartik ekosistemde global taşınımın geniş anlamda tanımlanabilmesi için hava, deniz suyu ve kar suyunda araştırmalar yapılmıştır. Pestisit konsantrasyonları sahile yakın yerlerdeki buz ve deniz suyu örneklerinde daha yüksek bulunmuştur. Bu çalışmada, pestisitlerin hava yoluyla taşındığı ve birikimlerinin de kar yağışı ile olduğu belirtilmiştir (Desideri vd 1991).

Organoklorürlü pestisitleri içeren kalıcı organik kirleticiler, kullanıldıkları tropikal ve subtropikal bölgelerden "global destilasyon" olarak bilinen proses ile daha düşük sıcaklıktaki bölgelere atmosferik taşınım ile taşınmakta ve orada birirmektedirler. Organoklorürlü pestisitlere "Great Lakes" bölgesinde rutin olarak rastlanmaktadır. 1996 yılı boyunca yapılan analizler, Belize havasında DDT, dieldrin ve aldrin seviyelerinin Merkez Amerika'nın bu pestisitlerin emisyonu için potansiyel kaynak bölgesi olduğu hipotezini desteklemektedir (Alegria vd 2000).

Bucheli vd (1997) tarafından yapılan bir çalışmada, pestisitlerin bitkilere uygulanma zamanlarında, değişik su örneklerinde nötral ve asidik pestisitlere bakılmış ve en çok atrazin, simazin, terbütiazin, alachlor, metolachlor, dichlorprop ve

mecopropa rastlanmıştır. Göl suyunda metolachlor ve yağmur suyunda atrazin sırasıyla 8 ng/L ve 609 ng/L konsantrasyonlarında bulunmuştur.

Avrupa Birliği direktiflerine göre içme sularında yalnız bir pestisit için izin verilen sınır değeri 0.1 µg/L'dir (Spliid ve Køppen 1996).

İspanya'nın Valenciana yeraltı sularından seçilen toplam altmışaltı su örneğinden otuzbir tanesinde (%47) pestisite rastlanmıştır. Tayin edilen pestisitler sadece organofosforlu ve organoklorürlü pestisitlerdir. Organofosforlu pestisitlere yirmialtı örnekte rastlanırken, organoklorürlü pestisitlere oniki örnekte rastlanmıştır. Bunun sebebi organofosforlu insektisitlerin geniş ölçüde kullanılıyor olmasına bağlanmıştır. Tayin edilen organofosforlu pestisitler; tetradifon, dicofol, heptachlor, fenitrothion, demeton-S-metil, fonofos ve dimethoattır. Organoklorürlü pestisitlerden tetradifon iki örnekte 0.1 µg/L seviyesini aşmıştır. Örneklem periyodunda bazı farklılıklar gözlenmiştir. En çok pestisite rastlanan zamanlar Mart ve Eylül ayları olmuştur. Mart ayında pestisit %55.6'sı 0.1 µg/L olan maksimum sınır seviyesini aşmıştır. Bu durum pestisit uygulamasının Mart ayında yapıldığını ve yağmurların da bu zamanda çok önemli olduğunu göstermektedir. Pestisitler yağmur suları ile yer altı sularına yıkanmaktadır (Hernandez vd 1993).

Benfenati vd (1990) tarafından yapılan bir başka çalışmada, İtalya'nın kuzeyinde bulunan Adige nehir suyunda pestisit kalıntılarına bakılmış ve dichlobenil, lindan, simazin, atrazin, metholachlor gibi pestisitlere 0.1 – 10 µg/L seviyelerinde rastlanmıştır.

Massachusette'de Amherst Kolej kampüsünün içme suyunu sağlayan kuyulardan alınan su örneklerinde organoklorürlü pestisitlerden bazılarına bakılmış ve endosülfon, DDE, DDD, DDT, methoxychlor pestisitlere 0.082 (DDE) – 0.603 (DDT) µg/L seviyeleri arasında rastlanmıştır ki, bu değerler izin verilen sınırın üzerindedir (O'Hara vd 1999).

1.4. Toksik Etkisi

Pestisitler sadece mücadele edilen zararlıya karşı toksik olmayıp, aynı zamanda diğer canlılara ve insanlara da farklı derecelerde zararlı olabilmektedirler.

Herhangi bir kimyasal ile biyolojik bir sistem arasındaki toksik etkileşimler kullanılan kimyasalın dozuna bağlıdır. Aşırı yüksek konsantrasyonlardaki kimyasalların çoğu biyolojik sistemde toksik etki gösterirler.

İnsektisitlerin toksisitesi, genellikle LD₅₀ (lethal doz) olarak verilir. Bu değer, bir organizmanın birim ağırlığı başına onun belli bir popülasyonunun %50'sini öldürebilecek zehir miktarını ifade eder.

Dünya Sağlık Örgütü'ne (WHO) göre, pestisitler akut toksisitelerine bağlı olarak altı sınıfta toplanırlar (Cai 1999).

Çizelge 1.4. Pestisitlerin Dünya Sağlık Örgütü'ne göre toksisite sınıflandırılması

	LD50 (fare için) ORAL
1. Son derece zehirli	5 mg/Kg veya daha az
2. Çok toksik	5-50 mg/Kg
3. Orta derecede toksik	50-500 mg/Kg
4. Hafif toksik	0.5-5 g/Kg
5. Pratik olarak zehirli değil	5-15 g/Kg
6. Nispeten zararsız	15 g/Kg'dan daha fazla

Her ne şekilde olursa olsun suya karışan pestisit kalıntıları suda dağılmakta, su bitkileri, planktonlar ve balıkların bünyesine alınmaktadır. Planktonlar sudaki pestisitleri kendi bünyelerinde biriktirmekte, daha sonra bu pestisitler planktonları yiyen omurgalılara ve balıklara geçmektedir. Bunu balık, deniz memelileri, kuşlar ve insanlar gibi daha yüksek yapılı etoburların bu balıkları ve omurgasızları tüketmesi izlemektedir. Yapılan çalışmalar planktonları tüketen organizmalarda, genellikle bu planktonlardan daha yüksek seviyelerde pestisite rastlandığını açığa çıkarmıştır (Chau ve Afghan 1982).

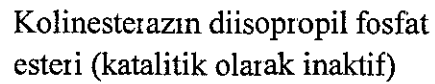
Organoklorürlü pestisitler kuvvetli lipofilik bileşiklerdir ve besin zincirinin son basamağı olarak insan vücudunda birikebilir. Organoklorürlü pestisitlerin vücuttaki varlığı anne sütünden anlaşılabilir. Anne sütü yeni doğmuş bir bebek için temel besin kaynağıdır ve bebekler beslenirken ilk olarak anne sütünde var olabilecek kalıntıya maruz kalmaktadırlar (Çok vd 1999).

Pestisit kalıntıları ile kanser, sinir sistemi hasarları ve kısırlık arasında ilişki olduğu, pestisitlerin kuş ve balık nesilleri üzerinde olumsuz etkilerde bulunduğu, bunun yanı sıra canlıları hücrede kanser yapıcı (karsinogenik), kalıtsal (mutajenik) ve şekil bozukluğu yaratıcı (teratojenik) özellikleri ile etkiledikleri bilinmektedir (Bouwer 1989)

Amr (1999) tarafından III. Dünya ülkesi olan Mısır'da bazı klorlanmış hidrokarbonlu, organofosforlu, piretroit ve karbamatlı pestisitlere direkt maruz kalan 300 uygulayıcı üzerinde pestisitlerin sebep olduğu sağlık problemleri araştırılmıştır. Bu çalışmada hiç pestisite maruz kalmamış, aynı yaş ortalamasında, eğitim seviyesinde ve sosyoekonomik statüde olan 300 ayrı kişi de kontrol grubunu oluşturmaktadır. Çevresel sinir iltihabı (>%40), psikiyatrik problemler (>%40), beyin elektro hücre kaydedicisindeki değişimler (>%25), karaciğer yetersizliği (>%80) farklı diagnostik aletlerle ölçülmüştür ve değerler kontrol grubu ile karşılaştırıldığında iki kattan fazla olduğu görülmüştür.

Organofosforlu pestisitler hem merkez hem de sinir sisteminin normal fonksiyonlarında esas olan asetilkolinesteraz enzimini inhibe etmektedirler (Al-Saleh vd 1999).

Tersinmez inhibitörler katalitik aktivite için gerekli olan enzim molekülüne bağlanır ya da fonksiyonel grubu bozarlar. Tersinmez inhibitöre diisopropilflorofosfat (DFP) örnek verilebilir. Bu inhibitör sinir impuslarının taşınımında önemli bir rol oynayan asetilkolinesteraz enzimini inhibe eder. Asetilkolinesteraz asetilkolinin hidrolizini katalizler (Lehninger 1982).



12

dimetil ve dietil phosphat metabolitine rastlanmıştır. DAP konsantrasyonlarında mevsime, topluma, cinsiyete, yaşa, aile gelirine ve ikametgah şekline bağlı olarak belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Sırasıyla ortalama olarak, dimetil ve dietil phosphat konsantrasyonları tüm çocuklarda 0.11 ile 0.04 $\mu\text{mol/L}$ olarak bulunmuştur. Bu çalışmada neredeyse tüm çocuklarda ölçülebilir düzeylerde organofosforlu pestisit metabolitine rastlanmıştır. Bu maruz kalma seviyelerinin akut zehirlenmelere sebep olacağı, ancak uzun vadede maruz kalma sonucunda sağlığa etkilerinin ne şekilde olacağı bilinmemektedir.

Yapılan bir başka çalışmada (Grace vd 1999), Kenya'da organofosfat ve karbamat pestisitlerine maruz kalan tarım işçilerinin kırmızı kan hücrelerindeki asetilkolinesteraz aktivite seviyeleri ölçülerek, pestisite maruz kalmayı etkileyen faktörler ampirik model tekniklerinin uygulanmasıyla belirlenmiştir. Çalışmanın sonucuna göre, pestisitlerin toksisitesi; uygulama tekniği, kişisel korunma aletleri, uygulamadan sonra hemen giysilerin değiştirilmesi ve spreyden sonra yıkanmanın maruz kalmayı etkilediği görülmüştür.

1.5. Suda Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi

Pestisit kalıntılarının analizleri; çevrede çok düşük seviyelerde bulunmaları ve yapı olarak geniş çeşitlilik göstermelerinden dolayı oldukça komplekstir (Benfenati 1990).

Pestisit kalıntılarının analizinde ilk önceleri kolorimetrik yöntemler kullanılmaktaydı. Örneğin, DDT'nin sebzelerdeki analizi, türevlendirilerek mavi rengin oluşturulması ve kolorimetrik hesaplanmasını içermektedir. Diğer pestisitler de buna benzer yöntemlerle analiz edilmekteydi (Schechler 1944, Amsden ve Walbridge 1954).

Bu yöntemlerin dezavantajı birden fazla pestisit aynı anda analiz edilememesidir. Çoklu pestisit kalıntı analiz yöntemlerinin temeli çoğunlukla kolinesteraz inhibitasyonu ya da fungi spores gibi biyolojik aktivite üzerine kurulan ince tabaka kromatografisine (TLC) dayanmaktadır.

Farklı analitik cihazların geliştirilmesi ve uygulamalarında ayırma yöntemlerini içeren gaz kromatografisi (GC), sıvı kromatografisi (HPLC) ve elektrokimya, spektrofotometre, spektrofluorimetre gibi tayin tekniklerinde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Bu teknikler gıda ve çevre örneklerinde düşük konsantrasyon seviyelerindeki pestisit kalıntılarının tespitine izin vermektedir (Coly ve Aaron 1998).

Dünya'da yaklaşık olarak 500 bileşen pestisit ya da pestisit metaboliti olarak kayıtlıdır. Bunlardan 300'den fazlasının analizlerinin gaz kromatografisine uygun olması, eser miktardaki pestisit kalıntılarında en çok kullanılan teknik olmasını açıklamaktadır.

Pestisit analizlerinde kapiler gaz kromatografisi pik genişliğindeki azalmadan dolayı daha hassastır. Kolunun seçimi ayrılacak olan pestisit yapısına bağlıdır. Organoklorürlü ve piretroit pestisitlerin ayrılmasında DB-1 (ya da OV-1) ve DB-5 (ya da BPX-5) gibi nonpolar durgun fazlar kullanılır. Organofosforlular gibi biraz daha polar bileşenlere OV-17 (ya da DB-1701) fazları uygundur.

Halojen içeren pestisitler hassas ve seçici olarak elektron yakalama dedektörü (ECD) ile belirlenebilir. ECD'nin başarısı organofosforlu insektisitler gibi halojen içermeyen insektisitler için de seçici dedektörlerin geliştirilmesini sağlamıştır. Alev iyonlaşma dedektöründen (FID), sistemin alevinde alkali tuzun azot ve fosfor bileşenlerinin iyonlaşmasının arttığı gözlenmesi ile nitrogen-phosphorus dedektörü (NPD) geliştirilmiştir. Bu dedektörün uzun vadede rutin analizlerde, dedektörün tuzunda zamanla bir azalma olmasından dolayı kararlılığı problem olabilmektedir (Hoff ve Zoonen 1999).

Pestisitlerin ölçümünde genellikle HPLC ve gaz kromatografisi / kütle spektrometresi (GC/MS) yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler ekstraksiyon, saflaştırma ve çoğu zaman da türevlendirme, deneyimli eleman ve pahalı ekipmanları gerektirmektedir. Sonuç olarak dikkatler daha yeni yöntemlere çevrilmiştir. Immunoassayler de en azından görüntüleme amacıyla iyi alternatif olarak görülmektedir. Bunlar seçiciliği, hassasiyeti, doğruluğu ve örneklerin herhangi bir ön

işleme gerek kalmadan ölçülebilirliği nedeniyle rutin analizler için ekonomik bir yöntem olarak görülmektedir (Bushway ve Fan 1995).

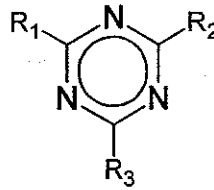
Pestisitlerin tarımda yoğun kullanılmalarından dolayı çevrede belirlenebilmeleri için hızlı bir prosedüre acilen ihtiyaç vardır. Biyosensörler biyolojik bilgiyi kantitatif sinyale dönüştürürler ve bu amaç için oldukça uygun görülmektedirler.

Ristori vd (1996) tarafından organofosforlu pestisitleri suda tayin edebilmek için enzim-bazlı bir sensör geliştirilmiştir. Yöntem, pestisitlerin asetil kolinesteras aktivitesini inhibe etme özelliğine bağlı olarak potansiyometrik hesaplamayı kapsamaktadır. Geliştirilen bu sensör diğer standart analitik prosedürlerden daha az hassastır (0.1mg/L). Ancak, su örneklerindeki ilk belirleme için ümit verici görünmektedir.

Pestisitler yapı olarak geniş çeşitlilik gösterdikleri gibi sayı olarak da çok fazladırlar. Bu nedenle, sadece sıkça kullanılan bazı kimyasal yapı sınıfındaki pestisitlerin spesifik analiz yöntemlerinden aşağıda bahsedilmiştir.

1.5.1. Triazin herbisitler

Triazinler pestisitlerin önemli bir grubunu oluşturmaktadır. Kloro-, metoksi-, ve metiltiotriazinler olmak üzere üç grupta toplanırlar. Triazinlerin genel yapı formülleri;



şeklinde dir. Herbisit triazinlerde R₁: Cl, R₂, R₃: amino gruplarını teşkil etmektedir. Simetrik triazinler GC-NPD ile moleküldeki beş azot atomundan dolayı oldukça iyi sonuç vermektedir (Hatrik ve Tekel 1996).

Triazinlerin sudan diklormetan (DCM) ile klasik sıvı-sıvı ekstrasyonu ve numunenin florisilde arındırılması yeterli geri kazanımı vermektedir (Brunete vd 1994).

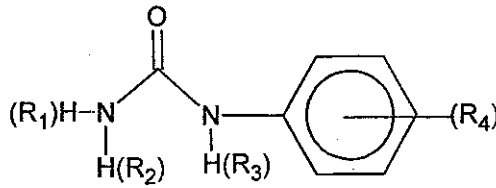
Sabik ve Jeannot (1998) tarafından yapılan bir çalışmada yedi triazin pestisitinin yüzey suyu analizinde DCM ile hem sıvı sıvı faz hem de grafitize karbon siyahı adsorbenti kullanılarak katı faz ekstraksiyon tekniği kullanılmıştır. Pestisitler DB-5 ve DB-210 kapiler kolonlar kullanılarak GC-NPD ile ve sıvı kromatografisi kütle spektrometrisi (LC-MS) ile analiz edilmiştir. GC-NPD için tayin sınırları 0.4-4 ng/L, LC-MS için ise 0.6-3 ng/L aralığında bulunmuştur.

Deniz suyunda klorotriazinlerin analizinde 500 mg C₁₈ bağlı silika ekstraksiyon diskleri kullanılmış, diskler metanol ile ekstrakte edilmiş ve analitlerin GC-NPD ve GC-MS (SIM) kullanılarak kantitatif analizleri yapılmıştır. Bu yöntemde tayin sınırı 0.02 ng/L olarak bulunmuştur (Durand ve Barcelo 1993).

1.5.2. Fenilüre herbisitler

Fenilüre herbisitlerin kullanımı daha kalıcı olan triazin herbisitlerin yerini aldığından gün geçtikçe artmaktadır.

Fenilüre herbisitlerin genel yapı formülleri;



şeklindedir.

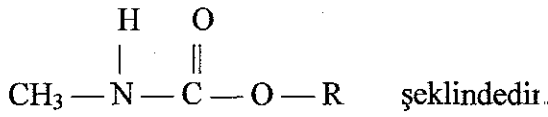
DCM ve n-pentan-dietil eter (1:1, v/v) karışımı, fenilüre kalıntılarının su örneklerinden izole edilmesinde kullanılmıştır.

Bileşenler, UV ve amperometrik dedektörlerin seri bağlanmasıyla ppt seviyesi altındaki konsantrasyonlarda tayin edilmektedir. Bazı fenilüre herbisitler HPLC-UV ve

elektrokimyasal dedektörler ile belirlenmiştir. Fenilüre herbisitlerin GC yöntemi ile belirlenmesi termal kararsızlıklarından dolayı oldukça zordur. Bu bakımdan çoğunlukla GC analizlerinden önce türevlendirme gerekmektedir. Termal olarak kararlı fenil üre herbisit türevleri GC-ECD/NPD/MS teknikleri ile analiz edilebilir (Hatrik ve Tekel 1996).

1.5.3. Karbamatlar

Karbamat grubundaki pestisitlerin çoğunluğu insektisitlerdir. Bu gruba giren bileşikler karbamik asitin türevleridir. Azota bağlı hidrojenlerden biri alkil gruplarından biri ile yer değiştirmekte ve bu grup genellikle metil grubu olmaktadır. Oksijene bağlı olan hidrojen ise daha uzun ve daha komplike olan organik bir grup ile yer değiştirmektedir. Karbamatların genel yapı formülleri;



Karbamat örneklerinin korunması oldukça önemlidir. Oda sıcaklığında hem nötral hem de alkali koşullarda kararsızdır. N-metilkarbamatlar sıcaklıkla, ilgili fenollere ve isosiyanata bozunmaktadır. Karbamatlar su örneklerinden DCM, grafitize karbon siyahı (GCB) ya da C₁₈ kartuşları ile izole edilebilir (Hatrik ve Tekel 1996).

N-metil karbamatlar için HPLC metotları GC metotlarına tercih edilmektedir. HPLC'de türevlendirmeye gerek kalmamakta ve su örnekleri direkt olarak ya da hafif zenginleştirilerek analiz edilebilmektedir (Spliid ve Koppen 1996).

1.5.4. Organofosforlu pestisitler

Organofosforlu pestisitler sudan diklormetan ile sıvı sıvı ekstraksiyonuyla, katı faz ekstraksiyonu ile de C₁₈ kartuşları ve C₈ membran ekstraksiyon diskleri ile izole edilebilir (Wan vd 1994, Lacorte ve Barcelo 1994).

Daha iyi sonuçlar üniversal sorbent olan GCB ve polimer reçine amberlit XAD-2'dir. Tüm bu ekstraksiyon yöntemleri %75-%95 arasında geri kazanım sağlamaktadır (Hatik ve Tekel 1996, Tolosa vd 1996).

Organofosforlu pestisitlerin analizinde GC-NPD, GC-ECD veya FPD-P instrümental teknikleri kullanılmaktadır. Uygun dedektörün seçimi seçicilik ve hassasiyete göre değişmektedir. Doğruluk tayini için kütle spektrometrik dedektör kullanımı (MSD) sıkça uygulanan bir tekniktir (Torres vd 1995).

Pichon ve Hennion (1994) tarafından organofosforlu pestisit kalıntılarının LC-UV ile belirlenmesi çalışılmıştır.

1.6. Organofosforlu Pestisitlerin Su Ortamındaki Kalıcılıkları

Sudaki pestisit kalıntılarının toksik etkisi, bu kirleticilerin konsantrasyonuna ve çevre tarafından bozunma süresine bağlıdır. Bu nedenle, aquatik çevredeki kalıcılıkları önem taşımaktadır (Medina vd 1999).

Organofosforlu pestisitlerin su ortamındaki kararlılığı farklı görüşlerdeki Ulusal Pestisit Survey (NPS) ve Avrupa Birliği Komisyonunun (CEC) tartışma konusudur. NPS, bu pestisitlerin biyolojik olarak inhibe edilmiş kaynak sularında 4°C'de 14 gün içinde %100 bozunmasını önermekte, fakat, akuatik çevrede rastlanan parathion, azinphos-methyl, fenitrothion, demeton, fenthion ve malathion gibi pestisitler NPS listelerinden çıkarıldıkları halde, CEC listelerinde yer almaktadırlar. NPS, yukarıda belirtilen koşullarda saklanan, aralarında diazinon, disulfaton, phosmet gibi pestisitlerin bulunduğu birçok farklı organofosforlu pestisitinin %100 bozunduğunu gözlemlemiştir. NPS ve CEC arasındaki görüş ayrılığı, organofosforlu pestisitlerin hangi doğal çevre koşullarında kalıcı olduklarının araştırılmasını gerekli kılmaktadır (Lacorte vd 1995).

Günümüzde kullanılmakta olan yüzlerce pestisit bulunmasına karşın, çok az sayıda farklı pestisitinin değişik çevre koşullarındaki bozunmaları çalışılmıştır. Yapılan bozunma çalışmalarının çoğu, kapalı ortamda, biyolojik olarak inhibe edilmiş, karanlık,

steril sularda ve çevredeki konsantrasyon seviyelerinden çok daha yüksek seviyelerde (0.1-1 mg/L) yapılmıştır. Bu nedenle, laboratuvar koşullarında elde edilen değerlerin gerçek çevre sularına ekstrapolasyonu mümkün olmamaktadır. Dolayısıyla pestisitlerin bozunmasında gerçek çevre sularının kullanılması, aynı iklim koşullarının sağlanması ve çevrede bulunan miktara yakın seviyelerdeki pestisit miktarları ile çalışılması gerekmektedir.

Hafif asidik olan distile suda yapılan bazı organofosforlu pestisitlerin hidroliz çalışmalarının sonucundan, organofosforlu pestisitlerin uygulamadan sonra toksisitelerini düşünülenden daha uzun bir periyotta koruduğu ve dolayısıyla düşünülenden daha zararlı olduğu açıklanmıştır (Coward vd 1971).

Suda bulunan pestisit ve organik materyallerin bozunması; ışık, pH, sıcaklık, sediment tipi, tuzluluk ve ortamda bulunan mikroorganizmalar gibi bazı faktörlere bağlıdır (Lydy vd 1990, Wang ve Hoffman 1991).

Wang ve Hoffman (1991) tarafından Florida'nın doğusunda bulunan Indian nehrinde malathion ve parathionun bozunması çalışılmıştır. Hidrojen iyon konsantrasyonu, sıcaklık, tuzluluk ve mikroorganizmalar her ikisinin kalıcılığını da etkilemiştir. Malathionun bozunmasında en etkili yol alkali hidroliz iken ($t_{1/2} = 1.65$ gün), biyolojik ve fotolitik bozunma çok az etkili olmuştur. Buna karşılık parathionun bozunmasında biyolojik etkileşimler daha etkili olmuştur. Parathionun yarılanma ömrü pH 8.16'da steril ortamda 30.8 gün iken steril olmayan ortamda 7.84 gün olarak bulunmuştur.

Phosmet, dialifor, malathion, methyl-chlorpyrifos, dicapthon, chlorpyrifos ve parathionun hidrolizi 20°C ve 37.5°C'de (pH=7.4) distile suda çalışılmıştır. Benzer çalışmalar 20°C ve pH 6.1'de de yürütülmüştür. 20°C'deki (pH=7.4) yarılanma ömürleri phosmet için 7.1, parathion için 130 gün arasında olmak üzere değişmektedir. 37.5°C'deki bozunma hızları 20°C'dekinden yaklaşık 5-7 kat daha hızlıdır (Freed vd 1979).

Methyl-parathionun kimyasal hidroliz hızının sudaki tuz içeriğinin artmasıyla azaldığı, ancak NaCl'ün hidroliz prosesinde yer almadığı, iyonik şiddet arttıkça, hidroliz hızına etki eden hidroksit iyonlarının mobilitesinin düştüğü savunulmaktadır (Badawy ve El-Dib 1984).

Little Miami nehrinden alınan su örneklerinde parathion, methyl-parathion, malathion, ethion, trithion, fenthion, dimethoate, merphos, azodrin diye bilinen thiophosphate pestisit kalıcılıkları 8 hafta boyunca çalışılmıştır. Sekiz haftanın sonunda Azodrin hiç bozunmadan kalırken, diğerleri değişik hızlarla bozunmuşlardır (Eichelberger ve Lichtenberg 1971).

Medina vd (1999) tarafından yapılan bir çalışmada Venezuela'daki Limon nehrinde organofosforlu pestisitlerden mevinphos, diazinon, parathion, malathion, azinphos, coumaphos, phorate, disulfoton, fenitrothion, chlorfenvinphos, methidathion ve tetrachlorvinphosun kalıcılıklarına, güneş ışığının, adsorpsiyonun ve uçuculuğun etkileri çalışılmıştır.

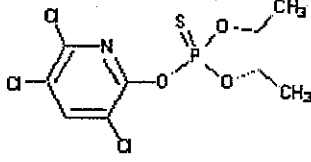
1.7. Bu Çalışmada Kullanılan Organofosforlu İnsektisitler

1.7.1. Chlorpyrifos (Dursban)

Çizelge 1.5. Chlorpyrifosun kullanıldığı bitki ve etki ettiği zararlılar

Kullanıldığı	
Bitki	Zararlı
MEYVE	Yaprak biti, Amerikan beyaz kelebeği, San-Jose kabuklu biti, sarı ağaç kurdu, armut kaplani, armut kırmızı kabuklu biti, elma iç kurdu, dut kabuklu biti, elma gövde kurdu, yaprak bükenler, şeftali kabuklu biti
ZEYTİN	Zeytin kabuklu biti, zeytin güvesi
BAĞ	Salkım güvesi
SEBZE	Pamuk yaprak kurdu, soğan psyllası, patetes böceği, yeşil kurt, beyaz sinek, lahana göbek kurdu
AYÇİÇEĞİ	Çayır tırtılı, yeşil kurt
PAMUK	Pamuk yaprak kurdu, yeşil kurt
ANTEP FISTIĞI	Fıstık karagöz kurdu
HUBUBAT	Hububat hortumlu böceği, ekin kambur böceği
MISIR	Mısır koçan kurdu
MERCİMEK	Yeşil kurt
MERCİMET – NOHUT	Mantolu böcek
ŞEKER PANCARI	Yay kuyrukluları, kırkayaklar, tel kurtları, pancar piresi, gammalı kelebek, bozkurt

Çizelge 1.6. Chlorpyrifosun özellikleri(Worthing ve Walker 1987)

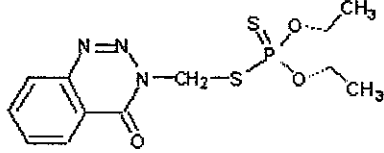
IUPAC	O,O-dietil O-3,5,6-trikloro-2piridil fosforotioat
Formül	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS
Kimyasal yapısı	
LD ₅₀	135-163 mg/Kg
E.N.	42-43,5°C
Buhar basıncı	2.5 mPa (25°C)

1.7.2. Azinphos-ethyl (Guthion)

Çizelge 1.7. Azinphos-ethyl'in kullanıldığı bitki ve etki ettiği zararlılar

Kullanıldığı	
Bitki	Zararlı
MEYVE	Tomurcuk tırtırları, yazıcı böcekleri, altın kelebek,doğu meyva güvesi, sarı ağaç kurdu, yüzük kelebeği, virgül kabuklu biti, armut kaplani, dalkıran, armut kırmızı biti, elma iç kurdu, erik iç kurdu, badem iç kurdu, dut kabuklu biti, kiraz sülüğü, şeftali filiz güvesi, şeftali virgül kabuklu biti, fıstık göz kurdu
ZEYTİN	Kabuklu biti
BAĞ	Salkım güvesi, bağ maymuncuğu
ANASON	Anason güvesi, yaprak bitleri
GÜL	Gül filiz arısı, kabuklu bit, yaprak biti
PAMUK	Dikenli kurt, yapraklı biti, yeşil kurt
SEBZE	Patetes böceği ve güvesi
SÜS BİTKİLERİ	Yaprak bitleri

Çizelge 1.8. Azinphos-ethylin özellikleri(Worting ve Walker 1987)

IUPAC	S-3,4-dihidro-4oxo-1,2,3-benzotriazin-3-iletimilO,O dietil fosforoditioat
Formül	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS ₂
Kimyasal yapısı	
LD ₅₀	16.4 mg/Kg
E.N.	53 °C
Buhar basıncı	< 0,029 mPa (20 °C)

1.7.3. Ethion

Çizelge 1.9. Ethionun kullanıldığı bitki ve etki ettiği zararlılar

Kullanıldığı	
Bitki	Zararlı
MEYVE	Sanjose, virgül kabuklu biti, armut kırmızı kabuklu biti, dut kabuklu biti, şeftali virgül kabuklu biti, şeftali filiz güvesi, antep fıstığı göz kurdu
BAĞ	Salkım güvesi

Çizelge 1.10. Ethionun özellikleri (Worthing ve Walker 1987)

IUPAC	O,O,O',O'-tetraetil S,S'methilen bis fosforoditioat
Formül	C ₉ H ₂₂ O ₄ P ₂ S ₄
Kimyasal yapısı	
LD ₅₀	208 mg/Kg
D.N.	(-12) – (-15) °C
Buhar basıncı	0,20 mPa (25 °C)

1.7.4. Phorate (Thimet)

Çizelge 1.11. Phorate'in kullanıldığı bitki ve etki ettiği zararlılar

Kullanıldığı	
Bitki	Zararlı
Kültür Bitkileri	
Pamuk	Beyaz sinek
Hububat	Ekin koşnili

Çizelge 1.12. Phorate'in özellikleri (Worhting ve Walker 1987)

IUPAC	O,O-dietil-S-etiltiometil fosforoditioat
Formül	$C_7H_{17}O_2PS_3$
Kimyasal yapısı	
LD ₅₀	1.6-3.7 mg/Kg
K.N.	118-120 °C (0.8 mm Hg)
Buhar basıncı	85 mPa (25°C)

1.8. Amaç

Çevre sularında aynı tür pestisitlerin bozunmaları ile ilgili çalışmalar karşılaştırıldığında, kalıcılıklarının ülkelere, iklim koşullarına ve suların içeriklerine göre farklılıklar gösterdiği sonucuna varılmaktadır (Freed vd 1979, Wang ve Hoffman 1991, Cowart vd 1971, Lartiges ve Garrigues 1995). Bu nedenle bu konudaki çalışmaların sayısı artırılmalıdır. Ülkemiz için literatüre bakıldığında bu tür bir çalışmaya rastlanmamaktadır.

Bu çalışmanın amacı, Antalya ve çevresinde kullanılan, bölüm 1.7'de özellikleri ayrıntılı olarak verilen chlorpyrifos, azinphos-ethyl, phorate ve ethion olarak bilinen toplam dört organofosforlu insektisit saf su ve Aksu çayı su örneklerinde bozunmalarına sıcaklık, pH, fotodegradasyon, biodegradasyon, adsorpsiyon, uçuculuk etkilerinin incelenmesi ve iki farklı su tipinin bozunmaya etkisinin karşılaştırılmasıdır.

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Analitik saflıktaki pestisit standartları; chlorpyrifos (%99.6), azinphos-ethyl (%99.3), phorate (%95.5) ve ethion (%99.7) Reidel-de Haën'den alınmıştır. Pestisitlerin stok çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan aseton ve standart çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan toluen Merck'ten, pestisitlerin sudan ekstraksiyonu esnasında kullanılan diklormetan(DCM) Reidel-de Haën'den temin edilmiştir.

Çalışmalarda kullanılan tüm çözgenler HPLC saflıktadır.

Ekstraksiyon işleminden gelebilecek suyun uzaklaştırılmasında kullanılan susuz Na_2SO_4 Fluka'dan temin edilmiştir. Kullanımından önce 48 saat 160°C de kurutulmuştur.

Aksu çayının çözünmüş oksijen miktarının ölçümünde Merck'ten temin edilen oksijen test kiti, nitrat (NO_3^-) analizi için de yine Merck'ten temin edilen Nitrat test kiti kullanılmıştır.

Destile su örneklerinin pH'sının ayarlanmasında kullanılan analitik saflıktaki NaOH Merck'ten, HCl çözeltisi Reidel-de Haën'den temin edilmiştir.

Ekstraktların çözgeninin buharlaştırılarak uzaklaştırılmasında kullanılan N_2 gazı HABAŞ'tan temin edilmiştir.

Aksu çayı su numunesinin bakteri sayımında kullanılan LB (Lennox Lbroth) katı besiyeri Sigma'dan temin edilmiştir.

Bütün çalışmalarda destile su kullanılmıştır.

2.1.2. Deneylerde kullanılan cihazlar

İnsektisit stok çözeltilerinin hazırlanması için gerekli tartımlar Chyo JL-200 marka elektronik terazi ile gerçekleştirilmiştir.

Stok çözeltilerden standart çözeltilerin hazırlanmasında Biohit marka 100-1000 µL ve 1000-5000 µL aralığında ayarlanabilen otomatik pipetler kullanılmıştır.

Suların iletkenlik ölçümü için WTW marka LF 537 model kondüktometre, pH ölçümü için Hanna marka cep pH metresi, pH ayarlamaları için de Consort P207 marka pH-metre kullanılmıştır.

İnsektisitlerin bozunmasına sıcaklığın etkisinin çalışılması sırasında sabit sıcaklığı sağlayan Senyo MIR 152 marka inkübatör ve Memmert marka etüv kullanılmıştır.

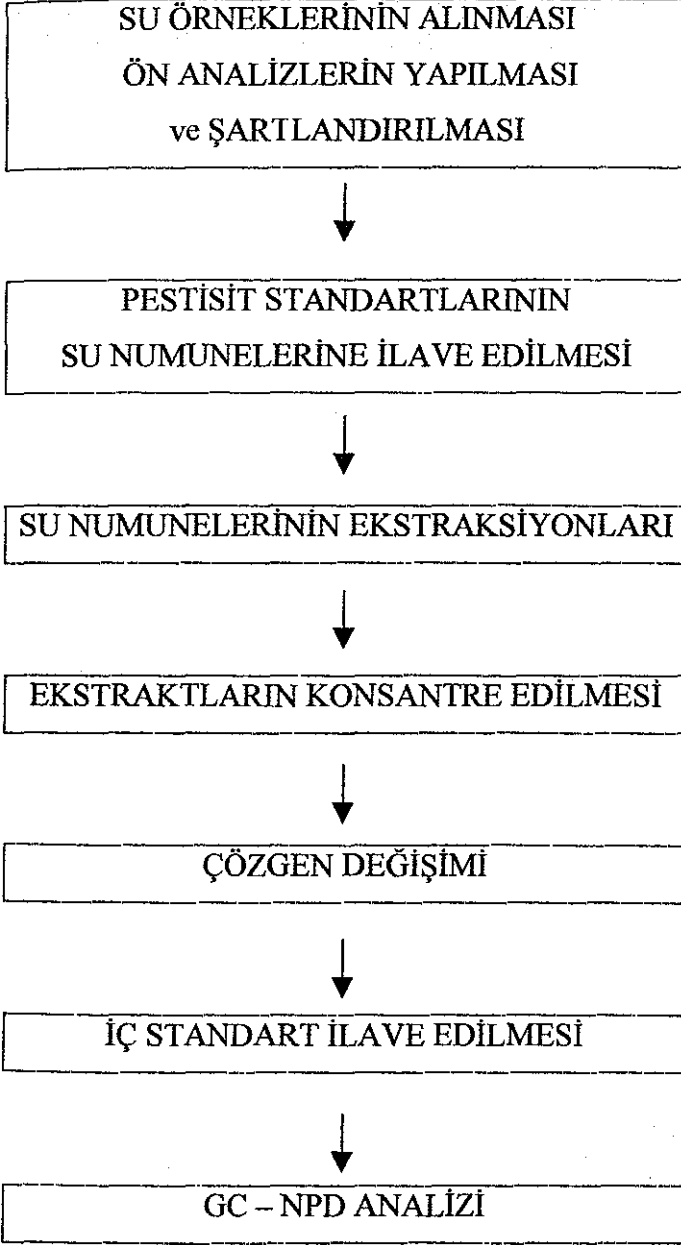
Suların sterilizasyonunda Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü'nde bulunan HA-240M model otoklav kullanılmıştır.

Aksu Çayı'nda NO_3^- analizi ölçümünde UV-160A Shimadzu marka UV-Visible spektrofotometresi kullanılmıştır.

Pestisitlerin kantitatif analizlerinde destile suda yapılan çalışmaların bir kısmı Süleyman Demirel Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Autosystem-XL gaz kromatografisi ve CP-SİL 19 CB (%14 cyanopropyl-phenyl, %86 dimethyl-polysiloxane), 30mx0.32mmx0.25µm kapiler kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Destile su çalışmalarının diğer yarısı ve Aksu Çayı su numunelerinin kantitatif analizleri Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Antalya İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'nde bulunan Agilent 6890 Series GC-System ve HP-5 (%5 phenil methyl siloxane) ve 30mx0.32mmx0.25µm kapiler cam kolon kullanılarak yapılmıştır.

2.2. Metot

Çalışmada izlenen deneysel yöntem Şekil 2.1’de verildiği üzere özetlenmiştir.



Şekil 2.1. Deneysel yöntemin akım şeması

2.2.1. Destile su örneklerinin alınması ve şartlandırılması

Destile su örneklerinden 2L alınarak, amber renkli teflon kapaklı cam şişelere konulmuştur.

2.2.1.1. pH ve sıcaklığın etkisinin incelenmesi için destile su örneklerinin şartlandırılması

Destile su örneklerine eklenen organofosforlu insektisitlerin üç farklı başlangıç pH'ında (6, 7, 8) zamana karşı bozunmalarının incelenmesi için, sular %10'luk HCl çözeltisi ve 1 M'lik NaOH çözeltisi kullanılarak pH metre yardımıyla sabit sıcaklıkta (25°C) belirtilen başlangıç pH değerlerine ayarlanmıştır.

Destile su örneklerinde aynı insektisitlerin bozunmasına sıcaklığın etkisi de çalışılmıştır. Bunun için 10, 25 ve 40°C olmak üzere üç farklı sıcaklık seçilmiştir. 2L'lik destile su numuneleri sabit başlangıç pH değerine (pH 7), ayarlanarak çalışılması istenen sıcaklıklara inkübatörde bekletilerek şartlandırılmıştır.

2.2.2. Aksu çayı su numunelerinin alınması ve şartlandırılması

2.2.2.1. Aksu çayı su numunelerinin alınması

Antalya'dan Serik'e giden E24 karayolu üzerindeki köprünün kuzeyindeki, Şekil 2.2'de gösterilen noktadan TS-2536'nın öngördüğü şekilde 2L'lik amber şişelere değişik derinliklerden ve mesafelerden su örnekleri alınarak laboratuvara getirilmiştir.

Örnekleme, Aralık 2001 ve Nisan 2002 olmak üzere iki kez yapılmıştır. Aralık ayında alınan su numunelerinde insektisitlerin bozunmasına sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Pestisitlerin yoğun olarak kullanımının başladığı Nisan ayında alınan su numunelerinde insektisitlerin bozunmasına adsorbsiyon, biyodegradasyon, fotodegradasyon ve uçuculuğun etkileri çevre koşullarına açık ortamda incelenmiştir.

2.2.2.2. Aksu ayı su numunesinin n analizi

Aralık ve Nisan aylarında alınan Aksu ayı su örneklerinin alındığı yerde suyun sıcaklığı, pH'sı ve çözünmüş oksijen miktarı ölçülmüştür.

Su numuneleri laboratuvara getirildikten hemen sonra kondüktometre yardımı ile iletkenliği ölçülmüş ve bekletilmeden diğerk analizleri de yapılmıştır.

Nisan ayında alınan su örneklerinde bakteri yoğunluğu aşağıdaki yönteme göre yapılmıştır.

Bu amaçla steril koşullar altında alınan Aksu ayı su numuneleri %0.85'lik NaCl zeltisi bulunan tüplerde 10^{-1} , 10^{-2} ve 10^{-3} 'e kadar seyreltilmiştir. Seyreltilmiş su çözeltilerinin 0.1 mL'si LB katı besiyere yayma metodu ile ekilmiştir. 30°C'lik etüvde 4 gün inkübe edilmiştir. Bakteri sayısı petri sayım yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Ortamda çoğalmış bakterilerin kolonileri sayılmıştır. Bakteri ekimi üç tekrarlı yapılmıştır. Sonuçların aritmetik ortalaması alınmıştır (Wollum 1982). Suyun 1 mL'sindeki bakteri sayısı c.f.u (coloni formed unit)/mL olarak belirlenmiştir.

Ortalama koloni sayısı

$$\text{Bakteri (c.f.u)/mL} = \frac{\text{Ortalama koloni sayısı}}{\text{Seyreltilmiş numune hacmi (mL) x Seyreltme katsayısı}} \quad (2.1)$$

Aksu ayı su numunelerinin NO_3^- analizi TS 6231'in öngördüğü şekilde Nitrat test kiti kullanılarak fotometrik olarak belirlenmiştir.

2.2.2.3. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi

Destile su örneklerinde olduğı gibi, destile sudan farklı olan Aksu ayı su numunelerinde de insektisitlerin bozunmasına sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Bunun için 2L'lik su numuneleri amber renkli, teflon kapaklı cam şişelere konularak inkübatörde 10, 25 ve 40°C' lere şartlandırılmıştır.

Aksu Çayı su örneklerinde pestisitlerin bozunmasına etki eden faktörlerin incelenmesi çalışmaları Çizelge 2.5’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.5. Çalışılan koşulların tanımlanması

Örnek	PH	Sıcaklık T (°C)	Işık	Sistem	Su Hacmi (L)
Aksu (Aralık)	8.27	10	Karanlık	Kapalı 2.5L amber şişe	2
Aksu (Aralık)	8.27	25	Karanlık	Kapalı 2.5L amber şişe	2
Aksu (Aralık)	8.27	40	Karanlık	Kapalı 2.5L amber şişe	2
Aksu (Nisan)	7.95	Değişken sıcaklık	Karanlık	Kapalı 2.5L amber şişe	2
Aksu (Nisan)	7.95	Değişken sıcaklık	Transparant	Kapalı 2.5L pyrex şişe	2
Filtre Aksu (Nisan)	7.95	Değişken sıcaklık	Transparant	Kapalı 2.5L pyrex şişe	2
Aksu (Nisan)	7.95	Değişken sıcaklık	Transparant	Açık 2.5L geniş ağızlı pyrex şişe	2
Steril Aksu (Nisan)	7.95	Değişken sıcaklık	Transparant	Kapalı 2.5L pyrex şişe	2

2.2.2.4. Adsorpsiyonun etkisinin incelenmesi

İnsektisitlerin bozunmasına adsorpsiyonun etkisini incelemek üzere, su numuneleri 0.1 µm gözenekli olan membran filtreden vakum pompası yardımıyla süzölmüştür. Sonuçlar, aynı şartlarda filtre edilmemiş su numunesindeki insektisitlerin bozunma hızları ile karşılaştırılmıştır.

2.2.2.5. Biyodegradasyonun etkisinin incelenmesi

Bozunmaya biyodegradasyonun etkisini incelemek üzere, su numuneleri 121°C’de 2 atm. basınçta 20 dak. otoklavda bekletilerek sterilize edilmiştir. Bozunma çalışmaları süresince steril ortamda çalışılmıştır. Sonuçlar, aynı koşullarda fakat steril edilmeyen su numunesindeki insektisitlerin bozunma hızları ile karşılaştırılmıştır.

2.2.2.6. Uçuculuğun etkisinin incelenmesi

İnsektisitlerin uçuculuğunun bozunma hızına etkisini incelemek üzere, aynı şartlardaki su numuneleri, şişelerden birinin ağzı açık, diğerininki kapalı olmak üzere aynı ortama bırakılmıştır.

2.2.2.7. Fotodegradasyon etkisinin incelenmesi

Bozunma hızına fotodegradasyonun etkisini incelemek üzere, aynı koşullardaki su numunelerinden biri amber renkli şişeye konularak, etrafı alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Bu şekilde gün ışığını görmesi engellenmiştir. Diğer su numunesi ise transparant borosilikat cam şişede bekletilerek bozunma çalışmaları yürütülmüştür. Fotodegradasyonun etkisi her iki şişedeki bozunma hızı karşılaştırılarak belirlenmiştir.

2.2.3. İnsektisit standartlarının su numunelerine ilave edilmesi

Analitik saflıktaki insektisit standartlarının aseton içerisinde %1'lik(w/v) stok çözeltileri hazırlanmıştır. Stok çözeltiler yine aseton ile seyreltilerek su içerisindeki başlangıç konsantrasyonları 50 µg/L olacak şekilde 2.2.1 ve 2.2.2'de hazırlanışları ayrıntılı olarak anlatılan su numunelerine mikropipet yardımı ile ilave edilmiştir.

Destile su çalışmalarında insektisit standartları destile suya ayrı ayrı ilave edilmiştir. Aksu Çayı su numuneleri çalışmalarında ise çalışılan dört insektisit aynı anda, yine herbirinin başlangıç konsantrasyonu 50 µg/L olacak şekilde su numunelerine ilave edilmiştir.

Çevreye açık olan çalışmalarda, insektisit ilave edilmiş su numuneleri deney süresince fakültenin çatısına yerleştirilmiştir.

2.2.4. Su numunelerinin ekstraksiyonu

İnsektisit ilave edilen destile su örnekleri 12 hafta boyunca sırasıyla hemen (to), 3., 7., 14., 28., 56 ve 84. günlerde olmak üzere ekstrakte edilmiştir.

Aralık ayında sıcaklığın etkisini incelemek üzere alınan Aksu Çayı su örnekleri de 12 hafta boyunca insektisit ilave edildikten hemen sonra (to), 3., 7., 14., 28., 56., 84. günlerde ekstrakte edilmiştir.

Nisan ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinin çevreye açık olan çalışmalarında, su numuneleri 8 hafta boyunca insektisit ilave edildikten sonra hemen (to), 3., 7., 14., 21., 28., 42. ve 56. günlerde olmak üzere ekstrakte edilmiştir.

Ekstraksiyonlar klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi ile aşağıdaki gibi yapılmıştır. Herbir su numunesinden 25 ml alınarak iki kez 4 mL diklormetan (DCM) ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraktlar teflon kapaklı 10 ml'lik cam tüplerde toplanmıştır. Bu tüplere 48 saat 160°C'de kurutulmuş, yaklaşık 0.3 gr Na_2SO_4 ilave edilerek ekstraksiyon işleminden gelebilecek su uzaklaştırılmıştır. Ekstrakt numuneleri GC-NPD analizlerine kadar -25°C'deki dipfrizde saklanmıştır.

2.2.5. Ekstraktların konsantre edilmesi ve çözgen değişimi

GC-NPD analizlerinden önce ekstraktların çözgeni (DCM) 35 °C'de N_2 atmosferi altında bir miktar buharlaştırıldıktan sonra ve 2 ml'lik viallere aktararak, dikkatli bir şekilde kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır.

Çözgeni uçurulmuş olan viallere mikropipet yardımı ile 500 μL toluen ilave edilmiştir.

2.2.6. İç (internal) standart ilave edilmesi

Destile su çalışmaları esnasında NPD dedektörünün oldukça hassas, ancak kararlı olmadığı görülmüştür. Bu nedenle, destile suda ethion ve phoratin analizlerinde azinphos-ethyl internal standart olarak kullanılmıştır. Aksu Çayı'nın çevreye açık çalışmalarında internal standart olarak bromophos-ethyl kullanılmıştır.

GC-NPD analizlerinden hemen önce 1 ppm'lik internal standardın toluende hazırlanmış çözeltisinden numunelere 250 µL ilave edilmiştir.

2.2.7. Kromatografik analizler

2.2.7.1. Destile suya ilave edilen insektisitlerin kromatografik analizleri

Destile suda,

Chlorpyrifos için gaz kromatografisi ile aşağıdaki koşullarda çalışılmıştır:

Cihaz	: GC-NPD Perkin Elmer Autosystem-XL
Kolon	: CP-Sil 19 CB %14 cyanopropyl-phenyl %86 dimethyl-polysiloxane, 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm
Enjeksiyon	: Splitless
Enjeksiyon hacmi	: 2 µL
Taşıyıcı gaz	: He, 4 ml/dak
Dedektör gazları	: Hava, 100 ml/dak H ₂ , 2 ml/dak
Sıcaklık programı	: 80°C (1 dak. bekleme) $\xrightarrow{30^{\circ}\text{C/dak.}}$ 275°C $\xrightarrow{4^{\circ}\text{C/dak}}$ 280°C (5 dak. bekleme)
Enjeksiyon sıcaklığı	: 280°C
Dedektör sıcaklığı	: 280°C

Azinphos-ethyl, phorate ve ethion için aşağıdaki koşullarda çalışılmıştır:

Cihaz : Agilent 6890 GC
Kolon : HP-5 %5 phenyl methyl siloxone, 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm
Taşıyıcı gaz : He, 4 ml/dak.
Dedektör gazları : Hava, 60 ml/dak.
H₂, 3 ml/dak.
Sıcaklık programı : 80°C (1 dak. bekleme) $\xrightarrow{30^\circ\text{C/dak.}}$ 220°C $\xrightarrow{6^\circ\text{C/dak.}}$ 280°C (5 dak. bekleme)

(Diğer şartlar chlorpyrifos ile aynıdır.)

Enjeksiyon : Splitless
Enjeksiyon hacmi : 2 µL
Enjeksiyon sıcaklığı : 280 °C
Dedektör sıcaklığı : 280 °C

2.2.7.2. Aksu çayı su numunelerine ilave edilen insektisitlerin kromatografik analizleri

Aksu Çayı su numunelerinin kromatografik analizinde aşağıdaki koşullarda çalışılmıştır:

Cihaz : Agilent 6890 Series GC-System
Dedektör : NPD
Kolon : HP-5 %5 phenyl methyl siloxone, 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm
Enjeksiyon : Splitless
Enjeksiyon hacmi : 2 µL
Sıcaklık programı : 70°C (1 dak. bekleme) $\xrightarrow{25^\circ\text{C/dak.}}$ 150°C $\xrightarrow{3^\circ\text{C/dak.}}$ 200°C
 $\xrightarrow{8^\circ\text{C/dak.}}$ 280°C (10 dak. bekleme)
Enjeksiyon sıcaklığı : 250°C
Dedektör sıcaklığı : 330°C

2.2.8. % Geri kazanımın hesaplanması (% Recovery)

Geri kazanımın hesaplanmasında Standart Ekleme Metodu (SEM) kullanılmıştır (Marato vd 2001).

Destile su ve Aksu Çayı su numunelerine sudaki konsantrasyonları 50, 10 ve 1 $\mu\text{g/L}$ olacak şekilde insektisit standartları ilave edilmiştir. (C_{eklenen}) Su numunelerinin 2.2.4 de anlatılan klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonundan sonra Şekil 2.3'de özetlendiği üzere %R değeri herbir insektisit ve su numunesi için dört tekrarlı olarak ayrı ayrı bulunmuştur.

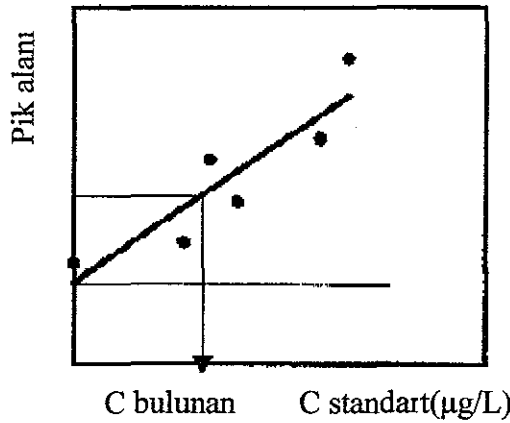
C_{standart} : Toluende hazırlanmış standart insektisit çözeltileri.

C_{bulunan} : Kalibrasyon grafiğinden bulunan insektisit konsantrasyonları.

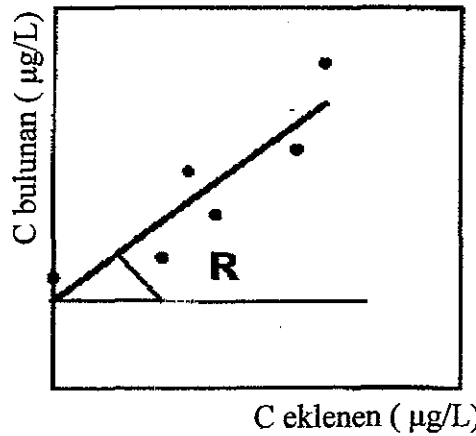
Belirli konsantrasyonda insektisit ilave edilen örnek (50, 10, 1 $\mu\text{g/L}$, $n=4$)

Analitik prosedür

aletsel sonuç
(pik alanı)



Standart eğri
(Kalibrasyon grafiği)



Standart ekleme grafiği

Şekil 2.3. %R hesaplanmasını gösteren yöntemin akım şeması.

2.2.9. Reaksiyon derecesinin belirlenmesi

Herbir insektisit, bozunma reaksiyon derecesini belirlemek amacıyla tüm farklı deneysel koşullardaki konsantrasyonlarının Neper logaritması $\ln C$ ve $1/C$ değerleri zamana (t) karşı grafiğe geçirilmiştir.

Çizilen $\ln C$ 'ye karşı t grafiklerinden regresyon katsayıları 0.65 (sadece destile su numunesinde azinphos-ethylin pH 8'deki bozunmasında) ile 0.99 arasında değişen lineer doğrular elde edilmiştir. Bu doğrulardan, çalışılan insektisitlerin bozunma tepkimesi hız eşitliğinin birinci dereceden bozunma kinetiğine uygun olduğu anlaşılmıştır.

2.2.10. Hız sabitlerinin (k) hesaplanması

Farklı deneysel koşullardaki herbir insektisit için çizilen $\ln C$ 'ye karşı t grafiklerinin eğimlerinden k, hız sabitleri belirlenmiştir.

2.2.11. Yarılanma ömürlerinin hesaplanması

Birinci dereceden hız eşitliği:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (2.2)$$

şeklindedir.

Burada;

C_t : insektisit t zamanındaki konsantrasyonunu

C_0 : başlangıç konsantrasyonunu

k : reaksiyon hız sabitini göstermektedir.

Yarılanma ömrü, $t_{1/2}$ başlangıçtaki insektisit konsantrasyonunun yarıya düştüğü zamanı göstermektedir ve 1.°den hız ifadesine göre;

$$t_{1/2} = \ln 2/k \quad (2.3)$$

eşitliği yardımı ile hesaplanmıştır.

2.2.12. Arrhenius eşitliğindeki parametrelerin belirlenmesi

İnsektisitlerin farklı sıcaklıklardaki (10, 25 ve 40°C) bozunma hızı (k) sabitleri 2.2.10'da belirtildiği üzere hesaplanmıştır. Elde edilen k değerlerinin Neper logaritması (lnk) 1/T'ye karşı grafiğe geçirilmiş ve lineer regrasyon yöntemi ile eğim ve kesim noktaları belirlenmiştir.

Arrhenius eşitliği;

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (2.4)$$

şeklindedir. Burada;

A: Arrhenius sabiti

E_a: Aktivasyon enerjisi

R: İdeal gaz sabiti (8,314 J/Kmol)

T: Mutlak sıcaklık'tır.

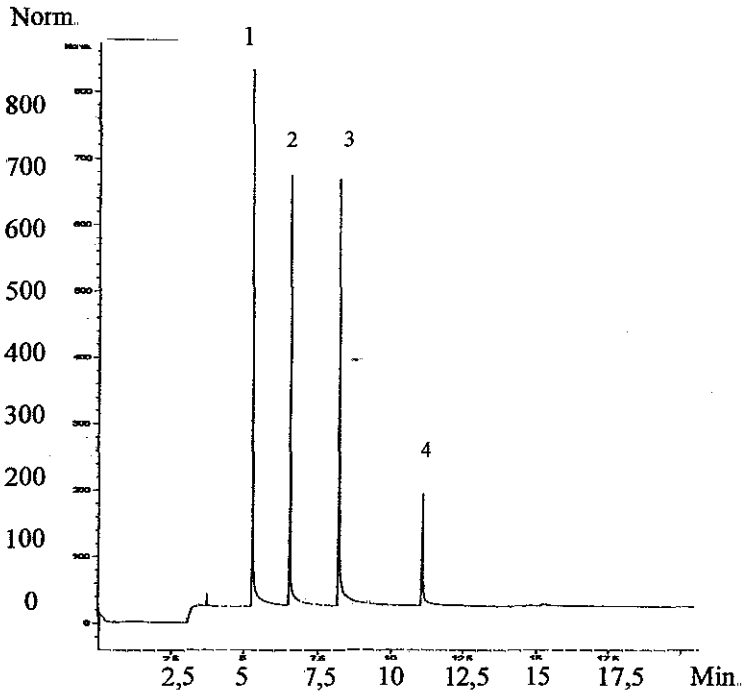
Grafikten elde edilen doğrunun kesim noktasından A değeri, eğimden de E_a değeri hesaplanarak, insektisitlerin bozunma hızının (k) sıcaklığa bağımlılığı Arrhenius eşitliği yardımıyla bulunmuştur.

3. BULGULAR

3.1. Destile Su Ortamındaki İnsektisitlerle Yapılan Çalışmaların Sonuçları

3.1.1. Kromatografik (GC-NPD) analiz sonuçları

Destile su numunelerindeki insektisitlerin kantitatif analizinde 2.2.7.1’de verilen GC-NPD koşullarında çalışılmıştır. Elde edilen kromatogram Şekil 3.1’de görülmektedir.



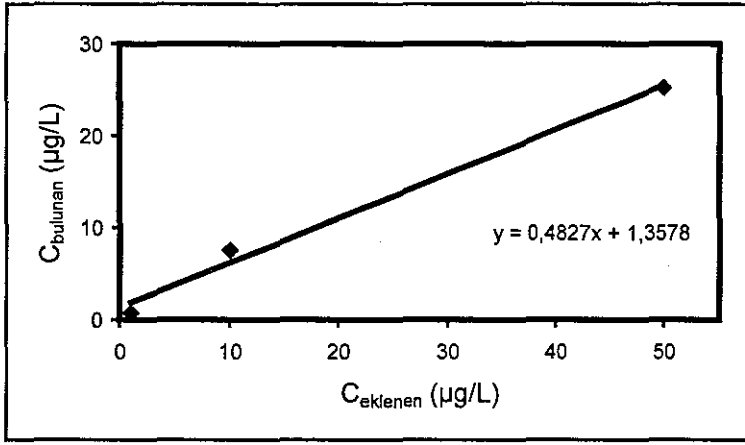
Şekil 3.1. Destile suda çalışılan insektisit standartlarının (herbiri 5 ng) GC-NPD kromatogramı. 1=phorate, 2=chlorpyrifos, 3=ethion, 4=azinphos-ethyl

Piklerin birbirinden ayrılışını ve her bir insektisitın alıkonma zamanını gösteren bu kromatogramdan yararlanarak, insektisitlerin su numunelerindeki kantitatif analizine geçilmiştir.

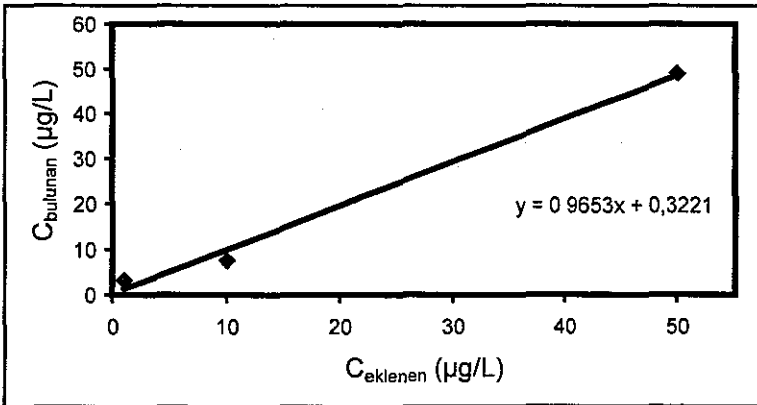
3.1.2. Geri kazanım (%R) sonuçları

Destile suda chlorpyrifos, azinphos-etyhl, phorate ve ethion için elde edilen $C_{bulunan}$ - $C_{eklenen}$, (standart ekleme grafiği) grafikleri sırasıyla Şekil 3.2, 3.3, 3.4 ve 3.5'de verilmiştir. İnsektisitler sudaki konsantrasyonları 50, 10 ve 1 $\mu\text{g/L}$ olacak şekilde su numunelerine ilave edilmiştir. Su numuneleri herbir konsantrasyon için dört tekrarlı olarak çalışılmıştır(dört ayrı ekstraksiyon ve dört ayrı GC-NPD ölçümü). Bu grafiklere ait veriler Ek 1'de sunulmuştur.

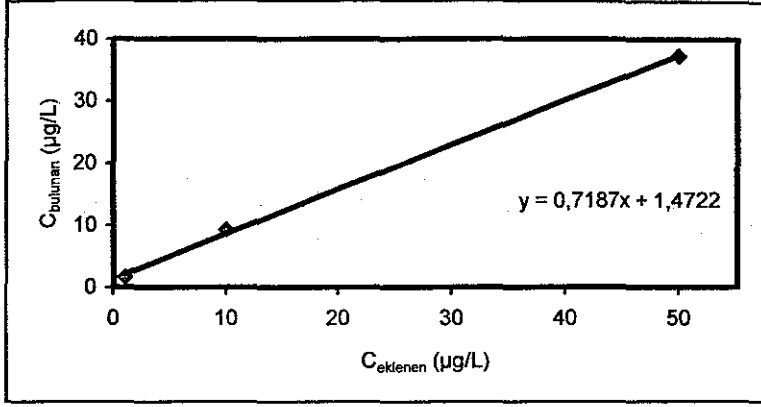
İnsektisitlerin kantitatif analizlerinde kullanılan kalibrasyon doğruları Ek 2'de verilmiştir. Chlorpyrifos için 1. Kalibrasyon doğrusu kullanılmıştır.



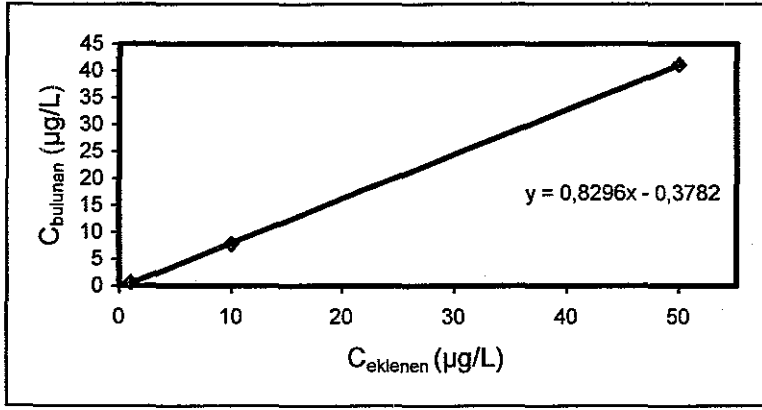
Şekil 3.2. Destile suda chlorpyrifosun %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan}$ - $C_{eklenen}$ grafiği



Şekil 3.3. Destile suda azinphos-ethylin %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan}$ - $C_{eklenen}$ grafiği



Şekil 3.4. Destile suda phorate'ın %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan} - C_{kalanen}$ grafiği



Şekil 3.5. Destile suda ethionun %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan} - C_{kalanen}$ grafiği

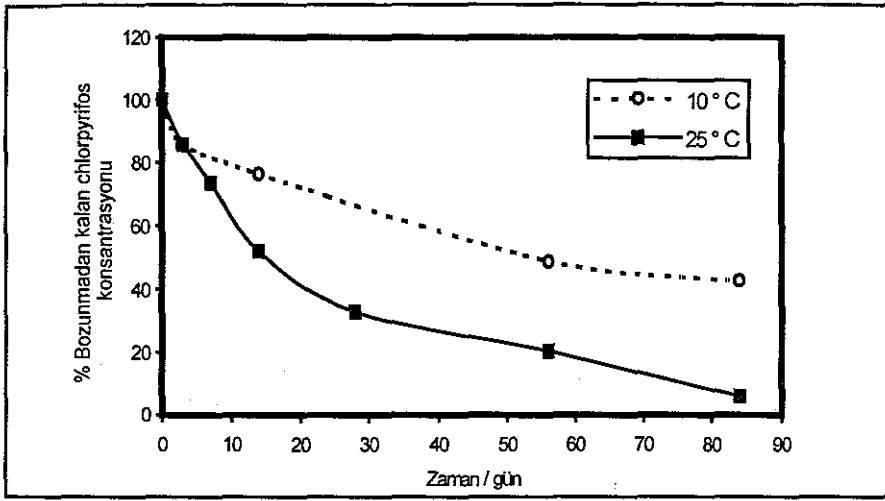
Grafiklerden doğruların eğimleri lineer regrasyon analizi ile hesaplanmıştır. Destile suda herbir insektisit için eğimin karşılık geldiği geri kazanım (R) değerleri Çizelge 3.1'de %R olarak standart hatası ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 3.1. Destile suda çalışılan insektisitlerin dört tekrarlı çalışmadan elde edilen % ekstraksiyon verimleri (%R)

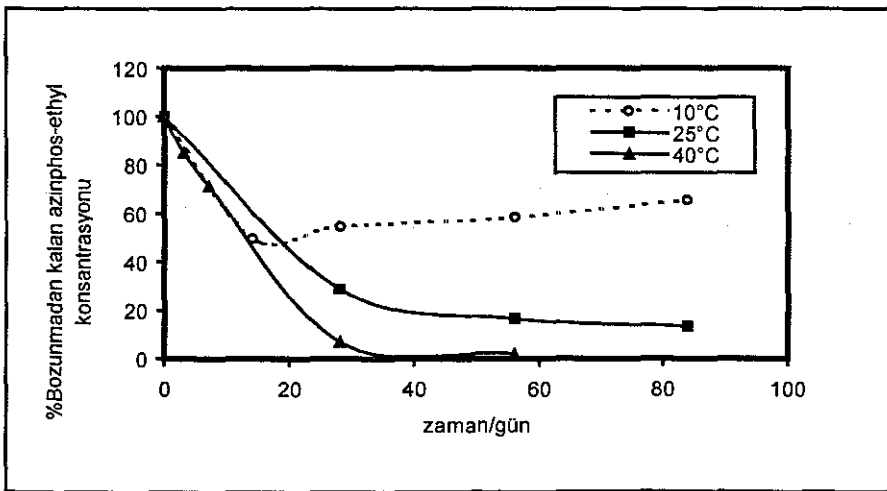
İnsektisit	% Geri kazanım (%R)
Chlorpyrifos	48,27 ± 4,89
Azinphos-ethyl	96,53 ± 8,35
Phorate	71,87 ± 2,30
Ethion	82,96 ± 0,56

3.1.3. İnsektisitlerin bozunmasına sıcaklık etkisinin sonuçları

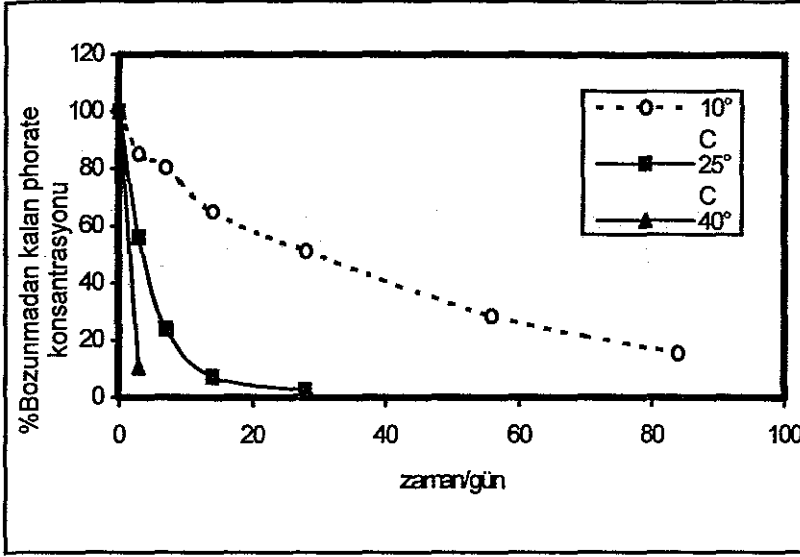
Chlorpyrifos, azinphos-ethyl, phorate ve ethionun 10, 25 ve 40°C'lerdeki % konsantrasyonlarının zamanla azalmasını gösteren grafikler, sırasıyla Şekil 3.6, 3.7, 3.8 ve 3.9'de verilmiştir. Ancak chlorpyrifos için 40°C'de GC-NPD ölçümleri yapılamamıştır. Her sıcaklık için iki paralel çalışma yapılmıştır. Bu grafiklere ait veriler Ek 3'de sunulmuştur. İnsektisitlerin kantitatif analizlerinde kullanılan kalibrasyon doğruları Ek 2'de verilmiştir.



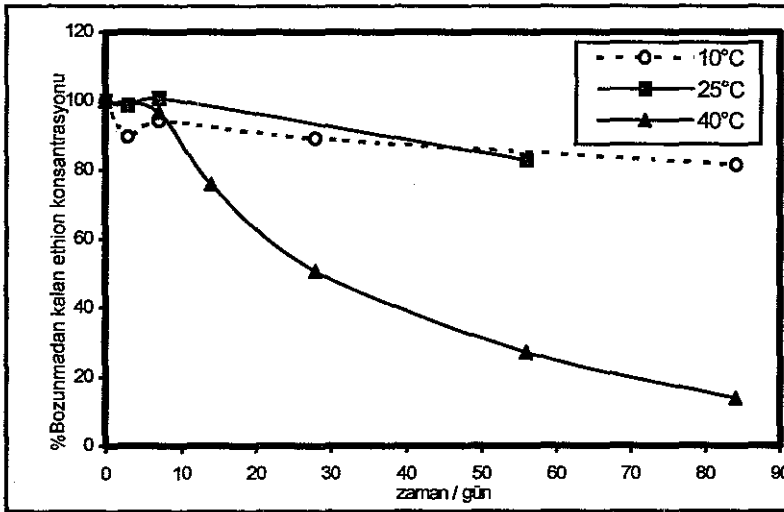
Şekil 3.6. Destile su pH 7'de chlorpyrifos için iki farklı sıcaklıkta (10, 25°C) elde edilen % konsantrasyon-zaman grafiği



Şekil 3.7. Destile su pH 7'de azinphos-ethyl için üç farklı sıcaklıkta (10, 25, 40°C) elde edilen % konsantrasyon-zaman grafiği

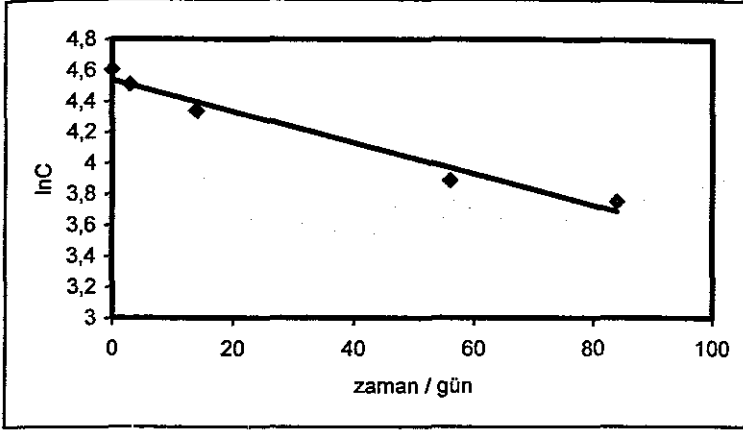


Şekil 3.8. Destile su pH 7'de phorate için üç farklı sıcaklıkta (10, 25, 40°C) elde edilen % konsantrasyon zaman-grafiği

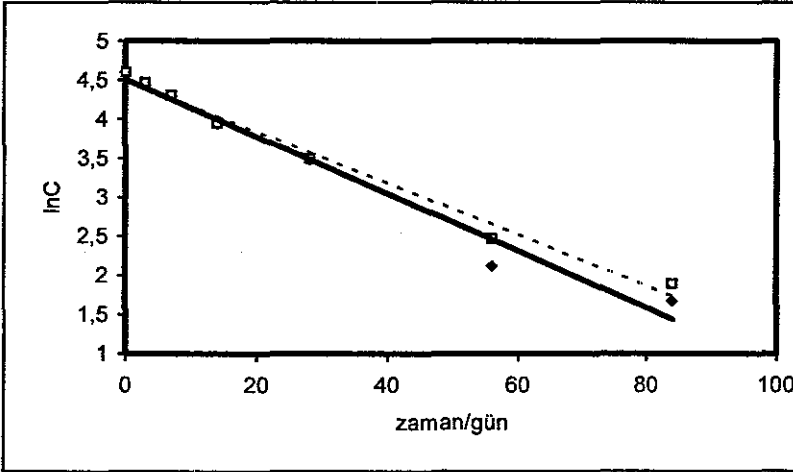


Şekil 3.9. Destile su pH 7'de ethion için üç farklı sıcaklıkta (10, 25, 40°C) elde edilen % konsantrasyon-zaman grafiği

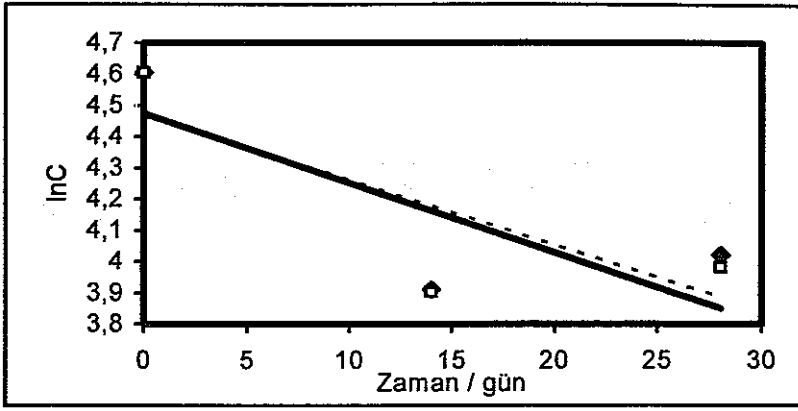
Destile suda chlorpyrifos, azinphos-ethyl, phorate ve ethionun üç farklı sıcaklıktaki (10, 25, 40°C) zamanla bozunmadan kalan konsantrasyonlarının Neper logaritması ($\ln C$)-zaman grafikleri sırasıyla Şekil 3.10, 3.11, 3.12 ve 3.13'de verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi, herbir koşulda paralel çalışılmıştır. Bu grafiklere ait veriler Ek 4'de sunulmuştur.



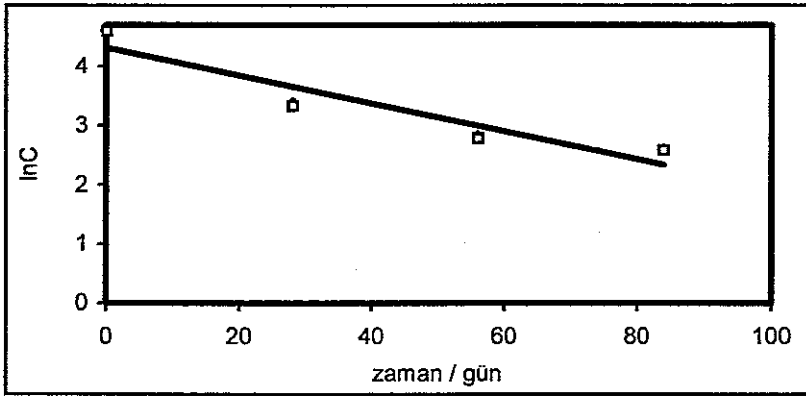
Şekil 3.10.a. Destile suda chlorpyrifosun 10°C'de k hız sabiti ölçümü için elde edilen lnC-zaman grafiği



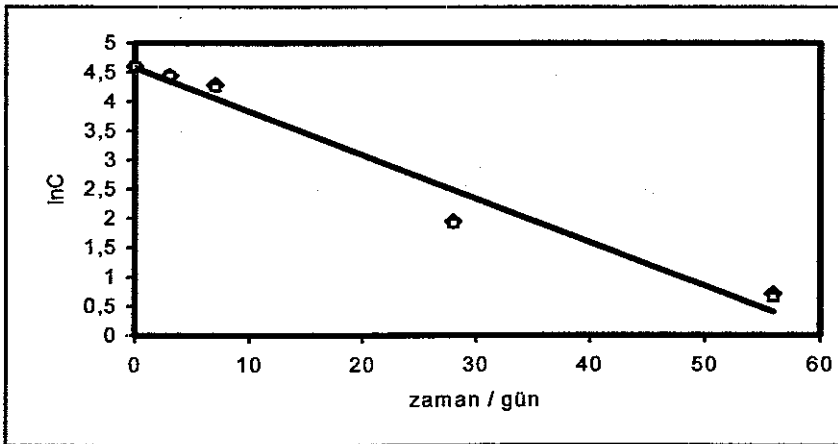
Şekil 3.10.b. Destile suda chlorpyrifosun 25°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



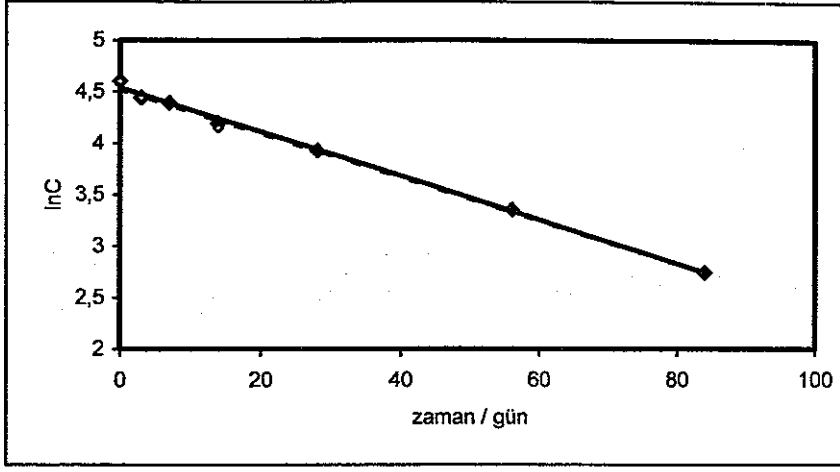
Şekil 3.11.a. Destile suda azinphos-ethylin 10°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



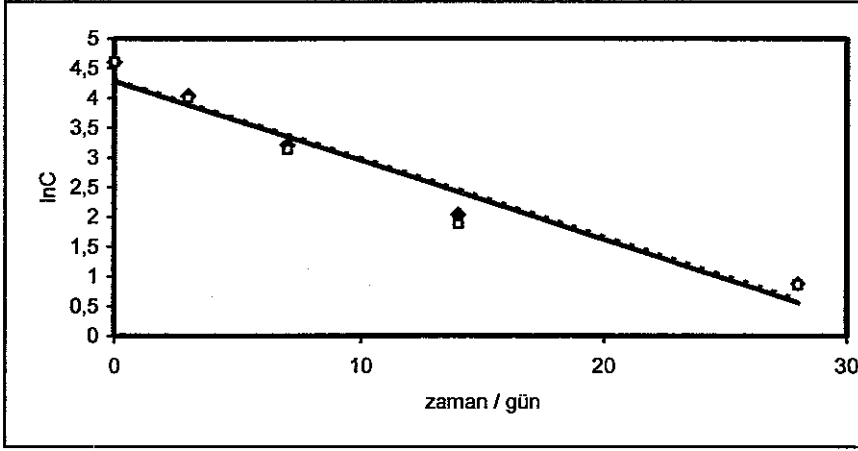
Şekil 3.11.b. Destile suda azinphos-ethylin 25°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



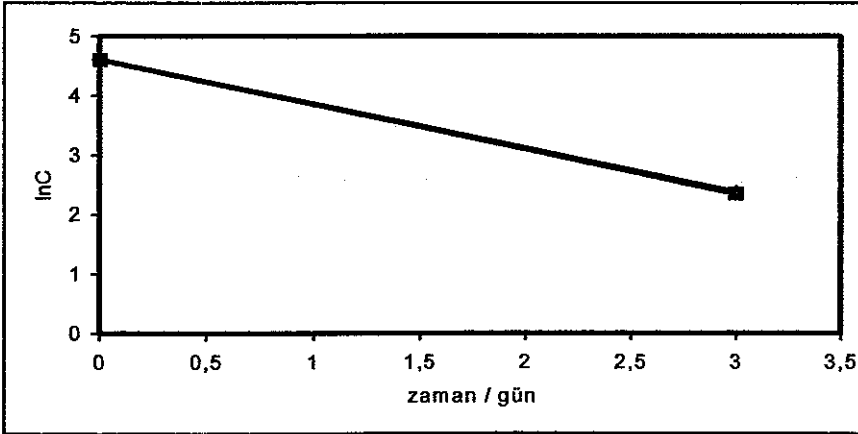
Şekil 3.11.c. Destile suda azinphos-ethylin 40°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



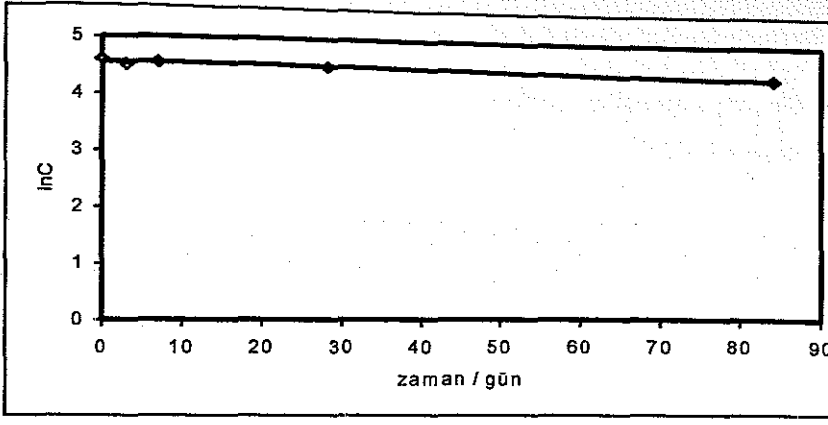
Şekil 3.12.a. Destile suda phorate'ın 10°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



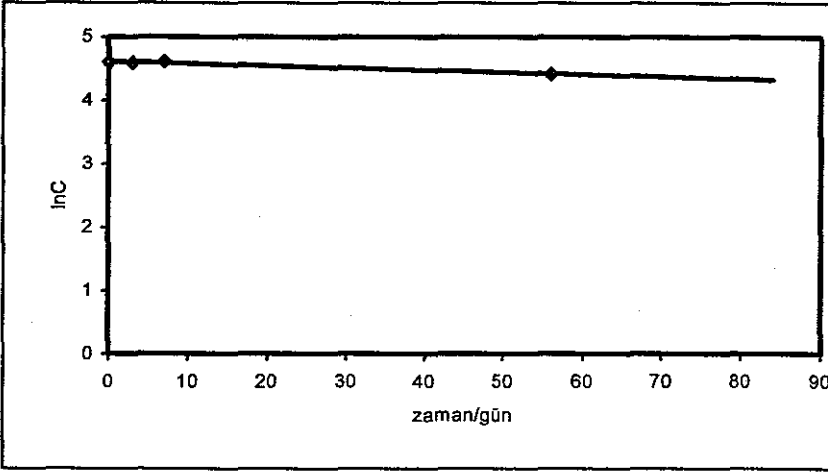
Şekil 3.12.b. Destile suda phorate'ın 25°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



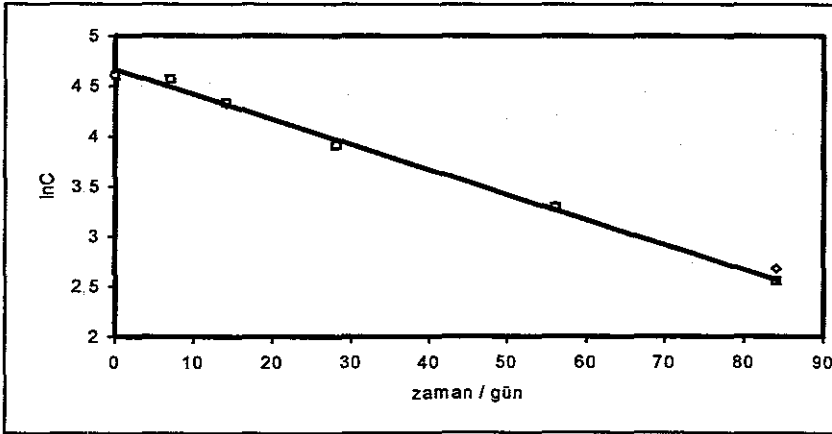
Şekil 3.12.c. Destile suda phorate'ın 40°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



Şekil 3.13.a. Destile suda ethionun 10°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



Şekil 3.13.b. Destile suda ethionun 25°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



Şekil 3.13.c. Destile suda ethionun 40°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği

Destile suda chlorpyrifos, azinphos-ethyl, phorate ve ethionun üç farklı sıcaklıktaki (10, 25 ve 40°C) lnC-zaman grafiklerinin eğimleri lineer regrasyon analizi ile hesaplanmıştır. Eğimlerden elde edilen k (gün⁻¹) hız sabitleri değerleri ve regrasyon sabitleri (R) Çizelge 3.2’de özetlenmiştir. Elde edilen k hız sabitleri kullanılarak, Eşitlik (2.3) yardımı ile yarılanma ömürleri $t_{1/2}$ (gün) hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 3.3’de sunulmuştur. Yapılan paralel ölçümlerin ortalama değerleri ölçüm aralığı ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 3.2. Destile suda çalışılan organofosforlu insektisitlerin üç sıcaklıktaki k hız sabitleri ve lnC-zaman grafiklerinin regrasyon (R) sabitleri

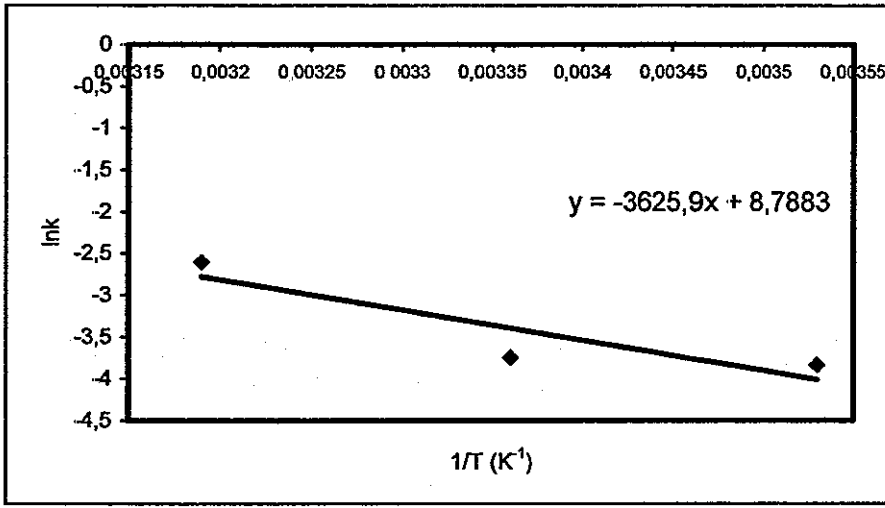
Sıcaklık (°C)	Chlorpyrifos		Azinphos-ethyl		Phorate		Ethion	
	K gün ⁻¹	R	k gün ⁻¹	R	k gün ⁻¹	R	k gün ⁻¹	R
10	$1.01 \cdot 10^{-2}$	0.9833	$2.16 \cdot 10^{-2}$ ± $7 \cdot 10^{-4}$	0.7965	$2.14 \cdot 10^{-2}$ ± 0.00	0.9981	$1.85 \cdot 10^{-3}$ ± $5 \cdot 10^{-5}$	0.8649
25	$3.48 \cdot 10^{-2}$ ± $1.65 \cdot 10^{-3}$	0.9908	$2.36 \cdot 10^{-2}$ ± 0.00	0.9430	$1.33 \cdot 10^{-1}$ ± $4 \cdot 10^{-4}$	0.9745	$3.5 \cdot 10^{-3}$ ± 0.00	0.9828
40			$7.41 \cdot 10^{-2}$ ± $4 \cdot 10^{-4}$	0.9825	$7.47 \cdot 10^{-1}$ ± $5.8 \cdot 10^{-3}$	1.000	$2.44 \cdot 10^{-2}$ ± $6.5 \cdot 10^{-4}$	0.9978

Çizelge 3.3. Distile suda çalışılan organofosforlu insektisitlerin üç sıcaklıktaki $t_{1/2}$ yarılanma ömürleri (gün)

Sıcaklık (°C)	$t_{1/2}$ (gün)			
	Chlorpyrifos	Azinphos-ethyl	Phorate	Ethion
10	68.61 ± -	32.13 ± 1.05	32.38 ± 0.00	374.59 ± 10.13
25	20.10 ± $9.6 \cdot 10^{-1}$	29.36 ± 0.00	5.23 ± 0.02	198.00 ± 0.00
40		9.35 ± 0.05	0.93 ± 0.01	28.40 ± 0.76

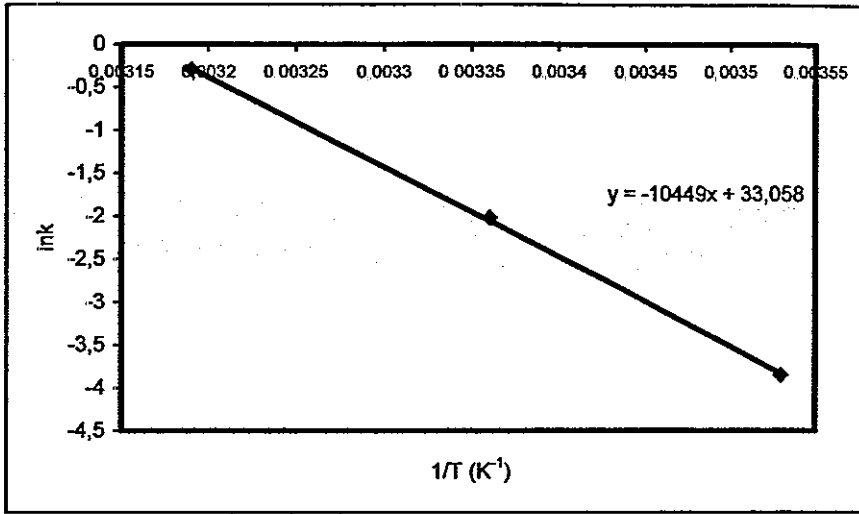
Chlorpyrifosun 40°C'deki ekstraktlarının GC-NPD enjeksiyonları yapılamadığından, burada chlorpyrifosa ait $\ln k_{1/T}$ grafiği iki nokta için sağlıklı sonuç vermeyeceğinden çizilmemiştir.

Grafiklerden eğim ve kesim noktaları lineer regrasyon analizi ile hesaplanmıştır. Elde edilen bu veriler yardımıyla herbir insektisit için Arrhenius eşitliği kullanılarak, k hız sabitleri sıcaklığın fonksiyonu olarak Eşitlik 3.1, 3.2 ve 3.3'de formüle edilmiştir.



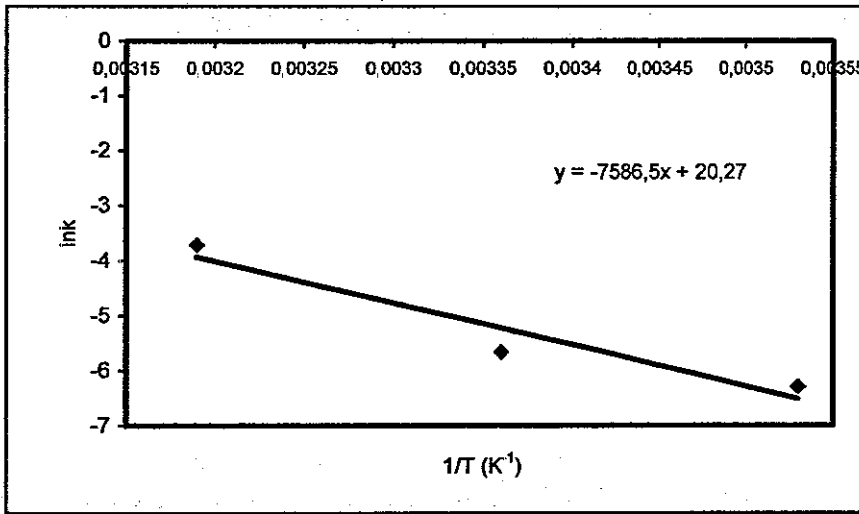
Şekil 3.14. Destile suda azinphos-ethyl'in k değerinin neper logaritmasının 1/T'ye bağımlılığı

$$k = 6557.076 \exp \left(\frac{-30145.7}{RT} \right) \quad (3.1)$$



Şekil 3.15. Destile suda phorate'ın k değerinin neper logaritmasının 1/T'ye bağımlılığı

$$k = 2,28 \cdot 10^{14} \exp\left(\frac{-86872,9}{RT}\right) \quad (3.2)$$

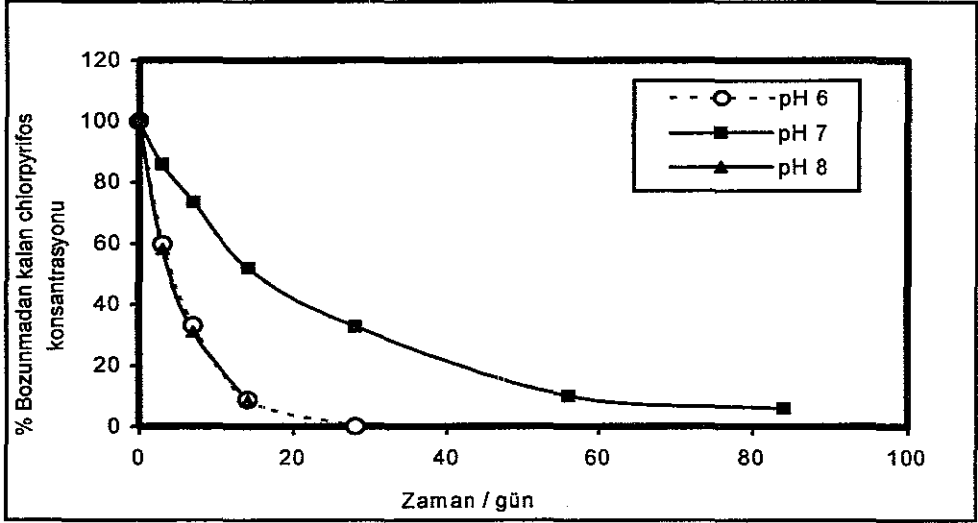


Şekil 3.16. Destile suda ethionun k değerinin neper logaritmasının 1/T'ye bağımlılığı

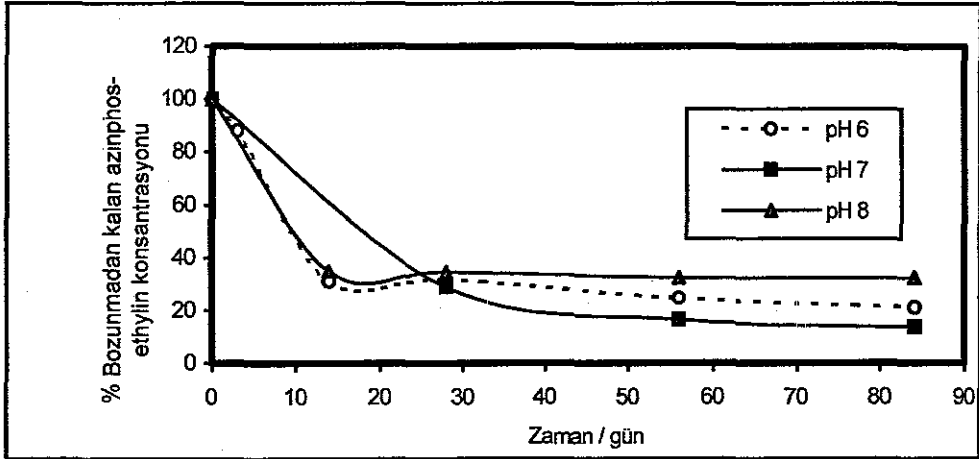
$$k = 6,36 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{-63074,2}{RT}\right) \quad (3.3)$$

3.1.4. İnektisitlerin bozunmasına pH etkisinin sonuçları

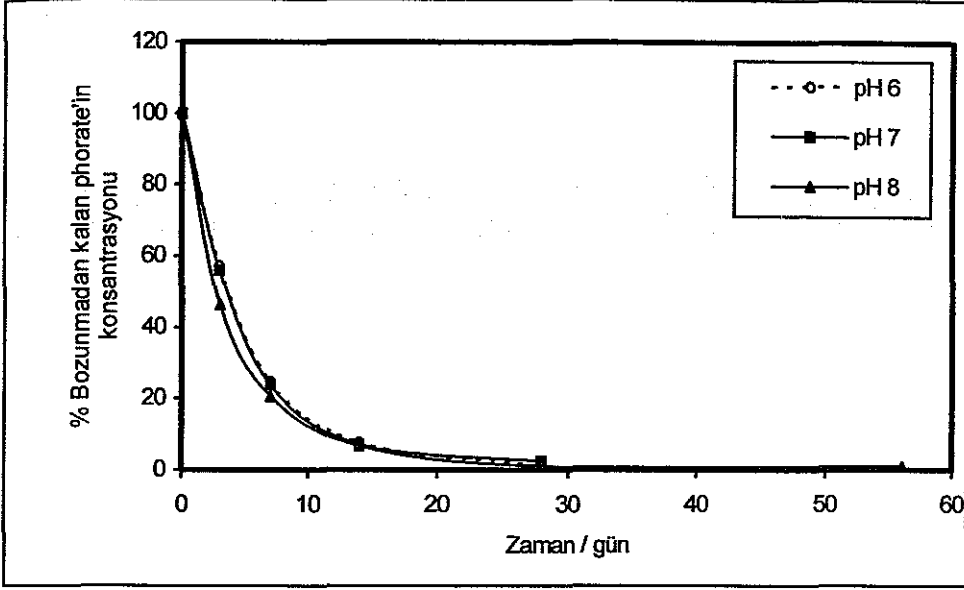
Chlorpyrifos, azinphos-ethyl, phorate ve ethionun 25°C'de pH 6, 7, 8'deki % konsantrasyonlarının zamanla azalmasını gösteren grafikler sırasıyla; Şekil 3.17, 3.18, 3.19, 3.20'de gösterilmiştir. Bu grafiklere ait veriler Ek 6'da sunulmuştur.



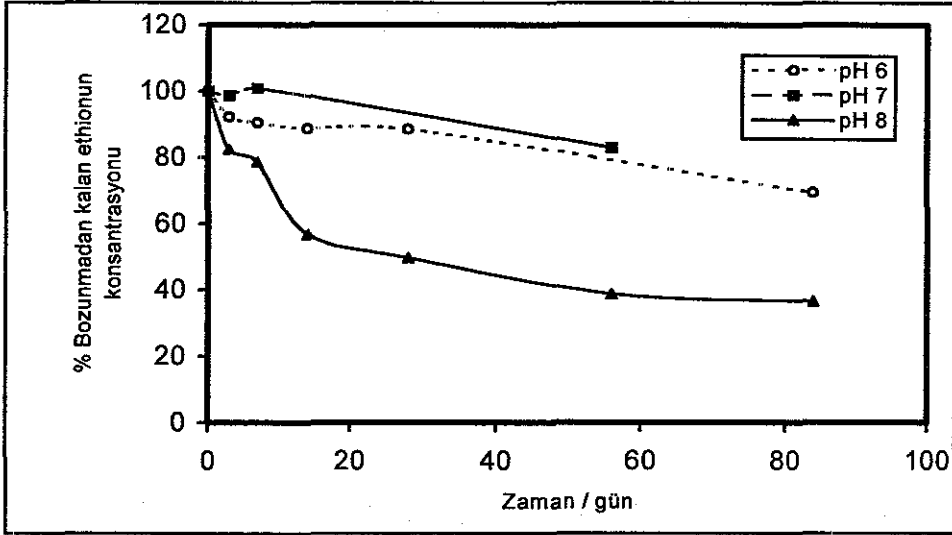
Şekil 3.17. Destile suda chlorpyrifosun pH 6, pH 7 ve pH 8'deki bozunmadan kalan % konsantrasyon zaman grafiği



Şekil 3.18. Destile suda azinphos-ethylin pH 6, pH 7 ve pH 8'deki bozunmadan kalan % konsantrasyon zaman grafiği

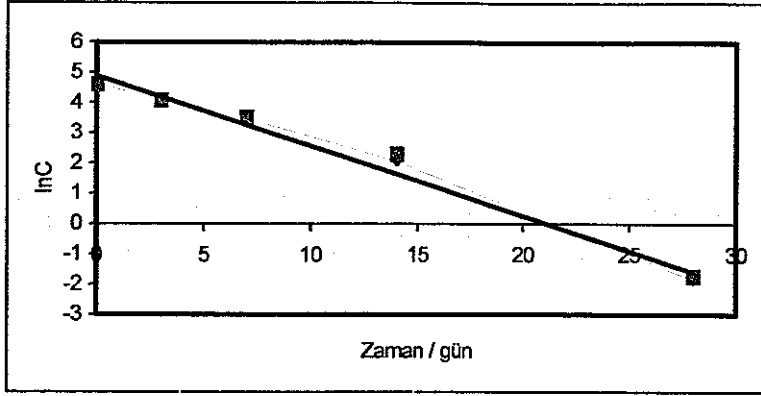


Şekil 3.19. Destile suda phorate'ın pH 6, pH 7 ve pH 8'deki bozunmadan kalan % konsantrasyon zaman grafiği

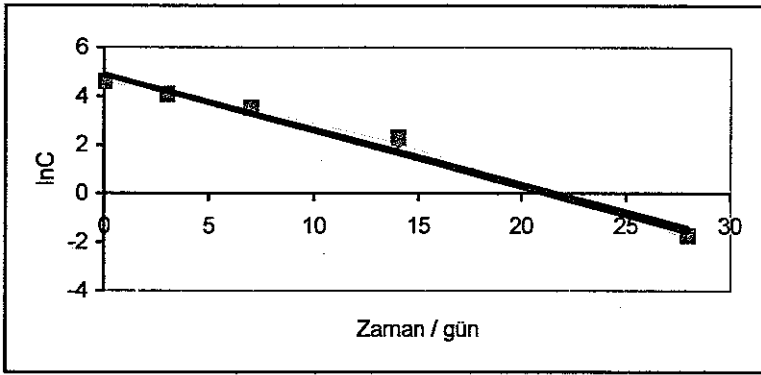


Şekil 3.20. Destile suda ethionun pH 6, pH 7 ve pH 8'deki bozunmadan kalan % konsantrasyon zaman grafiği

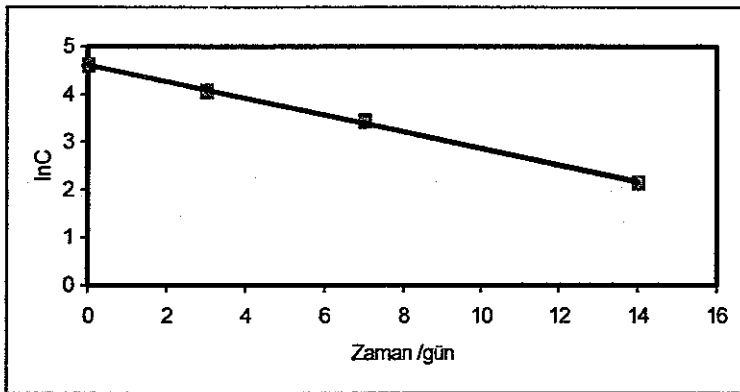
Herbir insektisit pH 6, 7 ve 8'deki $\ln C$ -zaman grafikleri sırasıyla Şekil 3.21, 3.22, 3.23 ve 3.24'de verilmiştir. Bu grafiklere ait veriler Ek 7'de sunulmuştur.



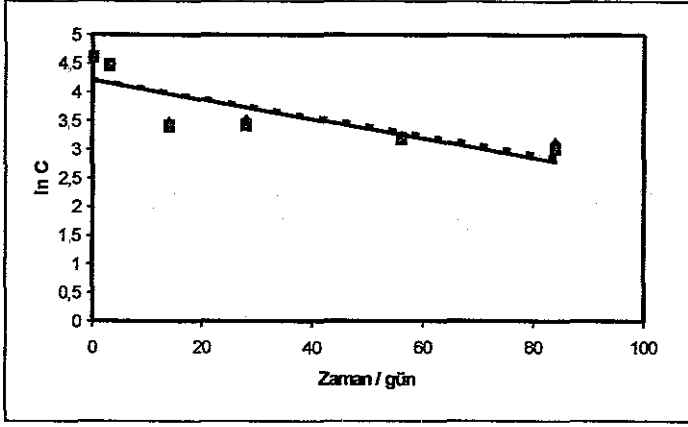
Şekil 3.21.a. Destile suda chlorpyrifos'un pH 6'da k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen $\ln C$ -zaman grafiği



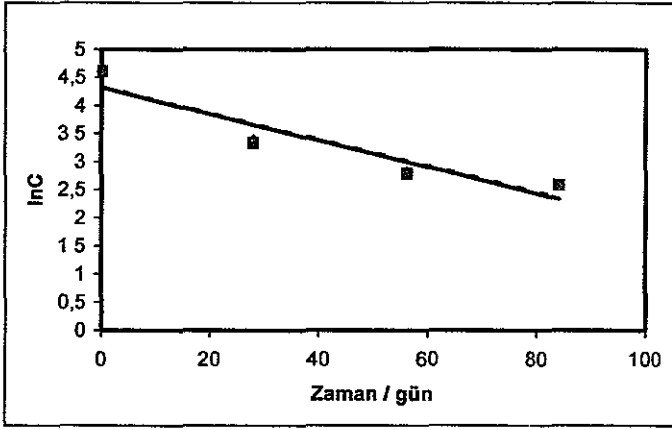
Şekil 3.21.b. Destile suda chlorpyrifosun pH 7'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen $\ln C$ -zaman grafiği



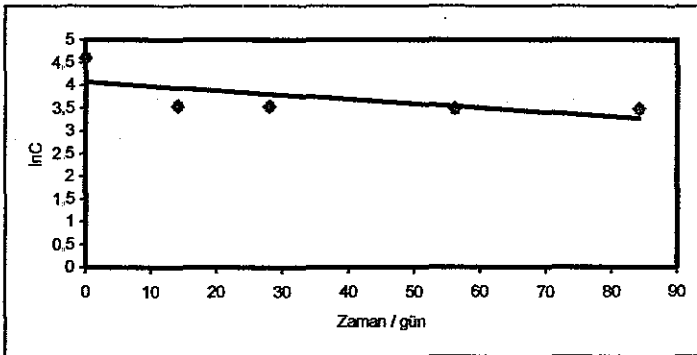
Şekil 3.21.c. Destile suda Chlorpyrifosun pH 8'de k hız sabitleri ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen $\ln C$ -zaman grafiği



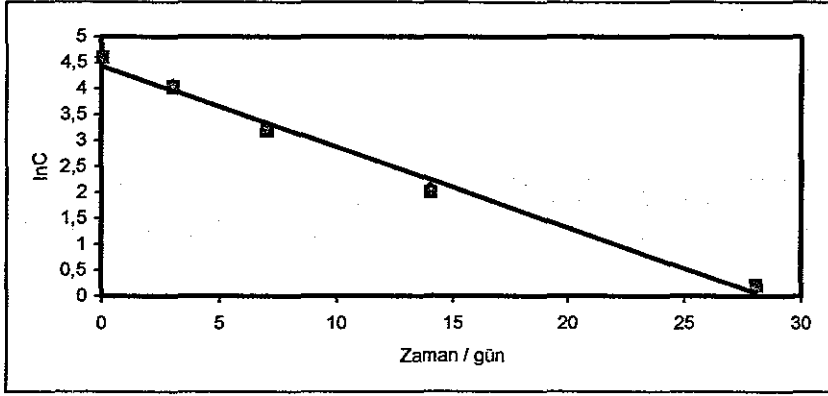
Şekil 3.22.a. Destile suda azinphos-ethylin pH 6'da k hız sabitleri ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



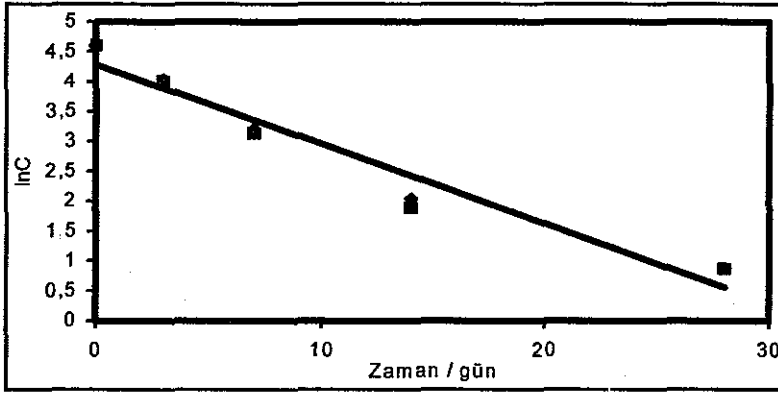
Şekil 3.22.b. Destile suda azinphos-ethylin pH 7'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



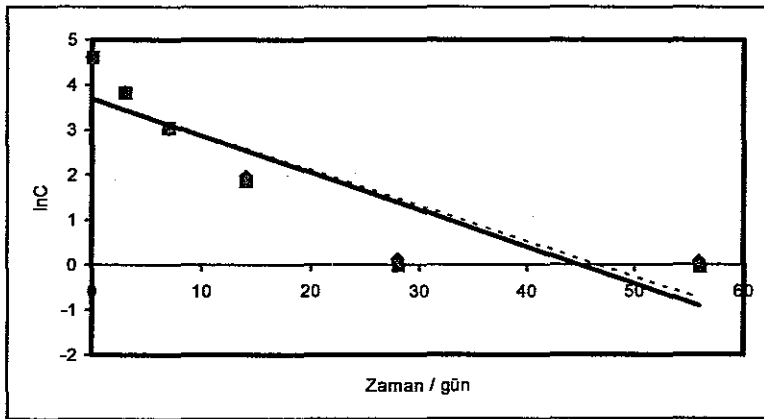
Şekil 3.22.c. Destile suda azinphos-ethylin pH 8'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



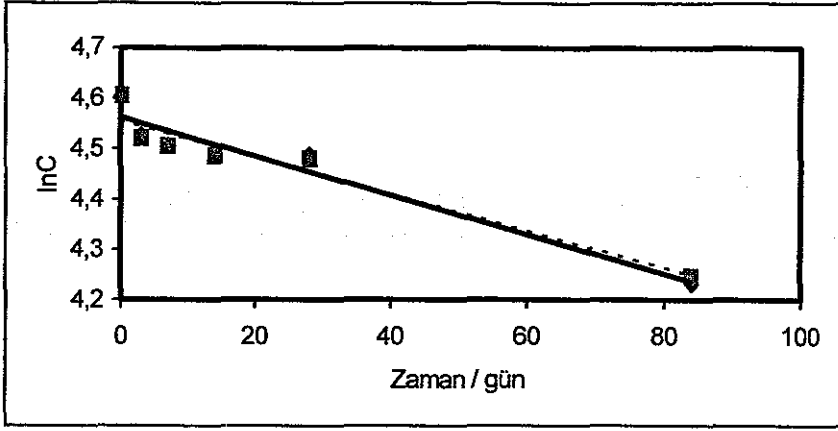
Şekil 3.23.a. Destile suda phorate'ın pH 6'da k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



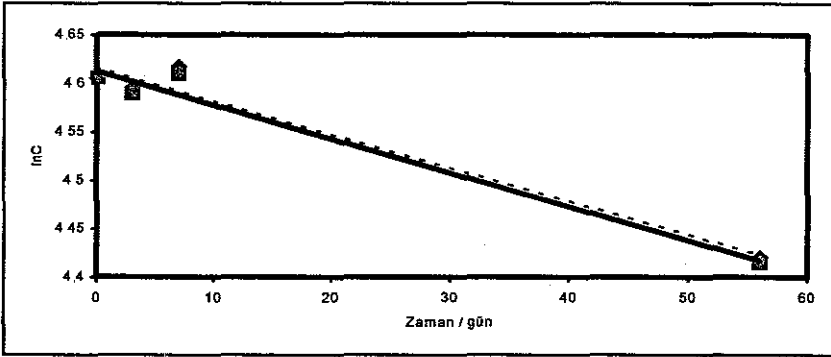
Şekil 3.23.b. Destile suda phorate'ın pH 7'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



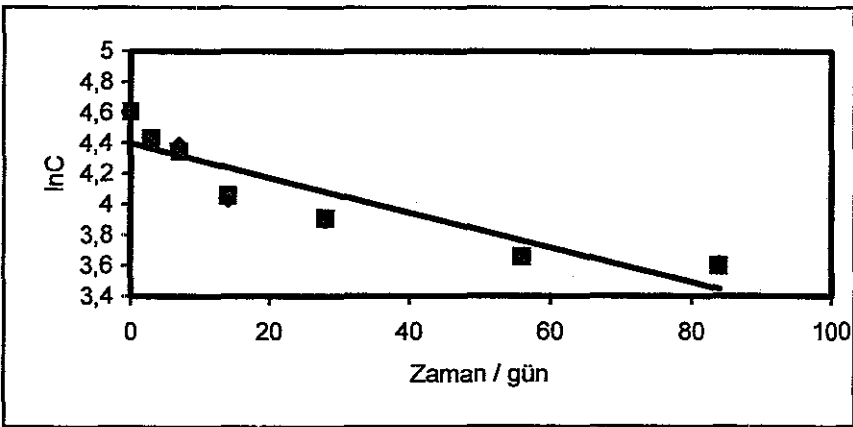
Şekil 3.23.c. Destile suda phorate'ın pH 8'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



Şekil 3.24.a. Destile suda ethion'un pH 6'da k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



Şekil 3.24.b. Destile suda Ethion'un pH 7'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



Şekil 3.24.c. Destile suda ethion'un pH 8'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği

Destile suda herbir insektisitın üç farklı pH (6, 7 ve 8) değeriindeki lnC-zaman grafiklerinin eğimleri lineer regresyon analizi ile hesaplanmıştır. Eğimlerden elde edilen k hız sabiti değeri ve regresyon (R) sabitleri Çizelge 3.4’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.4. Herbir insektisitın 25°C’de destile suda üç farklı pH’daki k hız sabitleri ve lnC-zaman grafiklerinin regresyon (R) sabitleri

	PH 6		pH 7		PH 8	
	k (gün ⁻¹)	R	k	R	k	R
Chlorpyrifos	2.28×10^{-1} ± 3×10^{-3}	0.9913	3.46×10^{-2} ± 1.65×10^{-3}	0.9908	1.75×10^{-1} ± 7.50×10^{-4}	0.9995
Azinphos-ethyl	1.67×10^{-2} ± 3.50×10^{-4}	0.8277	2.36×10^{-2} ± 0.00	0.9430	9.45×10^{-3} ± 1.5×10^{-4}	0.6510
Phorate	1.56×10^{-1} ± 2.5×10^{-4}	0.9951	1.33×10^{-1} ± 4×10^{-4}	0.9745	8.07×10^{-2} ± 1.3×10^{-3}	0.8854
Ethion	3.8×10^{-3} ± 1×10^{-4}	0.9687	3.5×10^{-3} ± 0.00	0.9845	1.13×10^{-2} ± 5×10^{-5}	0.9137

Elde edilen k hız sabitleri kullanılarak Eşitlik (2.5) yardımı ile $t_{1/2}$ (gün) yarılanma ömürleri hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 3.5’de sunulmuştur.

Çizelge 3.5. Distile suda çalışılan organofosforlu insektisitlerin üç pH değeriindeki $t_{1/2}$ yarılanma ömürleri(gün)

Ph	$t_{1/2}$ (gün)			
	Chlorpyrifos	Azinphos-ethyl	Phorate	Ethion
6	$3.02 \pm 4 \times 10^{-3}$	$41.64 \pm 8.8 \times 10^{-1}$	$4.44 \pm 5 \times 10^{-1}$	182.50 ± 4.81
7	$20.10 \pm 9.60 \times 10^{-1}$	29.36 ± 0.00	$5.23 \pm 1.5 \times 10^{-2}$	198.00 ± 0.00
8	$3.96 \pm 2 \times 10^{-2}$	73.36 ± 1.17	$8.59 \pm 1.4 \times 10^{-1}$	$61.61 \pm 2.75 \times 10^{-1}$

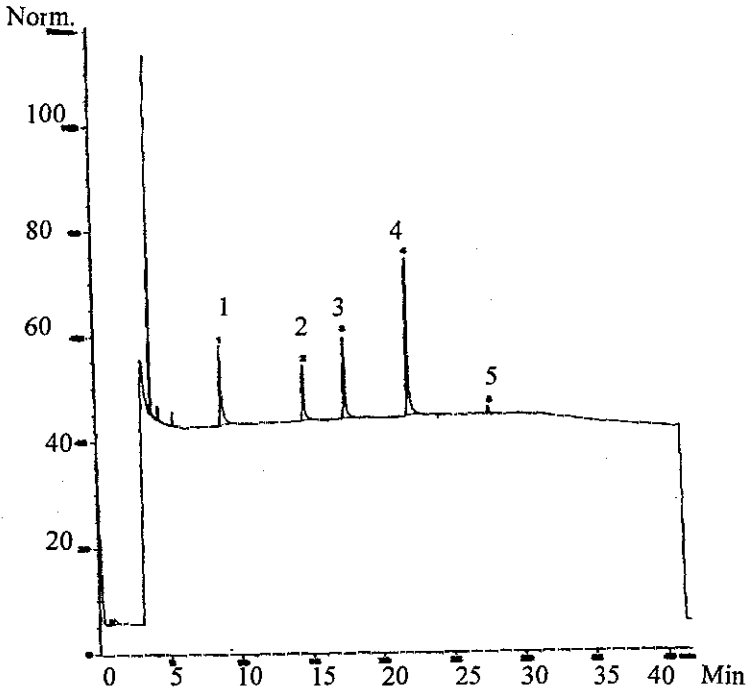
3.2. Aksu Çayı'ndan Alınan Su Numunelerindeki Çalışmaların Sonuçları

Çizelge 3.6. Aksu Çayı suyunun kimyasal analiz sonuçları

	Aralık 2001	Nisan 2002
PH	8,27	7,95
İletkenlik	0,47 mS/cm	0,317 mS/cm (21°C)
Çözünmüş oksijen	7 mg/L	7 mg/L
NO ₃ ⁻ - N	-	1,745 mg/L
Bakteri yoğunluğu	-	570 000 koloni/ml

3.2.1. Kromatografik (GC-NPD) analiz sonuçları

Aksu Çayı su numunelerindeki insektisitlerin kantitatif analizinde 2.2.7.2'de verilen kromatografik koşullarda çalışılmıştır. Elde edilen kromatogram Şekil 3.25'de verilmiştir.

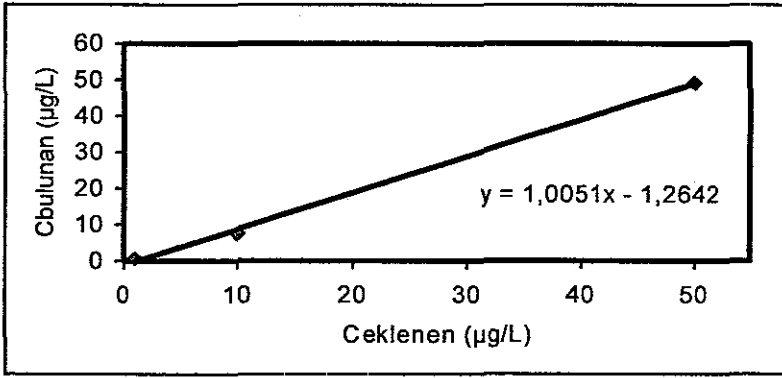


Şekil 3.25. Çalışılan insektisit standartlarının (herbiri 0.5 ng) GC-NPD kromatogramı.
1= phorate, 2=chlorpyrifos, 3=bromophos-ethyl(internal standart), 4=ethion,
5=Azinphos-ethyl

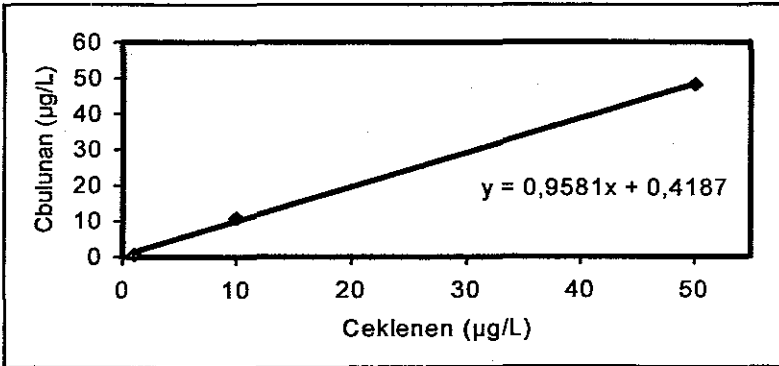
3.2.2. Geri kazanım (%R) sonuçları

3.2.2.1. Aralık ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinin geri kazanım (%R) sonuçları

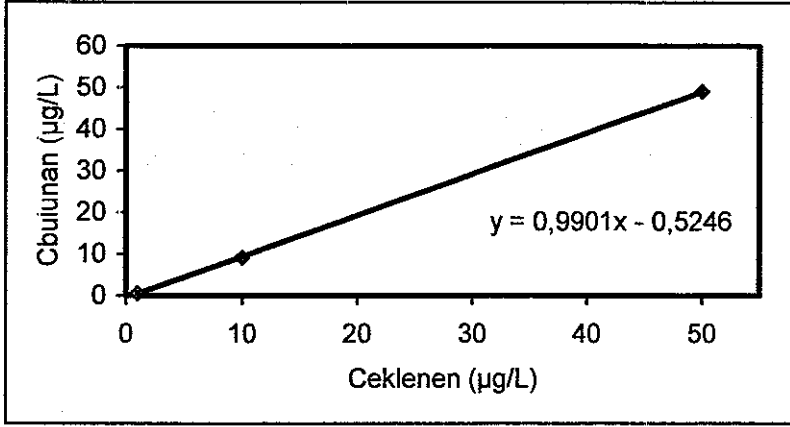
Aralık ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinde sıcaklığın bozunmaya etkisini incelemek üzere chlorpyrifos, azinphos-ethyl ve phorate için elde edilen $C_{bulunan}$ - $C_{eklenen}$ grafikleri sırasıyla Şekil 3.26, 3.27, 3.28’de verilmiştir. Sudaki herbir insektisit konsantrasyonu 50, 10 ve 1 $\mu\text{g/L}$ olacak şekilde ekleme yapılmıştır. Su numuneleri her bir konsantrasyon için dört tekrarlı olarak çalışılmıştır. Bu grafiklere ait veriler Ek 8’de sunulmuştur. Aralık ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinin kantitatif analizlerinde kullanılan herbir insektisit kalibrasyon doğruları Ek 9’da sunulmuştur.



Şekil 3.26. Aralık ayı Aksu Çayı su numunelerinde chlorpyrifosun %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan}$ - $C_{eklenen}$ grafiği



Şekil 3.27. Aralık ayı Aksu Çayı su numunelerinde azinphos-ethylin %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan}$ - $C_{eklenen}$ grafiği



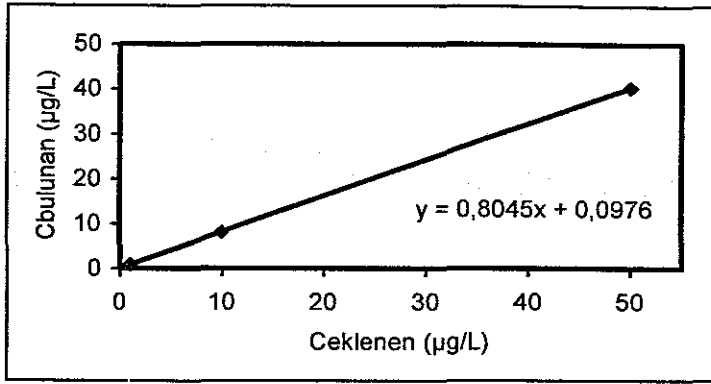
Şekil 3.28. Aralık ayı Aksu Çayı su numunelerinde phorate'ın %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan}$ - $C_{eklener}$ grafiği

Ethion için yapılan çalışmada, 1 µg/L olacak şekilde eklenen numune ekstraktlarının enjeksiyonundan pik gözlenememiştir. İki nokta için çizilen doğrunun eğimi sağlıklı sonuç vermeyeceğinden sonuç burada verilmemiştir.

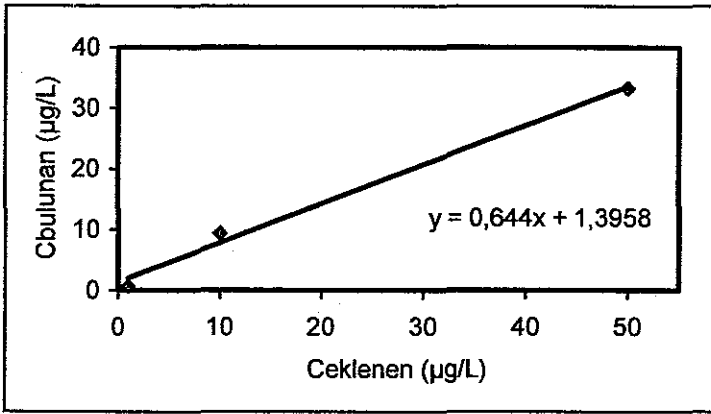
3.2.2.2. Nisan ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinin geri kazanım (%R) sonuçları

Nisan ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinde fotodegradasyon, biyodegradasyon, adsorpsiyon ve uçuculuğun bozunmaya etkisini incelemek üzere, chlorpyrifos, azinphos-ethyl, phorate ve ethion için elde edilen $C_{bulunan}$ - $C_{eklener}$ grafikleri sırasıyla Şekil 3.29, 3.30, 3.31 ve 3.32'de verilmiştir. Bu grafiklere ait veriler Ek 14'de sunulmuştur.

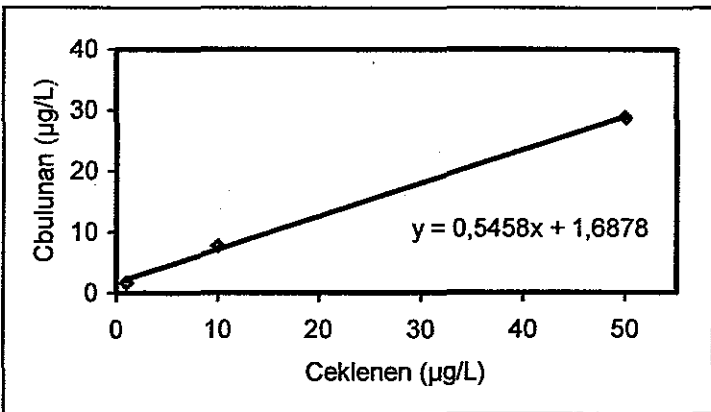
Nisan ayında alınan Aksu Çayı su numuneleri ekstraktlarının kantitatif analizlerinde kullanılan insektisitlerin kalibrasyon doğruları Ek 15'de verilmiştir.



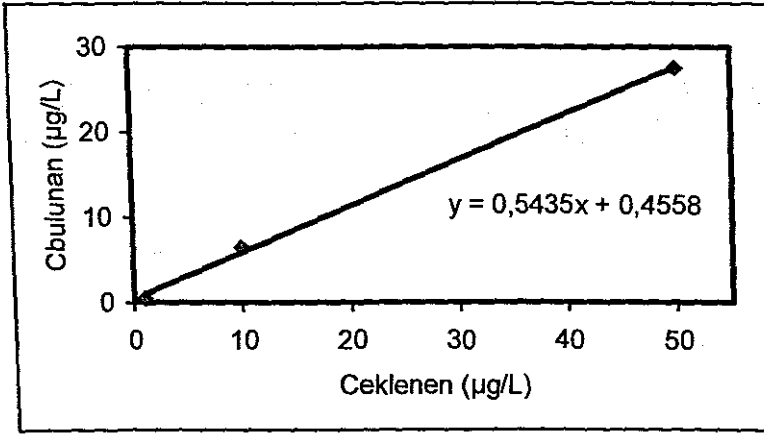
Şekil 3.29. Nisan ayı Aksu Çayı su numunelerinde chlorpyrifosun %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan}$ - $C_{eklenen}$ grafiği



Şekil 3.30. Nisan ayı Aksu Çayı su numunelerinde azinphos-ethylin %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan}$ - $C_{eklenen}$ grafiği



Şekil 3.31. Nisan ayı Aksu Çayı su numunelerinde phorate'ın %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan}$ - $C_{eklenen}$ grafiği



Şekil 3.32. Nisan ayı Aksu Çayı su numunelerinde ethion'un %R ölçümleri için elde edilen $C_{bulunan}$ - $C_{eklenen}$ grafiği

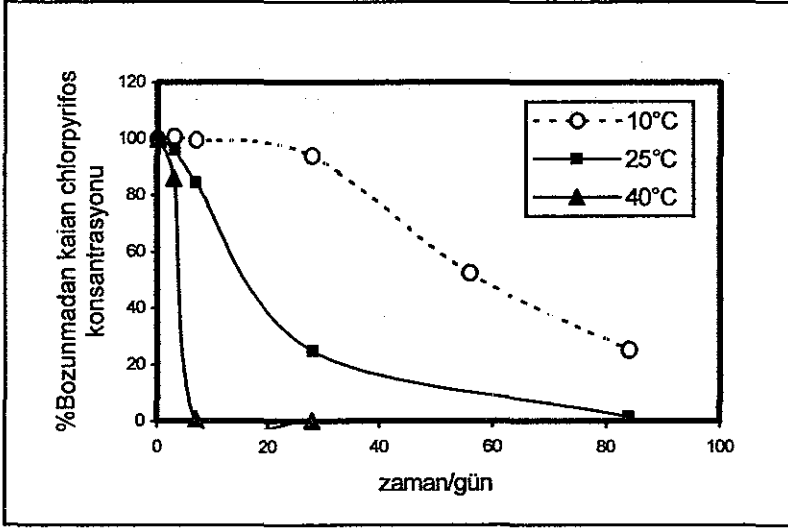
$C_{bulunan}$ - $C_{eklenen}$ grafiklerinin eğimleri lineer regresyon analizi ile hesaplanmıştır. Eğimin karşılık geldiği R değerleri Çizelge 3.6'da %R olarak standart hatası ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 3.7. Aralık ve Nisan ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinde çalışılan insektisitlerin dört tekrarlı çalışmadan elde edilen % geri kazanımları (%R)

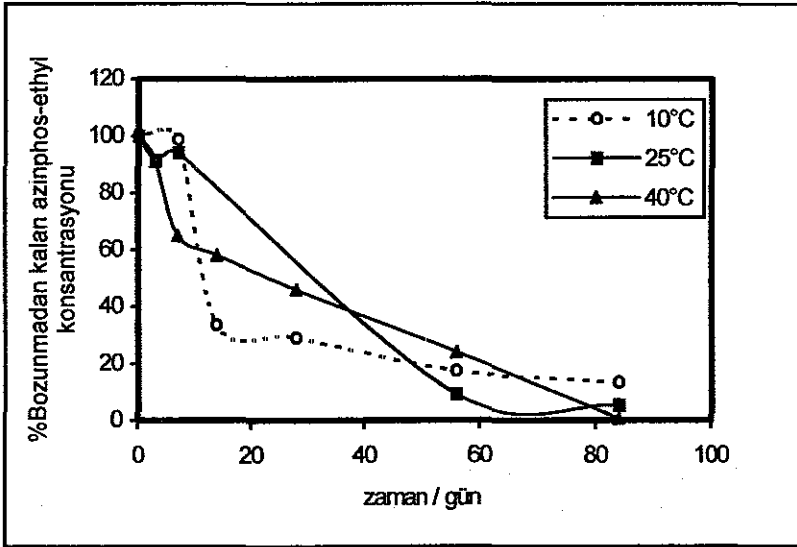
İnsektisit	% Geri Kazanım (%R)	
	Aralık 2001	Nisan 2002
Chlorpyrifos	100.51±4.20	80.45±0.29
Azinphos-ethyl	95.81±3.15	64.40±5.67
Phorate	99.01±0.80	54.58±2.31
Ethion	-	54.35±2.12

3.2.3. Aksu Çayı su numunelerinde insektisitlerin bozunmasına sıcaklık etkisinin sonuçları

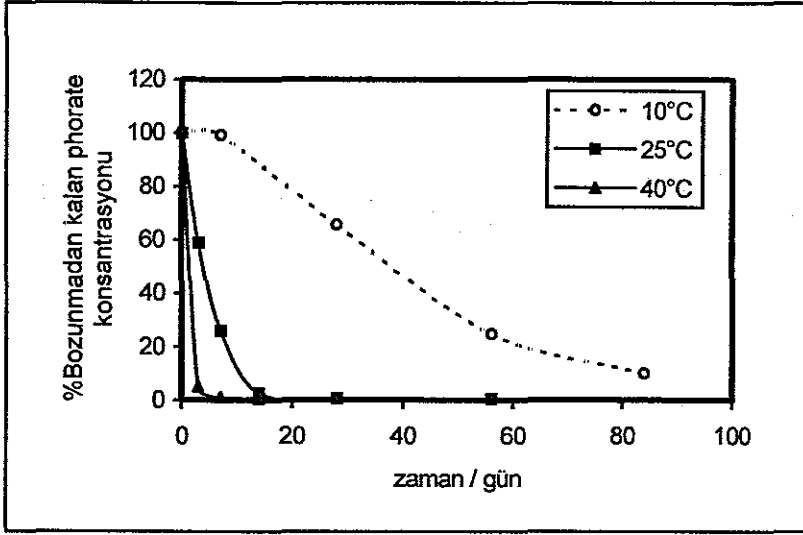
Aksu Çayı su numunelerinde çalışılan insektisitlerin 10, 25 ve 40°C'lerdeki % konsantrasyonlarının zamanla azalmasını gösteren grafikler sırasıyla Şekil 3.33, 3.34, 3.35 ve 3.36'da verilmiştir. Her sıcaklık için iki paralel çalışma yapılmıştır. Bu grafiklere ait veriler Ek 16'da sunulmuştur.



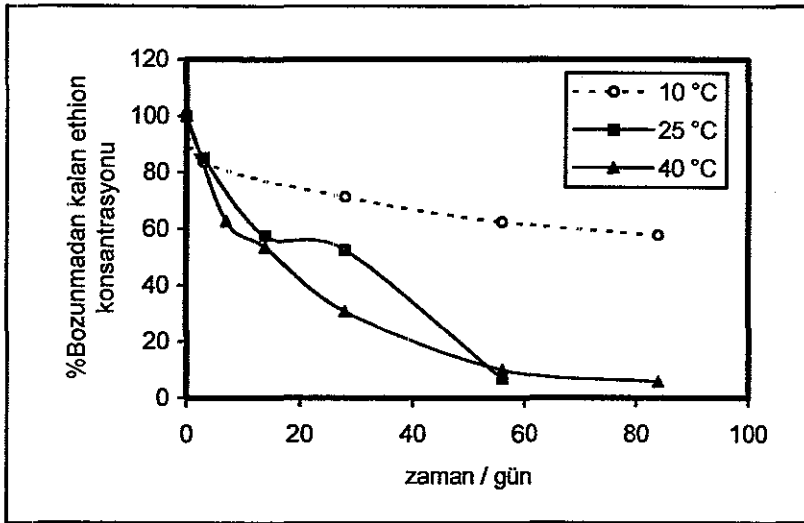
Şekil 3.33. Aksu Çayı'nda chlorpyrifos için üç farklı sıcaklıkta (10, 25, 40°C) elde edilen % konsantrasyon-zaman grafiği



Şekil 3.34. Aksu Çayı'nda azinphos-ethyl için üç farklı sıcaklıkta (10, 25, 40°C) elde edilen % konsantrasyon-zaman grafiği

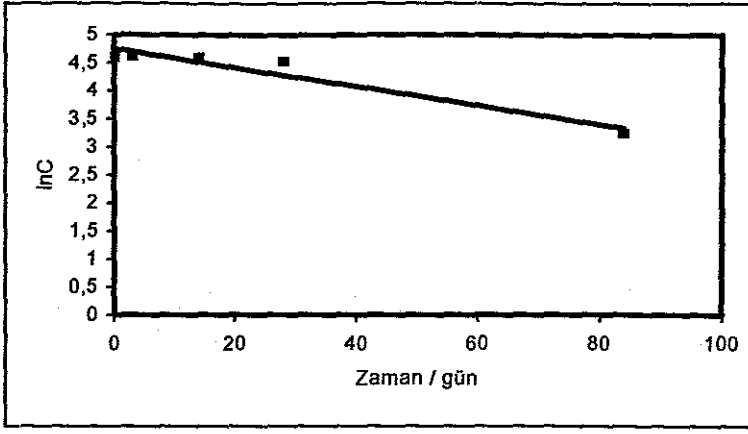


Şekil 3.35. Aksu Çayı'nda phorate için üç farklı sıcaklıkta (10, 25, 40°C) elde edilen % konsantrasyon-zaman grafiği

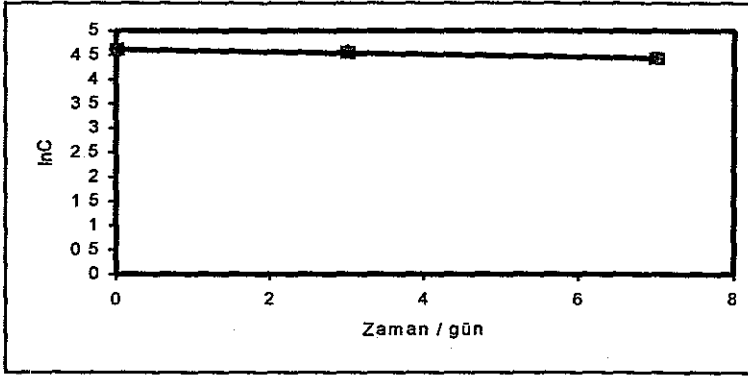


Şekil 3.36. Aksu Çayı'nda ethion için üç farklı sıcaklıkta (10, 25, 40°C) elde edilen % konsantrasyon-zaman grafiği

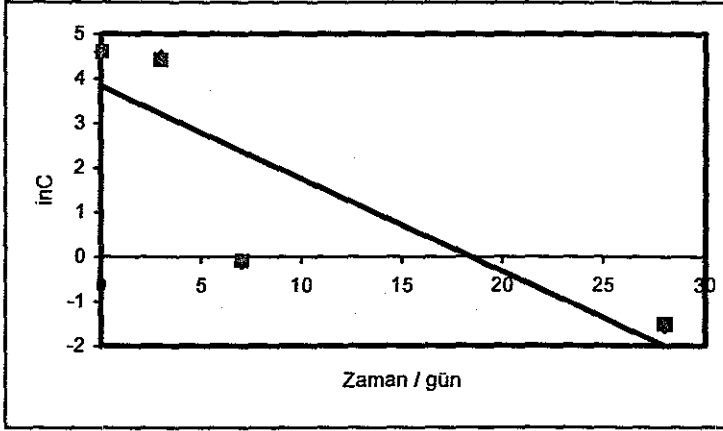
Chlorpyrifos, azinphos-ethyl, phorate ve ethion'un üç farklı sıcaklıktaki (10, 25, 40°C) zamanla bozunmadan kalan konsantrasyonlarının Neper logaritması ($\ln C$)-zaman grafikleri sırasıyla Şekil 3.37, 3.38, 3.39 ve 3.40'da verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi her bir koşulda paralel çalışılmıştır. Bu grafiklere ait veriler Ek 17'de sunulmuştur.



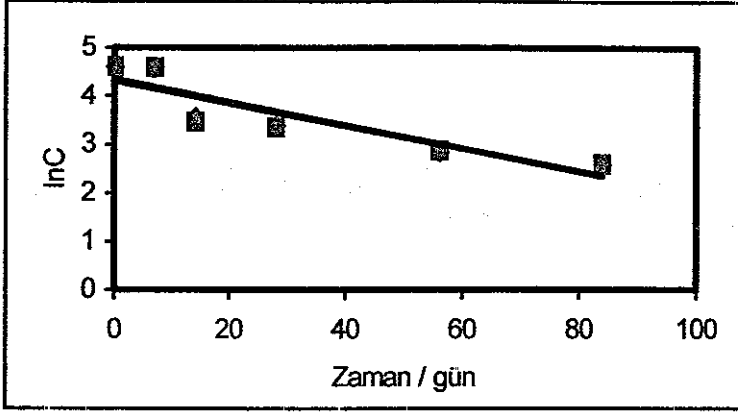
Şekil 3.37.a. Aksu Çayı su numunelerinde chlorpyrifosun 10°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



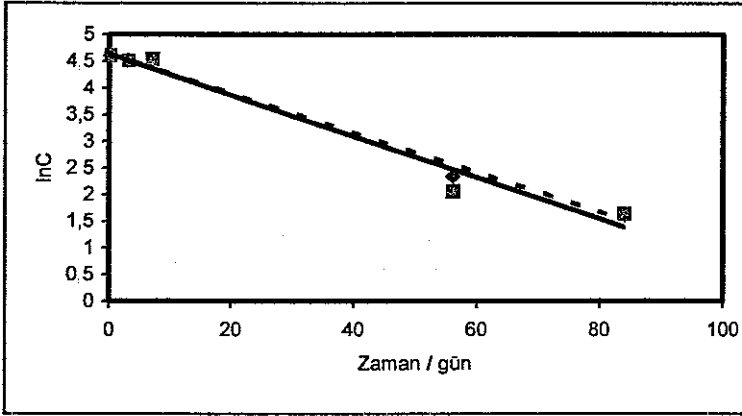
Şekil 3.37.b. Aksu Çayı su numunelerinde chlorpyrifosun 25°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



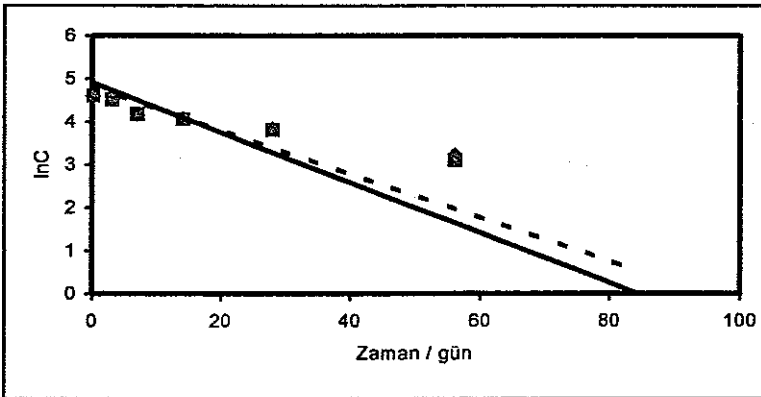
Şekil 3.37.c. Aksu Çayı su numunelerinde chlorpyrifosun 40°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



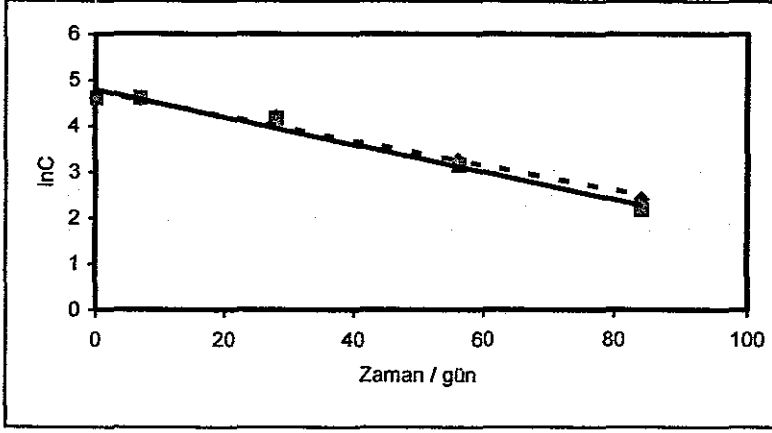
Şekil 3.38.a. Aksu Çayı su numunelerinde azinphos-ethylin 10°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



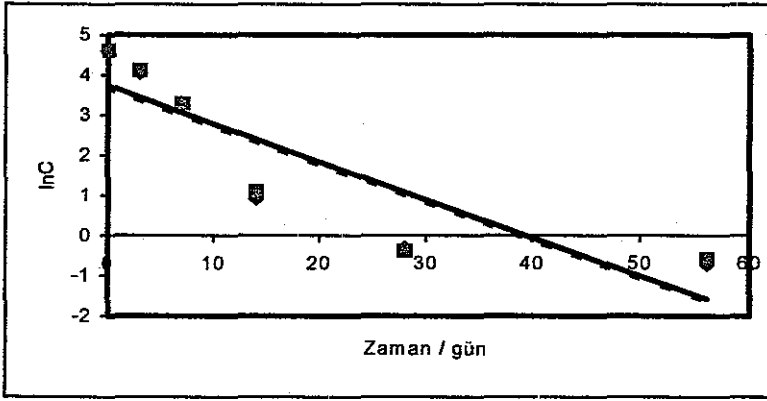
Şekil 3.38.b. Aksu Çayı su numunelerinde azinphos-ethylin 25°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



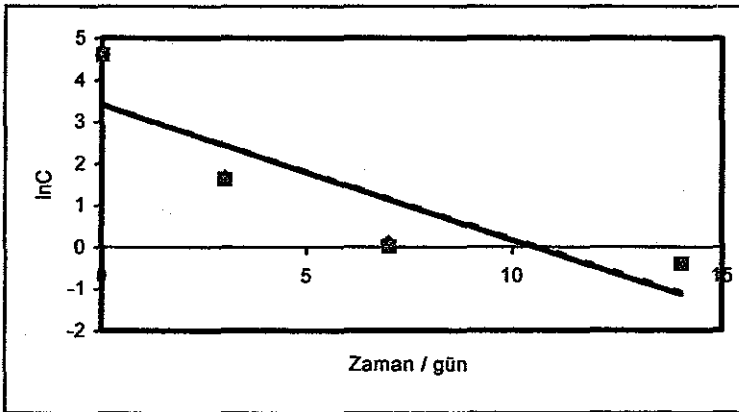
Şekil 3.38.c. Aksu Çayı su numunelerinde azinphos-ethylin 40°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



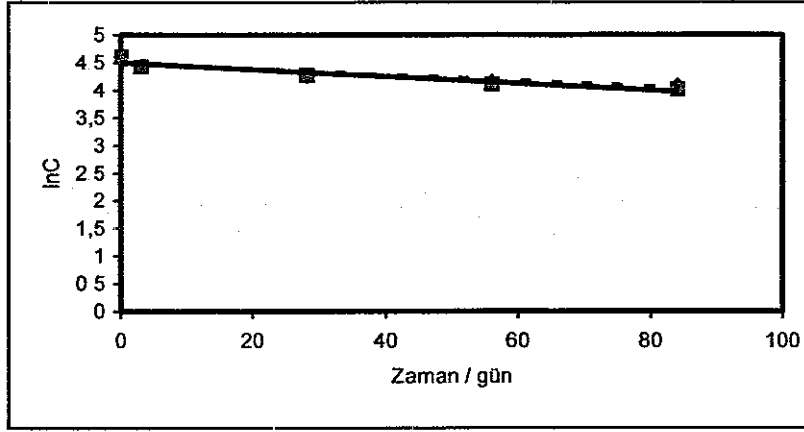
Şekil 3.39.a. Aksu Çayı su numunelerinde phorate'ın 10°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



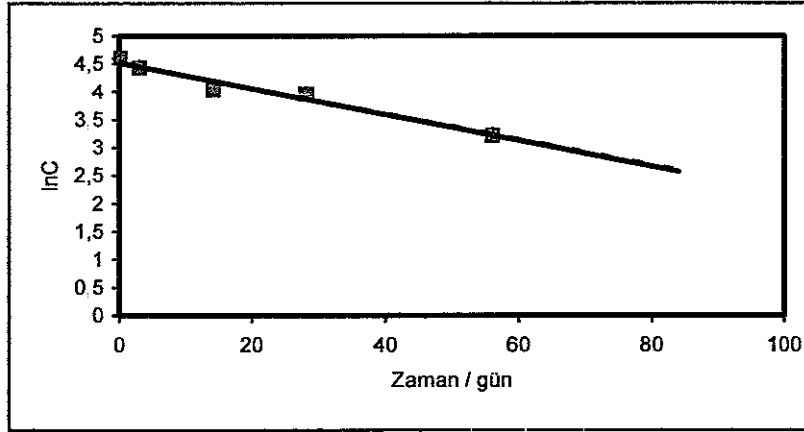
Şekil 3.39.b. Aksu Çayı su numunelerinde phorate'ın 25°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



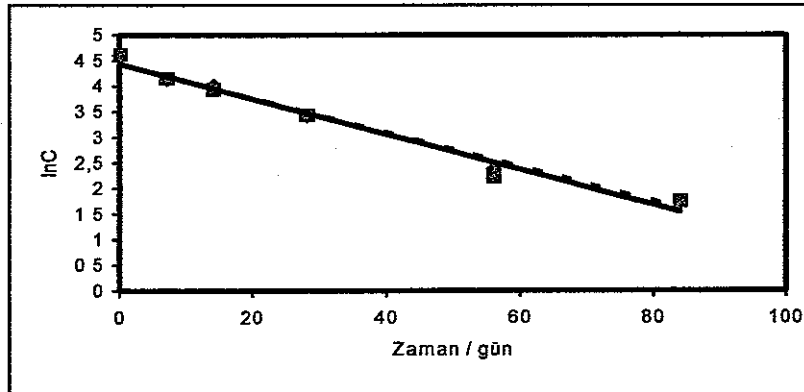
Şekil 3.39.c. Aksu Çayı su numunelerinde phorate'ın 40°C'de k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



Şekil 3.40.a. Aksu Çayı su numunelerinde ethionun 10°C'de k hız sabiti ölçümleri için paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



Şekil 3.40.b. Aksu Çayı su numunelerinde ethionun 25°C'de k hız sabiti ölçümleri için paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



Şekil 3.40.c. Aksu Çayı su numunelerinde ethionun 40°C'de k hız sabiti ölçümleri için paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği

Aksu Çayı su numunesinde chlorpyrifos, azinphos-ethyl, phorate ve ethion'un farklı sıcaklıklardaki lnC-zaman grafiklerinin eğimleri lineer regrasyon analizi ile hesaplanmıştır. Eğimlerden elde edilen k hız sabiti ve regrasyon sabitleri (R) Çizelge 3.8'de özetlenmiştir. Elde edilen k hız sabitleri kullanılarak, Eşitlik (2.3) yardımı ile yarılanma ömürleri $t_{1/2}$ (gün) hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 3.9'da sunulmuştur. Yapılan paralel ölçümlerin ortalama değerleri ölçüm aralığı ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 3.8. Aksu Çayı su numunelerinde çalışılan organofosforlu insektisitlerin üç sıcaklıktaki k hız sabitleri ve lnC-zaman grafiklerinin regrasyon (R) sabitleri

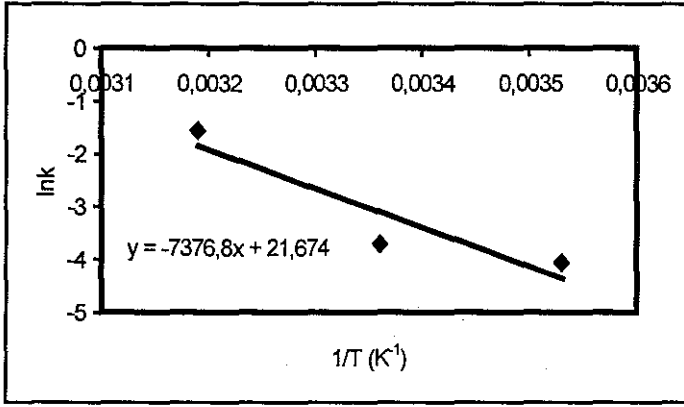
Sıcaklık (°C)	Chlorpyrifos		Azinphos-ethyl		Phorate		Ethion	
	k	R	k	R	k	R	k	R
10	1.71×10^{-2} ± 1.5×10^{-4}	0.9642	2.37×10^{-2} ± 3.5×10^{-4}	0.9028	2.84×10^{-2} ± 1.35×10^{-3}	0.9901	5.85×10^{-3} ± 4.5×10^{-4}	0.9394
25	2.46×10^{-2} ± 0.00	0.9710	3.79×10^{-2} ± 6×10^{-4}	0.9897	9.5×10^{-2} ± 4×10^{-4}	0.8772	2.31×10^{-2} ± 0.00	0.9841
40	2.10×10^{-1} ± 1.35×10^{-3}	0.8448	5.46×10^{-1} ± 3.56×10^{-3}	0.9173	3.25×10^{-1} ± 0.00	0.8695	3.41×10^{-2} ± 3.5×10^{-4}	0.9899

Çizelge 3.9. Aksu Çayında çalışılan organofosforlu insektisitlerin üç sıcaklıktaki $t_{1/2}$ yarılanma ömürleri (gün)

Sıcaklık °C	$t_{1/2}$ (gün)			
	Chlorpyrifos	Azinphos-ethyl	Phorate	Ethion
10	40.65 ± 0.36	29.31 ± 0.43	24.50 ± 1.17	119.17 ± 9.17
25	28.17 ± 0.00	18.29 ± 0.29	$7.30 \pm 3.5 \times 10^{-2}$	30.00 ± 0.00
40	$3.31 \pm 2.25 \times 10^{-2}$	12.76 ± 0.83	2.13 ± 0.00	$20.34 \pm 2.5 \times 10^{-1}$

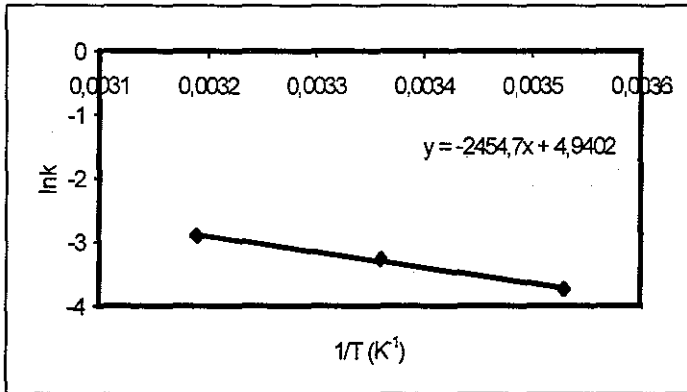
Aksu Çayı su numunelerinde, çalışılan insektisitlerin $\ln k$ değerlerine karşı $1/T$ grafikleri Şekil 3.41, 3.42, 3.43 ve 3.44'de verilmiştir. Bu grafiklere ait veriler Ek 18'de sunulmuştur.

Grafiklerden eğim ve kesim noktaları lineer regrasyon analizi ile hesaplanmıştır. Elde edilen bu veriler yardımı ile herbir insektisit için Arrhenius eşitliği kullanılarak, k hız sabitleri sıcaklığın fonksiyonu olarak Eşitlik (3.4), (3.5), (3.6) ve (3.7)'de formüle edilmiştir.



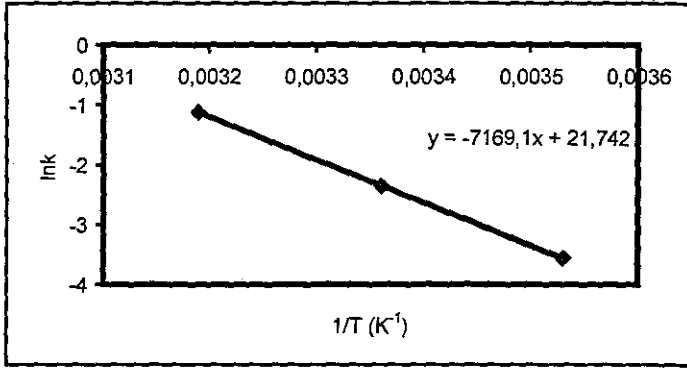
Şekil 3.41. Aksu Çayında chlorpyrifosun k değerlerinin Neper logaritmasının $1/T$ 'ye bağımlılığı

$$k = 2.588 \times 10^9 \exp \left(\frac{-61130.7}{RT} \right) \quad (3.4)$$



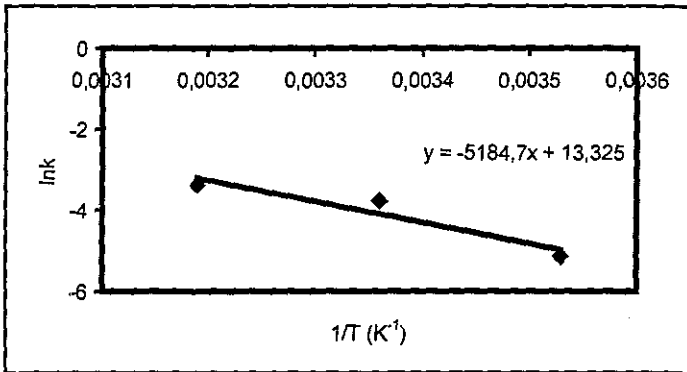
Şekil 3.42. Aksu Çayında azinphos-ethylin k değerlerinin Neper logaritmasının $1/T$ 'ye bağımlılığı

$$k=139.80 \exp \left(\frac{-20408.4}{RT} \right) \quad (3.5)$$



Şekil 3.43. Aksu Çayında phorate'ın k değerlerinin Neper logaritmasının $1/T$ 'ye bağımlılığı

$$k=2.77 \times 10^9 \exp \left(\frac{-59603.1}{RT} \right) \quad (3.6)$$



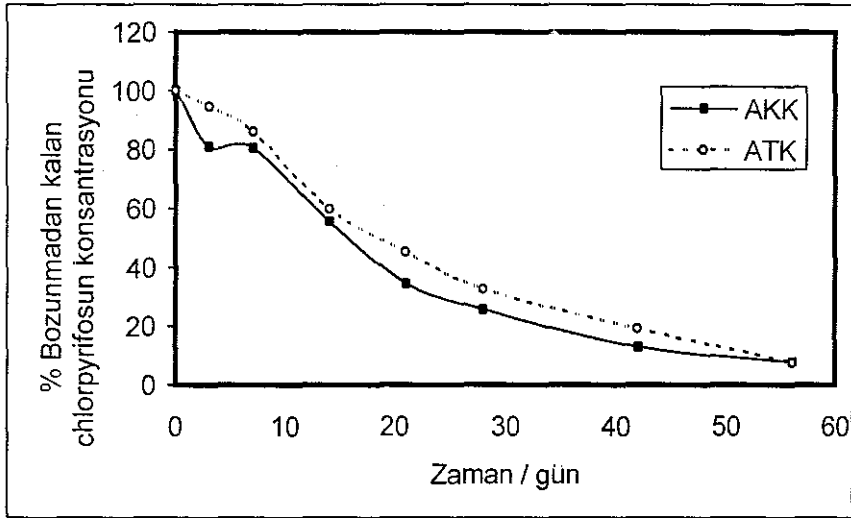
Şekil 3.44. Aksu Çayında ethionun k değerlerinin Neper logaritmasının $1/T$ 'ye bağımlılığı

$$k=6.123 \times 10^5 \exp \left(\frac{-43105.6}{RT} \right) \quad (3.7)$$

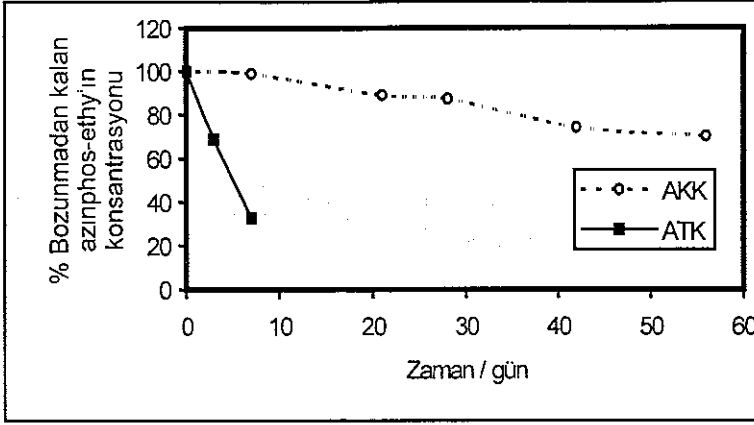
3.2.4. Aksu Çayı su numunelerinde insektisitlerin bozunmasına fotodegradasyon etkisinin sonuçları

Bölüm 2.2.2.7’de ayrıntılı olarak verildiği üzere, Aksu çayı su numunelerine ilave edilen insektisitlerin bozunmalarına fotodegradasyonun etkisi, aynı şartlarda biri gün ışığına maruz bırakılmış (ATK), diğeri gün ışığından izole edilmiş (AKK) sistemlerde çalışılmış ve sonuçlar karşılaştırılarak incelenmiştir

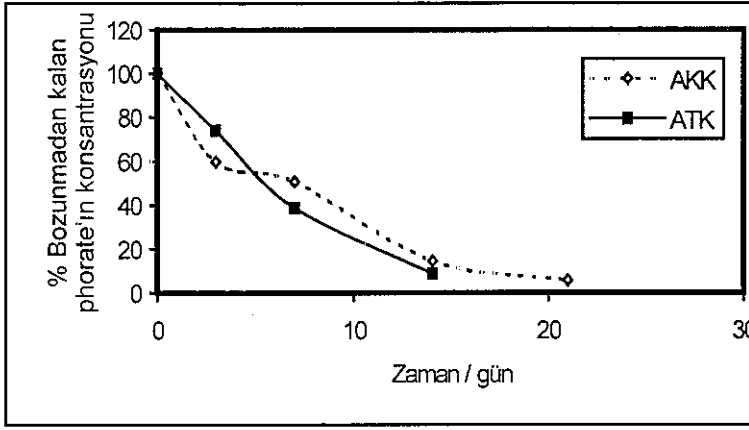
Herbir insektisitın bozunmasına fotodegradasyonun etkisini gösteren grafikler Şekil 3.45, 3.46, 3.47 ve 3.48’de verilmiştir. Bunlara ait veriler Ek 19’da sunulmuştur.



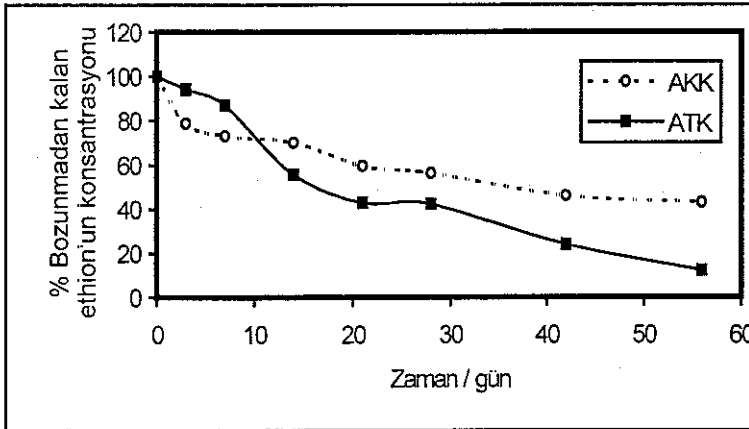
Şekil 3.45. Aksu çayında chlorpyrifosun bozunmasına fotodegradasyon etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği
AKK: Aksu karanlık kapalı, ATK: Aksu transparant kapalı



Şekil 3.46 Aksu çayında azinphos-ethylin bozunmasına fotodegradasyonun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği

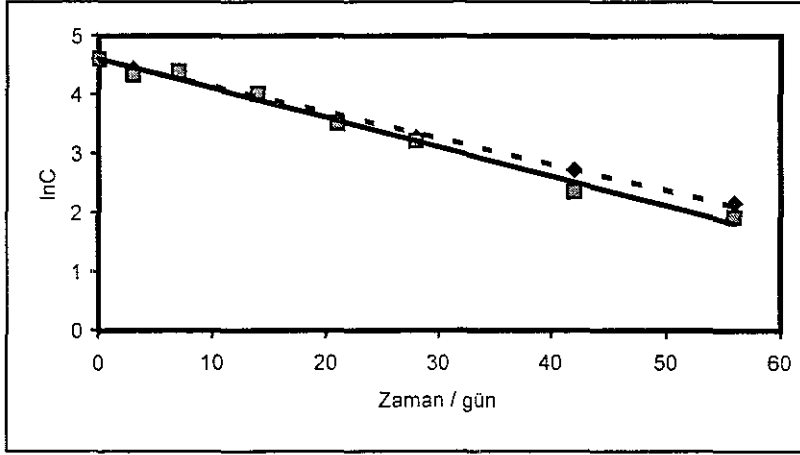


Şekil 3.47 Aksu çayında phorate'ın bozunmasına fotodegradasyonun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği



Şekil 3.48 Aksu çayında ethionun bozunmasına fotodegradasyonun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği

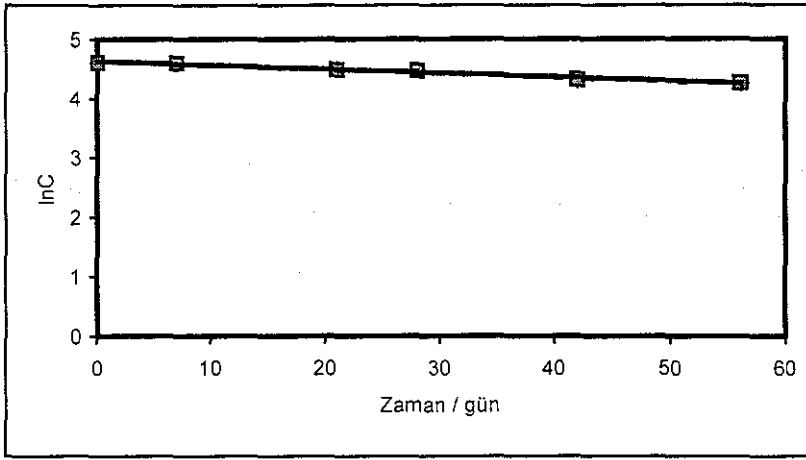
Aksu çayı su numunelerinde insektisitlerin AKK ve ATK koşullarındaki zamanla bozunmadan kalan konsantrasyonlarının Neper logaritması ($\ln C$)-zaman grafikleri Şekil 3.49, 3.50, 3.51 ve 3.52’de verilmiştir. Herbir koşulda paralel çalışma yapılmıştır. Bu grafiklere ait veriler Ek 20’de sunulmuştur.



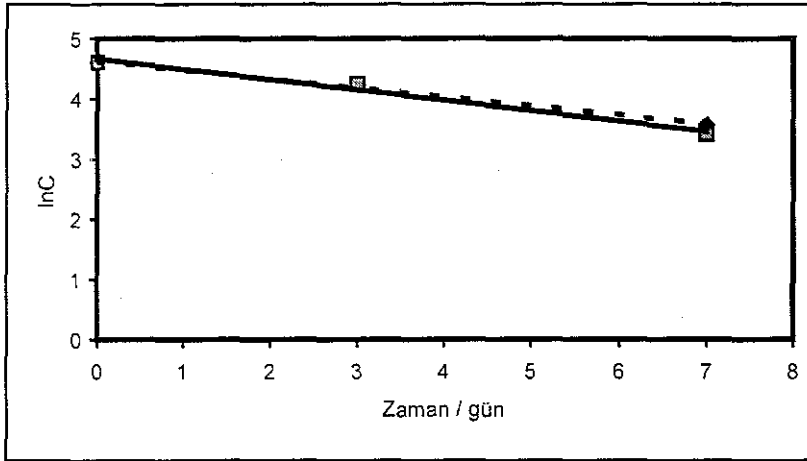
Şekil 3.49 a. Aksu çayı su numunelerinde chlorpyrifosun AKK ortamındaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen $\ln C$ -zaman grafiği



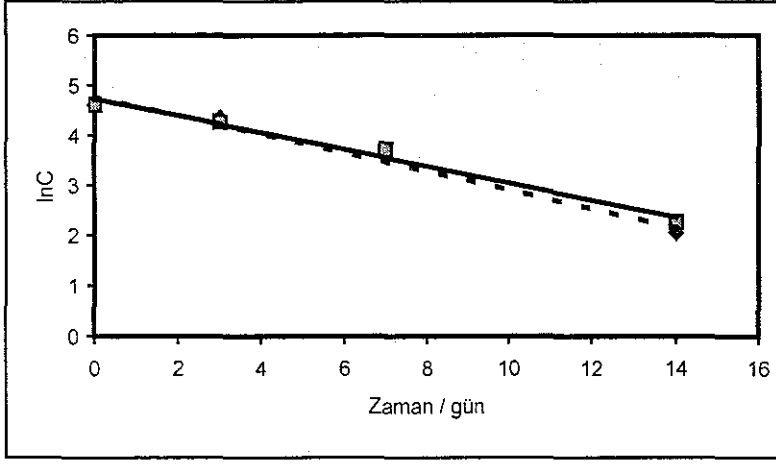
Şekil 3.49 b. Aksu çayı su numunelerinde chlorpyrifosun ATK ortamındaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen $\ln C$ -zaman grafiği



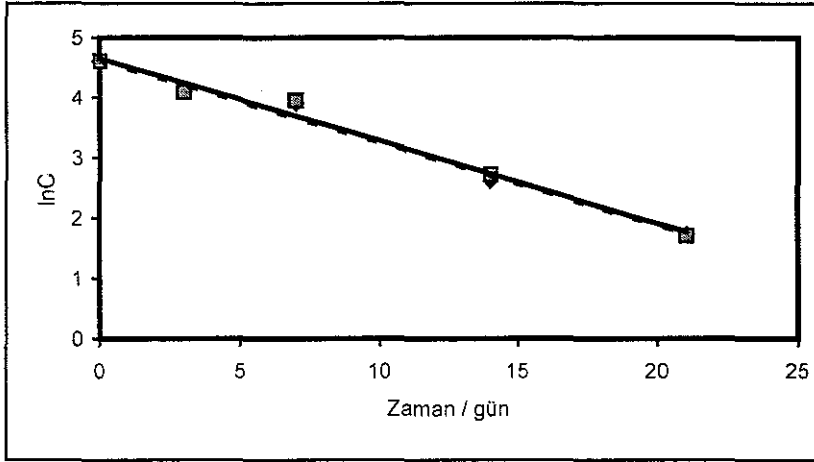
Şekil 3 50.a. Aksu çayı su numunelerinde azinphos-ethyl'in AKK ortamındaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



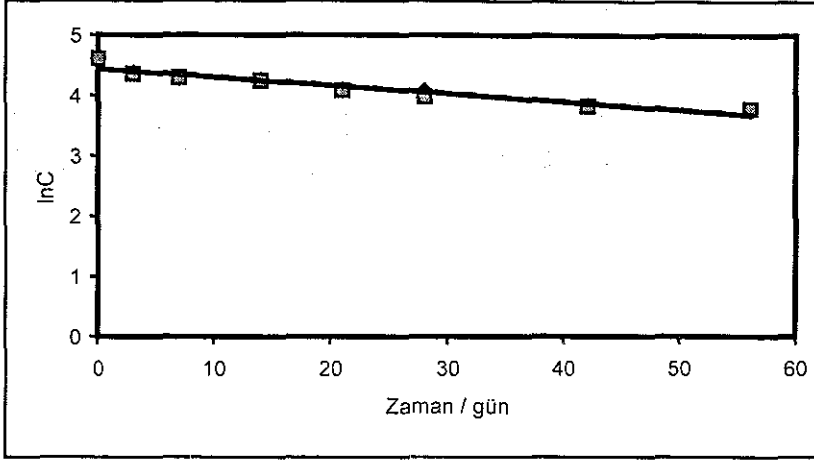
Şekil 3 50.b Aksu çayı su numunelerinde azinphos-ethylin ATK ortamındaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



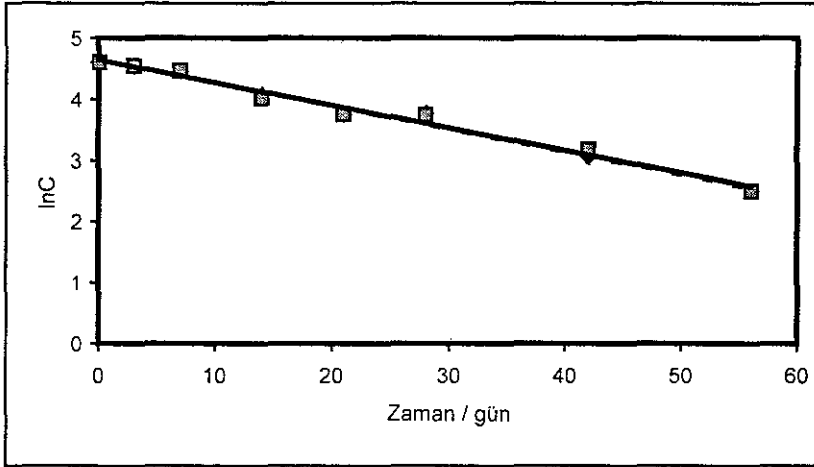
Şekil 3.51 a. Aksu çayı su numunelerinde phorate'ın AKK ortamındaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



Şekil 3 51.b. Aksu çayı su numunelerinde phorate'ın ATK ortamındaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



Şekil 3.52 a. Aksu çayı su numunelerinde ethionun AKK ortamındaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



Şekil 3.52 b. Aksu çayı su numunelerinde ethionun ATK ortamındaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği

Herbir durum için (AKK ve ATK) lnC-zaman grafiklerinin eğimleri lineer regresyon analizi ile hesaplanmıştır. Eğimlerden elde edilen k hız sabiti ve regresyon (R) sabitleri Çizelge 3.10'da özetlenmiştir. Elde edilen k hız sabitleri kullanılarak, Eşitlik (2.3) yardımı ile yarılanma ömürleri $t_{1/2}$ (gün) hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 3.11'de sunulmuştur. Yapılan paralel ölçümlerin ortalama değerleri ölçüm aralığı ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 3.10. Çalışılan organofosforlu insektisitlerin AKK ve ATK koşullarındaki k hız sabitleri (gün^{-1}) ve lnC-zaman grafiklerinin regresyon (R) sabitleri

	AKK		ATK	
	k	R	k	R
Chlorpyrifos	4.74×10^{-2} $\pm$ 2.65×10^{-3}	0.9956	4.5×10^{-2} $\pm$ 1×10^{-4}	0.9950
Azinphos-ethyl	6.9×10^{-3} $\pm$ 2×10^{-4}	0.9919	1.61×10^{-1} $\pm$ 1.14×10^{-2}	0.9940
Phorate	1.38×10^{-1} $\pm$ 5.3×10^{-3}	0.9920	1.78×10^{-1} $\pm$ 9.4×10^{-3}	0.9911
Ethion	1.37×10^{-2} $\pm$ 5×10^{-5}	0.9558	3.73×10^{-2} $\pm$ 4.5×10^{-4}	0.9924

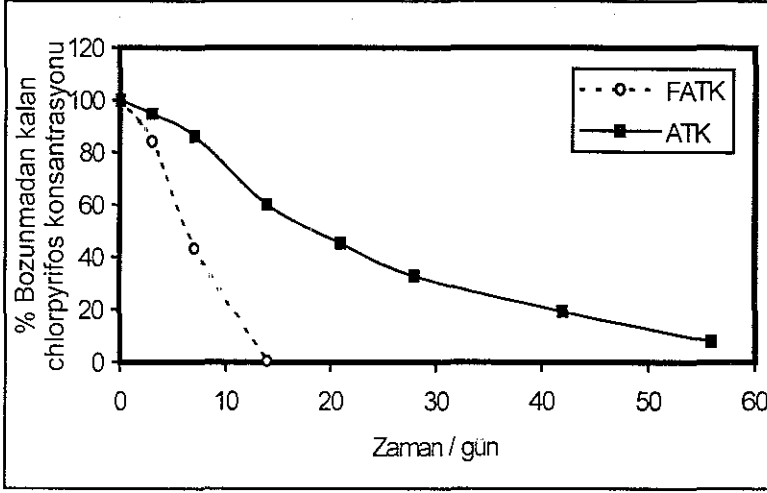
Çizelge 3.11. Aksu Çayında çalışılan organofosforlu insektisitlerin AKK ve ATK ortamındaki yarılanma ömürleri(gün)

İnsektisit	AKK	ATK
	$t_{1/2}$	$t_{1/2}$
Chlorpyrifos	14.68 ± 0.82	15.40 ± 0.03
Azinphos-ethyl	100.52 ± 2.91	4.34 ± 0.31
Phorate	5.04 ± 0.01	3.90 ± 0.21
Ethion	50.77 ± 0.19	18.61 ± 0.23

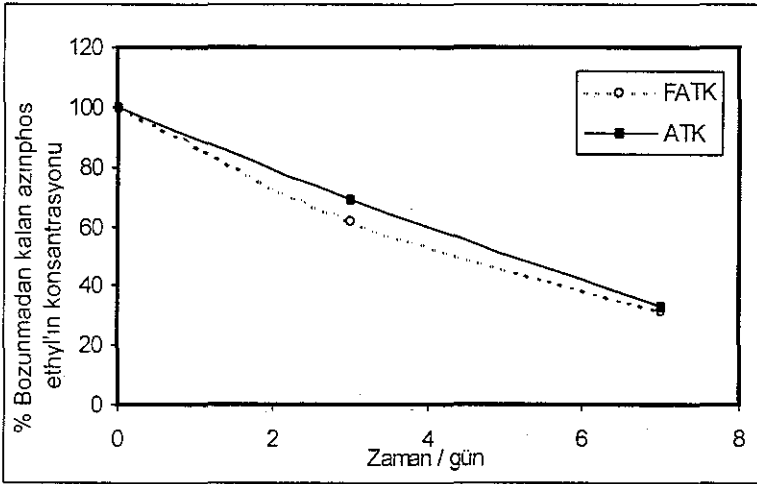
3.2.5. Aksu çayı su numunelerinde insektisitlerin bozunmasına adsorpsiyon etkisinin sonuçları

Bölüm 2.2.2.4'de ayrıntılı olarak verildiği üzere, Aksu Çayı su numunelerine ilave edilen insektisitlerin bozunmalarına adsorpsiyonun etkisi, aynı şartlarda biri filtre edilmiş (FATK), diğeri doğal hali (ATK) ile bırakılmış sistemlerde çalışılmış ve sonuçlar karşılaştırılarak incelenmiştir

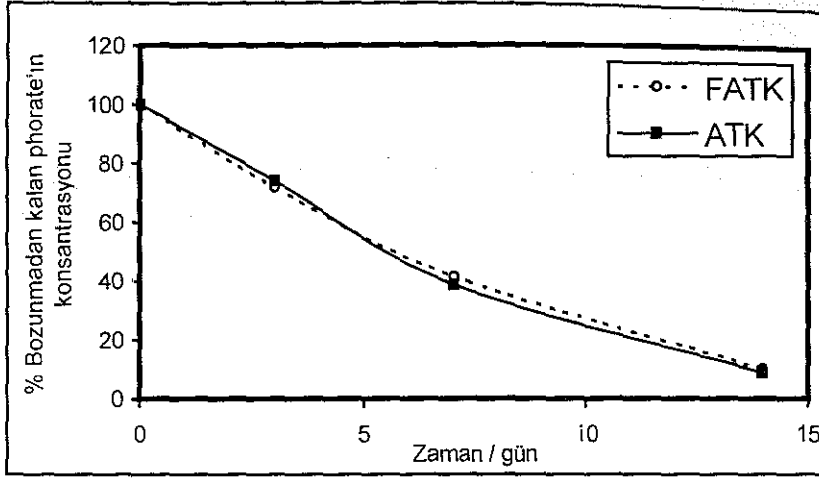
Herbir insektisit in bozunmasına adsorpsiyonun etkisini gösteren grafikler Şekil 3.53, 3.54, 3.55 ve 3.56’da verilmiştir. Bunlara ait veriler Ek 21’de sunulmuştur



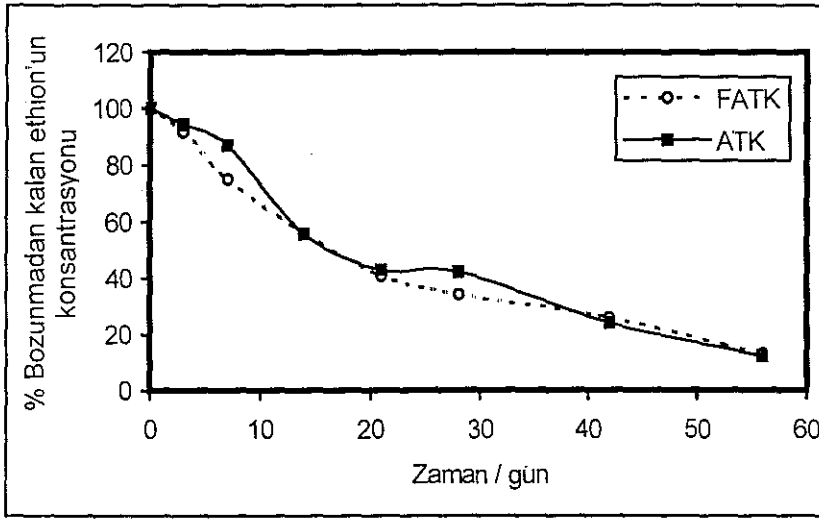
Şekil 3.53 Aksu çayında chlorpyrifosun bozunmasına adsorpsiyonun etkisini gösteren % konsantrasyon zaman grafiği
FATK: Filtre Aksu transparant kapalı, ATK: Aksu transparant kapalı



Şekil 3.54 Aksu çayında azinphos-ethylin bozunmasına adsorpsiyonun etkisini gösteren % konsantrasyon zaman grafiği

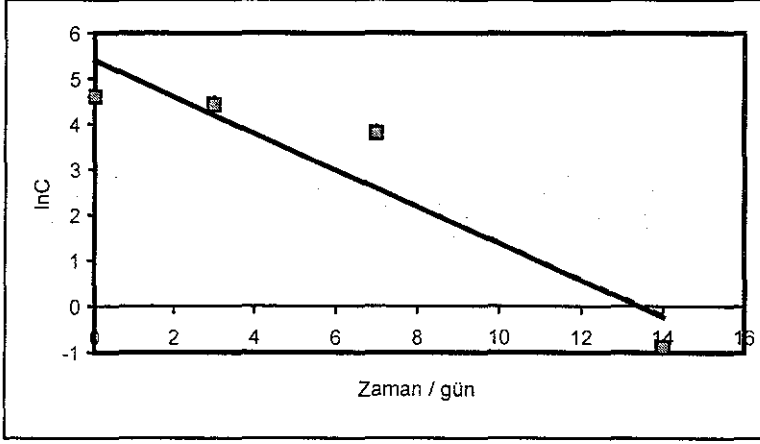


Şekil 3.55. Aksu çayında phorate'ın bozunmasına adsorpsiyonun etkisini % konsantrasyon zaman grafiği

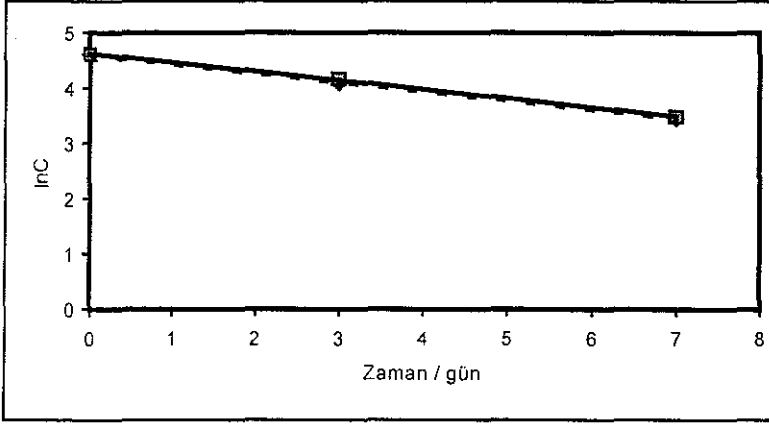


Şekil 3.56. Aksu çayında ethion'un bozunmasına adsorpsiyonun etkisini gösteren % konsantrasyon zaman grafiği

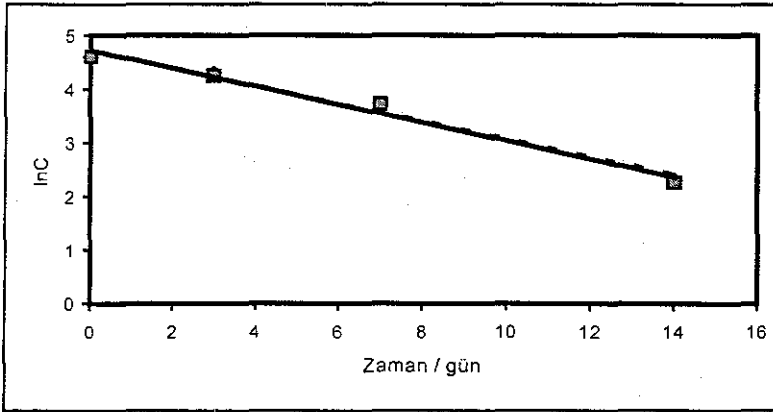
Aksu Çayı su numunelerinde insektisitlerin FATK koşullarındaki zamanla bozunmadan kalan konsantrasyonlarının Neper logaritması ($\ln C$)-zaman grafikleri Şekil 3.57, 58, 59 ve 60'da verilmiştir. Bu grafiklere ait veriler Ek 21'de sunulmuştur.



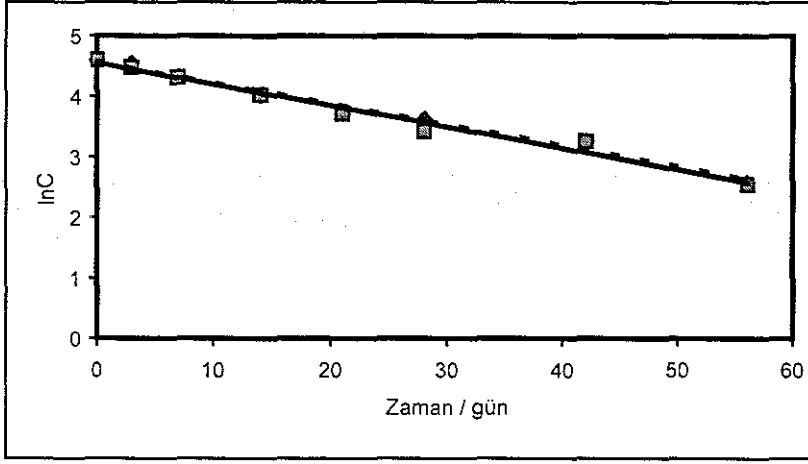
Şekil 3.57. Aksu Çayı su numunelerinde chlorpyrifosun FATK ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



Şekil 3.58 Aksu Çayı su numunelerinde azinphos-ethylin FATK ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



Şekil 3.59 Aksu Çayı su numunelerinde phorate'ın FATK ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



Şekil 3.60 Aksu Çayı su numunelerinde ethion'un FATK ortamındaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği

Herbir insektisit FATK ortamındaki lnC-zaman grafiklerinin eğimleri lineer regresyon analizi ile hesaplanmıştır. Eğimlerden elde edilen k hız sabiti ve regresyon (R) sabitleri Çizelge 3.12'de özetlenmiştir. Elde edilen k hız sabitleri kullanılarak eşitlik (2.3) yardımı ile yarılanma ömürleri $t_{1/2}$ (gün) hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 3.13'de sunulmuştur. Yapılan paralel çalışmaların ortalama değerleri ölçüm aralığı ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 3.12. Çalışılan organofosforlu insektisitlerin FATK koşullarındaki k hız sabitleri (gün^{-1}) ve lnC-zaman grafiklerinin regresyon (R) sabitleri

	FATK	
	k	R
Chlorpyrifos	4.02×10^{-1} $\pm$ 3.5×10^{-4}	0.9332
Azinphos-ethyl	1.63×10^{-1} $\pm$ 1.7×10^{-3}	0.9993
Phorate	1.31×10^{-1}	0.9883
Ethion	3.51×10^{-2} $\pm$ 2.5×10^{-4}	0.9908

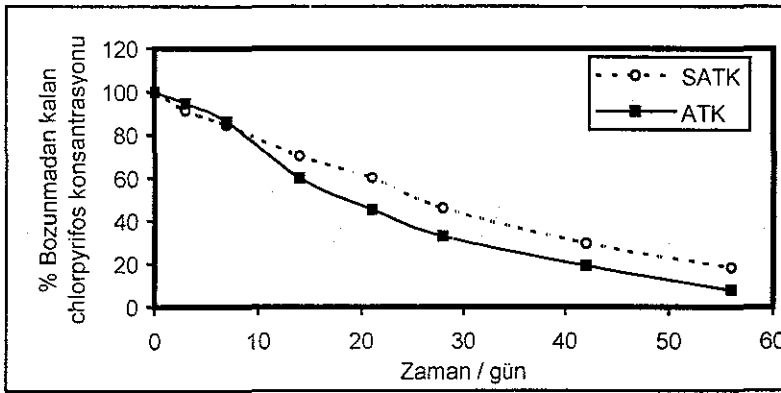
Çizelge 3 13 Aksu Çayında çalışılan organofosforlu insektisitlerin ATK ve FATK Ortamındaki yarılanma ömürleri (gün)

İnsektisit	FATK	ATK
	$t_{1/2}$	$t_{1/2}$
Chlorpyrifos	1.72 ± 0.00	15.40 ± 0.03
Azinphos-ethyl	4.25 ± 0.05	4.34 ± 0.31
Phorate	5.69 ± 1.53	3.90 ± 0.21
Ethion	19.77 ± 0.14	18.61 ± 0.23

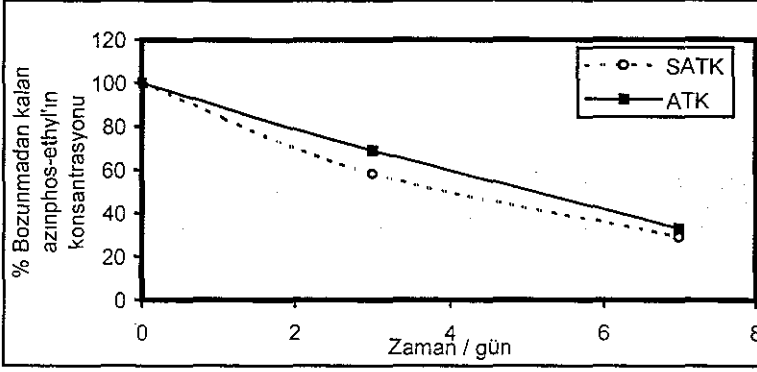
3.2.6. Aksu çayı su numunelerinde insektisitlerin bozunmasına biyodegradasyon etkisinin sonuçları

Aksu çayı su numunelerine ilave edilen insektisitlerin bozunmalarına biyodegradasyonun etkisi, aynı şartlarda biri sterilize edilmiş (SATK), diğeri doğal hali (ATK) ile bırakılmış sistemlerde çalışılarak ve sonuçlar karşılaştırılarak incelenmiştir

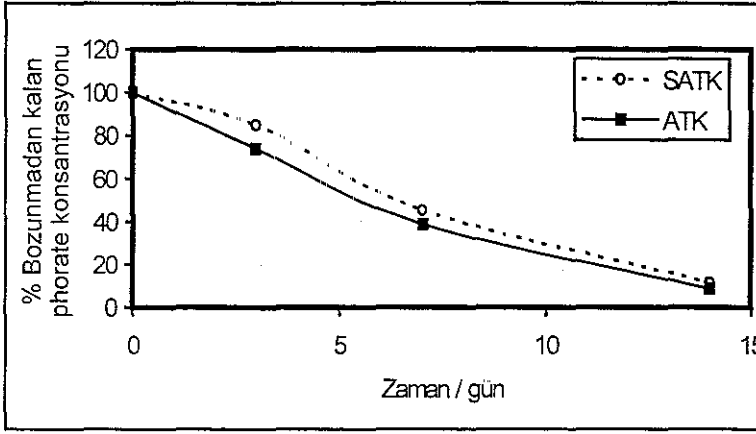
Herbir insektisitnin bozunmasına biyodegradasyonun etkisini gösteren grafikler Şekil 3 61, 3 62, 3 63 ve 3 64’de verilmiştir. Bunlara ait veriler Ek 23’te sunulmuştur



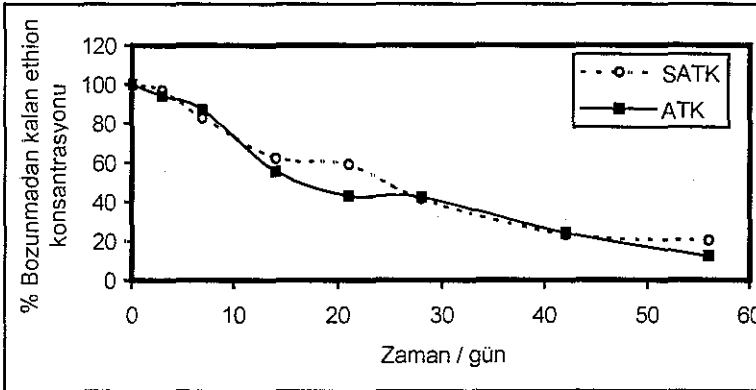
Şekil 3 61. Aksu çayında chlorpyrifosun bozunmasına biodegradasyonun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği
SATK: Steril Aksu transparant kapalı, ATK: Aksu transparant kapalı



Şekil 3.62 Aksu çayında azinphos-ethyl'in bozunmasına biodegradasyonun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği

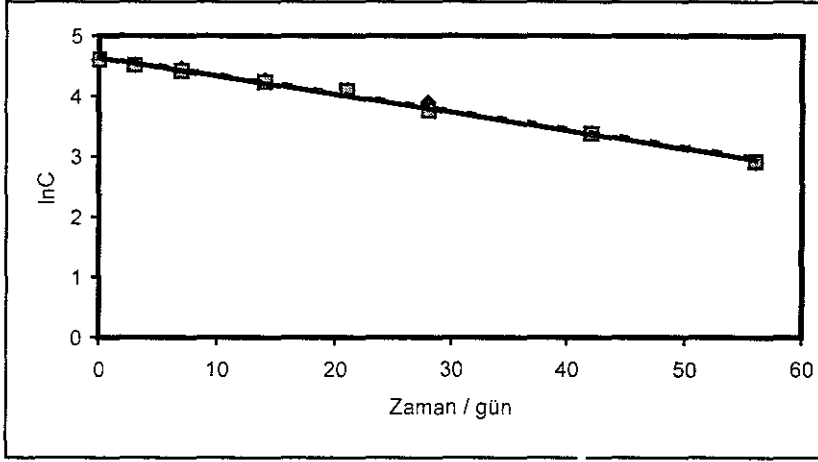


Şekil 3.63 Aksu çayında phorate'ın bozunmasına biodegradasyonun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği

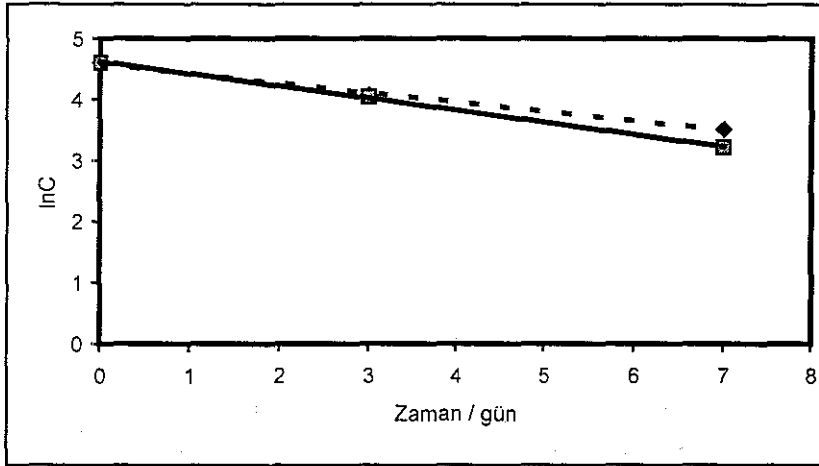


Şekil 3.64 Aksu çayında ethion'un bozunmasına biodegradasyonun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği

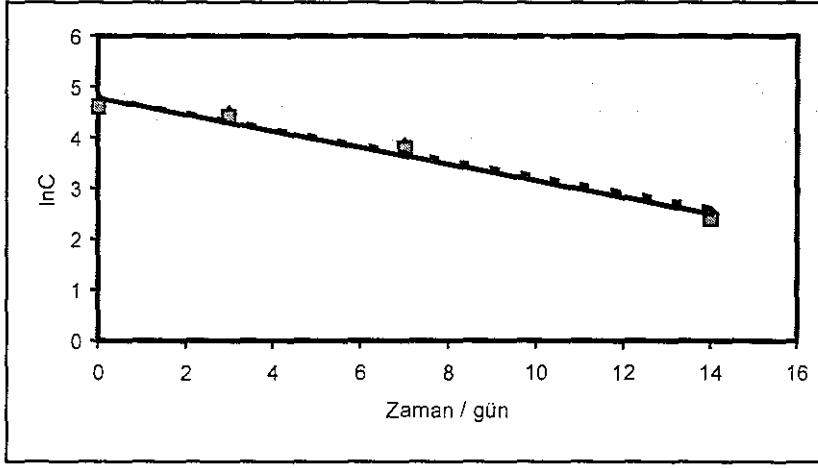
Aksu çayı su numunelerinde insektisitlerin SATK koşullarındaki zamanla bozunmadan kalan konsantrasyonlarının Neper logaritması ($\ln C$)-zaman grafikleri Şekil 3.65, 3.66, 3.67 ve 3.68’de verilmiştir. Bu grafiklere ait veriler Ek 24’te sunulmuştur.



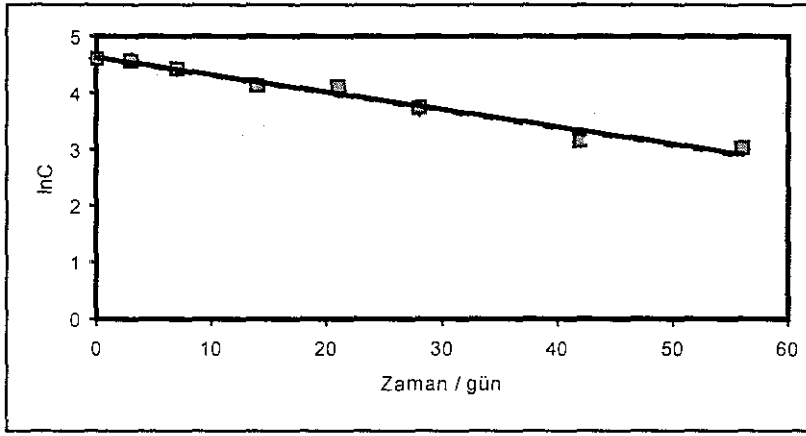
Şekil 3.65. Aksu çayı su numunelerinde chlorpyrifosun SATK ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen $\ln C$ -zaman grafiği



Şekil 3.66. Aksu çayı su numunelerinde azinphos-ethylin SATK ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen $\ln C$ -zaman grafiği



Şekil 3.67. Aksu çayı su numunelerinde phorate'ın SATK ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



Şekil 3.68. Aksu çayı su numunelerinde ethionun SATK ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği

Herbir insektisitın SATK ortamdaki lnC-zaman grafiklerinin eğimleri lineer regresyon analizi ile hesaplanmıştır. Eğimlerden elde edilen k hız sabiti ve regresyon (R) sabitleri Çizelge 3.14'de özetlenmiştir. Elde edilen k hız sabitleri kullanılarak Eşitlik (2.3) yardımı ile yarılanma ömürleri $t_{1/2}$ (gün) hesaplanmıştır. Değerler Çizelge 3.15'de sunulmuştur. Yapılan paralel çalışmaların ortalama değerleri, ölçüm aralığı ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 3.14 Çalışılan organofosforlu insektisitlerin SATK koşullarındaki k hız sabitleri (gün^{-1}) ve $\ln C$ -zaman grafiklerinin regresyon (R) sabitleri

	SATK	
	k	R
Chlorpyrifos	3.02×10^{-2} $\pm$ 5×10^{-5}	0.9964
Azinphos-ethyl	1.77×10^{-1} $\pm$ 2.2×10^{-2}	0.9988
Phorate	1.60×10^{-1} $\pm$ 3.2×10^{-3}	0.9854
Ethion	3.09×10^{-2} $\pm$ 2.5×10^{-4}	0.9876

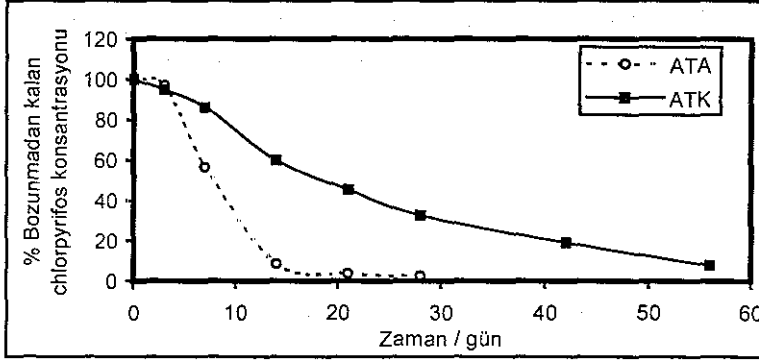
Çizelge 3.15. Aksu Çayında çalışılan organofosforlu insektisitlerin SATK ve ATK ortamındaki yarılanma ömürleri (gün)

İnsektisit	$t_{1/2}$	
	SATK	ATK
Chlorpyrifos	$22.99 \pm 3.5 \times 10^{-2}$	15.40 ± 0.03
Azinphos-ethyl	3.97 ± 0.49	4.34 ± 0.31
Phorate	4.34 ± 0.09	3.90 ± 0.21
Ethion	22.46 ± 0.18	18.61 ± 0.23

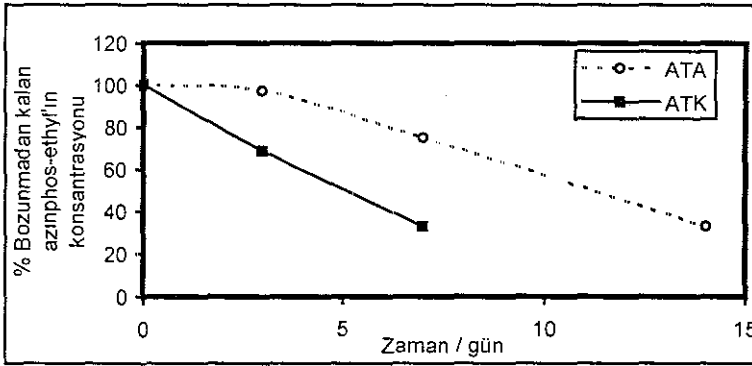
3.2.7. Aksu çayı su numunelerinde insektisitlerin bozunmasına uçuculuk etkisinin sonuçları

Aksu çayı su numunelerine ilave edilen insektisitlerin bozunmalarına uçuculuğun etkisi, aynı şartlarda şişelerden biri ağzı açık(ATA), diğeri kapalı(ATK) olan sistemlerde çalışılmış, sonuçlar karşılaştırılarak incelenmiştir.

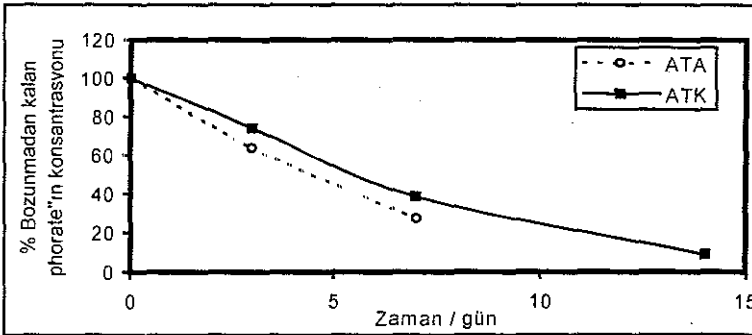
Herbiri insektisitini bozunmasına uçuculuğun etkisini gösteren grafikler Şekil 3.69, 3.70, 3.71 ve 3.72’de verilmiştir Bunlara ait veriler Ek 25’te sunulmuştur.



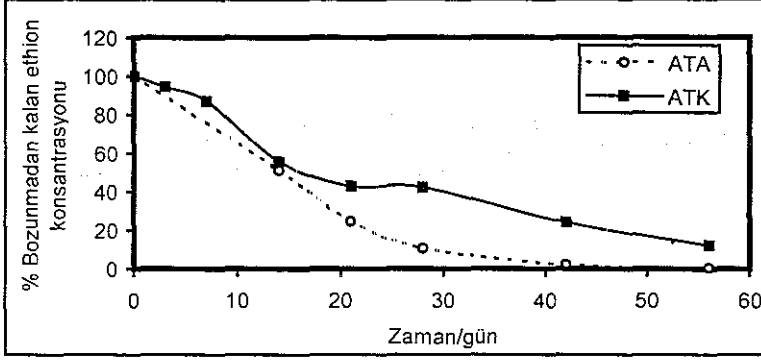
Şekil 3.69 Aksu çayında chlorpyrifosun bozunmasına uçuculuğun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği
ATA: Aksu transparant açık, ATK: Aksu transparant kapalı



Şekil 3.70. Aksu çayında azinphos-ethyl’in bozunmasına uçuculuğun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği

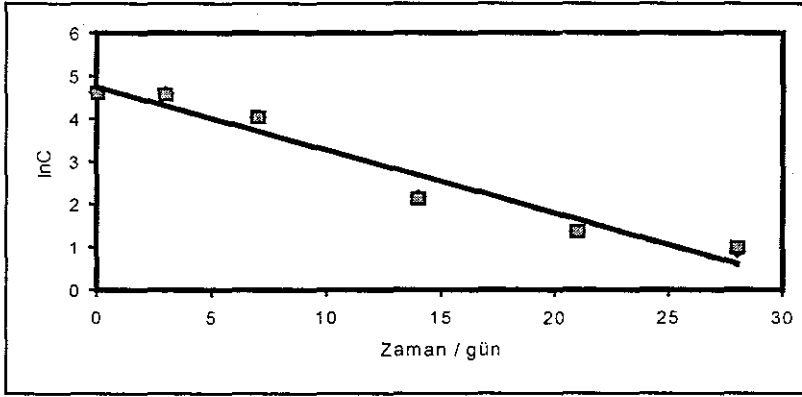


Şekil 3.71. Aksu çayında phorate’ın bozunmasına uçuculuğun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği

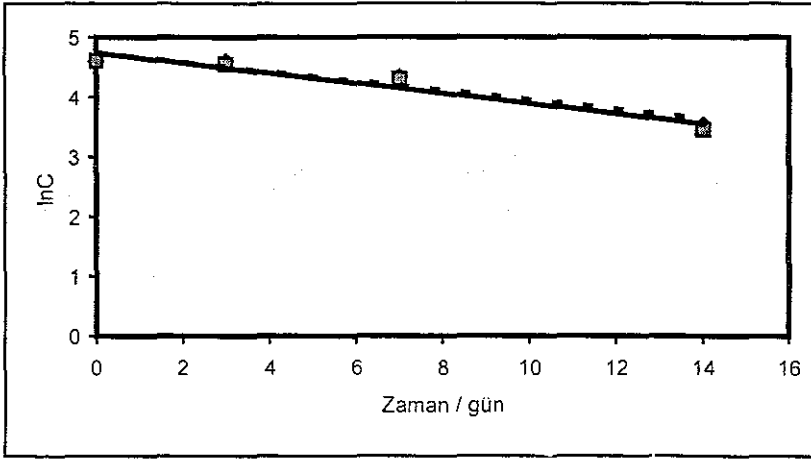


Şekil 3 72. Aksu çayında ethionun bozunmasına uçuculuğun etkisini gösteren % konsantrasyon-zaman grafiği

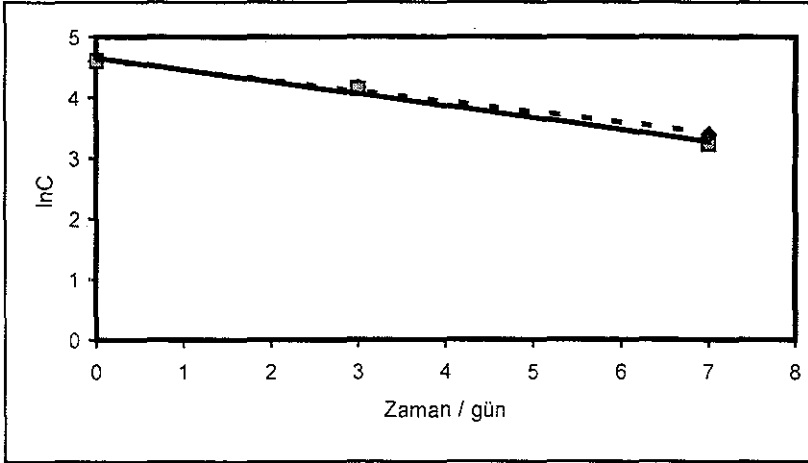
Aksu çayı su numunelerinde insektisitlerin ATA koşullarındaki zamanla bozunmadan kalan konsantrasyonlarının Neper logaritması ($\ln C$)-zaman grafikleri Şekil 3 73, 3.74, 3.75 ve 3.76'da verilmiştir. Bu grafiklere ait veriler Ek 26'da sunulmuştur.



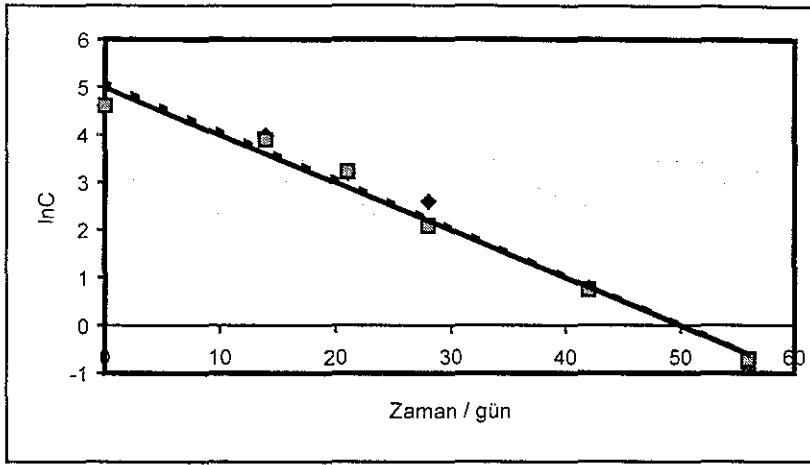
Şekil 3 73. Aksu çayı su numunelerinde chlorpyrifosun ATA ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen $\ln C$ -zaman grafiği



Şekil 3.74 Aksu çayı su numunelerinde azinphos-ethyl'in ATA ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



Şekil 3.75 Aksu çayı su numunelerinde phorate'ın ATA ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği



Şekil 3.76. Aksu çayı su numunelerinde ethionun ATA ortamdaki k hız sabiti ölçümleri için iki paralel çalışmadan elde edilen lnC-zaman grafiği

Herbir insektisit in ATA ortamındaki lnC-zaman grafiklerinin eğimleri lineer regrasyon analizi ile hesaplanmıştır. Eğimlerden elde edilen k hız sabiti ve regrasyon (R) sabitleri Çizelge 3.16’da özetlenmiştir. Elde edilen k hız sabitleri kullanılarak Eşitlik (2.3) yardımı ile yarılanma ömürleri $t_{1/2}$ (gün) hesaplanmıştır. Veriler Çizelge 3.17’de sunulmuştur. Yapılan paralel çalışmaların ortalama değerleri ölçüm aralığı ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 3.16 Çalışılan organofosforlu insektisitlerin ATA koşullarındaki k hız sabitleri (gün^{-1}) ve lnC-zaman grafiklerinin regrasyon (R) sabitleri

	ATA	
	k	$t_{1/2}$
Chlorpyrifos	1.49×10^{-1} $\pm$ 1.4×10^{-3}	0.9753
Azinphos-ethyl	8.25×10^{-2} $\pm$ 2.6×10^{-3}	0.9634
Phorate	1.86×10^{-1} $\pm$ 1.12×10^{-2}	0.9958
Ethion	1.01×10^{-1} $\pm$ 1.25×10^{-3}	0.9887

Çizelge 3.17. Aksu Çayında çalışılan organofosforlu insektisitlerin ATA ve ATK ortamındaki yarılanma ömürleri (gün)

İnsektisit	$t_{1/2}$	
	ATA	ATK
Chlorpyrifos	4.66 ± 0.05	15.40 ± 0.03
Azinphos-ethyl	8.41 ± 0.27	4.34 ± 0.31
Phorate	3.75 ± 0.23	3.90 ± 0.21
Ethion	6.87 ± 0.09	18.61 ± 0.23

4. TARTIŞMA

Çalışmalar esnasında kullanılan yöntemin verimi, destile suda ve Aralık ve Nisan ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinde geri kazanım yüzdesinin (%R) ayı ayı hesaplanması ile belirlenmiştir. Çalışılan insektisitlerin geri kazanımları, destile suda Çizelge 3.1’de verildiği üzere % 48.27 (chlorpyrifos için) ile %96.53 (azinphos-ethyl) arasında değişmektedir. Destile suda chlorpyrifos için %R değerinin diğer insektisitlere göre düşük bulunması chlorpyrifos için çalışılan GC-kolonunun farklı olmasına bağlanabilir (Chlorpyrifosun GC-NPD ölçümleri Süleyman Demirel Üniversitesi’nde yapılmıştır). Aralık 2001’de alınan Aksu Çayı su numunelerindeki %R değerleri %100 civarında, Nisan 2002’de alınan Aksu Çayı su numunelerindeki insektisitlerin %R değerleri %55 ile %80 arasında değişmektedir (Bakınız Çizelge 3.7). Bu değerler, ekstraksiyon ve gaz kromatografisi koşullarını içeren yöntemin bu çalışma için uygun olduğunu göstermektedir.

Literatürde organofosforlu pestisitlerin sudaki kalıcılıkları ile ilgili çalışmaların sayısı oldukça azdır. Bu tür çalışmalar pestisitlerin tanınması ve ölçülebilmesi açısından çok büyük önem taşımaktadır.

Eichelberger ve Lichtenberg (1971) tarafından sekiz hafta boyunca, Little Miami nehir suyunda bazı organoklorürlü, organofosforlu ve karbamatlı pestisitlerin kalıcılığına bakılmıştır. Organofosforlu insektisitlerden parathion, methyl parathion, malathion, **ethion**, trithion, fenthion, dimethoate, merphos ve azodrin çalışılmıştır. Ethionun sekiz hafta sonunda %50’sinin bozunmadan kaldığı bulunmuş ve ethionun kararlılığı molekülün simetri oluşuna bağlanmıştır. Cowart vd (1971) tarafından yedi organofosfatlı (malathion, phosdrin, methyl parathion, diazinon, ronnel ve **ethion**) pestisitlerin destile suda bozunmaları çalışılmıştır. Bu çalışmada ethionun geç bozunduğuna değinilerek, ethionun yapısındaki yüksek kükürt içeriğinin kalıcılığa sebep olduğu bildirilmiştir.

Florida'da Indian nehrinde malathion ve parathionun bozunma çalışmaları farklı pH (6, 7, 8 16) değerlerinde ve ayrıca steril ve steril olmayan ortamlarda çalışılmıştır(Wang ve Hoffman 1991).

Freed vd (1979) tarafından, phosmet, dialifor, malathion, methyl chlorpyrifos dicapthon, **chlorpyrifos**, parathionun bozunmaları suda ve toprakta çalışılmıştır. Lacorte ve Barcelo (1994) fenitrothionun suda hızlı bozunmasını çalışmışlardır. Medina vd (1999) tarafından Limon Nehrinde (Venezuela) mevinphos, diazinon, parathion, malathion, **azinphos**, coumaphos, phorate, disulfoton, fenitrothion, chlorfenvinphos, methidathion ve tetrachlorvinphosun bozunmasına güneş ışığının, partiküllerdeki adsorpsiyonun ve uçuculuğun etkileri çalışılmıştır.

Lartiges ve Garrigues (1995) tarafından organofosforlu pestisitlerden **azinphos-ethyl**, azinphos-methyl, bromophos, coumaphos, diazinon, dimethoate, fenitrothion, fenthion, isofenphos, malathion, ethyl parathion, methyl parathion, phosmet, triazophos, chlormephos, dichlorvosun bozunmaları değişik su tiplerinde (ultra saf su, nehir suyu, deniz suyu) ve iki farklı sıcaklıkta (6 ve 22°C) ve gün ışığına maruz bırakılmış değişen sıcaklıklarda çalışılmıştır.

Tüm bu çalışmalar birkaç organofosforlu pestisitlerle sınırlıdır. Pestisitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklı olmasından ve bozunmaları esnasında izledikleri yolların farklı olmasından dolayı sonuçların aynı kimyasal sınıftaki pestisitlere uyarlanması imkansızdır. Bu çalışmada özellikle Antalya ve çevresinde kullanılan organofosforlu insektisitlerden literatürde detaylı çalışma olmayanlar seçilmiştir.

Bu çalışmadan elde edilen verilere göre, herbir insektisit 12 hafta boyunca bozunmaya uğramaktadır. Bu değişmelerin GC-NPD'de gözlenen piklerin kaybolmasına dayanarak, molekülün oksijen analoglarına dönüşmesinden çok molekülün bozunması ya da bağların kırılması şeklinde olduğu düşünülmektedir (Eichelberger and Lichtenberg 1971). Çizelge 3.3.'de, çalışılan organofosforlu insektisitlerin destile suda üç farklı sıcaklıktaki $t_{1/2}$ yarılanma ömürleri (gün) verilmiştir.

Buna göre, 25 °C, pH 7’de en hızlı bozunan insektisit **phorate** ($LD_{50}=1.6-3.7\text{mg/kg}$), en geç bozunan insektisit ise **ethion** ($LD_{50}=208\text{ mg/kg}$) olmuştur. Ethionun diğerlerine göre kararlı olması, molekülün simetrik olmasından dolayı sterik engel ile açıklanabilir (Eichelberger ve Lichtenberg 1971).

Cowart ve arkadaşlarının(1971) yaptıkları bir çalışmada, organofosfat esterlerinin hidroliz hızının moleküldeki sülfür atomu sayısı azaldıkça arttığını ifade etmelerine karşın Lartiges ve arkadaşları(1995), molekül yapısındaki sülfür atomu sayısıyla hidroliz hızının bir ilişkisi olmadığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada phorate, yapısında üç tane sülfür atomu olmasına karşın, bozunma hızı en fazla olan insektisit olarak bulunmuştur.

Sıcaklık artışı ile insektisitlerin yarılanma ömürleri belirgin ölçüde azalmaktadır. Destile suda Azinphos-ethylin 10 °C’deki zamanla konsntrasyon değişiminde bir miktar artma gözlenmiştir (Bakınız Şekil 3.7). Buradaki sapma insektisit numunelerinin GC-NPD’ye seri enjeksiyonlarında internal standardın kullanılmaması durumunda dedektörün kararlı olmadığını, sinyallerin zaman zaman artıp, azaldığını göstermiştir. Bu nedenle numunelerin GC-NPD’ye enjeksiyonundan hemen önce internal standart kullanılmıştır. Ayrıca Culea ve arkadaşları (1996) tarafından, insektisitleri düşük konsantrasyonlarda dedekte edebilmek için enjeksiyon bloğunun altındaki GC cam çubuğunun zaman zaman aktive edilmesi gerektiği belirtilmiştir. Çok fazla sayıdaki enjeksiyon cam çubuğunu kirletmekte ve dedeksiyon limitinin artmasına neden olmaktadır.

Insektisitlerin 40 °C’deki bozunma hızlarında ise oldukça belirgin bir artış gözlenmiştir. 15 °C’lik bir sıcaklık artışında insektisitlerin reaksiyon hız sabitlerinde yaklaşık 3-7 kat artış gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça insektisitlerin yarılanma ömrü azalmaktadır.

Destile ve Aksu çayı su numunelerinde **chlorpyrifos**, **azinphos-ethyl**, **phorate** ve **ethion** için Arrhenius parametreleri hesaplanmıştır. Insektisitlerin hidrolizlerinin aktivasyon enerjileri 20-87 kJ/mol arasında değişmektedir. Aktivasyon enerjisinin

değeri, reaksiyonun sıcaklık değişimine olan hassasiyetini belirtmektedir(Freed vd 1979). Aktivasyon enerjisinin değeri arttıkça sıcaklığa karşı hassasiyet artmaktadır. Buna göre sıcaklığa en duyarlı insektisit **phorate** iken, içlerinde en az duyarlı olan insektisit de **azinphos-ethyl** olarak bulunmuştur. Lartiges ve Garrigues (1995) tarafından yapılan bir çalışmada, nehir suyunda, pH 7.3'de iki farklı sıcaklıkta (6°C ve 22°C'de) azinphos-ethyl için yapılan bozunma çalışmaları sonucunda $E_a=17.1$ kJ/mol, bizim çalışmamızda ise Aksu Çayında pH=7.95'de 20.4 kJ/mol olarak bulunmuştur. PH 7.4 tampon çözeltisinde(0,0087M KH_2PO_4 ve 0,030M Na_2HPO_4 içeren) chlorpyrifosun 20° ve 37,5°C'deki hidroliz çalışmaları sonucunda E_a değeri 58.5 kJ/mol olarak bulunmuştur(Freed vd 1979). Bizim çalışmamızda ise, Aksu çayı su numunesinde (pH=8,27, I=10, 25, 40 °C) 61.3 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Çalışılan pH (6, 7, 8) ve sıcaklık(10, 25, 40 °C) değerleri çevre ve su ortamına yakın değerler olarak seçilmiştir. Seçilen pH ve sıcaklık değerlerinde insektisitlerin yarılanma ömürleri birkaç saatten 300 günü aşkın bir zamana kadar değişmektedir. Hidroliz reaksiyonu, asidik ortamda hidronyum iyonları, alkali ortamda hidroksil iyonları ve nötral ortamda su ile katalizlenmektedir. Chlorpyrifos ve **ethionun** bozunması asidik ve alkali ortamda nötral ortama göre daha hızlıdır. **Phorate**'ın alkali ortamdaki bozunması, asidik ve nötral ortama göre biraz daha yavaş olmakla beraber, genel olarak pH'daki değişimin pek etkili olmadığı görülmektedir. Badawy ve El-Dib(1984) tarafından bildirildiğine göre, organofosforlu insektisitlerin nötral hidrolizinde alkil grupları ayrılırken, alkali hidrolizlerinde aril grupları ayrılmaktadır. Ester grubunun yapısına bağlı olarak esterlerin nötral ve alkali hidrolizlerinde aynı ürünler elde edilemeyebilir (Wolfe 1980).

Organofosforlu pestisitlerin su ortamındaki bozunmaları bu konudaki çalışmalar az da olsa, değişik araştırmacılar tarafından çalışılmıştır. Ancak çalışılan koşullar birbirinden farklı olduğundan, elde edilen sonuçların bire bir karşılaştırılması mümkün olmamaktadır. Yapılan çalışmaların birbiri ile karşılaştırılabilmesi için bu tür deneylerin biyodegradasyon çalışmalarında olduğu gibi çalışma koşullarının standartlaştırılması gerekmektedir(Lartiges ve Garrigues 1995).

Aksu Çayında çalışılan organofosforlu insektisitlerin üç farklı sıcaklıktaki yarılanma ömürleri (Çizelge 3.9), Çizelge 3.3'deki destile sudaki yarılanma ömürleri ile karşılaştırıldığında, Aksu Çayı su numunesinde insektisitlerin genel olarak daha hızlı bozunduğu görülmektedir. Burada su tiplerinin kimyasal bileşimleri açısından farklılık gösterdiğine dikkat edilmelidir (pH, iyonik şiddet, fulvik ve humik asit ve mikrobiyal aktivite etkileri gibi)

İnsektisitlerin bozunmasına biyodegradasyonun etkisini incelemek amacıyla Aksu çayı su numunelerinde steril ve steril olmayan ortamda çalışılarak bozunma hızları karşılaştırılmıştır. Şekil 3.61 ile 3.64 arasında verilen sonuçlardan biyodegradasyonun etkisi görülmektedir. Azinphos-ethyl ve phorate'ın bozunmasına biyodegradasyonun etkisi yok sayılacak derecede az iken, chlorpyrifos ve ethionun bozunmasında daha etkili olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, biyodegradasyonun toplam reaksiyon hızını artırdığı görülmektedir.

İnsektisitlerin bozunmasına fotodegradasyonun etkisi çalışmalarında azinphos-ethyl ve ethionun fotodegradasyon ile çok hızlı bozunduğu görülmektedir. Buna karşılık chlorpyrifos ve phorate'ın bozunmasında fotodegradasyonun belirgin bir etkisi gözlenmemiştir (Çizelge 3.11). Medina ve arkadaşları(1999) tarafından yapılan çalışmada da phorate'ın bozunmasına fotodegradasyonun etkisinin olmadığı belirtilmiştir.

Adsorpsiyonun etkisinin incelenmesi çalışmalarında çalışılan organofosforlu insektisitlerin bozunmasına chlorpyrifos hariç, adsorpsiyonun belirgin bir etkisi gözlenmemiştir (Çizelge 3.13). Chlorpyrifos için yapılan bir çalışmanın sonucuna göre, adsorpsiyon, pestisitlerin çevrede daha uzun süre kalmalarına sebep olmaktadır (Lartiges ve Garrigues 1995). Bu çalışmada chlorpyrifos için elde edilen sonuç da literatür ile uyum göstermektedir.

Chlorpyrifosun 3,5,6-trikloro-2-pyridinole(TCP) hidrolizi akuatik çevrede chlorpyrifosun önemli bir bozunma prosesidir. Yapılan bir çalışmada, suyun kimyası ve kolloitlerin (bulanıklık, humik asit, nehir sedimenti) chlorpyrifosun hidrolizine etkisi çalışılmıştır. Chlorpyrifosun sulu çözeltilerde 23 ± 2 °C'deki yarılanma ömrü suyun

içeriği ve başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak 27 ile 158 gün olarak bulunmuştur. Bozunma hızı, düşük konsantrasyonda kolloit içeren (1g/L 0,01M CaCl₂ içinde) sistemlerde hiç içermeyen (0.01M CaCl₂, kolloit içermiyor) sistem ile karşılaştırıldığında daha düşük bulunmuş, konsantre kolloit içeren sistemlerde (20 g/L, 0,01M CaCl₂ içinde) ise ihmal edilebilir düzeyde olduğu görülmüştür. Bu çalışmanın sonucunda chlorpyrifos-kolloit komplekslerinin chlorpyrifosu sulu faza yavaşça salarak tampon gibi etki edebileceği vurgulanmıştır(Wu ve Laird 2002).

Medina ve arkadaşları(1999) tarafından nehir suyunda yapılan bir çalışmada filtre edilmiş, karanlıkta ve 26-35 °C arasında değişen sıcaklıklarda **phorate** ve **azinphos-ethylin** yarılanma ömürleri sırasıyla 12.63 ve 23.50 gün olarak bulunmuştur. Bu çalışmada destile suda (pH 7 ve 25°C'de) phorate için 5.23, azinphos-ethyl için de 29.36 gün olarak bulunmuştur. **Azinphos-ethyl** için bulduğumuz yarılanma ömrü literatürle karşılaştırılacak olursa, literatürdeki sıcaklık (26-35°) bu çalışmadaki sıcaklıktan(25°C) yüksektir. Ayrıca destile su, nehir suyu ile karşılaştırıldığında çok daha az bakteri içermektedir. Bu bakımdan **azinphos-ethylin** nehir suyundaki bozunmasına biyodegradasyonun da etkisi olabilir. **Phorate** için karşılaştırdığımızda ise nehir suyunun daha alkali olduğu düşünülür ve phorate'ın da alkali ortamdaki bozunmasının daha geç olduğu düşünülürse(Bakınız Çizelge 3.5) bu çalışmadan elde edilen değerlerin literatür ile uyum gösterdiği düşünülmektedir.

Yine nehir suyunda yapılan bir çalışmada (Eichelberger ve Lichtenberg 1971), ethionun geç bozunduğuna, 8 hafta sonunda başlangıç konsantrasyonunun %50'sinin bozunmadan kaldığına değinilmiştir. Başka bir çalışmada (Freed vd 1979) chlorpyrifosun pH 7.4 ve 37.5°C'deki yarılanma ömrü 13 gün, bu çalışmada destile su pH 7 ve 25 °C'de 20.1 gün olarak bulunmuştur.

Farag ve arkadaşları (2003) tarafından fareler üzerinde hamilelik dönemlerinde chlorpyrifosun toksisitesi çalışılmıştır. Bu çalışmanın sonucuna göre günde 25mg/Kg anneye verilen chlorpyrifos dozunun fetotoksik ve teratojenik etkisi olduğu görülmüştür.

Bazı pestisit dönüşüm ürünleri, ana bileşen kadar ya da daha toksik olabilmektedir (Coats 1993). Bu nedenle bundan sonraki çalışmalar, dönüşüm ürünlerinin aydınlatılmasını, toksisitelerinin belirlenmesini ve toksik olduğu bulunduğu durumda bunların da çevre ortamlarındaki bozunma çalışmalarını gerektirmektedir.

Pestisit metabolitlerinin çevredeki etkilerine dair veriler oldukça azdır. Chlorpyrifosun ve ana metaboliti olan 3,5,6 trikloro-2-pyridinolün (TCP) sorpsiyon ve bozunması toprak profilinde çalışılmış ve chlorpyrifosun sorpsiyonu 100 kat daha fazla bulunmuştur. Uzun süre kalıcılığı ve düşük sorpsiyonu nedeniyle TCP'nin topraktan süzülmesi chlorpyrifostan çok daha fazladır (Baskaran vd 2003). Bu durum, yer altı sularının kirlenmesine potansiyel oluşturmaktadır.

Organofosforlu pestisitlerin suda ozonlanmasıyla oluşan ana bozunma ürünleri GC-MS ile çalışıldığında bunların oxonları olduğu saptanmıştır. Organofosforlu pestisitler oxonlarına sülfat iyonu oluşturarak dönüştürler. Oxonlar ozonlanmaya karşı daha kararlı olmakla beraber sonrasında trialkil fosfat ve diğer hidroliz ürünlerine hidrolizlenirler. Organofosforlu pestisitlerin oxonları ozonlanmaya karşı dirençli ve toksik olduğundan bunların izlenmesi gerekmektedir (Ohashi vd 1994).

Ku ve Lin (2002) tarafından son derece toksik olan phorate'ın sulu ortamda fotolitik ozonlama ile bozulması değişik çevre koşullarında çalışılmıştır. Phorate'ın bozunması ve fotolitik ozonlama ile oluşan değişik anyonların hız sabitlerinin çözeltilerin pH değerlerine bağlı olmadığı bildirilmiştir. Phorate'ın fotolitik bozunmasında ilk adımın kırılma daha sonra phorate molekülündeki PS çift bağının oksidasyonu, takibinde izomerizasyon ve neticesinde ara ürünlerin oksidasyonu olduğu düşünülmektedir.

Hong ve Pehkonen (1998) phorate'ın alkali hidrolizi için formaldehit ve dietil disülfid gibi beklenmedik ürünlerin oluştuğu bir mekanizma önermişlerdir. Oluşan dietildisülfidin toksisitesi belirlenmiş ve oldukça toksik olduğu (EC50=2.00ppm) bulunmuştur. Yapılan bu çalışma da çevredeki pestisit bozunma ürünlerinin çalışılması gerektiğini doğrulamaktadır.

Hong vd (2000) yapmış oldukları çalışmada phorate'ın hidrolizi için bir mekanizma sunmuşlardır. Phorate'ın hidrolizi sonucu oluşan P-içerikli ürünleri çalışmak amacıyla P-31 NMR'ı kullanılmıştır. Ürünün P-içerikli ürün olduğu bulunmuş ve bu ürünün dietilditposfat olduğu GC-MS ile belirlenmiştir.

5. SONUÇ

- Bu çalışmada chlorpyrifos, azinphos-ethyl, phorate ve ethionun kantitatif analizi için geri kazanımın % 100'ü bulunduğu ekstraksiyon ve GC-NPD koşullarını içeren yöntem belirlenmiştir.
- Çalışılan insektisitlerin bozunmasına sıcaklık, pH, su tipi, adsorpsiyon, fotodegradasyon, biyodegradasyon ve uçuculuğun etkileri incelenmiş her bir durum için k hız sabitleri ve yarılanma ömürleri belirlenmiştir.
- Elde edilen sonuçlar, organofosforlu insektisitlerin sudaki davranışlarını birçok faktörün etkilediğini göstermektedir.
- 25 °C, pH7'de destile suda en hızlı bozunan insektisitin phorate ($LD_{50}= 1.6 - 3,7$ mg/kg) en geç bozunan insektisitin ise ethion ($LD_{50}= 208$ mg/kg) olduğu bulunmuştur.
- Sıcaklık artışı ile insektisitlerin yarılanma ömürlerinin düştüğü gözlenmiştir. 15 °C'lık bir sıcaklık artışında insektisitlerin reaksiyon hız sabitlerinde yaklaşık 3 – 7 kat artış gözlenmiştir.
- Çalışılan insektisitlerin aktivasyon enerjileri aşağıdaki tabloda özetlendiği şekilde bulunmuştur.

	Ea (kJ/mol)	
	Destile su	Aksu Çayı
Chlorpyrifos	-	61.3
Azinphos-ethyl	30.1	20.4
Phorate	86.9	59.6
Ethion	63.1	43.1

- İki su tipini karşılaştırdığımızda Aksu Çayı su numunesinde insektisitlerin daha hızlı bozunduğu görülmektedir. Burada su tiplerinin kimyasal bileşimleri açısından

farklılık gösterdiğine dikkat edilmelidir. (pH, iyonik şiddet, fulvik ve humik asit ve mikrobiyal aktivite gibi)

- Aksu çayı su numunelerinde çevreye açık yapılan çalışmalar sonucunda bulunan yarılanma ömürleri aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

	$t_{1/2}$ (gün)				
	ATK	AKK	FATK	SATK	ATA
Chlorpyrifos	15 40	14 68	1 72	22 99	4 66
Azinphos- ethyl	4 34	100 52	4 25	3 97	8 41
Phorate	3 90	5 04	5 69	4 34	3 75
Ethion	18 61	50 77	19 77	22 46	6 87

Buna göre, azinphos-ethyl ve ethionun bozunmasında en etkili yolun fotodegradasyon, chlorpyrifosun bozunmasında en etkili yolun biyodegradasyon olduğu bulunmuştur. Ayrıca, chlorpyrifosun bozunmasında adsorpsiyonun ve uçuculuğun, ethionun bozunmasında ise biyodegradasyon ve uçuculuğun da etkili olduğu görülmüştür. Phorate'ın bozunmasında ise çalışılan faktörlerin belirgin bir etkisinin olmadığı, hidroliz ile hızlı bozunduğu bulunmuştur.

Çalışılan organofosforlu insektisitlerin yarılanma ömürleri ethion için 300 günü aşkın bir süreden (destile su, pH=7, 10°C), phorate için 0.93 gün (destile su pH=7, 40°C) olarak bulunmuştur. Organofosforlu insektisitlerin çevredeki kalıcılığını tahmin etmek oldukça zordur. Örneğin birkaç cm. su kolonundan elde edilen fotodegradasyon sonuçlarının gerçek çevre sularına ekstrapolasyonu zordur. Elde edilen veriler insektisitlerin yarılanma ömürlerinin birkaç aydan fazla olabileceğini ve sonuç olarak da kalıcı çevre kirliliğine sebep olabileceğini göstermektedir.

Chlorpyrifos, azinphos-ethyl, phorate ve ethion için elde edilen veriler bu insektisitlerin su ortamındaki davranışlarını açığa kavuşturması ve başka araştırmacılar tarafından yapılabilecek olan modelleme çalışmaları için veri teşkil etmesi açısından önem taşımaktadır (Soulas ve Lagacherie 2001).

Bazı pestisit dönüşüm ürünleri, ana bileşen kadar ya da daha toksik olabilmektedir (Coats 1993). Bu nedenle bundan sonraki çalışmalar bozunma ürünlerinin aydınlatılmasını gerektirmektedir.

6. KAYNAKLAR

- ALEGRIA, H A., BIDLEMAN, T F. and SHAW, T.J. 2000. Organochlorine pesticides in ambient air of Belize, Central America. *Environmental Science and Technology*, 34: 1953-1958.
- AL-SALEH, I. AL-DOUSH, I. And QUEVEDO, A. 1999. Residues of pesticides in grains locally grown in Saudi Arabia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 63: 451-459.
- AMR, M.M. 1999. Pesticide monitoring and its health problems in Egypt, a third world country. *Toxicology Letters*, 107: 1-13
- BAIRD, C. 1995. Enviromental Chemistry, W H Freeaman and Company ISBN 0-7167- 2404-9, pp 215-220, New York
- BADAWY, M.I. and EL-DIB, M. 1984. Persistence and fate of methyl parathion in sea water. *Bulletin of Environmental Contamination an Toxicology*, 33: 40-49.
- BASKARAN, S., KOOKANA R.S. and NAIDU, R. 2003. Contrasting behaviour of chlorpyrifos and its primary metabolite, TCP (3, 5, 6 trikloro-2-pyridinol), with depth in soil profiles. *Australian Journal of Soil Research*, 41(4): 749-760
- BELIRAN, J., LOPEZ, F J., CEPRIA, O. and HERNANDEZ, F. 1998. Solid-phase microextraction for quantitative analysis of organophosphorus pesticides in environmental water samples. *Journal of Chromatography A*, 808: 257-263
- BENFENATI, E., TREMOLADA, P, CHIAPPETTA L, FRASSANITO, R, BASSI, G, TORO, N., FANELLI, R. and STELLA, G. 1990. Simultaneous analysis of 50 pesticides in water samples by solid phase extraction and GC-MS. *Chemosphere*, 21(12): 1411-1421.
- BOUWER, H. 1989. Agricultural contamination; problems and solutions. *Water Environment and Technology*, 10: 292-297.
- BRUNETE, C.S, MARTINEZ, L. and IADEO, J.L. 1994. *Agricultural Food Chemistry*, 42: 2210-2214

- BUCHELI, I.D., GRUEBLER, F.C., MULLER, S.R. and SCHWARZENBACH, R.P. 1997. Simultaneous determination of neutral and acidic pesticides in natural waters at the low nanogram Per liter level. *Analytical Chemistry*, 69: 1569-1576.
- BUSHWAY, R.J. and FAN, I.S. 1995. Dedection of pesticide and drug residues in food by immunoassay. *Food Technology*, 108-114.
- CAI, C. and HARRINGTON, P.B. 1999. Prediction of substructure and toxicity of pesticides with temperature constrained-cascade correlation network from low resolution mass spectra. *Analytical Chemistry*, 71(19): 4134-4141.
- CHAU, A.S.Y., AFGHAN, B.K. 1982. Analysis of pesticides in water. CRC Press, 1: 127, Florida
- COATS, J.R. 1993. What happens to degradable pesticides. *Chemtech*, 3: 25-29,
- COLY, A. and AARON, J.J. 1998. Fluorimetric analysis of pesticides: methods, recent developments and applications. *Talanta*, 46: 815-843.
- COWART, R.P., BONNER, F.L. and EPPS, E.A. 1971. Rate of hydrolysis of seven organophosphate pesticides. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 6(3): 231-234.
- ÇOK, I., KARAKAYA, A.E., AFKHAM, B.L. and BURGAZ, S. 1999. Organochlorine pesticide contaminants in Human Milk Samples Collected in Tebriz (Iran). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 63: 445-450.
- CULEA, M., FENESAN, I., COBZAC, S., GOCAN, S., CHIRIAC, M. and PALIBRODA, N. Trace analysis of triazines and organophosphorus pesticides in water. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 355: 748-749, 1996
- DESIDERI, P., LEPRI, L., SANTIANNI, D. And CHECCHINI, L. 1991. Chlorinated pesticides in sea water and pack ice in terra nova by (Antartica). *Anali di Chimica*, 81: 533-540.
- DURAND, G. and BARCELO, D. 1993. Solid-phase extraction using C₁₈ bonded silica disks: interferences and analysis of chlorotriazines in seawater samples. *Talanta*, 40(11): 1665-1670.
- EICHELBERGER, J.W. and LICHTERBERG, J.J. 1971. Persistence of pesticides in river water. *Environmental Science and Technology*, 5(6): 541-544.

- FARAG, A. I., EL OKAZY, A. M. And EL-ASWED, A. F. 2003. Developmental toxicity study of chlorpyrifos in rats *Reproductive Toxicology*, 17(2): 203-208.
- FREED, V. H., CHIOU, C. I. and SCHMEDDING, D. W. 1979. Degradation of selected organophosphate pesticides in water and soil. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 27(4): 706-708.
- HATRIK, S. And TEKEL, J. 1996. Extraction methodology and chromatography for the determination of residual pesticides in water. *Journal of Chromatography A*, 733: 217-233.
- HERNANDEZ, F., NORELL, I., BELTRAN, J. And LOPEZ, F. J. 1993. Multi-residue procedure for the analysis of pesticides in groundwater: application to samples from the Comunidad Valenciana, Spain. *Chromatographia*, 37(5/6): 303-312.
- HONG, F. And PEHKONEN, S. 1998. Hydrolysis of phorate using simulated environmental conditions: Rates, mechanisms, and product analysis *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(3): 1192-1199.
- HONG, F., PEHKONEN, S. O. and BROOKS, E. 2000. Pathways for the hydrolysis of phorate: product studies by P-31 NMR and GC-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(7): 3013-3017.
- KU, Y. And LIN, H. S. 2002. Decomposition of phorate in aqueous solution by photolytic ozonation *Water Research*, 36(16):4155-4159.
- LACORTE, S. and BARCELO, D. 1994. Rapid degradation of fenitrothion in estuarine waters. *Environmental Science and Technology*, 28(6): 1159-1163.
- LACORTE, S., LARTIGES, S. B., GARRIGUES, P. and BARCELO, D. 1995. Degradation of organophosphorus pesticides and their transformation products in estuarine waters. *Environmental Science and Technology*, 29(2): 431-438.
- LARTIGES, S. B. and GARRIGUES, P. P. 1995. Degradation kinetics of organophosphorus and organonitrogen pesticides in different waters under various environmental conditions. *Environmental Science and Technology*, 29(5): 1246-1254.
- LEHNINGER, A. L. 1982. Principles of Biochemistry. Worth publishers Inc., pp 221-223, New York.

- LU, C., KNUTSON, D.E., ANDERSEN, J.F. and FENSKE, R.A. 2001. Biological monitoring survey of organophosphorus pesticide exposure among pre-school children in the Seattle metropolitan area. *Environmental Health Perspect*, 109: 299-303.
- LYDY, M.J., LOHNER, I.W. and FISHER, S.W. 1990. Influence of pH, temperature and sediment type on the toxicity, accumulation and degradation of parathion in aquatic systems. *Aquatic Toxicology*, 17: 27-44.
- MAROTO, A., BOQUE, R., RIU, J. And RIUS, F.X. 2001. Estimation of measurement uncertainty by using regression techniques and spiked samples. *Analytica Chimica Acta*, 446: 133-145.
- MEDINA, D., PRIETO, A., ETTIENE, G., BUSCEMA, I. and ABREU de V, A. 1999. Persistence of organophosphorus pesticide residues in Limon river water. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 63: 39-44.
- MEULENBERG, E.P., MULDER, W.H. and STOKS, P.G. 1995. Immunoassays for pesticides. *Environmental Science and Technology*, 29(3): 553-561.
- O'HARA, P.B., SANBORN, J.A. and HOWARD, M. 1999. Pesticides in drinking water: project-based learning within the introductory chemistry curriculum. *Journal of Chemical Education*, 76(12): 1673-1677.
- OHASHI, N., TSUCHIYA, Y., SASANO, H. and HAMADA, A. 1994. Ozonation products of organophosphorus pesticides in water. *Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health*, 40(2): 185-192.
- OHAYO-MITOKO, G.J.A., KROMHOUT, H., KARUMBA, P.N. and BOLEIJ, J.S.M. 1999. Identification of determinants of pesticide exposure among Kenyan agricultural workers using empirical modelling. *British Occupational Hygiene Society*, 48(8): 519-525.
- PICHON, V. and HENNION, M.C. 1994. Detection of organophosphorus pesticide residues in water by LC-UV. *Journal of Chromatography A*, 665: 269-281.
- RICHARDSON, M. 1998. Pesticides-Friend or foe. *Water Science and Technology*, 37(8): 19-25.

- RISTORI, C., CARLO, C.D., MARTINI, M., BARBARO, A. and ANCARANI, A. 1996. Potentiometric dedection of pesticides in water samples. *Analytica Chimica Acta*, 325: 151-160.
- SABIK, H. And JEANNOT, R. 1998. Determination of organonitrogen pesticides in large volumes of surface water by liquid-liquid and solid-phase extraction using gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection and liquid chromatography with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 818: 197-207.
- SOULAS, G. And LAGACHERIE, B. 2001. Modelling of microbial degradation of pesticides in soils. *Biology and Fertility of Soils*, 33(6):551-557.
- SPLIID, N.H. and KØPPEN, B. 1996. Determination of polar pesticides in ground water using liquid chromatography-mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization. *Journal of Chromatography A*, 736: 105-114.
- TOLOSA, I., READMAN, J.W. and MEE, L.D. 1996. Comparison of the performance of solid-phase extraction techniques in recovering organophosphorus and organochlorine compounds from water. *Journal of Chromatography A*, 725: 93-106.
- TORRES, C M., PICO, Y. and MANES, J. 1995. Analysis of pesticide residues in fruit and vege tables by matrix solid phase dispersion (MSPO) and different gas chromatography element-selective dedectors. *Chromatographia*, 41(11/12): 685-691.
- ÜNLÜ, K., ÖZENİRLER, G. ve ÖZÜDOĞRU, S. 1997 Türkiye’de yaygın olarak kullanılan pestisitlerin kirlilik potansiyellerine göre sınıflanması *Journal of Engineerinrg and Environmental Sciences*, 21: 189-202.
- VAN DER HOFF, G.R. and VAN ZOONEN, P. 1999. Trace analysis of pesticides by gas chromatography. *Journal of chromatography A*, 843: 301-322
- WAN, M. I., SZETO, S. and PRICE, P. 1994. Organophosphorus insecticide residues in form ditches of the lower fraser valley of British Columbia *Journal of Environmental Science Health*, B29(5): 917-949.

- WANG, I.C. and HOFFMAN, M.E. 1991. Degradation of organophosphorus pesticides in coastal water. *Journal of Assoc. Off. Analytical Chemistry*, 74(5): 883-886.
- WOLFE, N.L. 1980. Organophosphate and organophosphorothionate esters: application of linear free energy relationships to estimate hydrolysis rate constants for use in environmental fate assessment. *Chemosphere*, 9: 571-579.
- WOLLUM, A.G. 1982. Methods of soil analysis part II, Cultural methods for soil microorganisms. American Society of Agronomy Inc., pp 1159, Maryland.
- WORTHING, C.R. and WALKER, S.B. 1987. The Pesticide Manual. The British Crop Protection Council, eighth edition, pp 530, 3050, 5720, 9640, New York.
- WU, J.G. and LAIRD, D.A. 2002. Hydrolysis of chlorpyrifos in aqueous and colloidal systems. *Israel Journal of Chemistry*, 42(1):90-107.

7. EKLER

Ek-1. Şekil 3 2 - 3.5'deki grafiklere ait veriler.

Destile suda chlorpyrifosun %R değerinin hesaplanmasında dört tekrarlı çalışmadan eklenen konsantrasyonlara karşı bulunan konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$).

Eklenen Konsantrasyon	Bulunan Konsantrasyonlar				Aritmetik Ortalama
	1. Tekrar	2. Tekrar	3. Tekrar	4. Tekrar	
1	0.72	0.67	0.57	0.89	0.71
10	5.67	7.59	8.89	8.12	7.57
50	25.75	24.82	22.63	27.97	25.24

Destile suda azinphos-ethylin %R değerinin hesaplanmasında dört tekrarlı çalışmadan eklenen konsantrasyonlara karşı bulunan konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$).

Eklenen Konsantrasyon	Bulunan Konsantrasyonlar				Aritmetik Ortalama
	1. Tekrar	2. Tekrar	3. Tekrar	4. Tekrar	
1	3.26	3.26	3.26	3.20	3.21
10	7.87	7.53	7.49	7.59	7.61
50	48.1	51.19	46.81	49.99	49.02

Destile suda phorate'ın %R değerinin hesaplanmasında dört tekrarlı çalışmadan eklenen konsantrasyonlara karşı bulunan konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$).

Eklenen Konsantrasyon	Bulunan Konsantrasyonlar				Aritmetik Ortalama
	1. Tekrar	2. Tekrar	3. Tekrar	4. Tekrar	
1	1.62	1.65	1.69	1.66	1.66
10	8.58	8.75	9.2	10.69	9.31
50	36.77	35.92	38.81	37.66	37.29

Destile suda ethionun %R değerinin hesaplanmasında dört tekrarlı çalışmadan eklenen konsantrasyonlara karşı bulunan konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$).

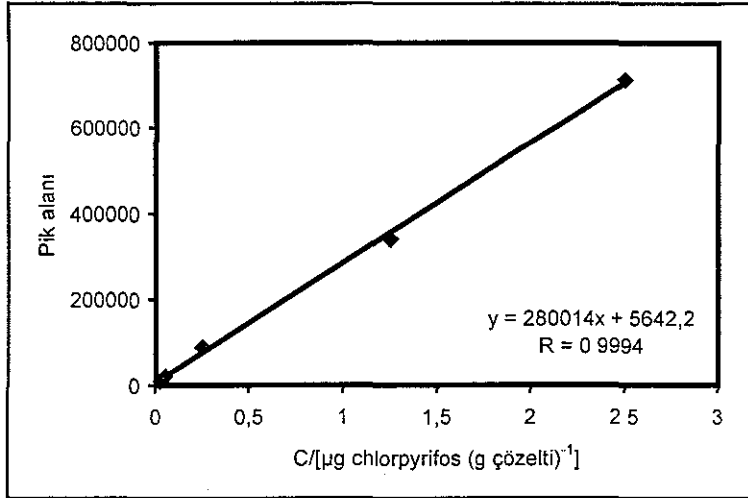
Eklenen Konsantrasyon	Bulunan Konsantrasyonlar				Aritmetik Ortalama
	1. Tekrar	2. Tekrar	3. Tekrar	4. Tekrar	
1	0.65	0.64	0.46	0.56	0.58
10	7.76	7.83	7.72	7.74	7.76
50	37.57	40.96	44.75	41.14	41.13

EK-2. Destile su çalışlarında, kantitatif analizlerde kullanılan kalibrasyon doğruları.

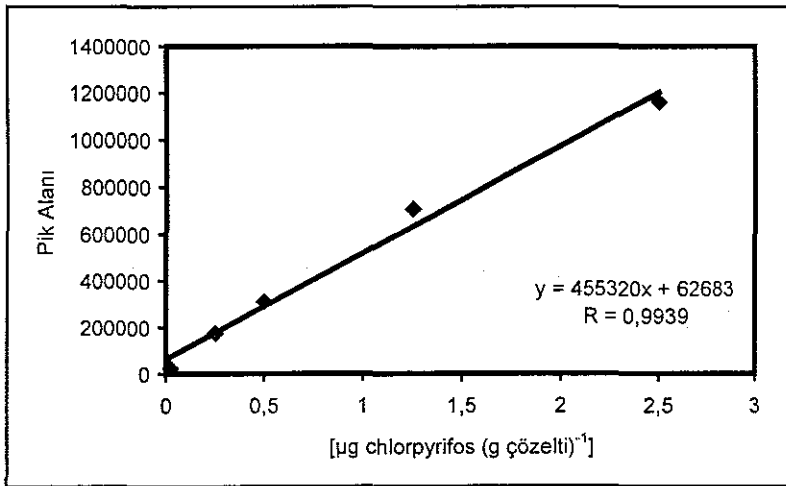
Kalibrasyon doğruları herbir konsantrasyon için iki enjeksiyondan elde edilen pik alan ortalamalarına göre çizilmiştir.

Destile suda chlorpyrifos çalışmalarına ait kalibrasyon doğruları

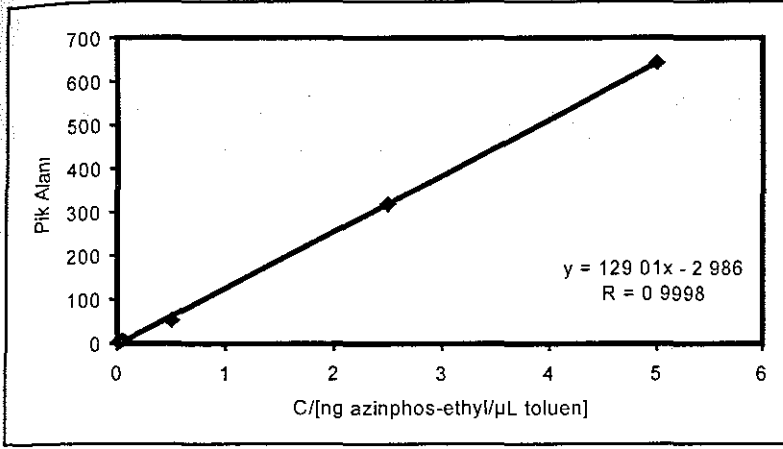
Kalibrasyon Doğrusu-I



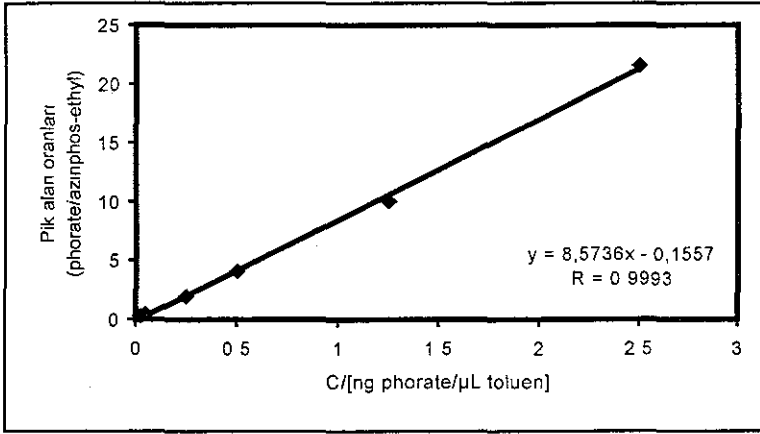
Kalibrasyon Doğrusu-II



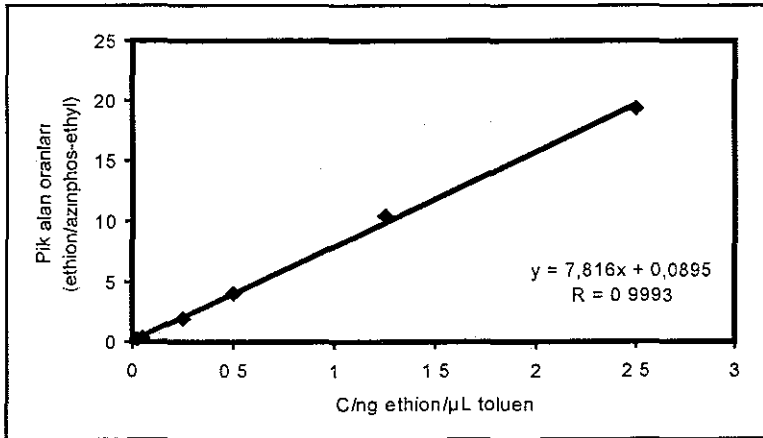
Destile suda azinphos-ethyl çalışmalarına ait kalibrasyon doğrusu.



Destile suda phorate çalışmalarına ait kalibrasyon doğrusu.
Burada azinphos-ethyl internal standart olarak kullanılmıştır.



Destile suda ethion çalışmalarına ait kalibrasyon doğrusu.
Burada azinphos-ethyl internal standart olarak kullanılmıştır.



EK-3. Şekil 3.6 - 3.9'deki grafiklere ait veriler.

Destile su pH 7'de chlorpyrifos için 10 ve 25°C'de zamanla bozunmadan kalan % chlorpyrifos konsantrasyonları

10 °C'de destile sudaki chlorpyrifos'un 2.ekstraktlarının ve 40°C'de distile sudaki chlorpyrifos ekstraktlarının GC-NPD enjeksiyonları yapılamamıştır.

Gün	Bozunmadan Kalan % Chlorpyrifos Konsantrasyonu								
	10°C			25°C			40°C		
	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama			
0	100			100	100	100			
3	85.70			84.35	87.40	85.88			
7	-			72.93	74.27	73.60			
14	76.48			51.44	52.36	51.90			
28	-			32.47	33.05	32.76			
56	48.76			8.34	11.84	20.18			
84	42.58			5.32	6.64	5.98			

Destile su pH 7'de azinphos-ethyl için 10, 25 ve 40°C'de zamanla bozunmadan kalan % azinphos-ethyl konsantrasyonları.

Gün	Bozunmadan Kalan % Azinphos-ethyl Konsantrasyonu								
	10°C			25°C			40°C		
	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3	-	-	-	-	-	-	85.15	84.98	85.07
7	-	-	-	-	-	-	72.49	70.12	71.31
14	49.91	49.50	49.71	-	-	-	-	-	-
28	55.72	53.59	54.66	29.59	28.12	28.86	7.06	6.84	6.95
56	58.39	58.39	58.39	16.72	16.29	16.51	2.04	1.93	1.99
84	64.34	66.56	65.45	13.38	13.29	13.34	-	-	-

Destile su pH 7’de phorate için 10, 25 ve 40°C’de zamanla bozunmadan kalan % phorate konsantrasyonları.

Gün	Bozunmadan Kalan % Phorate Konsantrasyonu								
	10°C			25°C			40°C		
	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3	85.06	85.22	85.14	56.99	54.95	55.97	10.81	10.44	10.63
7	80.88	80.04	80.46	24.82	22.94	23.88	-	-	-
14	62.22	63.46	64.84	7.71	6.61	7.16	-	-	-
28	50.89	51.53	51.21	2.43	2.38	2.41	-	-	-
56	28.63	28.16	28.40	-	-	-	-	-	-
84	15.53	15.47	15.50	-	-	-	-	-	-

Destile su pH 7’de ethion için 10, 25 ve 40°C’de zamanla bozunmadan kalan % ethion konsantrasyonları.

Gün	Bozunmadan Kalan % Ethion Konsantrasyonu								
	10°C			25°C			40°C		
	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3	90.96	88.12	89.54	98.98	98.40	98.69	-	-	-
7	94.56	93.72	94.14	101.25	100.50	100.88	97.05	96.37	96.71
14	-	-	-	-	-	-	75.57	76.23	75.90
28	89.43	88.96	89.20	-	-	-	51.24	50.15	50.70
56	-	-	-	83.14	82.67	82.91	27.36	26.97	27.17
84	82.04	81.11	81.58	-	-	-	14.61	12.92	13.77

EK-4. Şekil 3.10 - 3.13'deki grafiklere ait veriler

Destile su pH 7'de chlorpyrifos için 10 ve 25°C'deki zamanla bozunmadan kalan % chlorpyrifos konsantrasyonunun Neper logaritmasının ($\ln C$) zamana göre değişimi.

Şekil 3.10.a için;

Gün	$\ln C$	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	
3	4.5104	
7	-	
14	4.3370	
28	-	
56	3.8869	
84	3.7514	

Şekil 3.10.b için;

Gün	$\ln C$	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	4.6052
3	4.4350	4.4705
7	4.2895	4.3077
14	3.9404	3.9581
28	3.4803	3.4980
56	2.1211	2.4715
84	1.6715	1.8931

Destile su pH 7'de azinphos-ethyl için 10, 25 ve 40°C'deki zamanla bozunmadan kalan % azinphos-ethylin konsantrasyonunun Neper logaritmasının ($\ln C$) zamana göre değişimi

Şekil 3.11.a için;

Gün	$\ln C$	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	4.6052
3	-	-
7	-	-
14	3.9102	3.9020
28	4.0203	3.9814
56	-	-
84	-	-

Şekil 3.11.b için;

Gün	$\ln C$	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	4.6052
3	-	-
7	-	-
14	-	-
28	3.3874	3.3365
56	2.8166	2.7906
84	2.5938	2.5870

Şekil 3.11.c için;

Gün	$\ln C$	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	4.6052
3	4.4444	4.4424
7	4.2834	4.2502
14	-	-
28	1.9544	1.9228
56	0.7129	0.6575
84	-	-

Destile su pH 7'de phorate için 10, 25 ve 40°C'deki zamanla bozunmadan kalan % phorate konsantrasyonun Neper logaritmasının (lnC) zamana göre değişimi.

Şekil 3.12 a için;

Gün	lnC	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	4.6052
3	4.4434	4.4452
7	4.3930	4.3825
14	4.1930	4.1504
28	3.9297	3.9422
56	3.3545	3.3375
84	2.7428	2.7389

Şekil 3.12 b için;

Gün	lnC	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	4.6052
3	4.0429	4.0064
7	3.2116	3.1329
14	2.0425	1.8886
28	0.8879	0.8671
56	-	-
84	-	-

Şekil 3.12 c için;

Gün	lnC	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	4.6052
3	2.3805	2.3456
7	-	-
14	-	-
28	-	-
56	-	-
84	-	-

Destile su pH 7'de ethion için 10, 25 ve 40°C'deki zamanla bozunmadan kalan % ethion konsantrasyonunun Neper logaritmasının (lnC) zamana göre değişimi.

Şekil 3.13.a için;

Gün	lnC	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	4.6052
3	4.5104	4.4787
7	4.5492	4.5403
14	-	-
28	4.4935	4.4882
56	-	-
84	4.4072	4.3958

Şekil 3.13.b için;

Gün	lnC	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	4.6052
3	4.5949	4.5890
7	4.6176	4.6139
14	-	-
28	-	-
56	4.4205	4.4178
84	-	-

Şekil 3.13.c için;

Gün	lnC	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	4.6052
3	-	-
7	4.5752	4.5682
14	4.3251	4.3338
28	3.9365	3.9150
56	3.3091	3.2947
84	2.6817	2.5588

EK-5. Şekil 3.14 - 3.16'daki grafiklere ait veriler:

1/T (K ⁻¹)	lnk		
	3.53 x 10 ⁻³	3.36 x 10 ⁻³	3.19 x 10 ⁻³
Chlorpyrifos	-4.5952	-3.3581	
Azinphos-ethyl	-3.8351	-3.7465	-2.6023
Phorate	-3.8444	-2.0174	-0.2917
Ethion	-6.2926	-5.6550	-3.7132

Ek-6. Şekil 3.17 - 3.20'deki grafiklere ait veriler.

Destile suda 25°C'de pH 6, 7 ve 8'de chlorpyrifosun % konsantrasyonlarının zamanla değişimi.

Gün	Chlorpyrifosun % Bozunmadan Kalan Konsantrasyonu								
	pH 6			pH 7			pH 8		
	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3	60.47	59.00	59.74	84.35	87.40	85.88	57.98	58.40	58.19
7	32.66	33.63	33.15	72.93	74.27	73.60	30.68	31.25	30.97
14	7.86	9.90	8.88	51.44	52.36	51.90	8.44	8.62	8.53
28	0.16	0.18	0.17	32.47	33.05	32.76	-	-	-
56	-	-	-	8.34	11.84	10.09	-	-	-
84	-	-	-	5.32	6.64	5.98	-	-	-

Destile suda 25°C'de pH 6, 7 ve 8'de azinphos-ethylin % konsantrasyonlarının zamanla değişimi

Gün	Azinphos-ethyl'in % Bozunmadan Kalan Konsantrasyonu								
	pH 6			pH 7			pH 8		
	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3	88.39	87.62	88.01	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	31.78	30.30	31.04	-	-	-	34.77	34.98	34.88
28	32.89	30.73	31.81	29.59	28.12	28.86	34.53	34.48	34.51
56	24.84	24.31	24.58	16.72	16.29	16.51	33.06	31.94	32.50
84	22.15	20.38	21.27	13.38	13.29	13.34	32.68	32.40	32.54

Destile suda 25°C'de pH 6, 7 ve 8'de phorate'ın % konsantrasyonlarının zamanla değişimi

Gün	Phorate'ın % Bozunmadan Kalan Konsantrasyonu								
	pH 6			pH 7			pH 8		
	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3	57.91	56.35	57.13	56.99	54.95	55.97	46.93	45.74	46.34
7	25.18	24.35	24.77	24.82	22.94	23.88	20.39	21.06	20.73
14	7.96	7.42	7.69	7.71	6.61	7.16	7.18	6.43	6.79
28	1.23	1.24	1.24	2.43	2.38	2.41	1.15	0.99	1.07
56	-	-	-	-	-	-	1.09	0.96	1.03
84	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Destile suda 25°C'de pH 6, 7 ve 8'de ethion'un % konsantrasyonlarının zamanla değişimi.

Gün	Ethion'un % Bozunmadan Kalan Konsantrasyonu								
	pH 6			pH 7			pH 8		
	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3	92.52	91.93	92.23	98.98	98.40	98.69	82.07	84.03	82.55
7	90.60	90.48	90.54	101.25	100.50	100.88	80.05	77.08	78.57
14	89.31	88.75	88.77	-	-	-	56.77	57.96	56.87
28	88.96	88.23	88.60	-	-	-	49.49	49.90	49.70
56	-	-	-	83.14	82.67	82.91	38.76	38.84	38.80
84	68.86	69.95	69.41	-	-	-	36.78	36.50	36.64

Ek-7. Şekil 3.21 - 3 24'deki grafiklere ait veriler.

Destile suda 25°C'de chlorpyrifos'un pH 6, pH 7 ve pH 8'deki bozunmadan kalan % konsantrasyonlarının Neper logaritmasının ($\ln C$) zamanla değişimi.

Şekil 3.21 a için;

Gün	$\ln C$	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	4.6052
3	4.1022	4.0775
7	3.4862	3.5154
14	2.0618	2.2925
28	-1.8326	-1.7148
56	-	-
84	-	-

Şekil 3.21 b için;

Gün	$\ln C$	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	4.6052
3	4.3450	4.4705
7	4.2895	4.2804
14	3.9404	3.9581
28	3.4803	3.4980
56	2.1211	2.4715
84	1.6715	1.8931

Şekil 3.21 c için;

Gün	$\ln C$	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	4.6052
3	4.0601	4.0673
7	3.4236	3.4420
14	2.1330	2.1541
28	-	-
56	-	-
84	-	-

Destile suda 25°C'de azinphos-ethylin pH 6, pH 7 ve pH 8'deki bozunmadan kalan % konsantrasyonlarının Neper logaritması (lnC) zamanla değişimi.

Şekil 3.22.a için;

Gün	lnC	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4 6052	4 6052
3	4.4818	4.4730
7	-	-
14	3 4588	3 4111
28	3 4932	3 4252
56	3.2125	3.1909
84	3.0978	3.0146

Şekil 3.22.b için;

Gün	lnC	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	4 6052
3	-	-
7	-	-
14	-	-
28	3.3874	3.3365
56	2 8166	2 7906
84	2.5938	2.5870

Şekil 3.22.c için;

Gün	lnC	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4 6052	4 6052
3	-	-
7	-	-
14	3.5488	3 5548
28	3.5418	3 5404
56	3.4983	3.4639
84	3.4868	3.4782

Destile suda 25°C’de phorate’ın pH 6, pH 7 ve pH 8’deki bozunmadan kalan % konsantrasyonlarının Neper logaritmasının (lnC) zamanla değişimi

Şekil 3.23.a için;

Gün	lnC	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	4.6052
3	4.0589	4.0316
7	3.2261	3.1925
14	2.0744	2.0042
28	0.2070	0.2151
56	-	-
84	-	-

Şekil 3.23.b için;

Gün	lnC	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	4.6052
3	4.0428	4.0064
7	3.2116	3.1329
14	2.0425	1.8886
28	0.8879	0.8671
56	-	-
84	-	-

Şekil 3.23.c için;

Gün	lnC	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	4.6052
3	3.8487	3.8230
7	3.0150	3.0474
14	1.9713	1.8609
28	0.1398	-0.0101
56	0.0862	-0.0408
84	-	-

Destile suda 25°C'de ethion'un pH 6, pH 7 ve pH 8'deki bozunmadan kalan % konsantrasyonlarının Neper logaritmasının (lnC) zamanla değişimi.

Şekil 3.24 a için;

Gün	lnC	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	4.6052
3	4.5274	4.5210
7	4.5065	4.5051
14	4.4921	4.4858
28	4.4882	4.4799
56	-	-
84	4.2321	4.2478

Şekil 3.24.b için;

Gün	lnC	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	4.6052
3	4.5949	4.5890
7	4.6176	4.6102
14	-	-
28	-	-
56	4.4205	4.4148
84	-	-

Şekil 3.24 c için;

Gün	lnC	
	Ekstraksiyon-1	Ekstraksiyon-2
0	4.6052	4.6052
3	4.4076	4.4312
7	4.3827	4.3448
14	4.0390	4.0598
28	3.9018	3.9100
56	3.6574	3.6595
84	3.6050	3.5973

EK-8. Şekil 3 26 - 3.28'daki grafiklere ait veriler.

Şekil 3 26 için;

C _{eklenen} (µg/L)	C _{bulunan} (µg/L)				
	1. Tekrar	2. Tekrar	3. Tekrar	4. Tekrar	Ortalama
1	0.64	0.77	0.69	0.73	0.71
10	7.39	7.39	7.53	8.10	7.60
50	49.85	48.74	49.31	48.94	49.21

Şekil 3 27 için;

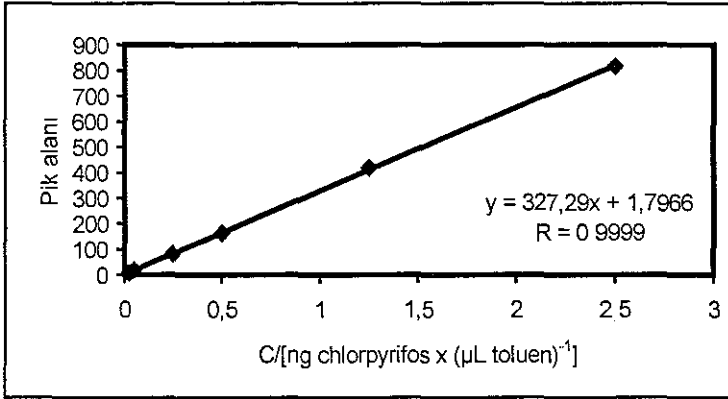
C _{eklenen} (µg/L)	C _{bulunan} (µg/L)				
	1. Tekrar	2. Tekrar	3. Tekrar	4. Tekrar	Ortalama
1	0.53	0.71	0.68	0.66	0.65
10	10.78	9.96	11.33	11.47	10.89
50	48.11	47.59	48.28	48.67	48.16

Şekil 3.28 için;

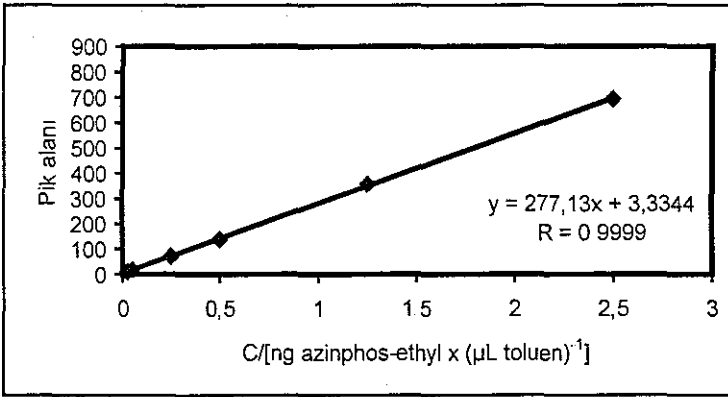
C _{eklenen} (µg/L)	C _{bulunan} (µg/L)				
	1. Tekrar	2. Tekrar	3. Tekrar	4. Tekrar	Ortalama
1	0.64	0.57	0.69	0.71	0.65
10	9.33	8.90	9.27	9.11	9.15
50	48.32	49.59	48.96	49.21	49.02

EK-9. Aralık ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinde %R değerlerinin kantitatif tayininde kullanılan chlorpyrifos, azinphos-ethyl ve phorate'a ait kalibrasyon doğruları

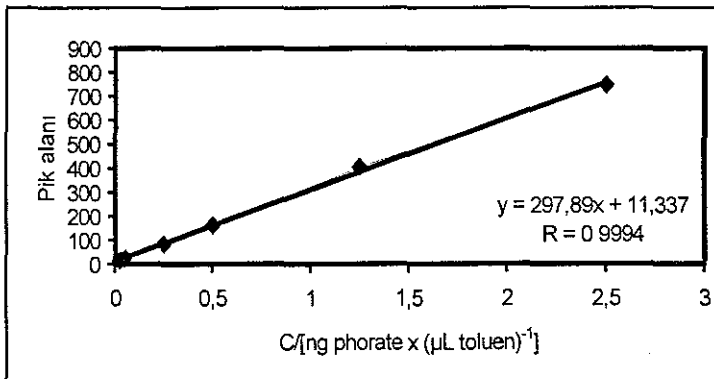
Şekil 3 26 için;



Şekil 3 27 için;

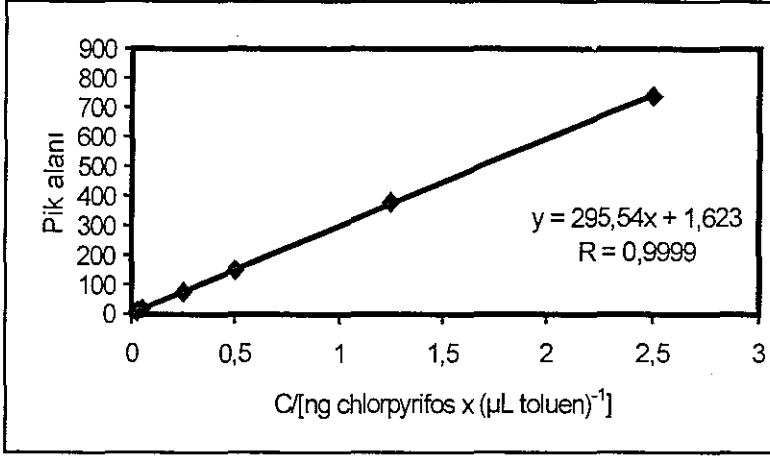


Şekil 3.28 için;



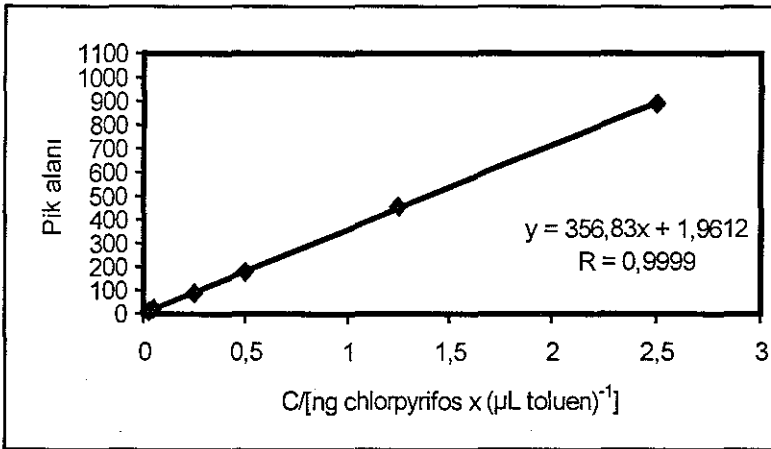
EK-10. Aralık ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinde sıcaklığın bozunmaya etkisinin incelenmesi çalışmalarının kantitatif tayininde kullanılan chlorpyrifos'a ait kalibrasyon doğruları

Kalibrasyon Doğrusu-1



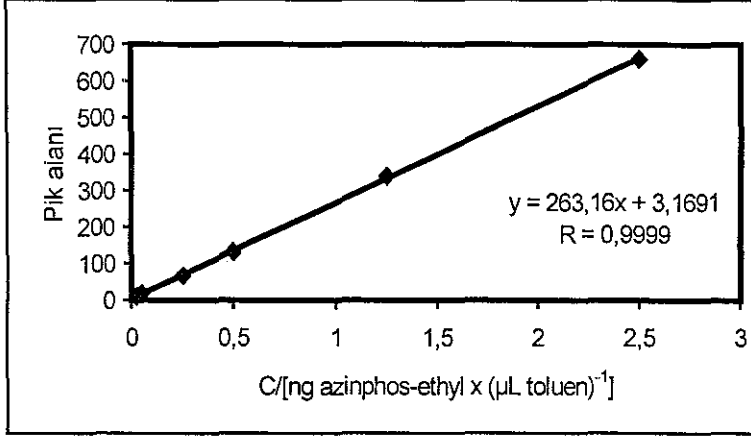
Kalibrasyon Doğrusu-2

Chlorpyrifos'un 40°C'deki çalışmalarında kullanılan kalibrasyon doğrusu.



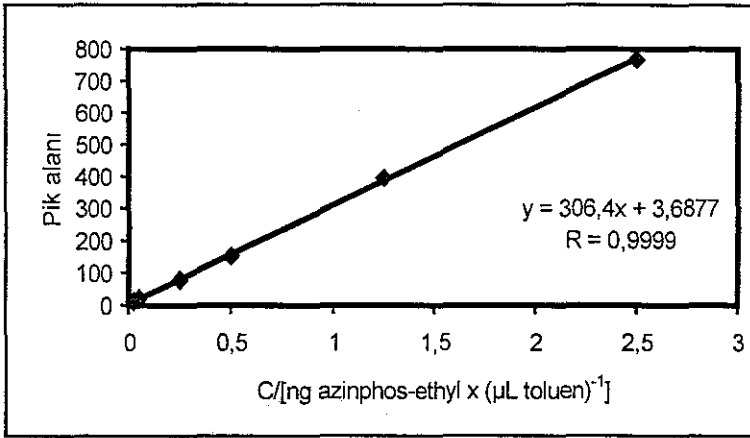
EK-11. Aralık ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinde sıcaklığın bozunmaya etkisinin incelenmesi çalışmalarının kantitatif tayininde kullanılan azinphos-ethyl'e ait kalibrasyon doğruları

Kalibrasyon Doğrusu-1



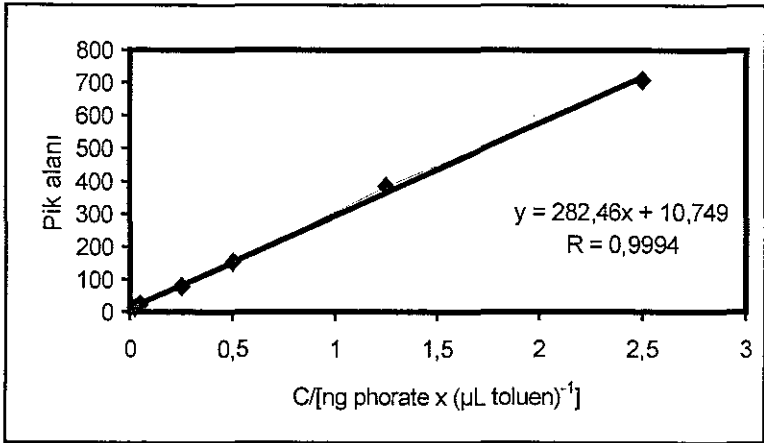
Kalibrasyon Doğrusu 2

Azinphos-ethylin 40°C'deki çalışmalarında kullanılan kalibrasyon doğrusu.



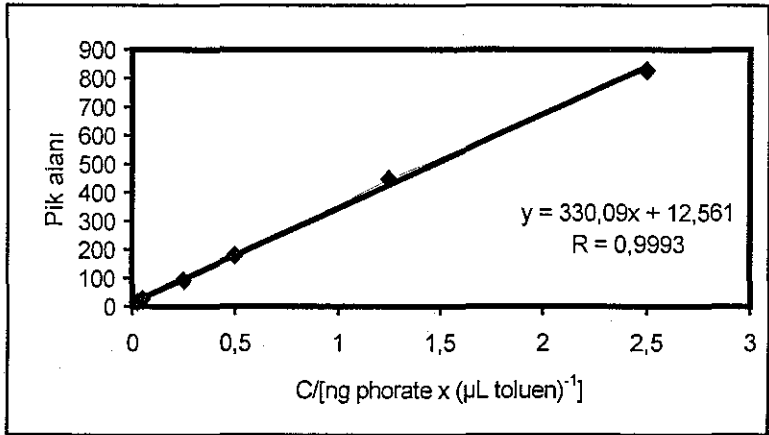
EK-12. Aralık ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinde sıcaklığın bozunmaya etkisinin incelenmesi çalışmalarının kantitatif tayininde kullanılan phorate’a ait kalibrasyon doğruları

Kalibrasyon Doğrusu-1



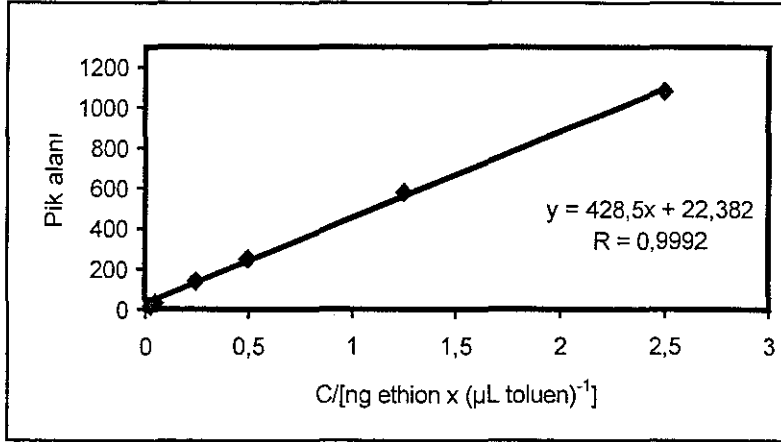
Kalibrasyon Doğrusu-2

Phorate’ın 40°C’deki çalışmalarında kullanılan kalibrasyon doğrusu.



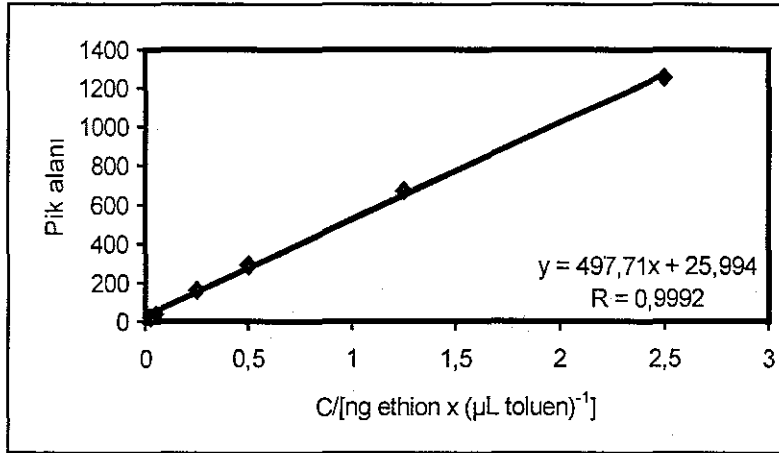
EK-13. Aralık ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinde sıcaklığın bozunmaya etkisinin incelenmesi çalışmalarının kantitatif tayininde kullanılan ethiona ait kalibrasyon doğruları

Kalibrasyon Doğrusu-1



Kalibrasyon Doğrusu-2

Ethion'un 40°C'deki çalışmalarında kullanılan kalibrasyon doğrusu.



EK-14. Şekil 3.29 - 3.32'deki grafiklere ait veriler

Şekil 3.29 için;

C _{eklenen} (µg/L)	C _{bulunan} (µg/L)				
	1. Tekrar	2. Tekrar	3. Tekrar	4. Tekrar	Ortalama
1	0.98	1.00	0.98	0.93	0.97
10	8.10	7.45	8.66	8.02	8.06
50	40.52	38.27	41.19	41.39	40.34

Şekil 3.30 için;

C _{eklenen} (µg/L)	C _{bulunan} (µg/L)				
	1. Tekrar	2. Tekrar	3. Tekrar	4. Tekrar	Ortalama
1	0.72	0.69	0.76	0.74	0.73
10	9.39	9.66	9.82	8.90	9.44
50	32.45	32.60	34.33	33.81	33.30

Şekil 3.31 için;

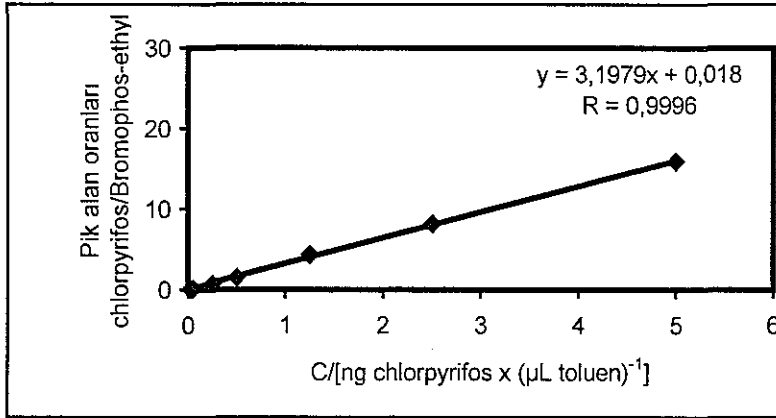
C _{eklenen} (µg/L)	C _{bulunan} (µg/L)				
	1. Tekrar	2. Tekrar	3. Tekrar	4. Tekrar	Ortalama
1	1.67	1.71	1.75	1.68	1.70
10	7.49	7.82	8.27	7.62	7.8
50	30.80	29.06	28.39	27.18	28.86

Şekil 3.32 için;

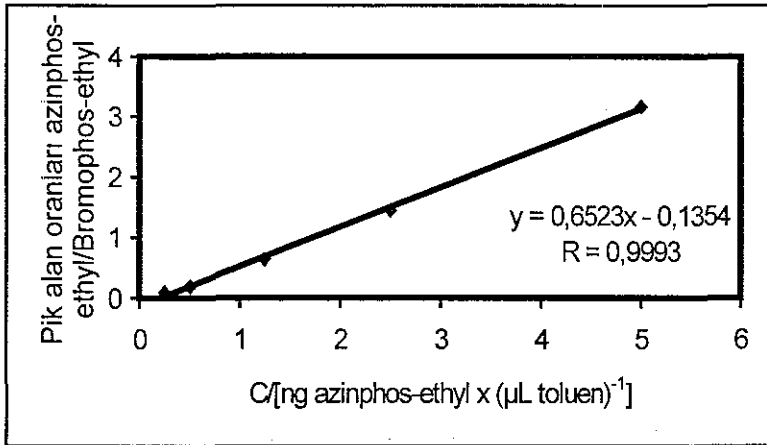
C _{eklenen} (µg/L)	C _{bulunan} (µg/L)				
	1. Tekrar	2. Tekrar	3. Tekrar	4. Tekrar	Ortalama
1	0.48	0.53	0.51	0.53	0.51
10	6.90	7.00	6.04	6.01	6.49
50	28.87	26.93	27.53	26.76	27.52

EK-15. Nisan ayında alınan Aksu Çayı su numunelerinin kantitatif analizinde kullanılan kalibrasyon doğruları

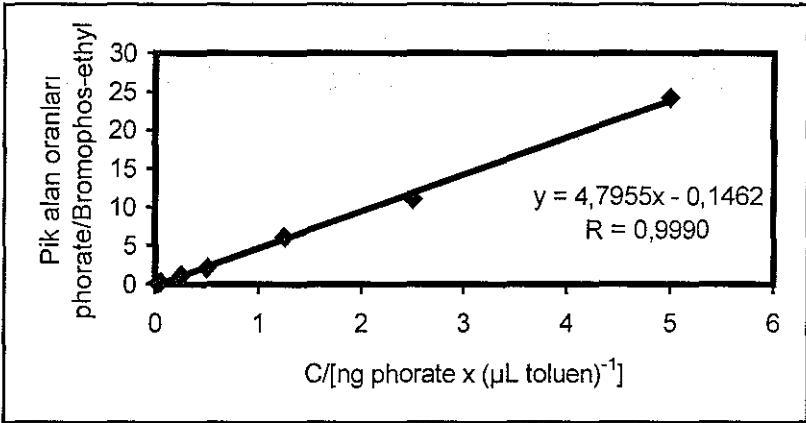
Chlorpyrifos için;



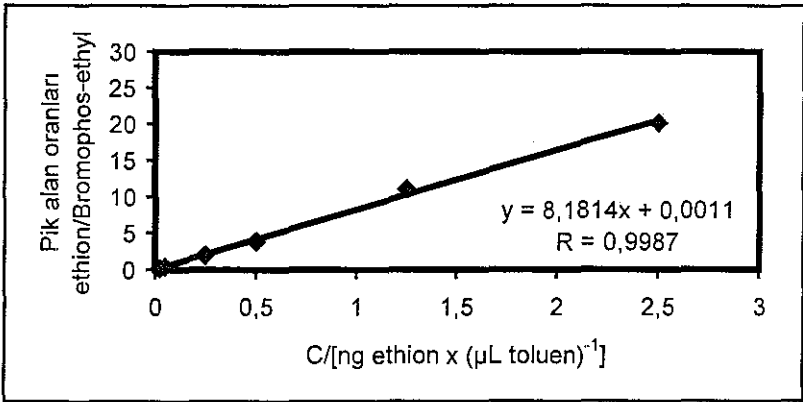
Azinphos-ethyl için;



Phorate için;



Ethion için;



EK-16. Şekil 3 33 - 3 36'daki grafiklere ait veriler.

Aksu Çayında chlorpyrifos için 10, 25 ve 40°C'de zamanla bozunmadan kalan % chlorpyrifos konsantrasyonları

Gün	Chlorpyrifosun Bozunmadan Kalan % Konsantrasyonu								
	10°C			25°C			40°C		
	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3	100.46	101.03	100.75	98.01	94.26	96.14	89.34	82.86	86.1
7	99.40	99.77	99.57	84.61	84.28	84.45	0.89	0.92	0.91
14	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	94.96	92.78	93.87	25.00	24.80	24.92	0.21	0.22	0.22
56	53.00	53.64	52.32	1.80	1.20	1.50	-	-	-
84	24.82	25.47	25.15	-	-	-	-	-	-

Aksu Çayında azinphos-ethyl için 10, 25 ve 40°C'de zamanla bozunmadan kalan % azinphos-ethyl konsantrasyonları

Gün	Azinphos-ethylin Bozunmadan Kalan % Konsantrasyonu								
	10°C			25°C			40°C		
	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3	-	-	-	91.84	90.76	91.3	90.95	91.22	91.09
7	99.36	98.27	98.82	94.14	93.91	94.03	64.85	65.07	64.95
14	35.33	31.98	33.66	-	-	-	58.40	57.70	58.05
28	29.70	28.45	29.08	-	-	-	46.74	45.27	46.01
56	17.29	17.72	17.51	10.48	7.92	9.2	25.52	22.41	23.97
84	13.29	13.48	13.39	5.23	5.20	5.22	0.67	0.34	0.5

Aksu Çayında phorate için 10, 25 ve 40°C'de zamanla bozunmadan kalan % phorate konsantrasyonları

Gün	Phorate'in Bozunmadan Kalan % Konsantrasyonu								
	10°C			25°C			40°C		
	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3	-	-	-	57.17	60.89	59.03	5.34	5.08	5.21
7	98.91	99.41	99.16	24.98	26.90	25.94	1.12	1.01	1.07
14	-	-	-	2.49	3.02	2.79	0.67	0.67	0.67
28	66.99	64.4	65.70	0.74	0.68	0.71	-	-	-
56	26.27	23.30	24.79	0.49	0.56	0.53	-	-	-
84	11.22	8.92	10.07	-	-	-	-	-	-

Aksu ayında ethion için 10, 25 ve 40°C’de zamanla bozunmadan kalan % ethion konsantrasyonları.

Gün	Ethion’un Bozunmadan Kalan % Konsantrasyonu								
	10°C			25°C			40°C		
	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3	84.17	83.40	83.79	85.99	84.07	85.03	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	62.13	63.27	62.70
14	-	-	-	57.99	56.74	57.37	55.61	51.01	53.33
28	70.63	71.60	71.12	52.57	52.22	52.40	30.42	30.87	30.65
56	64.01	60.82	62.42	25.43	24.98	25.21	10.83	9.24	10.04
84	59.70	55.58	57.64	-	-	-	5.83	5.76	5.80

EK-17. Şekil 3.37 - 3.40'daki grafiklere ait veriler.

Aksu Çayı su numunelerinde 10, 25 ve 40°C'de chlorpyrifos'un bozunmadan kalan % konsantrasyonlarının neper logaritmasının ($\ln C$) zamana göre değişimi.

Şekil 3.37.a için;

Gün	$\ln C$	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.6098	4.6154
7	-	-
14	4.6047	4.5938
28	4.5535	4.5302
56	-	-
84	3.2116	3.2375

Şekil 3.37.b için;

Gün	$\ln C$	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.5851	4.5461
7	4.4381	4.4341
14	-	-
28	-	-
56	-	-
84	-	-

Şekil 3.37.c için;

Gün	$\ln C$	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.4924	4.4172
7	-0.1165	-0.0834
14	-	-
28	-1.5606	-1.5141
56	-	-
84	-	-

Aksu Çayı numunelerinde 10, 25 ve 40°C’lerde azinphos-ethylin bozunmadan kalan % konsantrasyonlarının Neper logaritmasının (lnC) zamana göre değişimi.

Şekil 3.38.a için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	-	-
7	4.5987	4.5877
14	3.5647	3.4651
28	3.3911	3.3481
56	2.8501	2.8747
84	2.5870	2.6012

Şekil 3.38.b için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.5200	4.5082
7	4.5448	4.5423
14	-	-
28	-	-
56	2.3495	2.0694
84	1.6544	1.6487

Şekil 3.38.c için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.5103	4.5133
7	4.1721	4.1755
14	4.0673	4.0553
28	3.8446	3.8126
56	3.2395	3.1095
84	-0.4005	-1.0788

Aksu Çayı numunelerinde 10, 25 ve 40°C’lerde phorate’ın bozunmadan kalan % konsantrasyonlarının Neper logaritmasının zamanla değişimi

Şekil 3.39 a için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	-	-
7	4.5942	4.5993
14	-	-
28	4.2045	4.1651
56	3.2684	3.1485
84	2.4177	2.1883

Şekil 3.39 b için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.0460	4.1091
7	3.2181	3.2921
14	0.9123	1.1053
28	-0.3011	-0.3857
56	-0.7133	-0.5798
84	-	-

Şekil 3.39.c için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	1.6752	1.6253
7	0.1133	0.0099
14	-0.4005	-0.4005
28	-	-
56	-	-
84	-	-

Aksu ayı numunelerinde 10, 25 ve 40°C’lerde ethion’un bozunmadan kalan % konsantrasyonlarının Neper logaritmasının zamanla değişimi

şekil 3.40 a için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.4328	4.4236
7	-	-
14	-	-
28	4.2575	4.2711
56	4.1590	4.1079
84	4.0893	4.0178

şekil 3.40 b için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.4542	4.4317
7	-	-
14	4.0603	4.0385
28	3.9621	3.9555
56	3.2359	3.2181
84	-	-

şekil 3.40.c için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	-	-
7	4.1292	4.1474
14	4.0184	3.9326
28	3.4151	3.4298
56	2.3823	2.2235
84	1.7630	1.7509

EK-18. Şekil 3.41 - 3.44'deki grafiklere ait veriler.

	lnk		
	1/T		
	3.53×10^{-3}	3.36×10^{-3}	3.19×10^{-3}
Chlorpyrifos	-4.0687	-3.705	-1.5606
Azinphos-ethyl	-3.7423	-3.2728	-2.9077
Phorate	-3.5614	-2.3539	-1.1239
Ethion	-5.1413	-3.7679	-3.3785

EK-19. Şekil 3.45 - Şekil 3.48'deki grafiklere ait veriler

Şekil 3.45 için;

Gün	Chlorpyrifosun Bozunmadan Kalan % Konsantrasyonu					
	AKK			ATK		
	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst	2. Ekst.	Ortalama
0	100	100	100	100	100	100
3	85.17	76.98	81.08	94.69	94.69	94.63
7	80.58	80.58	80.58	86.77	85.57	86.17
14	55.52	55.52	55.52	62.70	57.04	59.87
21	35.30	33.76	34.53	45.32	-	45.32
28	26.27	24.90	25.59	32.89	32.51	32.70
42	15.23	10.51	12.87	19.65	18.62	19.14
56	8.60	6.80	7.70	7.81	7.75	7.78

Şekil 3.46 için;

Gün	Azinphos-ethyl'in Bozunmadan Kalan % Konsantrasyonu					
	AKK			ATK		
	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst	2. Ekst.	Ortalama
0	100	100	100	100	100	100
3	-	-	-	68.23	69.47	68.85
7	99.07	98.81	98.94	35.37	30.34	32.86
14	-	-	-	-	-	-
21	89.89	88.22	89.06	-	-	-
28	87.90	86.94	87.42	-	-	-
42	73.38	74.80	74.09	-	-	-
56	69.56	70.59	70.08	-	-	-

Şekil 3.47 için;

Gün	Phorate'ın Bozunmadan Kalan % Konsantrasyonu					
	AKK			ATK		
	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst	2. Ekst.	Ortalama
0	100	100	100	100	100	100
3	59.77	59.77	59.77	77.08	71.02	74.05
7	49.42	52.08	50.75	36.53	40.91	38.72
14	13.66	15.27	14.47	7.80	9.66	8.73
21	5.62	5.50	5.56	-	-	-
28	-	-	-	-	-	-
42	-	-	-	-	-	-
56	-	-	-	-	-	-

Şekil 3.48 için;

Gün	Ethion'un Bozunmadan Kalan % Konsantrasyonu					
	AKK			ATK		
	1. Ekst.	2. Ekst.	Ortalama	1. Ekst	2. Ekst.	Ortalama
0	100	100	100	100	100	100
3	79.58	77.96	78.77	94.59	93.87	94.23
7	72.92	73.40	73.16	87.01	86.80	86.91
14	70.43	69.72	70.08	51.93	59.35	55.64
21	59.82	59.44	59.63	43.02	42.77	42.90
28	59.23	53.41	56.32	40.92	43.52	42.22
42	46.06	45.87	45.97	26.72	21.25	24.04
56	42.92	43.57	43.25	12.14	12.21	12.18

EK-20. Şekil 3.49 – 3.52'deki grafiklere ait veriler.

Şekil 3.49 a için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.4446	4.3435
7	4.3893	4.3893
14	4.0167	4.0167
21	3.5639	3.5193
28	3.2684	3.2149
42	2.7233	2.3523
56	2.1518	1.9169

Şekil 3.49 b için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.5506	4.5506
7	4.4633	4.4493
14	4.1384	4.0438
21	3.8137	-
28	3.4932	3.4815
42	2.9781	2.9242
56	2.0554	2.0477

Şekil 3.50 a için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	-	-
7	4.5958	4.5932
14	-	-
21	4.4986	4.4798
28	4.4762	4.4652
42	4.2957	4.3148
56	4.2422	4.2569

Şekil 3.50 b için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.2229	4.2409
7	3.5659	3.4125
14	-	-
21	-	-
28	-	-
42	-	-
56	-	-

Şekil 3.51 a için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.0905	4.0905
7	3.9004	3.9530
14	2.6145	2.7259
21	1.7263	1.7048
28	-	-
42	-	-
56	-	-

Şekil 3.51 b için;

Gün	LnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.3448	4.2630
7	3.5981	3.7114
14	2.0541	2.2680
21	-	-
28	-	-
42	-	-
56	-	-

Şekil 3 52 a için;

Gün	LnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.3768	4.3562
7	4.2894	4.2959
14	4.2546	4.2445
21	4.0913	4.0849
28	4.0814	3.9780
42	3.8299	3.8258
56	3.7593	3.7744

Şekil 3 52 b için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.5419	4.5457
7	4.4636	4.4649
14	4.0835	4.0189
21	3.7558	3.7589
28	3.7732	3.7429
42	3.0611	3.1797
56	2.5023	2.4998

Ek-21. Şekil 3.53 - 3.56'daki grafiklere ait veriler

ATK koşullarındaki veriler Ek-19'da verildiğinden burada tekrar verilmemiştir.

Şekil 3.53 için;

Gün	% Chlorpyrifosun Bozunmadan Kalan Konsantrasyonu		
	FATK		
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon	Ortalama
0	100	100	100
3	85.87	82.98	84.43
7	45.92	44.78	43.35
14	0.41	0.41	0.41
21	-	-	-
28	-	-	-
42	-	-	-
56	-	-	-

Şekil 3.54 için;

Gün	% Azinphos-ethyl'in Bozunmadan Kalan Konsantrasyonu		
	FATK		
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon	Ortalama
0	100	100	100
3	58.98	64.18	61.58
7	31.39	32.36	31.88
14	-	-	-
21	-	-	-
28	-	-	-
42	-	-	-
56	-	-	-

Şekil 3.55 için;

Gün	% Phorate'ın Bozunmadan Kalan Konsantrasyonu		
	FATK		
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon	Ortalama
0	100	100	100
3	73.47	70.27	71.87
7	41.59	41.33	41.46
14	10.03	9.96	10.00
21	-	-	-
28	-	-	-
42	-	-	-
56	-	-	-

Şekil 3 56 için;

Gün	% Ethion'un Bozunmadan Kalan Konsantrasyonu		
	FATK		
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon	Ortalama
0	100	100	100
3	95.21	88.20	91.71
7	75.13	74.87	75.00
14	55.51	56.28	55.90
21	40.86	41.07	40.97
28	37.87	30.54	34.21
42	26.00	25.85	25.93
56	13.14	12.75	12.95

EK-22. Şekil 3.57 - 3.60'deki grafiklere ait veriler.

Şekil 3.57 için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.4528	4.4186
7	3.8269	3.8018
14	-0.8916	-0.8916
21	-	-
28	-	-
42	-	-
56	-	-

Şekil 3.58 için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.0772	4.1617
7	3.4465	3.4769
14	-	-
21	-	-
28	-	-
42	-	-
56	-	-

Şekil 3.59 için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.2969	4.2523
7	3.7279	3.7216
14	2.3056	2.2618
21	-	-
28	-	-
42	-	-
56	-	-

Şekil 3.60 için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.5561	4.4796
7	4.3192	4.3158
14	4.0166	4.0303
21	3.7102	3.7153
28	3.6342	3.4190
42	3.2581	3.2523
56	2.5757	2.5455

Ek-23. Şekil 3.61 - 3.64'deki grafiklere ait veriler

ATK koşullarındaki veriler Ek-19'da verildiğinden burada tekrar verilmemiştir.

Şekil 3.61 için;

Gün	% Chlorpyrifosun Bozunmadan Kalan Konsantrasyonu		
	SATK		
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon	Ortalama
0	100	100	100
3	91.39	91.17	91.28
7	86.14	83.25	84.70
14	71.41	68.95	70.18
21	60.64	59.63	60.14
28	49.20	42.73	45.97
42	29.63	29.38	29.51
56	18.37	18.40	18.39

Şekil 3.62 için;

Gün	% Azinphos-ethyl'in Bozunmadan Kalan Konsantrasyonu		
	SATK		
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon	Ortalama
0	100	100	100
3	58.99	57.06	58.03
7	33.53	24.86	29.20
14	-	-	-
21	-	-	-
28	-	-	-
42	-	-	-
56	-	-	-

Şekil 3.63 için;

Gün	% Phorate'ın Bozunmadan Kalan Konsantrasyonu		
	SATK		
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon	Ortalama
0	100	100	100
3	87.97	82.20	85.09
7	46.85	43.89	45.37
14	12.18	10.97	11.58
21	-	-	-
28	-	-	-
42	-	-	-
56	-	-	-

Şekil 3.64 için;

Gün	% Ethion'un Bozunmadan Kalan Konsantrasyonu		
	SATK		
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon	Ortalama
0	100	100	100
3	97.57	96.47	97.02
7	81.95	83.56	82.76
14	62.76	61.98	62.37
21	56.87	61.10	58.99
28	40.52	42.23	41.38
42	23.17	23.39	23.28
56	20.12	20.70	20.41

EK-24. Şekil 3.65 - 3.68'daki grafiklere ait veriler.

ATK koşullarındaki veriler Ek-47'de verildiğinden burada tekrar verilmemiştir

Şekil 3.65 için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.5151	4.5127
7	4.4560	4.4218
14	4.2684	4.2334
21	4.1050	4.0882
28	3.8959	3.7549
42	3.3888	3.3803
56	2.9107	2.9124

Şekil 3.66 için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.0774	4.0441
7	3.5124	3.2133
14	-	-
21	-	-
28	-	-
42	-	-
56	-	-

Şekil 3.67 için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.4770	4.4092
7	3.8470	3.7817
14	2.4998	2.3952
21	-	-
28	-	-
42	-	-
56	-	-

Şekil 3.68 için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.5806	4.5692
7	4.4061	4.4256
14	4.1393	4.1268
21	4.0408	4.1125
28	3.7018	3.7431
42	3.1429	3.1523
56	3.0017	3.0301

Ek-25. Şekil 3.69 - 3 72'deki grafiklere ait veriler

ATK koşullarındaki veriler Ek-19'da verildiğinden burada tekrar verilmemiştir.

Şekil 3.69 için;

Gün	% Chlorpyrifosun Bozunmadan Kalan Konsantrasyonu		
	ATA		
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon	Ortalama
0	100	100	100
3	98.63	95.37	97.00
7	56.92	56.46	56.69
14	8.78	8.37	8.58
21	3.88	3.88	3.88
28	2.45	2.67	2.56
42	-	-	-
56	-	-	-

Şekil 3.70 için;

Gün	% Azinphos-ethyl'in Bozunmadan Kalan Konsantrasyonu		
	ATA		
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon	Ortalama
0	100	100	100
3	99.77	94.87	97.32
7	76.53	73.64	75.09
14	34.46	31.60	33.03
21	-	-	-
28	-	-	-
42	-	-	-
56	-	-	-

Şekil 3.71 için;

Gün	% Phorate'ın Bozunmadan Kalan Konsantrasyonu		
	ATA		
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon	Ortalama
0	100	100	100
3	64.64	62.91	63.78
7	29.70	25.41	27.56
14	-	-	-
21	-	-	-
28	-	-	-
42	-	-	-
56	-	-	-

Şekil 3.72 için;

Gün	% Ethion'un Bozunmadan Kalan Konsantrasyonu		
	ATA		
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon	Ortalama
0	100	100	100
3	-	-	-
7	-	-	-
14	53.35	49.04	51.20
21	24.31	25.05	24.68
28	13.36	8.01	10.69
42	2.17	2.10	2.14
56	0.41	0.49	0.45

EK-26. Şekil 3.73 - 3.76'deki grafiklere ait veriler.

Şekil 3.73 için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.5914	4.5578
7	4.0416	4.0335
14	2.1725	2.1247
21	1.3558	1.3558
28	0.8961	0.9821
42	-	-
56	-	-

Şekil 3.74 için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.6029	4.5525
7	4.3377	4.2992
14	3.5398	3.4532
21	-	-
28	-	-
42	-	-
56	-	-

Şekil 3.75 için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	4.1688	4.1417
7	3.3911	3.2351
14	-	-
21	-	-
28	-	-
42	-	-
56	-	-

Şekil 3.76 için;

Gün	lnC	
	1. Ekstraksiyon	2. Ekstraksiyon
0	4.6052	4.6052
3	-	-
7	-	-
14	3.9769	3.8926
21	3.1909	3.2209
28	2.5923	2.0807
42	0.7747	0.7419
56	-0.8916	-0.7133

ÖZGEÇMİŞ

Sibel ÖZDEMİR, 1969 yılında Antalya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Antalya'da tamamladı. 1988 yılında girdiği Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1994 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 1995 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 1994-1997 yılları arasında, Akdeniz Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. Yine aynı üniversitede, doktora eğitimine başladı.

Halen aynı üniversitede araştırma görevlisi olarak görevine devam etmekte olup, evli ve iki çocuk annesidir.

**AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ**