

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Necmiye ÇİÇEK

**TOPRAĞA ADSORBE HALDEKİ KARBAMATLI PESTİSİTLERİN GÜNEŞ
IŞIĞI ETKİSİ ALTINDA BOZUNMA SÜREÇLERİNİN İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2005

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TOPRAĞA ADSORBE HALDEKİ KARBAMATLI PESTİSİTLERİN
GÜNEŞ IŞIĞI ETKİSİ ALTINDA BOZUNMA SÜREÇLERİNİN
İNCELENMESİ

Necmiye ÇİÇEK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI

Bu tez 24/06/2005 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği
/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

İmza

İmza

İmza

Prof. Dr. Oktay ERBATUR Doç. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK Doç. Dr. Şermin GÜL

DANIŞMAN

ÜYE

ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma, Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi Tarafından
Desteklenmiştir.

Proje No: FEF 2004 YL 28

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TOPRAĞA ADSORBE HALDEKİ KARBAMATLI PESTİSİTLERİN GÜNEŞ IŞIĞI ETKİSİ ALTINDA BOZUNMA SÜREÇLERİNİN İNCELENMESİ

Necmiye ÇİÇEK
ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Oktay ERBATUR

Yıl: 2005, Sayfa: 73

Jüri: Prof. Dr. Oktay ERBATUR

Doç. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

Doç. Dr. Dr. Şermin GÜL

Kilce ve humusça zengin iki toprağa adsorbe olan iki değişik karbamat pestisitinin kuru ve nemli koşullarda, güneş ışığı etkisi altında bozunmaları incelendi. Her iki pestisit de nemli koşullarda, karşıt gelen kuru koşullarda kıyasla daha hızlı bozundular. Kilce zengin toprağa adsorbe olan pestisitler, karşıt gelen humuslu toprağa adsorbe durumlara kıyasla daha hızlı bozundular. Bozunma ara ürünlerinin esas olarak pestisitlerin hidrolizinden kaynaklandığı saptandı, buda nemli ortamda kuru ortama kıyasla neden daha hızlı bozunmasının gerçekleştiğini açıklamaktadır. Hümik asitlerin gevşek, üç boyutlu yapısının pestisit ve su moleküllerini polar fonksiyonlu gurupları ile sıkıca bağladığı ve bununda hidrolizi yavaşlattığı sonucuna varıldı, Diğer taraftan, kilin yapısındaki lewis asit bölgelerinin pestisit moleküllerinin hidrolizinde katalitik etki yaparak hidrolizi hızlandırdığı düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Karbamat , Kil, Humus, Toprak, Hidroliz.

ABSTRACT

MSc THESIS

INVESTIGATION OF DEGRADATION OF CARBAMATE PESTICIDES ADSORBED ON SOIL UNDER THE IMPACT OF SUNLIGHT

Necmiye ÇİÇEK

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF ÇUKUROVA**

Supervisor : Prof.Dr. Oktay ERBATUR

Year : 2005, Pages : 73

Jury : Prof. Dr. Oktay ERBATUR

Assoc. Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK

Assoc. Prof. Dr. Şermin GÜL

The degradation rates of two carbamate pesticides adsorbed on humus-rich and clay-rich soils were examined under sunlight by applying dry and wet conditions. Both pesticides degraded faster under wet conditions compared to the corresponding rates obtained under dry conditions. Both pesticides adsorption on clay-rich soil degraded faster compared to the cases adsorbed on humus-rich soil. The intermediate products of degradation were mainly the result of the hydrolysis of the pesticides which was the main reason for faster degradation under wet conditions. It was concluded that the loose, three dimensional structure of humic acids bound the pesticide and the water molecules strongly by using its polar functional groups which caused a retardation of the hydrolysis of pesticides molecules. On the other hand, the lewis-acid sites on clay might have catalysed the hydrolysis of the pesticide molecules adsorbed on clay-rich soil.

Keyword : Carbamate, Clay, Humus, Soil, Hydrolyze

TEŞEKKÜR

Bu araştırma konusunun belirlenmesinde ve tezin yürütülmesinde önder olan sayın hocam Prof. Dr. Oktay ERBATUR'a sonsuz teşekkür ederim. Tüm çalışmalarında yardımını esirgemeyen sayın hocam Öğretim Görevlisi Dr. Arif HESENOV'a da sonsuz teşekkür ederim.

Tüm çalışmalarında manevi desteğini esirgemeyen arkadaşım Dr. Bilge BAHAR, Huriye TÜRKMEN, Hülya ÖNAL, Melike ÇELİK' e ve Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Laboratuvar'ı kurucu üyesi sayın Alaattin AYTEKİNE' teşekkür ederim.

GC/MS analizleri sırasında yardımlarından dolayı Arş.Gör. Özgür SÖNMEZ'E teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana maddi ve manevi destekte bulunan aileme, emeği geçen herkese teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
KISALTMALAR	IX
1. GİRİŞ	1
1.1. TEORİ	3
1.1.1. Pestisit Tanımı ve Sınıflandırılması	3
1.1.2. Karbamatlar.....	9
1.1.3. Karbaril.....	10
1.1.4. Karbosülfan.....	12
1.2. Killer.....	12
1.2.1. Kil Mineralleri.....	13
1.2.2. Killerin Kullanıldığı Alanlar.....	15
1.2.3. Killerin Adsorplama Özellikleri.....	16
1.2.3.1. Kil Minerallerine İyon Adsorpsiyonu.....	16
1.2.3.2. Toksik Organiklerin Killere Adsorpsiyonu.....	19
1.3. Humuslu Toprak.....	22
1.3.1 Çözünmüş Hümik Maddelerle Organik Kimyasallar Arasındaki	23
Doğal Etkileşim ve Çevresel Etkileri.....	
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	24
3. Materyal ve Metot	34
3.1. Materyal	34
3.1.1. Toprak ve Pestisit Örneklerinin Seçimi.....	34
3.1.2. Toprak İçeriğinin Analizi.....	34
3.1.2.1. Kireç Analizi.....	34
3.1.2.2. Organik Madde Analizi.....	35
3.1.2.3. Toprağın Su Tutma Kapasitesi Analizi.....	36
3.1.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler	36

3.1.4. Karbamatlı Pestisit Öeneklerinin Hazırlanması.....	37
3.1.5. Deneme Aylarına Ait İklim verileri.....	38
3.2. Metod.....	38
3.2.1. Ekstraksiyon İşlemi	38
3.2.2. GC (Gaz Kromatografi) Analizleri.....	43
3.2.3. Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması.....	43
3.2.4. GC/MS Analizleri.....	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	44
4.1. Karbaril'in Güneş Işığı Etkisi Altında Bozunması.....	45
4.2. Karbosülfan'ın Güneş Işığı Etkisi Altında Bozunması.....	49
4.3. Pestisitlerin GC/MS Analizleri.....	53
4.4. GC/MS Analiz Sonucu Belirlenen Bozunma Ürünleri	55
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	57
KAYNAKLAR.....	58
ÖZGEÇMİŞ.....	65
EKA.....	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Kimyasal Yapılarına Göre Pestisitlerin Sınıflandırılması.....	3
Çizelge 3.1. İncelenen Toprak Örneklerinin Özellikleri.....	34
Çizelge 3.2. Toprağın kireç içeriğine göre sınıfı.....	35
Çizelge 3.3. Toprağın Türü İle Su tutma Kapasitesi Arasındaki ilişki	37
Çizelge 3.4. Antalya İli 2004 yılı Mayıs Ayına İlişkin Günlük Minimum, Maksimum ve Ortalama Sıcaklıklar ve Oransal Nem Değerleri.....	39
Çizelge 3.5. Antalya İli 2004 yılı Haziran Ayına İlişkin Günlük Minimum, Maksimum ve Ortalama Sıcaklıklar ve Oransal Nem Değerleri.....	40
Çizelge 3.6. Antalya İli 2004 yılı Temmuz Ayına İlişkin Günlük Minimum, Maksimum ve Ortalama Sıcaklıklar ve Oransal Nem Değerleri.....	41
Çizelge 3.7. Antalya İli 2004 yılı Ağustos Ayına İlişkin Günlük Minimum, Maksimum ve Ortalama Sıcaklıklar ve Oransal Nem Değerleri	42

Şekil 1.1. Karbaril ($C_{12}H_{11}NO_2$) yapı formülü.....	10
Şekil 1.2. Karbosülfan ($C_{20}H_{32}N_2O_3S$) yapı formülü.....	12
Şekil 4.1. Karbaril standart çözeltisinin kalibrasyon eğrisi.....	44
Şekil 4.2. Karbosulfan standart çözeltisinin kalibrasyon eğrisi.....	45
Şekil 4.3. Humuslu toprağa adsorbe olmuş karbaril pestisitinin kuru ve sulu ortamda (pH=8) güneş ışığı altında zamanla bozunma eğrisi.....	46
Şekil 4.4. Killi toprağa adsorbe olmuş Karbaril'in sulu ortamda (pH=8) ve kuru ortamda güneş ışığı altında zamanla bozunma eğrisi.....	47
Şekil 4.5. Killi ve humuslu toprağa adsorbe olmuş karbaril'in sulu ortamda (pH=8) güneş ışığı altında zamanla bozunma eğrisi.....	48
Şekil 4.6. Killi ve humuslu toprağa adsorbe olmuş karbaril'in kuru ortamda güneş ışığı altında zamanla bozunma eğrisi.....	50
Şekil 4.7. Karbosülfan'ın Killi sulu ve kuru ortamda (pH=8) güneş ışığı etkisi altında zamanla bozunma eğrisi.....	50
Şekil 4.8. Humuslu toprağa adsorbe olmuş Karbosulfan'ın sulu ve kuru ortamda (pH=8) güneş ışığı altında zamanla bozunma eğrisi.....	51
Şekil 4.9. Humuslu ve Killi toprağa adsorbe olmuş Karbosulfan'ın sulu ortamda (pH=8) bozunma eğrisi.....	52
Şekil 4.10. Humuslu ve Killi toprağa adsorbe olmuş Karbosulfan'ın kuru ortamda bozunma eğrisi.....	52
Şekil 4.11. Humuslu toprağa adsorbe olmuş Karbaril'in kuru ortamda 6 hafta güneş ışığı etkisi altında bozunması sonucu oluşan ürünlerin toplam iyon kromatogramı.....	53
Şekil 4.12. Humuslu toprağa adsorbe olmuş Karbaril'in sulu ortamda 6 hafta güneş ışığı etkisi altında bozunması sonucu oluşan ürünlerin toplam iyon kromatogramı.	54

Şekil 4.13. Killi toprağa adsorbe olmuş Karbaril’in kuru ortamda 4 hafta güneş ışığı etkisi altında bozunması sonucu oluşan ürünlerin toplam iyon kromatogramı.....	54
Şekil 4.14. Killi toprağa adsorbe olmuş Karbaril’in sulu ortamda 4 hafta güneş ışığı etkisi altında bozunması sonucu oluşan ürünlerin toplam iyon kromatogramı.....	55

KISALTMALAR

GC:	Gaz Kromatografi
GC/MS:	Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometri
CK Kuru:	Killi Kuru Toprağa Adsorblanmış Karbaril
CK pH8:	Killi Sulu (pH8) Toprağa Adsorblanmış Karbaril
CH Kuru:	Humuslu Kuru Toprağa Adsorblanmış Karbaril
CH pH8:	Humuslu Sulu (pH8) Toprağa Adsorblanmış Karbaril
CSK Kuru:	Killi Kuru Toprağa Adsorblanmış Karbosülfan
CSK pH8:	Killi Sulu (pH8) Toprağa Adsorblanmış Karbosülfan
CSH Kuru:	Humuslu Kuru Toprağa Adsorblanmış Karbaril
CSH pH8:	Humuslu Sulu (pH8) Toprağa Adsorblanmış Karbaril

1.GİRİŞ

Artan nüfusun besin ihtiyacının karşılanabilmesi için alınacak tedbirlerin başında, birim alanda alınan ürün miktarının artırılması gelmektedir. Bunun için de çeşitli uygulamaların yanında verimi olumsuz etkileyen zararlılara karşı bir takım kimyasal maddeler geliştirilmiştir. Bitki hastalıkları, zararlı böcekler, yabancı otlar gibi tarımsal ürünlerde verim azalmasına neden olabilecek çeşitli etmenlere karşı kullanılan kimyasal maddelerin hepsine birden pestisit adı verilir.

Yıllar önce pestisitler, insanlara zararlı böcekleri öldürmek amacı ile kullanılmış olup bu kontrol yönteminin insanların yoğun olarak yaşadıkları kalabalık şehirlerde hala gerekli olduğunu aynı zamanda tarımsal alanlardan daha kaliteli ve yüksek verimli ürün elde etmek içinde kullanımının gerekliliği düşünülmektedir (Bohmont, 1990).

Pestisitlerin uygulanması gereken miktarlardan daha az dozlarda uygulanması sonucu hedef zararlılar ölmemekte ve uygulama amacına ulaşmamaktadır. Ancak aşırı miktarda uygulanması sonucu ürün zarar görebilmekte, üründe ve toprakta pestisit kalıntısı oluşabilmektedir. Kontrolsüz kullanılan pestisitler fiziksel ve biyolojik yollarla çevreye yayılmakta ve tüm canlıların çeşitli şekillerde temasına yol açmaktadır. Pestisitler ve kalıntıları çeşitli yerlerde ve zamanlarda biyolojik besin zincirine girebilmektedir.

Pestisitlerin bir kısmı özellikle klorlanmış hidrokarbonlar, toprakta uzun süre kalmakta ve bu pestisit grubu hayvansal yağlarda birikme özelliği göstermektedir. Bu durum araştırmacıların dikkatini çekmiş, çoğu kanserojen olan pestisitlerin çevreye ve insan sağlığına olan etkileri araştırılmaya başlanmıştır.

Pestisitler, biyolojik ve fiziksel yollarla bozularak metabolitleri halinde uygulanması sırasında rüzgar, ambalajların çevreye atılması veya uygulanması gereken bölgelerin dışına taşırılması durumunda çevreye yayılmaktadır (Bohmont, 1990).

Pestisitler bileşimindeki etkili madde gurubuna göre çeşitli şekillerde sınıflandırılırlar, karbamat türü pestisit olan Karbaril ve Karbosulfan'ın tarımsal alanlarda böcek öldürücü olarak kullanımı bu pestisitin insan sağlığına ve çevreye olan zararlarının araştırılmasını gerekli kılmıştır.

Karbaril, ağız yolu ile nefesle, dermal yollardan daha kolay absorblanır, yüksek dozlara maruz kalındığında kolinesteraz enziminin inhibisyonu sonucu bronşlara ait salgıların artması, aşırı terleme karın krampları (kusma ve ishal) baş ağrısı, baş dönmesi, endişe, solunum merkezinin zayıflaması, gibi etkiler görülür (Anonymous, 1994).

İnsan serum albümi Karbaril'in ester gurupları ile tepkime vermektedir ve serbest kan amino asitlerini bağladığı, memeli karaciğerinde karbon hidrat metabolizi ve protein sentezini durdurduğu, kolinesteraz aktivitesini doza bağlı olarak inhibe ettiği, Karbaril'in tanımlanan tüm metabolitlerinin aktif kolinesteraz inhibisyonunda daha az etkili olduğu belirtilmiştir (Anonymous, 1994).

Karbosulfan'ın yapılan araştırmalarda canlılar ve çevre üzerine çeşitli etkileri olduğu belirtilmektedir; göz kapaklarına Karbosulfan damlatılan dokuz farenin üçünün gözleri 30 sn. sonra yıkanmış ve tüm hayvanların gözlerinin 1 saat içinde büzüldüğü, 24 saat sonra yumuşak bağ dokusunda iltahaplanma görüldüğü, tüm gözlerin 72 saat içinde normale döndüğü belirtilmiştir (Mehta 1981). Teknik Karbosulfan'ın akut toksik etkisi çeşitli memeliler üzerinde denenerek, asetil kolinesteraz enzimini inhibe ettiği, fazla tükürük salgılama, ishal, kanlı göz yaşı, morarma, titreme, çarpınma ve ölümle sonuçlandığı gözlenmiştir (Anonymous, 1994).

Pestisitler su, toprak ve bitki üzerine ulaştıktan sonra sıcaklık, ışık ve yağışlar gibi etkenlerle zamanla özelliklerini yitirmekte olup, bu olaya pestisitlerin bozunması denir. Bazı pestisitlerin bozunma ürünleri kendisinden daha zararlı olabilmektedir.

Karbamat sınıfına ait olan Karbaril ve Karbosulfan pestisitlerinin tarım ürünlerinde bıraktıkları kalıntı insan, hayvan ve çevre sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır, bu nedenle toprak yolu ile bitkiye geçer veya toprağın işlenmesi veya yağmur yolu ile yüzeyden toprak altına geçerek yer altı sularını kirletebilmektedir, bozunarak atmosferi kirletebilecek olan bu pestisitlerin topraktaki bozunma süreçleri önem taşımaktadır. Çevrede (toprak, su ve bitkilerde) Karbaril ve Karbosulfan'ın bozunmasını, uçuculuk, fotobozunma, kimyasal ve mikrobiyal bozunma dereceleri belirler. Karbaril ve Karbosulfan'ın toprağın organik içeriğine bağlı olarak farklı oranlarda bağlandığı ve bozunduğu belirtilmektedir (Anonymous, 1994).

Bu çalışmada, toprağa adsorbe haldeki karbamatlı pestisitlerden Karbaril ve Karbosülfan'ın humuslu ve killi toprakta, ıslak ve kuru olmak üzere güneş ışığı etkisi altında bozunma süreçleri incelenecek ve bozunma ürünleri tespit edilecektir. Tarımsal uygulamalarda kullanılan bu pestisitlerin bozunumuna etki eden bu faktörler ve böylece çevredeki kalıcılığı belirlenerek, ziraat alanındaki uygulamalarda kullanımını kolaylaştıracaktır.

1.1. TEORİ

1.1.1 Pestisit Tanımı ve Sınıflandırılması

Bitki hastalıkları, zararlı böcekler, yabancı otlar gibi tarımsal ürünlerin azalmasına neden olabilecek çeşitli etmenlere karşı kullanılan kimyasal maddelerin hepsine birden pestisit adı verilir. Kimyasal yapılarına göre pestisitlerin farklı sınıflandırılması Çizelge 1.1. de yer almaktadır.

Çizelge 1.1. Kimyasal yapılarına göre pestisitlerin sınıflandırılması

İnsektisitler	Böcekleri öldürenler
Fungusitler	Fungusları öldürenler
Fungustatikler	Fungusların faaliyetlerini durduranlar.
Herbisitler	Yabancı otları öldürenler
Akarisitler	Örümcekleri öldürenler
Bakterisitler	Bakterileri öldürenler
Afisitler	Yaprak bitlerini öldürenler
Rodentisitler	Kemiricileri öldürenler
Nematisitler	Nematotları öldürenler
Molluskisitler	Salyangozları öldürenler
Algisitler	Algleri öldürenler
Avenisitler	Kuşları öldürenler veya kaçırınlar
Repellentler	Kaçırıcılar
Atraktanlar	Çekiciler

Pestisitlerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması:

1. İnsektisitler

a) Klorlu Hidrokarbonlar

- Endosulfan
- Toxaphene

b) Organo Fosforlular

- Chlorpyrifos
- Diazinon
- Malatyon
- Paratyon – metil

c) Karbamatlar

- Aldicarb
- Methomil
- Carbaryl
- Propoxur
- Carbofuran
- Carbendazim
- Propamocarb
- Oxamyl

d) Sentetik Piretroidler

- Alfoxylate
- Cypermethrin
- Fenvalerate

e) Bakteriler

- Bacillus thuringiensis

f) Diğerleri

- Methoprene

- Triflumuron

2. Akarisitler

a) Halojen ve Oksijenliler

- Bromopropylate

- Dicofol

b) Amin ve Hidrazin Türevleri

- Amitraz

c) Dinitrofenol ve esterler

- Dinobutan

d) Kükürtlüler

- Tetradifon

- Propargit

e) Organik Kalaylılar

- Tricyclotin

f) Diğerleri

- Flubenzimine

3. Kış Mücadele ve Yazlık Yağlar

- DNOC Ammonium
- Yağ (oil)

4. Fungimantlar, Nematositler ve Toprak Fungimantları**a) Fungimantlar**

- Methyl bromide
- Aluminium phosphide

b) Nematositler ve Toprak Fungimantları

- Dazomet
- 1,3-dichloropropene
- Isazof

5. Rodentisitler ve Mollusidler**a) Rodentisitler**

- Coumachlor
- Difenacoum

b) Mollusidler

- Metaldehyde

6. Fungusitler

a) Koruyucu Fungusitler

- Bakır sülfat
- Captan
- Mancozeb
- Maneb
- Dinocap
- Vinclozolin

b) Sistemik Fungusitler

- Benomyl
- Carboxin
- Fenarimol
- Metalaxyl

7. Herbisitler

a) Phenoxy bileşikleri

- 2,4-D

b) Benzoik Asitler

- Dicamba

c) Picolinic Asitler

- Dichloropicolinic acid

d) Klorlu Alifatik Asitler

- Dalapon
- TCA (sodyum tuzu)

e) Karbamatlar

- Molinate
- Thiobencarb

f) Dinitramine anilinler

- Nitratin
- Trifluralin

g) Anilidler

- Alochlor
- Metochlor
- Propanil

h) Üre Bileşikleri

- Linuron

i) Triazinler

- Atrazine + ilgili bileşikler
- Simazine

j) Uraciller

- Bromacil

- Lenacil

j) Diğer azotlu bileşikler

- Amitrol

- Diquat

- Methazol

i) Nitrofenol ve türevleri

- Nitrofen

- Fluorodifen

m) Diğerleri

- Bromoxynil

- Floridone

- Endothall

8. Bitki Koruma alanında kullanılan diğer maddeler

a) Demirli bileşikler

b) Malaic Hydrazine

c) Protein

d) Bitki gelişim düzenleyicileri

- Diaminozide

- Giberellic acid

- Tolyphthalamic acid

1.1.2. Karbamatlar

Karbamatlar tarımda insektisit, herbisit, nemotisit vb. olarak ve ayrıca evlerde, işyerlerinde haşerelere karşı da kullanılmaktadır. Genel formülleri: $R_1NHCOOR_2$

Elli den fazla karbamat olduğu ve genel olarak üç sınıfa ayrıldığı bilinmektedir. Bunlar:

1) Karbamat ester türevleri olan İnsektisitler: R_1 metil grubu içerir. Bunlar genellikle kararlıdır ve düşük buharlaşma basıncına sahiptirler ve sudaki çözünürlükleri de düşüktür.

2) Karbamat herbisitlerinin genel formülü: $R_1NHCOOR_2$ R_1 ve aromatik yapıda olabilir.

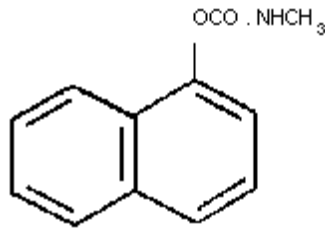
3) Karbamat fungusitleri: Benzimidazole grupları içerirler.

R_2 aromatik veya alifatik yapıdır.

Karbamat pestisitleri sentezi ve yaygınlaşması 1950’lerde , benzimidazol fungusitleri ise 1970’lerde kullanılmaya başlamıştır.

1.1.3. Karbaril

Karbaril, ilk olarak 1953 te sentezlendi ve 1958 ticari olarak satışa sunuldu (EHC 153,1994). Karbaril ticari olarak, toz (DP), ıslanabilir toz (WP), sıvı (EC), olmak üzere çeşitli formülasyonlarda satılmaktadır (YÜCER, M, 2005). Karbarilin yapı formülü şekil1.1.2de yer almaktadır.



Şekil1.1. Karbaril ($C_{12}H_{11}NO_2$) yapı formülü

Yaygın olarak kullanılan kimyasal isimleri: alfa-naftil-N-metilkarbamat, alfa-

naftalinilmetil karbamat, alfa-naftil-N-metil-karbamat, karbamik asit, metil-, 1-naftil ester, N-metil-alfa-naftil-ürethan, N-metil-1-naftil-naftil-karbamat, N-metil-1- naftil-karbamat, en yaygın olarak ise 1-naftil-N-metil-karbamat şeklinde adlandırılır (Anonymous, 1994).

Ticari İsimleri: Arilat, Arilate, Arylam, Atozan, Bercema, Caprolin, Carbacine, Carbatox, Carbavur, Carbomate, Carpolin, Denapon, Dicarbam, Dyna-carbyl, Karbaryl, Karbatox, Karbosep, Menaphtam, Monsur, Mugan, Murvin, Oltitox, Panam, Pomex, Prosevor, Ravyon, Seffein, Sevimol, Sevin, Vioxan, en yaygın olarak kullanılan ticari ismi Sevindir (Anonymous, 1994).

Fiziksel Özellikleri:

Erime noktası: 142°C

Kaynama noktası: Bozunur

Sudaki çözünürlüğü (30°C): 40 mg/L

Spesifik yoğunluğu (20°C): 1.23

Buhar basıncı: 1.17×10^{-6} - 3.1×10^{-7} mm Hg 24-25°C

Molekül kütlesi: 201g

Karbaril karbamik asit türevlerinden 1-naftil-N-metil karbamat olarak adlandırılır. Teknik saflıktaki ürünün; beyaz, kristal katı, düşük uçuculukta, sudaki çözünürlüğü düşük, ışık ve sıcaklıkta kararlı fakat alkali ortamda kolayca bozunduğu belirtilmiştir (Anonymous, 1994).

Karbaril ve metabolitleri ince tabaka kromatografi, spektrofotometri, gaz kromatografi, yüksek performanslı sıvı kromatografi, kimyasal iyonlaştırmalı kütle spektrometri gibi bir çok analitik yöntem kullanılarak analiz edilir (Anonymous, 1994).

Çeşitli şartlar altında Karbaril çevrede uzun süre kalmaz, su içerisinde hidrolizi için yarılanma ömrünün sıcaklık, pH ve başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak dakikalardan haftalara kadar değişiklik gösterdiği, ana bozunma ürünün ise 1-naftol olduğu belirtilmektedir (Anonymous, 1994).

Karbaril, organik içeriği fazla olan topraklara kumlu topraklardan daha fazla adsorplanır. Toprak, su ve bitkilerde Karbarilin bozunması uçuculuk, foto bozunma, kimyasal ve mikrobial bozunma dereceleri ile saptanır. Bozunma oranları sıcak iklim şartlarında daha hızlıdır (Anonymous, 1994).

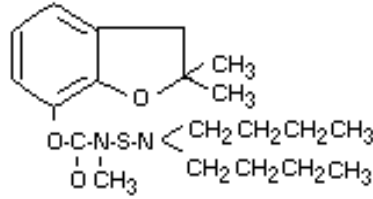
Karbaril akciğerlerde ve sindirim bölgelerinde hızla absorblanır. Karbarilin metabolizi zincir hidroksillenmesi ve hidroliz şeklinde gerçekleşir, hidroliz sonucu 1-naftol, Karbondiyoksit ve metil amin oluşturur. Hidroliz ürünü olan N-naftol karbamik asit kendiliğinden bozunarak metil amin oluşturur (Anonymous, 1994).

Karbaril'in, hızlı bozunması, inhibe edilmiş asetil kolinesterazin kendiliğinden geri kazanılması ve vücutta birikmiş olan tehlikeli dozlardan önce semptomların iyi bir şekilde görülmesi gibi nedenlerden dolayı insan sağlığına zararının düşük düzeyde olduğu belirtilmiştir (Anonymous, 1994).

1.1.4. Karbosülfan

Kimyasal İsmi: 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil[(dibütilamino] metilkarbamat

Molekül formülü: $C_{20}H_{32}N_2O_3S$



Şekil1.2. Karbosülfan ($C_{20}H_{32}N_2O_3S$) yapı formülü

Molekül Ağırlığı: 380.5

Fiziksel ve kimyasal özellikleri (Alvarez,1995):

Saf aktif bileşen

Buhar basıncı: 25°C de 2.69×10^{-7} mmHg, azotla doyurma metodu; %97.1 saflıkta.

Erime noktası: Karbosulfan sıvı haldedir, sıcaklığın artırılması bozunmasına neden olur (kaynama noktası tayin edilememiştir).

1.2. Killer

İnsanlığın tarihine bakıldığında killer güncel hayatta insanoğlu için oldukça önemli yer tutmaktadır. Çeşitli şekiller verilerek killerden gıda maddelerinin

konulduğu ve saklandığı kaplar, süs eşyaları, sanat eserleri, yapı malzemeleri ve temizlik maddeleri gibi pek çok amaç için faydalanılmaktadır (Kuşvuran, E., 2003).

Jeoloji ve toprak biliminde killeri, mineral karışımları yada toprakların partikül boyutu $2\mu\text{m}$ 'den daha küçük olan kesimleri olarak tanımlanmıştır. Killeri ısıtıldığında işlenebilecek özellikte plastik, kızdırıldığında sertleşebilen bir katı maddedir. Kimyasal analizler killerin su tutma ve iyon değiştirme güçleri yüksek olan alüminyum silikat bileşikler olduğunu göstermiştir (Kuşvuran, E., 2003).

1.2.1. Kil Mineralleri

Kil minerallerinin yapısı üzerine yapılan çalışmalar sonucunda (X-ışınları difraksiyonu, elektron difraksiyonu ve kimyasal analiz teknikleri) kil minerallerinin yapısı aydınlatılmıştır (Brindly, G.W. ve ark., 1980). Tüm kil mineralleri farklı iki yapı taşından oluşmaktadır (Grim, R.E., 1968). Merkezinde silisyum iyonu köşelerinde ise oksijen ve hidroksit iyonları bulunan birinci yapı taşı düzgün dörtyüzlü şeklindedir. Düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerinde kalmak üzere köşelerden altılı halkalar vererek birleşmesiyle tetrahedron tabakası (T) veya silika tabakası oluşturur. Diğer bir yapıtaşı ise merkezinde alüminyum iyonu köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan düzgün sekiz yüzlü şeklindedir. Düzgün sekiz yüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinden birleşmesiyle oktahedron tabakası (O) veya alumina tabakası oluşur. Yük denkleğinin sağlanması için alumina tabakasındaki oktahedronların yalnızca $2/3$ 'ünün merkezinde alüminyum iyonu bulunur (Kuşvuran, E., 2003).

Silika tabakasının tetrahedronlarının tepeleri ve alumina tabakasındaki oktahedronların bir yüzeyindeki bazı oksijen iyonlarının ortaklaşa kullanılmasıyla kaolinit mineralinin TO şeklinde simgelenen ve kalınlığı 0,72 nm olan birim katmanı oluşur (Gruner, J.W., 1932). Çok sayıda katmanın üst üste istiflenmesiyle kaolinit partikülü ve bu partiküllerinde gelişigüzel olarak dağılarak bir araya gelmesi ile kaolinit minerali oluşur. Kaolinit mineralinin tüm özelliklerini gösteren en küçük kristale birim hücre adı verilir. Birim hücrelerin kimyasal formülü $(\text{OH})_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}$ şeklindedir (Kuşvuran, E., 2003).

İki silika tabakası arasına bir alumina tabakasının girmesi ile montmorillonit mineralinin TOT ile simgelenen birim katmanı oluşur (Berger. G., 1941). İki silika tabakasındaki bazı tetrahedronların tepeleri alumina tabakasındaki oktahedronların köşelerine ortaklaşa kullanılan oksijen iyonları ile bağlanmıştır.

Çok sayıda TOT birim katmanının birbirine paralel olarak üst üste istiflenmesi ile montmorillonit partikülleri oluşur. Bu partiküldeki katmanlar arasında su ve değişebilen katyonlar bulunmaktadır. (Maegdefrau, E. ve Hotmann, U., 1937). Her bir katmanın kalınlığı su miktarına bağlı olarak 0,92-21,4 nm arasında değişmektedir. Katmanlar arasındaki su ve değişebilen katyonlar göz önüne alındığında birim hücrenin kimyasal formülü $(OH)_4Al_4Si_8O_{20}$ şeklindedir. Silika tabakalarındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezlerine Si^{+4} yerine Al^{+3} ve Fe^{+2} , alumina tabakasındaki oktahedronların bazılarının merkezine ise Al^{+3} yerine Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} ve L^{+} gibi yükseltgenme basamağı düşük küçük iyonların geçmesi nedeni ile mineral içinde negatif yük fazlalığı katmanlar arasına giren katyonlar tarafından dengelenir. Katmanlar arasında bulunan Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirdiklerinden dolayı değişebilen katyonlar olarak tanımlanır. Montmorillonit ve diğer kil minerallerinin 100 g'ı içerisinde bulunan değişebilen katyonların eşdeğer kütle sayısı ‘Katyon Değişim Kapasitesi’ olarak tanımlanır (Adams, J.M. ve ark., 1979). Na^+ iyonu katmanlar arasına çok miktarda suyun girmesine ve mineralin şişmesine yol açarken Ca^{+2} iyonu daha az suyun girmesine ve mineralin daha az şişmesine neden olur (Perker, J.C. ve ark., 1980; Pennino, U.D. ve ark., 1981).

Alumina tabakasındaki oktahedronların merkezinde bulunan Al^{+3} iyonları hiçbir koşulda Si^{+4} iyonları ile yer değiştirmezken silika tabakasındaki tetrahedronların merkezinde bulunan Si^{+4} iyonları en çok %15 kadar Al^{+3} veya P^{+3} ile yer değiştirebilir. Montmorillonit minerali için TOT katmanlarındaki Si^{+4} iyonlarının bir kısmı yerine daha küçük yükseltgenme basamağındaki iyonların geçmesiyle genel formülü $(OH)_4K_y(Al_4,Fe_4,Mg_4,Mg_6)(Si_{8y}Al_y)O_{20}$, $y=1-1,5$ olan ilit minerali oluşur (Wentworth,S.A.,1930;Elberl ve Hower,1976). İlit mineralinin birim katmanın kalınlığı 1 nm kadardır. Yük denkliğinin büyük bir kısmı katmanlar arasına giren ve mineralin şişmesini önleyen K^+ iyonları tarafından sağlanmaktadır. Katmanlar arasındaki K^+ iyonlarını diğer değişebilen katyonlar gibi uzaklaştırmak

olanaksızdır (Baweja, A.S. ve ark., 1975). TOT katmanlarındaki oktahedronların merkezinde bulunan Al^{+3} iyonu yerine Mg^{+2} , Fe^{+2} , ve Fe^{+3} gibi iyonların değişen oranlarda girmesiyle değişik biçimlerde ilit minerali oluşur. Saf kil minerallerinin başında beyaz renkteki sepiolit (lületaşı) gelmektedir. Diğer kil mineralleri az yada çok miktarda safsızlık içermektedir. Bir yada daha fazla sayıdaki kil ve kil dışı mineraller yanında az da olsa organik madde içeren karışımlarda genel olarak kil adı verilir (Kuşvuran, E., 2003).

1.2.1. Killerin Kullanıldığı Alanlar

Killer tarım alanlarında önemli olduğu kadar tüm inşaat işlerinde de oldukça büyük öneme sahiptir. Bina, fabrika, nükleer reaktör ve termik santraller gibi yapılar yanında, köprü ve yol inşaatlarında da zemin oturması ve kararlılığı kil mineralleriyle doğrudan ilgilidir. Yağmur ve sel suları ile şişen betonitler üzerine kurulan inşaatları yukarı doğru iterek yıkılmalarına neden olmakta ve büyük ölçüde zarara yol açmaktadırlar. Diğer taraftan, şişen betonitler baraj inşaatlarında da dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır (Kuşvuran, E., 2003).

Petrolün oluşumunu katalizlediği sanılan ve çıkarılmasında sondaj çamuru olarak kullanılan killer petrokimyada da kraking katalizörü olarak kullanılmaktadır. Ayrıca makine yağlarının ağartılmasında kullanılmaktadır (Kuşvuran, E., 2003).

Kağıt endüstrisinde kaolinit oranı yüksek olan beyaz renkteki killer dolgu maddesi ve parlaticı olarak kullanılmaktadır (Hemstock, G.A.,1962).

Tuğla, kiremit, çimento, sağlık gereçleri, sofraya eşyaları, elektrik izolatörleri, laboratuvar gereçleri, refraktör cam ve bazı sanat eserleri gibi geleneksel seramik üretiminde farklı yapıda killer kullanılmaktadır (Kuşvuran, E., 2003).

Kimya endüstrisinin en önemli hammaddeleri arasında killerde bulunmaktadır. Bitkisel yağların ağartılmasında kullanılan ağartma toprakları killerden üretilmektedir. Büyük oranda montmorillonit yada diğer simektitlerin asitle işlenmesi veya sepiolit yada attapulgit asıllı killerin ısı ile işlenmesi ile ağartma toprakları üretilmektedir. İnorganik ve organik her türden molekül ve iyonları adsorbilayabilen ve değiştirebilen simektit grubu kil mineralleri ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır. Parfümeri, sabun, deterjan, lastik ve plastik üretiminde killerden

katkı maddesi olarak yararlanılmaktadır. Alüminyum oranı %30'un üzerinde olan killer alüminyum cevheri olarak değerlendirilmektedir. Radyo aktif atıkların temizlenmesinde killerden yararlanılmaktadır. Gıda endüstrisinde şarap, bira ve meyve sularının berraklaştırılması işlemleri killer yardımı ile yürütülmektedir (Kuşvuran, E., 2003).

1.2.3. Killerin Adsorplama özellikleri

İnorganik ve organik molekül ve iyonların tümü az yada çok killer üzerine adsorplanmaktadır. Gazların ve buharların adsorpsiyonu genellikle fiziksel olmasına karşın iyonların adsorpsiyonu genellikle kimyasal olmaktadır. Killerin adsorplama kapasitesi partiküllerin gözenekli yapısından kaynaklanmaktadır. Genişliği 2 nm'den küçük olanlar "mikro gözenek" 2-50 nm arasında olanlara "mezo gözenek", 50 nm'den büyük olanlara ise "makro gözenek" adı verilir (Kuşvuran, E., 2003).

Killer içinde her tür gözenek bulunmaktadır. Özgül yüzey alanı ($A(m^2/g)$) büyük ölçüde mikro- ve mezo-gözenek duvarlarından kaynaklanmakta ve bu gözeneklerde kil minerallerinin katmanları arasında yer almaktadır. Oldukça saf kaolinit minerallerinin özgül yüzey alanı 15-20 m^2/g arasında ilit mineralinin 80-90 m^2/g arasında, montmorillonit mineralinin ise 30-760 m^2/g arasında değişmektedir. Kil dışı mineralleride içeren killerin özgül yüzey alanları bu değerlerin yanında oldukça küçük kalmaktadır. Organik moleküller katman yüzeylerinin yük yoğunluğuna bağlı olarak katmanlara farklı doğrultuda yönelip killerin şişmesine yol açarlar.

1.2.3.1. Kil Minerallerine İyon Adsorpsiyonu

Kil mineralleri yüzeylerinde bulunan kil-OH gurupları asidik karaktere sahiptir. Kil-OH grubunun H^+ iyonu pH artışı ile OH^- iyonları tarafından nötrleşeceğinden dolayı kil yüzeyindeki mevcut negatif yük miktarı artış gösterecektir. H^+ iyonunu kaybeden kil-OH grubu $kil-O^-$ haline dönüştüğünden ortamda bulunan pozitif yüklü iyonlar bu yüzeylere tutunarak artmış olan negatif yük artışını dengelerler. Yüzeydeki yükün artması bu yükü dengeleyecek pozitif iyon

miktarının artmasına neden olur. Sonuç olarak pH'nın artışı kil yüzeyindeki negatif yükün artmasına, negatif yükün artması da adsorbe olan pozitif iyon miktarının artmasına neden olur (Goldberg, S. ve ark., 1991).

Kil mineralleri üzerinde değişik asitlik sabitine sahip asidik bölgeler bulunmaktadır. Bu bölgeler kabaca (diğer asidik bölgelerle kıyaslandığında) bir güçlü asidik ve ikide zayıf asidik bölge olarak belirtilebilir. Kilin yapısına bağlı olarak divalent katyonların adsorpsiyonunda yukarıda sözü edilen bölgeler farklı etkiler göstermektedir. Bazı killer divalent katyonları daha asidik bölgeler tarafından baskın bir şekilde adsorplarken bazı killer daha zayıf asidik bölgeler tarafından adsorpsiyon yaparlar. Sonuç olarak pH artışı ile divalent katyonları adsorbe ederler. Montmorillonit 4,5-10 pH aralığında üç farklı asitliğe sahiptir. Ve pH arttıkça deprotonize de artar. Buna bağlı olarak Zn^{+2} ve Ni^{+2} gibi katyonların adsorpsiyonları her üç asitlik bölgesine de adsorbe olur (Bradbury, M.H. ve ark,1998).

Kilde katyon değişimini etkileyen bir çok faktör vardır. Bunlar; kil yüzeyinin ve katyonun yük miktarı, yüzeydeki yük dağılımındaki heterojenlik, değişime uğrayan katyonun hidrasyon düzeyi, kilin dehidrate olması, kil kristalinin şişmesi ve sterik etkiler sonucu katyonun her bölgeye ulaşamaması gibi etkiler katyon adsorpsiyonunu belirleyici unsurlardır. Örneğin Ba^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Pb^{+2} ağır metal katyonlarının killere adsorpsiyonunda kildeki negatif yük artışı ile divalent katyonların daha güçlü bağlandığı ve özellikle de Cu^{+2} 'nin seçimli adsorpsiyon yaparak tetrahedral tabaka yüzeyindeki negatif bölgeleri tercih ettiği Susanne, G ve ark. (2000) tarafından gösterilmiştir.

Herhangi bir metalin kil mineraline adsorpsiyonunda pH yanında çözeltinin iyonik şiddeti de önemli rol oynamaktadır. Çözeltideki iyonik şiddetin artması metalin kil minerali üzerine adsorpsiyonunu azaltıcı etki yapmaktadır. İyonik şiddetin artması metalin kil minerali üzerine adsorpsiyonunu azaltıcı etki yapmaktadır. İyonik şiddetin düşük olduğu çözeltide metalin kil minerali üzerine adsorpsiyonunda önerilen mekanizma şu şekildedir. Katyon önce kil yüzeyine adsorbe olur ve daha sonra kilin iç yüzeyine doğru transfer olur. İyonik şiddetin büyük olması bu transferi önleyici etki yapar (Schegel, M.L. ve ark,1999).

İyonik çap açısından kil mineralleri üzerine katyon adsorpsiyonuna bakıldığında beklentinin aksine iyon çapı büyük olan katyon kil minerallerine daha

güçlü bağlanmaktadır. Örneğin montmorillonit kili üzerine tek yüklü katyonların bağlanma gücü sırası, $K_{Cs} > K_K > K_{Na} > K_{Li}$ şeklindedir. Katyonun kil yüzeyine bağlanması; yüzey molekülleri ile katyonların etkileşiminin serbest enerji ve katyonların hidrasyon serbest enerjisi arasındaki farkla ilişkilidir. Küçük çaplı katyonların kil yüzeyine düşük afiniteyle bağlanması bağlanmada hidrasyon serbest enerjisinin baskın durumda olmasındandır (Nir, S.ve ark,1986).

Çözücü ortamı metallerin killere adsorpsiyonunu etkileyici bir diğer etkindir. Çözücünün polaritesi katyonun kil yüzeyine adsorpsiyonunu etkileyebilmektedir. Örneğin Na-montmorillonit kili üzerine Ca^{+2} 'nın adsorpsiyonunda polariteleri birbirinden farklı iki çözücü ortamının asetonitril ve difenilformamid'teki adsorpsiyondan ~ 10 kat daha fazladır (El-Batauti, M. ve ark. 1995).

Killer türüne ve içerdiği katyonun cinsine göre adsorpsiyonda etkinliği değişebilen materyallerdir. Killer çeşitli organik madde yanında canlı organizma adsorpsiyonunda yaparlar. Çeşitli virüs türleri killere adsorbe olabilirler. Örneğin bir virüs çeşidi olan reovirüs kaolinit ve montmorillonit killere değişebilir katyonlar varlığında çeşitli miktarlarda adsorbe olabilirler. Montmorillonit için $Al > Ca > Mg > Na > K$ sırasında adsorpsiyonu azalırken bu sıra kaolinit minerali için $Na > Al > Ca > Mg > K$ şeklinde değişiklik gösterir. Kilin katyon değişim kapasitesi arttıkça adsorpsiyonda artmaktadır (Steven, M.L. ve ark.1983).

pH artışının kil yüzeyindeki negatif yükü artırmasına rağmen negatif yüklü iyonlarda killere adsorbe olabilmektedir. Bu tarz bir adsorpsiyonda iki faktör etkili olmaktadır. Bunlar, değişebilir iyon miktarı ve çözeltinin iyonik şiddetidir. Değişebilir katyonlar kil ve negatif yüklü anyon arasında bağlayıcı etki göstermekte ve anyonun adsorbsiyonuna katkıda bulunmaktadır. Anyonlar Ca^{+2} ve Na^{+2} ile doyurulmuş ilit ve montmorillonit üzerine yüksek pH'da (pH=9) adsorbe olabilmektedir. Katyonun yükü adsorbsiyona etkili olmaktadır. Ca^{+2} -kil, Na^{+} -kil ile kıyaslandığında daha fazla anyon adsorbe etmektedir. Çözeltinin iyonik şiddetindeki artış adsorbsiyonu artırıcı etki gösterir (Keren, R ve ark.1982).

Anyonların adsorpsiyonunda önerilen bir diğer mekanizmada ligand değişimidir. $PO_4^{=}$, F^{-} ve $SO_4^{=}$ gibi anyonlar kil yapısında bulunan $-OH_2$ ve OH^{-} larla yer değiştirebilirler. Kaolinit üzerine $SO_4^{=}$ adsorpsiyonu çalışmasında çözeltideki $SO_4^{=}$ konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon artış göstermektedir. $SO_4^{=}$

anyonları oktahedral tabakada bulunan Al-OH₂ yada Al-OH yapılarının -OH₂ ve -OH'larıyla ligand değişimi yaparak adsorbe olmaktadır (Sudhaker, M.R. ve ark.,1984).

1.2.3.2. Toksik Organiklerin Killere Adsorbsiyonu

Toksik organik kirliliklerin toprağa, sedimentlere ve akarsulara geçmesinde en önemli etmenlerden biri kil minerallerinin bu toksik organikleri adsorbe etmesidir. Sulama ile birlikte, drenaj ve yağmur suları sonucunda bu toksik kirliliklerin göçü sediment yada toprağın farklı bileşenleri tarafından onları adsorbe etmesinin sonucu bu toksik kirlilikler akarsulara göç etmektedir. Toksik organiklerin göçü sediment yada toprağın farklı bileşenleri tarafından onları adsorbe etmesinin sonucu olarak yavaşlayabilmektedir. Killere adsorbe olan organik kirliliklerin bozunma aktivasyon enerjilerinde değişiklik olabilmekte ve buna bağlı olarak organiklerin yarı ömrü değişebilmektedir (Kuşvuran, E.,2003).

Killer değişik mekanizmalar üzerinden pek çok toksik kirlilik oluşturan organik maddeleri adsorbe edebilmektedir. Bu özelliği ile toksik organikler tarafından kirletilmiş suların temizlenmesinde kullanılabilir. Sulu ortamda toksik organiklerin kil minerallerine adsorpsiyonu konusunda yoğun çalışmalar mevcuttur (Kuşvuran, E.,2003).

Toprak organik maddeleri benzer benzeri çözer prensibi doğrultusunda organiklerin adsorpsiyonlarında killere göre daha etkin olmaktadır. Ama bazen adsorbsiyonda olumsuz etkilerde yapabilmektedir. Killere adsorbe halde bulunan organikler kil minerallerinin tabakaları arasındaki boşlukların önüne set çekerek killerin bu bölgeler tarafından adsorbsiyon yapmasını önler (Kuşvuran, E.,2003).

Wolfe, T.A. ve ark. (1985) montmorillonit kilini propil amin, dodesil amin ve dodesil amin tuzları ile etkileştirip, alkollerin, aromatik yapıların ve asetaldehit gibi organiklerin adsorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmada bu organiklerin en az dodesil amonyum-montmorillonite adsorbe olduğunu görmüşlerdir. Dodesil amin kile adsorbe olduktan sonra adsorbe olduğu bölgelerdeki kil tabakalarına set çekerek diğer organiklerin buraya girip adsorbsiyonunu engellemektedir.

Üre, etanol, 1,4-dioksan, asetat ve fenol gibi organiklerin Na ve Ca-montmorillonit kili üzerine adsorpsiyonu çalışmasında, farklı kimyasal doğalara sahip bu organiklerin hepsinde kil minerali üzerine adsorbe olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada en fazla adsorbsiyonun olduğu kil organik karışımı; 1,4-dioksan ve Ca-montmorillonit olarak belirlenmiştir (Zhang, Z.Z. ve ark., 1990).

Sudaki çözünürlüğü fazla olan özellikle de monovalent olan organik katyonlar kil mineralleri ile etkileştiklerinde kil minerallerinin tabakaları arasına adsorbe olup mineralin tabakası arasındaki boşluğu artırır (Kuşvuran, E., 2003).

Rytwo, G. ve ark., (1995) metilen mavisinin (MB) ve kristal violet (CV) organiklerinin sulu çözeltileriyle montmorillonit kilini etkileştirmişler ve adsorbsiyondan sonra X ışınları ile kil minerallerinin tabakaları arasındaki mesafeyi ölçmüşlerdir. Kil minerallerinde sadece su molekülleri varken tabakaları arası uzaklık 1,50 nm, 0,8 mol CV/kg kil adsorbsiyonunda 1,55 nm ve 1,3 mol CV/kg kil adsorbsiyonunda 1,95 nm olarak ölçülmüştür. MB için ise bu değer, 0,7 mol MB/kg kil adsorbsiyonunda 1,57 nm ve 1,2 mol MB/kg kil 2,26 nm olarak ölçülmüştür.

Organikler kile adsorbe olduktan sonra killerin yapılarında bulunan Al ya da çeşitli metaller (Fe, Ca, Ti) varlığında pH'ya bağlı olarak yükseltgenebilir. O-metilfenol ve 2,6-dimetilfenol pH=2-12 arasında Na^+ , Ca^{+2} , Al^{+3} ve Fe^{+3} ile doyurulmuş montmorillonit üzerine adsorbe olduktan sonra düşük ve yüksek pH'larda dimer, trimer ve tetramerlerine yükseltgenirler. Düşük pH'da kilde bulunan Al tabakası hidroliz olarak mineral tabakalarının köşelerinde Al birikmesine yol açar. Buradaki Al Lewis asidi gibi davranarak yükseltgenmeyi katalizler. pH=10'un üzerinde olduğu zaman yükseltgenme düşük pH daki gibi artmaktadır. Bu pH'da fenol molekülü deprotonize olduğundan benzen halkası aktive olmaktadır. Kil minerali üzerinde aktive benzen kil katalizliğinde yükseltgenmektedir. Disubstitue fenol halkası mono substitue fenol halkasına göre daha çabuk yükseltgenmektedir. Çünkü molekülde halkayı aktive edici fazladan bir metil grubu bağlıdır ve

Kil mineralleri doğal organik molekülleri de adsorbe ederek toprak içinde kalmasını sağlarlar. Hümik maddeler diye adlandırılan bu doğal organik maddeler çok çeşitli fonksiyonel guruba sahip olduklarından dolayı killere farklı mekanizmalar ve fonksiyonel gruplar üzerinden adsorbe olurlar. Doğal organik maddelerin hümik asit ve fulvik asit olarak adlandırılan kısımları suda oldukça fazla çözünme özelliğine

sahiptir. Bu moleküller asidik karaktere sahiptir ve pH'nın artışı çözünürlüklerini artırır. Suda çözünmüş olarak bulunan hümik asitler negatif yüklü olarak bulunur. Yüksek pH'lar da kil moleküllerinde negatif yüklü olacaklarından yüksek pH'lar da hümik maddelerin kile adsorpsiyonu düşük pH'lar dan daha az olmaktadır. (Speck, C.H. ve ark., 1999).

pH'nın artışı bazı organiklerin adsorpsiyonunda olumlu etki yaparken bazı organiklere de olumsuz etki yapmaktadır. Polaritesi olmayan organikler daha düşük pH'larda kile daha fazla adsorbe olabilmektedir. Azinfos metil pestisit %80 oranında montmorillonit içeren bentonit kiline düşük pH'lar da yüksek pH'lara göre daha fazla adsorbe olmaktadır. Düşük pH'larda kil üzerinde yük olarak nötr bölgeler daha fazla olduğundan polar olmayan organikler için adsorpsiyon bölgesi olarak kullanılır (Adriana, F. ve ark., 2000).

Kil minerallerine organiklerin adsorpsiyonunda kilin niteliği yanında kilde bulunan değişebilen katyonlarda etkili olmaktadır. Sevim, A. ve ark., (1999), Anadolu simektit grubu kil minerallerine 2,2'-Biquinolin'in adsorpsiyonunda Fe^{+3} , Co^{+2} ve Cu^{+2} gibi değişebilir katyonların etkisini incelemişlerdir. Elde edilen bulgularda 2,2'-Biquinolin'in en fazla adsorpsiyonu Na-montmorillonit ve sponit mineralleri üzerine olmuştur. X-ışınları çalışması ile de her iki kilin tabakaları arasına 2,2'-Biquinolin molekülünün tek tabaka olarak adsorbe olduğunu belirlemişlerdir.

Çözünmüş doğal organik maddelerin kile adsorpsiyonunda önemli bir etkende kilde bulunan metal oksitler yada hidroksitlerdir (Al, Fe oksit/hidroksitler). Al ve Fe oksit/hidroksit'li kil mineralleri çözünmüş doğal organik maddeleri %95'e varan bir oranda adsorplarken Al ve Fe oksit/hidroksit'leri uzaklaştırılmış killerin bu maddeleri adsorpsiyonu yarı yarıya azalmaktadır (Kaiser, K. Ve ark., 2000).

Kil mineralleri fotolizde herhangi bir katalizör olmaksızın organiklerin oksidasyonunu gerçekleştirebilmektedir (Baldovi, M.V. ve ark., 1995).

Karbanil (1-naftil metilkarbamat), baygon [2-(1-metilepoksi) fenilmetil karbamat], pirolan (3-metil-1-fenilpirazol-5-5-il-dimetilkarbamat) ve dimetilan (pirazol-1-karboksimid, 3-hidroksi-N,N,5-trimetildimetilkarbamat) bileşiklerinin foto bozunmasının incelendiği çalışmada karbanil ve baygonun bozunma hızının ortamın pH'sı ile arttığı ancak pirolan ve dimetilan için aynı etkinin gözlenmediği saptanmıştır. Gözlenen ana olayın ester bağının kırılması olmuştur. Karbanil'in

bozunmasında ana ürün α -naftol olarak belirlenmiştir. Foto stabilite açısından sıralama pirolan>dimetilen>baygon>karbanil olarak belirtilmiştir (Aly, O.M. ve ark., 1971).

1.2. Humuslu Toprak

Humik maddeler ve polisakkaritler toprağın makro moleküler bileşenleridir ve bitki ve mikroorganizma içeren tüm topraklarda bulunur. Topraktaki her iki organik madde de bitki ve hayvansal organik parçaların, mikroorganizmaların ve kimyasal süreçlerin sonucunda oluşur. Humus bileşenlerinin %80-90'ı humik maddelerden oluşabilir. Klasik sınıflamaya göre, humik maddeler, humik asit, fulvik asit ve humin maddelerinden oluşur. Humik asitlerin pH1 düzeyindeki sulu çözeltilerde çöktüğü, fulvik asitlerin tüm pH değerlerindeki sulu ortamlarda çözündüğü ve humin maddelerinin pH ya bağlı olmaksızın sulu çözeltilerde çözünmediği belirtilmiştir. Toprak humus içeriğinin topraktaki önemli işlevleri aşağıda yer almaktadır:

- 1) İyi toprak yapısı ve kararlılığı sağlar
- 2) Katyon değiştirme süreçlerinde bitki besinlerinin alı konmasını sağlar.
- 3) Bu humik maddeler bitki köklerinde ve toprak profilinde metallerin dağıtımı ve hareketliliğini sağlar.
- 4) Humus toprağın su almasını kolaylaştırıyor ve bünyesinde tutar.
- 5) Toprağın tampon kapasitesini artırır.
- 6) Canlılara ait organik kimyasalların yer altı sularına taşınmasına yardımcı olur.
- 7) Işığı adsorblayarak toprağın sıcaklığını artırır.
- 8) Bitkilerin büyümesine yardımcı olur.

Toprağın organik makro moleküllerinin fizikokimyasal özelliği bileşen moleküllerinin fonksiyonel grupları büyüklük ve şekillerine bağlıdır. Polar ve apolar özellikleri çözünme, iyon değişimi, kompleksleşme ve kompleksleşme özellikleri için önemlidir.

Humik maddelerde fonksiyonel grupların içeriğinin tanımlanmasında, analitik kimyasal prosedürler, spektroskopik datalar ve titrasyon analizlerinin bütünü ve bozunma ürünlerinin tanımlanması yöntemleri kullanılır.

¹³C-NMR çalışmalarında hümik maddelerde alifatik ve aromatik bileşenler ve bu bileşenlerden karboksil ester gurupları ve fenoller, eter-tipi fonksiyonlar karbonhidrat ve türevlerinin bulunduğu belirtilmiştir.

1.2.1. Çözünmüş Hümik Maddelerle Organik Kimyasallar Arasındaki Doğal Etkileşim ve Çevresel Etkileri

Toprak ve su, gerek uygulama amaçlı olarak kullanılmış gerekse kaza sonucu birikmeyle çeşitli kaynaklardan organik kimyasalların büyük miktarını içerir. Pestisitler, direk olarak hava yolu ile veya yüzeyin ilaçlanması ile toprağa uygulanır. Diğer kimyasallar, katı atıkların yakılması ve atık kimyasalların birikerek atmosferik partiküller'in (örn. küllerinin uçması) emilmesi veya buhar fazından ıslak yada kuru olarak birikmesi şeklinde toprağa geçerler. Kirletici kimyasallar şehir ve sanayi atıkları yolu ile ve gübreleme gibi çeşitli doğal uygulamalar la da toprağa geçer. Temel kimyasallar ve bozunma ürünleri toprak yüzeyin de çeşitli yollarla kaybolur. Toprağın içine girebilir, yüzey sularının veya kirlenmiş toprağın akarsulara karışması ile çevrede sulu ortama geçebilir. Toprakta; ilk olarak alt katmanlara geçer ve doymamış bölgelere girer ve son olarak yer altı sularına orijinal yapıları veya bozunmuş ürünleri olarak geçerler (Hayes ve ark.1992).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Karbaril, Karbosulfan ve diğer pestisitlerin bozunması ile ilgili yapılmış olan önceki çalışmalar, aşağıda yer almaktadır.

Crosby ve ark (1965), ultraviyole ışığın Karbaril moleküllerinde diğer modifikasyonlara neden olsa da birincil etkisinin ester bağlarını yarması şeklinde gözlemlendiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, sulu sistemde Karbarilin fotolizi üzerinde yaptıkları denemelerde 1- naftol bozunmamış ester gurupları ve ek olarak bir çok kolinesteraz inhibitör maddelerinin bulunduğunu, ışımaya sonucu karbamat ester guruplarında yer değiştirme meydana geldiğini, farklı koşullar altındaki ışımaya aynı olmayan foto bozunmaya neden olsada UV ve güneş ışığının her ikisinin de Karbaril'in bozunmasına neden olduğu, şiddetli UV ışınlarının genellikle daha fazla sayıdaki düzende bozunma ürünü verdiklerini belirtmişlerdir.

Aly ve El Dib. (1971a), karanlıkta bekletilen, saf , sterilize su örneğinin asidik şartlar altında oldukça kararlı olduğunu ve ortamdaki kalıcılığının pH ya bağlı olarak değiştiği, pH=7 de yarılanma ömrünün 10-16 gün ve pH>8 de ise yarılanma ömrünün birkaç saat veya daha az olduğunu belirtmişlerdir.

Aly ve El Dib. (1971 a,b,1972), sulu sistemde karbaril içeren karbamatların bozunmasına etki eden fiziksel faktörleri çalışmışlardır. Hidroksil iyonuna duyarlı olan Karbarilin alkali ortamda bozunarak çok hızlı bir şekilde 1- naftol'ü oluşturduğu ve bunun yaygın olarak kullanılan metotlarla ölçülebildiği, Karbaril'in asidik koşullarda (pH=3-6) ise oldukça kararlı olduğu, pH=7 de hidroliz oranının arttığı ve pH arttıkça hidrolizinde arttığı, bu çalışmaya ek olarak, sıcaklığın (3-33°C) hidrolize etkisi de araştırılmış ve sıcaklık arttıkça reaksiyon yoğunluğunun da arttığı belirtilmiştir.

Aly ve El Dib (1971b,1972), sulu sistemde UV ışığın Karbarilin fotolizine etkisini araştırmışlardır. Araştırmacılar fotoliz oranı gitgide azalsa da genellikle zamanla Karbaril konsantrasyonunun azalmakta olduğu, çözeltinin pH değerinin artması ile fotolizin de orantılı olarak arttığı, ışığa maruz kaldıktan 60 dk sonra karbarilin pH=5, 7 ve 8 deki bozunma oranının sırası ile %50, 57 ve 78 olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar; pH=8 de yarılanma ömrü 20 dk dan az iken pH=5 te yaklaşık 80dk olduğunu, üç çözelti içinde ışığa maruz kaldıktan 5 dk sonra ana

bozunma ürünü olarak 1- naftol ün oluştuğunu, solüsyonda görüldüğü andan itibaren ışın saçma süreci uzadığında 1- naftolün'de fotolize uğradığını ve ortamın pH (asitliği)'nden etkilendiği, pH (asitlik) =7 de Karbaril ve 1-naftolün yarılanma ömrünün sırası ile 39 dk ve 68 dk, pH=8 ise 43 dk olduğunu belirtmişlerdir.

Wauchope ve Haque (1973), zayıf asidik çözeltilerde Karbaril ve 1-naftolün karanlık ve laboratuvar ışığı altında haftalarca kararlı kaldığını belirtmişlerdir. 1-naftol çözeltisinin ışığa duyarlı olduğunu, 1-naftoksit iyonunun 2-hidroksi -1,4-naftokinon na dönüştürülerek kütle spektrometrede tanımlandığını belirtmişlerdir.

Kumar ve ark. (1974), Karbamat türü pestisitlerden Meobal ve Mesurol'un fotolizini, havalandırılmış ve degaz edilmiş etanol ve Sikloheksan çözeltilerinde çalışarak belirlemişlerdir. Araştırmacılar, Mesurol'un fotolizi için uyarılma dalga boyunun 300 nm den büyük olduğunu, Meobal'in bir çoğunun 265 nm'de ve 313 nm dalga boyunda bir miktar ışıkla bozunduğunu; Meobal'ın ana fotoliz ürününün 3,4 dimetilfenol, 2-hidroksi-4,5dimetil-N-metilbenzamid, 2-hidroksi-5,6-dimetil-N-metilbenzamid, 2-hidroksi-5,6-dimetil-N-metilbenzamid ve orto-ksilen, mesurol'ün 4-metiltiyo-3,5-dimetil fenol olmak üzere yalnızca bir ana bozunma ürünü olduğunu belirtmişlerdir.

Caro ve Ark (1974), doğal koşullar altında Karbarilin topraktan dağılımı üzerinde çalışmışlardır. Karbaril' in tarlaya uygulanmasından kısa bir süre hedef alanın dışında düşük miktarda bulunduğu, toprak yüzeyine oldukça sıkı adsorblandığı belirtilmiştir. 4 kg Karbaril uygulanan havzada, yalnızca 5.77 g (%0.16) sezon boyunca suya ve sedimente kaçtığı; (sırasıyla %75 ve 25 sezonsal kayıp) sediment ve su arasındaki dağıtım faktörünün 0.33 ve Karbarilin sedimentten 70 gün de kaybolduğu ve bu sürede hala suda düşük bir miktar kaldığı belirtilmiştir.

Lafleur (1976a), 1-m (metre) toprakla doldurulmuş cam kolon içerisine su ekleyerek Karbaril'in desorpsiyonunu incelemiştir. Araştırmacı, kolonda Karbaril'in, kolon içinde taşınımının, toprağın organik madde fonksiyonunun yüzdesine bağlı olduğunu, %5.16 oranında organik madde içeren kolonda Karbaril'in kolondan 40 cm aşağı indiğini belirtmiştir.

Khasawinah (1977), 25 ve 35°C ler de, tampon sulu çözeltilerde ve karanlıkta, karbarilin hidrolizini incelemiş; sıcaklık ve tampon pH'sının artması ile Karbaril'in ortamdan kaybolarak 1-naftol'e dönüştüğünü belirtmiştir.

Briggs (1981), yaptığı çalışmada toprağın organik içeriğinin artması ile adsorpsiyonunun da arttığını belirtmiştir.

Capps (1981), Karbosülfan'ın toprakta fotolizi üzerinde çalışmıştır. Araştırmacı, ¹⁴C-zinciri ve DBA (di bütil amin) işaretlemiş Karbosulfan 25 mg/kg ince tabaka üzerinde bulunan alüvyonlu toprağa uygulamış ve 8 gün ışığa maruz bırakmış ve bozunmanın son derece hızlı olduğunu, ilk on dakika karanlıkta bekletilen kontrol numunesi arasında önemli bir fark olmadığını belirtmiştir. 10 dk içinde ışığa maruz kalmış numunede ve kontrol numunesinde sırası ile %86.4 ve %77 oranında Karbofuran bulunduğu, ışıma altındaki toprak örneğinde 10 dk sonra Karbosülfan Sülfon (%94.5), 7-fenol (%2.6) ve Karbosülfan (%1.2) kalıntılarının bulunduğunu belirtmiştir. DBA-işaretlenmiş Karbosülfan numunesinde 10 dk. Da temel bileşen olarak DBA (%38.6) kalıntısı elde dildiği ni, 8 gün sonra %53 oranında 9-10 bileşenin tanımlanamadığı ancak %7.7 oranında DBA nın hala en fazla bulunan kalıntı olarak tanımlanabildiğini belirtmiştir.

Hornsby ve ark. (1984), 1984 yılında 218 gün süreyle yaptıkları çalışmada, Aldikarb, Aldikarb Sülfon (aldoksikarb) ve Aldikarb Sülfoksitin sature olmamış bölgelerdeki davranışları ve bromürün kumlu derin topraklardaki taşınımını araştırmışlardır. Araştırmacılar, Aldikarb, iki metaboliti (Aldikarb Sülfon ve Sülfoksit) ve bromürün toprağın 7.92 m derinlerine sızabildiğini belirtmişler; yarılanma ömrü iki hafta olan Aldikarb'ın hızlı bir şekilde bozunarak metabolitleri olan Aldikarb Sülfon ve Sülfoksit'e dönüştüğünü; metabolitlerin ise daha yavaş bozunduğunu laboratuvar çalışmaları ile ortaya koymuşlardır.

Chib (1986), toprakta Karbarilin fotolizi üzerinde çalışmıştır. Uçucu maddeler ilk olarak tanımlanmış ve miktarı belirlenmiş ve daha sonra TLC (ince tabaka kromatografi) 30-günden daha uzun süre bozunma ürünlerini tanımlamak için kullanıldığını belirtmiştir. Araştırmacı, TLC levhasında bulunan kumlu toprağa 25°C de 2.5 gün yüksek basınçlı civa lambası kullanılarak Karbarilin yarılanma ömrünün hesaplandığını, ayrıca karanlıkta kontrol amacı ile tutulan toprak örneğinde Karbarilin yarılanma ömrünün 30 günden fazla olduğunu, uçucu olarak ana bozunma ürününün CO₂ (karbondiyoksit) olduğunu ve diğer bozunma ürünlerinin 5-hidroksi karbaril, N-hidroksimetil karbaril ve 1- naftol olduğunu, kontrol toprak örneği ekstraktında ise yalnızca Karbaril ve 1-naftolün bulunduğunu belirtmiştir.

Araştırmacı, ışığa maruz kalmış toprak ekstraktında hidroliz ve oksidasyonun toprağın fotoliz koşulları altında gerçekleşen ana reaksiyon mekanizması olduğunu belirtmiştir.

Samanidou ve ark. (1988), Yunanistan'ın kuzeyindeki bir bölgede Karbofuran (carbofuran), Karbaryl (carbaryl) ve Tiram (thiram) doğal sulardan güneş ve UV ışının etkisi altında fotokimyasal bozunmasını incelemişlerdir. Araştırmacılar, farklı büyüklükteki ürünleri GC/MS ile tanımlamışlar, Karbaryl ve Karbofuran için bozunma oranlarını HPLC UV dedektörle 205 nm de Tiram için 215 nm de gözlemişlerdir. Araştırmacılar, ters faz kolon (ODS Hypersil, 5µm, 25 cm uzunluğunda) ile 1 mL/dk hızda Karbaril ve Karbofuran için metanol/su (3:2) oranında Tiram için metanol/su (1:1) oranında analiz yapmışlardır ve bozunma ürünlerini de alev iyonlaştırma dedektörü ile GC (Packard Model 437, gas kromatograf) ta kapiler DB5 (25m uzunluğunda) kolon kullanarak belirlemişlerdir. Analizde kolon sıcaklığı 70°C den 280°Cye 12 °C/ dk. hızla artacak şekilde programlamışlar ve taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanmışlardır, bozunma ürünlerini GC/MS kullanarak ta belirlemişlerdir. Araştırmacılar, karbamatların UV ışını altında aynı sürede (24 saat) güneş ışığı altından daha fazla bozunduğunu, Karbofuranın, Karbaryl ve Tiram'dan daha hızlı bozunduğunu ayrıca yüksek konsantrasyonda nehir ve göllerde bulunan askıdaki katı maddelerin, güneş ışınının absorpsiyonunu ve karbamatların fotolizini etkilediğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, benzer fotokimyasal koşullar altında karbamatların farklı derecelerde bozunduklarını, Karbofuran'ın en büyük bozunma ürününün Karbofuran-fenol, Karbaryl'in α – Naftol ve Tiram için iki bozunma ürünü ölçülmüş ancak kimliklendirilemediğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar Karbofuran fenolün fotolizinin kinetiğini de incelemişlerdir ve bu ürünün maksimum konsantrasyonunun 24 saat sonra olduğu, birinci günün sonunda fotoliz ürünlerinin azaldığını belirtmişlerdir.

Das (1990b), toprakta Karbarilin fotolizi üzerine çalışılmıştır. Araştırmacı, plaka üzerinde bulunan kumlu toprağa uygulanmış (9.8 ± 0.3 mg/kg) olan Karbarile, aralıklı (12 saat gece, 12 saat gündüz) olarak 30 gün yapay ışık uygulanmış ve yapay ışığın, ışıması (502.6 wat/m^2) ölçülmüş ve güneş ışığı (545.8 wat/m^2) ile karşılaştırılmıştır. Uçucu maddelerin değişimi izlenmiş, ışığa maruz kalmış örnekteki

Karbaril'in yarılanma ömrünün 41 gün olduğunu, bu şartlarda büyük metabolitlerin gözlenemediği belirtilmiştir.

Goren ve ark. (1990), killi kumlu toprakta 1,3-diklorpropen, metamitron ve Maneb/Zineb pestisitlerinin taşınımı, dönüşümü, topraktan sızarak yer altına karışmasını araştırmışlar, yüksek sıcaklıktaki toprakta 10 mg/kg içeriğindeki 1,3-Diklorpropenin başlangıçta hızlı bozunduğunu belirtmişlerdir.

Bachman, J. ve ark., (1991), 254 nm'de UV ışını ile sulu ortamda karbofuran'ın fotobozunması birinci dereceden reaksiyon kinetiği göstermiştir. Çözünmüş oksijen varlığı Karbofuran bozunmasını inhibe etmiştir. Karbofuranın C-O bağının kırılması sonucu bozunduğu önerilmiştir ve oluşan ürünler fenoksi anyonu ve açilyum katyonu olarak belirlenmiştir.

Norris (1991), bu çalışmada doğru kullanım koşulları altında karbarilin tarla toprağındaki dağılımını incelemiştir. Karbaril (kaliforniya) 2.24 kg/ha brokoliye haftalık olarak beş kez uygulanmış, taze mısırdaki kuzey karolina bölgesinde 7.12 kg a.i/ha bir kez uygulanmış, toprakta yarılanma ömrü kuzey karolin bölgesinde 1.8 gün kaliforniyada 6-12 olduğu, Karbaril kalıntısı toprağın 0-15 cm derinliğinde bulunduğu ve yeraltı sularına geçme (leaching) potansiyelinin düşük olduğunu belirtmiştir.

Kawamoto ve ark.(1997), suda Karbofuran (carbofuran) ve türevlerinin analizi için eş zamanlı analitik metot denemişlerdir. Araştırmacılar Karbofuran ve türevlerinin suda Karbofurana hidroliz olarak dönüştüğünü, bu bileşenlerin GC/MS(gaz kromatografi/kütlespektrometri)enjeksiyon bloğunda sıcaklıkla kolayca bozunduklarını bu nedenle programlanabilir enjeksiyon bloğu kullanıldığını, türevlendirme ve sıcaklıkla bozunma olmadan analizin yapıldığını belirtmişlerdir. Destile suda, nehir sularında ve yüzey sularında yapılan çalışmaların geri kazanımlarının hesaplandığını belirtmişlerdir. Bu metot bir yıl süreyle Y nehrinin farklı üç noktasından alınan sularda Karbofuran ve türevlerinin analizinde kullanılmıştır. Bu zaman diliminde Karbofuran, Karbosülfan ve Benfuracarb (benfuracarb)tanımlanmıştır.

Nunes ve ark.(1999), yiyeceklerde bulunan karbamatlar'ın kromatografik ve immunoassay tekniği kullanılarak tanımlanmasını incelemiştir. Sebze meyve ve diğer yiyeceklerde yapılan analizlerde temizleme (Clean-up) metodu ve sıvı

kromatografi (LC) tekniğinin kullanımının önemi üzerinde durmuşlardır. Multi-residue (çoklu kalıntı) metotları ve sıvı kromatografi kütle spektrometrik teknikler tartışmış ve bazı örnekler vermişlerdir. Son zamanlarda kullanılan ELISA ve immunoaffinity kolonların kullanımını içeren immunoassay teknikleri de tartışılmıştır. Araştırmacılar; krausen metodunu [9-11] incelemiş ve bu metotta, tersfaz gradyant elüsyonla ve kolon sonrası türevlendirme yapılarak floresans dedektörde karbamamatların LC tekniği ile analiz edildiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, bu teknikte, karbamatların alkali bir çözelti (NaOH) ile hidroliz edildiğini ve oluşan metilamin ürününün ortoftalik dikarboksialdehit (o-phthalic dicarboxaldehyde) ve merkapttoetanol (mercaptoethanol) ile floresans özellikli bir ürün oluşturduğunu belirtmişlerdir. Bu metotla su örnekleri kullanılarak yapılan analizlerde dedeksiyon limiti (LOD)nin 2,5-10 p.p.b olduğu kromatografik ayırma işlemi yapılmadan önce ön konsantrasyonla bu oranın daha da düşebileceği belirtilmiştir.....

Soriano ve ark. (2000), katı faz ekstraksiyonu (SPE) ve sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemi ile suda karbamat pestisitleri ve bunların metabolitlerinin incelendiği bu çalışmada, SPE yöntemi ve HPLC analizlerini tanımlamışlardır. Araştırmacılar, SPE yönteminin su örnekleri ve dönüşüm ürünlerinin ön konsantrasyonlarını hazırlamada kapsamlı bir yöntem olduğunu; Off-line SPE yönteminin basit, çok yönlü, On-line SPE yönteminin ise suyun niteliğini belirlemede rutin çalışmalar için faydalı olduğunu, ancak sınırlı uygulanabildiğini belirtmişler; bu yöntemde alkil bağlı silika ve polimerik tutucular, karbon ve karışık fazların avantajları ve sınırlayıcı durumlarını tartışmışlardır; Araştırmacılar, organik içerikli sularda karbon fazların silika fazlardan daha az etkili olduğunu, polimerik tutucuların bazı karbamat ve bozunma ürünleri için yüksek taşıma kapasitesine sahip olduklarını, karışık fazların ise farklı polaritedeki karbamatların tek ekstraksiyonunda kullanışlı olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar, karbamatlar ve metabolitlerinin sıcaklıkla bozunması nedeniyle HPLC’de analizinin daha uygun olacağını belirtmişler; Oktal ve Oktadiksil analitik kolonların, DAD (Diod Array Dedector) ve UV (ultraviole) dedektörlerin karbamat ve metabolitlerinin analizinde uygun olduğu, floresans dedektörün ise karbamatların türevlendirilerek floresans özellik kazandırılması sonucu kullanılabileceği, kütle (MS) dedektörlerinin ise karbamat analizinde en ideal dedektör olduğunu belirtilmiştir.

Sakkas ve ark. (2002), farklı doğal sularda (deniz, nehir ve göl) ve destile suda Chlorothalonil'in doğal ve yapay ışık altında bozunmasını ve hümkik ve fulvik gibi çözünmüş organik maddelerin yapay ışık altında Chlorothalonil'in bozunmasına etkilerini incelemişlerdir. Araştırmacılar, deniz sularında istisna olarak suda çözünmüş organik maddelerin, fotolizi artırdığını ve gas kromatografi elektron yakalama dedektörü ile kinetiğini belirlemişlerdir. Yarılanma ömrünün 1 den 48 saat aralığında olduğu ve bozunma ürünlerinin ise Chloro-1,3-Dicyanobenzene, Dichloro-1,3-Dicyanobenzene, Trichloro-1,3-Dicyanobenzene ve benzamid olduğu ve GC/MS tekniği ile tanımlandığını belirtmişlerdir.

Sundaram ve Curry (2001), bu çalışmada HPLC metot ve kolon sonrası türevlendirici de o-ftalaldehit (o-phthalaldehyde) ve 2-merkaptotanol (2-mercaptoethanol) kullanarak aminokarb (aminocarb), mekskarbat (mexacarbate) ve bu maddelerin karbamat metabolitlerini tanımlamışlardır. Araştırmacılar ayırma sistemlerinde RP-8 OS (10µm) 20 cm x 4.6 mm çapında kolon, asetonitril-su hareketli faz sistemi ve kolon sonrasında analitlerin hidrolizi için reaktör kullanıldığını, türevin 230 nm de uyarıldığı ve 418 nm de emisyon dalga boyunda tanımlandığı, su örneklerine 2 ve 20 ng/mL olmak üzere iki düzeyde yapılan katım sonucu analiz edilerek geri kazanımlarının %5 –11.5 bağıl standart sapma ile 72.0 dan 98.4 olduğu nu , ayrıca orman toprağına 20 ve 200 ng/g oranında kattıkları karbamat pestisitlerinin %5.8 ve 10.7 bağıl standart sapma ile %74.1 ve %97.6 olduğunu ve tüm analitler için dedeksiyon limitlerinin suda ve toprakta sırası ile 0.1 ve 0.4 ng olduğunu belirtmişlerdir.

Gri ve ark. (2002), Karbosülfanın, fareler üzerindeki genetik olarak toksik etkilerini araştırmak amacı ile kromozomlardaki bozukluk, kemik iliğı çekirdeğı ve spermlerdeki anormallikler değerlendirmişlerdir. Araştırmacılar; 1.25, 2.5, 5mg/kg lık dozlarda çalıştıklarını ve uygulanan miktar arttıkça kromozomlardaki bozukluk, mikronükleotit polikromatikeritrosit ve sperm başlarında anormalliklerin arttığı fakat toplam sperm sayısında bir değışme olmadığı, Karbosülfanın en yüksek dozunda kromozomlardaki bozulma sıklığının >7 kat arttığı, mikronükleotit polikromatikeritrositte >3.5 kat ve anormal sperm başları morfolojisinde >4.6 kat arttığı Karbosülfan uygulanmamış kontrol numuneleri ile yapılan karşılaştırmalarla

ile değerlendirildiği, Karbosülfanın genetik olarak toksik olabileceğini belirtmişlerdir.

Burunete ve ark.(2002), bu çalışmada topraktaki karbamat insektisitlerinin hızlı ve duyarlı bir şekilde ses dalgalar – yardımı ile ekstraksiyonu ve analizini ayrıca kolonsonrası türevlendirme ile ters faz HPLC (high performance liquid chromatography) floresans dedektörde tanımlanmasını anlatmaktadırlar. Topraktaki kalıntı miktarını, kolon sonrası türevlendirme yaparak, HPLC – Floresans dedektörle analiz ederek, su ve MeOH hareketli fazları ve C8 kolonu kullanılarak karbamatların ayırma işlemini yapmışlardır. Araştırmacılar , %82 -99 arasında geri kazanımla, % 0,4 ve 10 arasında bağıl standart sapma ile kalıntının bulunma zamanı ve toprağın nem içeriğinin insektisit geri kazanımı üzerine etkisini incelemişlerdir. Metot'un 0,1 µg/mL ile 1 µg/mL arasında lineer olduğu ve karbamatların dedeksiyon limitinin (LOD) 1,6 -3,7 µg/kg arasında değişmekte olduğu, LOQ değerinin ise 10 µg/kg olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar toprakta karbamatların düşük düzeydeki miktarları kolon sonrası türevlendirme yapılarak RP – HPLC – FL dedektörle analiz edilebileceği, prosedürün amacının ses titreşimi yardımı ile (sonication) methanol çözücüsü kullanılarak hızlı ve duyarlı bir ekstraksiyon ve analiz yapmak olduğunu belirtmişlerdir. Bu tekniğin iyi bir lineerite, yüksek kesinlik ve düşük dedeksiyon limiti sağladığını belirlemişlerdir. Araştırmacılar, karbamat geri kazanımına, toprağın nemi ve kalıntının (residünün) toprakta kalma zamanının etki etmediğini belirlemişlerdir. Ekstrakt spektralarının 0,1 g/g düzeyindeki standart spektraları ile iyi bir şekilde uyduğu belirtilmiştir.

Pacioni ve ark (2003), 2003'te yayınlanmış olan bu çalışmada içerisinde β-Cyclodextrin (CD) ve Hydroxypropyl-β-cyclodextrin (HPCD) bulunan su çözeltilisinde, bu maddelerin Karbaril (1-naphthyl-N-methylcarbamate, CY) ve Karbofuran (2,2-dimethyl, 2-3 dihydro-7-benzofurayl-N-methylcarbamate, CF'nin UV-Vis ve fluorescence spektraları üzerine etkilerini araştırmış; CD ve HPCD ile pestisitlerin etkileşimlerini UV-Vis ve spektrofotometrik yöntemlerle belirlemiş ve 1:1 oranında oluşturdukları kompleksleri (KA, mol⁻¹dm³) tanımlamıştır. Araştırmacılar sırası ile CF için 190±10 ve 123± 7 mol⁻¹ dm³ ve CY için 350± 50 ve 644±53 mol⁻¹ dm³ değerlerini bulmuştur, floresans kuantum ürünlerinin oranı CF için CD ile (Qkompleks/Qserbes) 1,24±0,01 ve HPCD ile 1,31± 0,007, fakat başlangıçta CF için

bu oranların daha yüksek olduğunu, $7,0 \pm 0,1$ CD ile $9,3 \pm 0,4$ HPCD ile bulunduğunu bildirmiştir. CF:CD kompleksi için dedeksiyon limiti $14,5 \text{ ngcm}^{-3}$ ve CY:CD kompleksi için $1,94 \text{ ngcm}^{-3}$

Cyclodekstrinlerle daha yüksek analitik duyarlıkta sonuçlar elde edildiğini CY ve CF için sırası ile meyvede %100-112, suda ise %97-109 arasında değiştiğini bildirmiştir.

Zanella ve ark. propoxur aktif maddesini Diazot 4-aminobenzoik asit ile spektrofotometrik metotla belirlemişler ve bu işlemin oda sıcaklığında on-line olarak sodyum hidroksitle hidroliz etme şeklinde gerçekleştirildiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, hidroliz sonucu oluşan 2-isopropoxyphenol'ün, 4-aminobenzoik asitle eşleşerek spektrofotometrede uygun duyarlık ve seçicilikte ölçüldüğünü, kalibrasyon eğrisinin 1-10 mg/L'de lineer olduğunu ve 0.15 mg/L dedeksiyon limiti ile saatte 120 enjeksiyon yapılabildiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, 5 mg/L propoxur içeren altı ayrı tanımlamanın bağıl standart sapmanın % 0.74 olduğunu; yapılan analizde maksimum kararlılıkta türev ve 470 nm'de maksimum absorbans ve her iki durum için minimum reaksiyon zamanı ve kimyasal tüketimi bulunduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar, analitik sinyal değerinin, enjeksiyon hacminin $300 \mu\text{L}$ 'nin üzerine çıktığında arttığını, 1-10 mg/L arasındaki standart eğrisi, eğri denkleminin $y=23,47x-3,19$ olduğunu; y'nin pik yüksekliğinin propoxur konsantrasyon miktarını (mgL^{-1}) gösterdiğini belirtmişler kesinliğinden emin olmak için her örnekten üç enjeksiyon yapıldığını bildirmişlerdir. Araştırmacılar farklı pestisit örneklerinde FI metodu kullanılarak tanımlanması sonucu elde edilen ürünlerin HPLC'de bulunan sonuçlara uyum sağladığını belirtirken önerilen bu metodun ticari formülasyonunda bulunan propoxur'un analizi için başarı ile uygulandığını gözlemişler; metodun avantajının basitliği ve duyarlı olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

M.J. Sanchez ve ark. primicarb (carbamate), trichlorphon (Organo fosforlu), chloridazon (Heterosiklik) üç farklı pestisit in termal bozunma kinetiğini, termogravimetrik analizle incelenmiştir. Araştırmacılar aktivasyon enerjisi değerleri ve frekans faktörü, her bileşenin bozunma prosesi bakımından , farklı fırın ısıtma oranlarında bileşenlerin termogravimetrik eğrilerinden kaydedildiğini ve maksimuma yakın sıcaklıklar bakımından yarı ömür ve hız sabitinin belirlenmesi, topraklarda çalışılan bileşenlerin stabiliteleri üzerinde sıcaklığın etkisini açıkladığını belirtmişlerdir.

Mora ve ark. (1996), İspanyanın güneyinde beş toprağın suda süspansiyonun içerisindeki Karbofuran'ın bozunma proseslerini belirlemek amacı ile bu çalışmayı yapmışlardır. Karbofuran'ın sterilize ve sterilize edilmemiş topraklarda 30°C ve 40°C de 15 dakikadan 12 güne kadar olan süredeki değişimini HPLC de belirlemişlerdir. Araştırmacılar, toprak süspansiyonlarında bulunan Karbofuran'ın kayboluş kinetiğini emme, hızlı ve yavaş bozunma olarak ard arda üç basamaktan oluştuğunu, süspansiyon içerisindeki Karbofuran'ın ana bozunma prosesinin, karbamat zincirinde hidroliz ile abiyotik olarak gerçekleştiği ve Karbofuran fenol ürününe dönüştüğünü ayrıca su için düşük miktardaki Karbofuran kirliliğinin yarılanma ömrünün 1-2 gün olduğunu belirtmişlerdir.

Risher ve Stara (2003), araştırmacılar bazı topraklarda aldikarb'ın 7 gün gibi kısa sürede sülfoksit te, sülfona ise çok daha yavaş oksitlendiğini, drenaj ve içme sularında 550 ppb düzeyinde kirlilik kaydettiklerini, yiyeceklerinde pestisit kalıntılarına rastlandığı ve patatesten ise 600 ppb düzeyinde kalıntı bulunduğunu belirlemişlerdir.

3. MATERYAL VE METOD**3.1 Materyal****3.1.1 Toprak ve Pestisit Örneklerinin Seçimi**

Bu çalışmada killi ve humuslu olmak üzere iki farklı toprak örnekleri seçilerek kullanılmıştır. Seçilen bu toprak örneklerine Koruma Tarım A.Ş. den temin edilen Karbaril ve Karbosülfan teknik maddeleri yüklendi ve 12 haftalık bir süreçte bu pestisitlerin güneş ışığı etkisi altında bozunması incelendi.

Çalışmalarda kullanılan humuslu ve killi toprak örneklerinin organik madde içeriği, kireç sınıfı ve toprağın suya doygunluk analizi yapılmıştır. Toprak içeriklerinin analizine ait detaylı bilgi bölüm 3.1.2’de tartışılmaktadır. Toprak içeriğinin analiz sonuçları Çizelge 3.1 de verilmektedir.

Çizelge 3.1. İncelenen Toprak Örneklerinin Özellikleri (Batı Akdeniz Tarımsal araştırma Laboratuvarı Analiz sonuçları, Antalya, 2005).

Toprak Örneği	%CaCO ₃	Kireç Sınıfı	% Organik madde	Toprağın suya doygunluğu	Toprağın Bünyesi
Killi	23,99	Fazla	1,11	52 mL	Killi Tınlı
Humuslu	2,7	Az	35,6	112	Humuslu

3.1.2. Toprak İçeriğinin Analizi**3.1.2.1 Kireç Analizi**

10 mL ilk erlene 10mL 3N HCl çözeltisi konur, kapağı kapatılır ve terazide ağırlığı belirlenir (A). Daha sonra havada kurutulmuş ve 2 mm’den küçük (10 mesh den küçük) elekten elenmiş 5.0 g toprak örneği erlene azar azar katılır ve çalkalanır, karbondioksit çıkışı nedeniyle kabarma durduktan sonra erlenin kapağı gevşek şekilde kapatılır ve 30 dk. kendi haline bırakılır, bu süre içerisinde erlen kısa aralıklarla elle çalkalanır. Daha sonra kapak çıkartılır ve erlen 10 - 20 saniye elle

hızlı şekilde çalkalanır, böylece erlen içerisindeki CO₂'nin hava ile tamamen yer değiştirmesi sağlanır ve kapağı kapatılan erlenin ağırlığı belirlenir (**B**), erlenin ağırlığı 2 – 3 mg dan daha fazla değişmeyinceye kadar işlem tekrarlanır. Bu işlem yaklaşık 2 saatte tamamlanır. Toprak örnekleri içerisindeki % CaCO₃ miktarı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır. Buradan elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2.'deki standart değerlerle kıyaslanarak değerlendirildi:

$$\% \text{CaCO}_3 = \{ (A+C) - B \} / C \times 2,274 \times 100$$

A= 10 mL 3 N asit içeren kapağı kapalı erlen ağırlığı, g

B= Karbondioksit'i (CO₂) giderilmiş toprak örneği ile birlikte 10 mL 3 N asit içeren kapağı kapalı erlenin ağırlığı, g.

C= Analiz için alınan toprak örneği miktarı, g.

Çevirme faktörü= 2,274

Çizelge 3.2. Toprağın kireç içereği ne göre sınıfı

%CaCO ₃ (kalsiyum karbonat)	Kireç sınıfı
≤ 1	Çok az
2-5	Az
6 - 15	Orta
16 - 25	Fazla
≥26	Çok fazla

3.1.2.2. Organik Madde Analizi

500 mL'lik erlene 2 mm'lik elekten geçirilmiş 0,5 g toprak örneği tartılarak konur ve üzerine 1N 10 mL potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇) çözeltisi eklenir. Daha sonra bu karışımın üzerine 20 mL derişik sülfürik asit (H₂SO₄- % 96 Carlo Erba 306657) eklendikten sonra 1 dakika hızlıca çalkalanır ve çalkalama işleminden sonra 30 dakika bekletilir. 30 dk.sonra 200 mL saf su ve 2-3 damla O- Fenantrolin kompleks indikatörü eklenir. Daha sonra 0,5 N demir sülfat çözeltisi (FeSO₄.7H₂O) ile titre edilir. Sarf edilen demir sülfat miktarından yola çıkılarak hesaplamalar aşağıda gösterildiği gibi yapılmaktadır.

FeSO₄'ün Normalitesi: $1N \cdot 10\text{mL} = N \cdot \text{sarfedilen miktar}$

Organik Madde = $((1 \cdot 10) - (N \cdot \text{titrasyon hacmi mL})) \cdot 1,34472$

0,5 N 1 L FeSO₄.7H₂O Çözeltisinin Hazırlanışı:

Katı Demir sülfat (FeSO₄.7H₂O – Merck 1.03965) tuzundan 140 g tartılır, 1 L'lik balon joje içerisinde saf su ile çözülür, üzerine 15 mL derişik sülfürik asit (H₂SO₄ - % 96'lık Carlo Erba 306657) ilave edilir, oda sıcaklığına kadar soğuması beklenir, saf su ile 1 L 'ye tamamlanır ve çalkalanır.

1 N K₂Cr₂O₇ Çözeltisinin Hazırlanışı:

Saat camı üzerine 27- 28 g K₂Cr₂O₇ (potasyum dikromat – Carlo Erba 359367) katısı tartılır, 105 °C'de etüvde kurutulur, kurutulduktan sonra 24,52 g tartım yapılır, 500 mL'lik balon joje içerisinde bir miktar saf su ile çözülür ve saf su ile 500 mL ye tamamlanır.

0,025 M O-Fenantrolin İndikatörü Hazırlanışı:

O-fenantrolin monohidrat katısından 14,85 g ve FeSO₄.7H₂O katısından 6,95 g son hacim 1000 mL olacak şekilde saf suda çözülür.

3.1.2.3. Toprağın Su Tutma Kapasitesi Analizi

Toprak örneğinden 100 g tartılır, büret yardımı ile yavaş yavaş su eklenir, toprak spatülden rahatlıkla döküldüğünde saf su ekleme işlemi durdurulur, eklenen saf suyun miktarı belirlenir ve Çizelge 3.3'de yer alan standart değerlerle kıyaslanarak toprağın türü belirlenir.

3.1.3 . Kullanılan Kimyasal Maddeler

Etilasetat (C₄H₈O₂): Karbosulfan ve Karbaril aktif maddelerinin toprağa yüklenmesi ve bu maddelerin topraktan ekstraksiyonu aşamasında kullanılmıştır.

Karbaril ($C_{12}H_{11}NO_2$): Toprakta ki fotolizini incelemek ve kalibrasyon eğrisi çizmek amacı ile kullanılmıştır.

Çizelge 3.3. Toprağın Türü İle Su Tutma Kapasitesi Arasındaki İlişki

Su tutma kapasitesi (%) Ağırlığına göre	Toprağın Türü
Kumlu toprak	≤ 30
Tınlı toprak	31-50
Killi tınlı	51-70
Killi toprak	71-110
Humuslu Toprak	≥ 110

Karbosülfan ($C_{20}H_{32}N_2O_3S$): Toprakta ki fotolizini incelemek ve kalibrasyon eğrisi çizmek amacı ile kullanılmıştır.

Helyum: GC (Gaz Kromatografi) de Karbaril ve Karbosülfan'ın kolondan taşınması amacı ile kullanılmıştır.

Potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$)= Toprakta organik madde tayinin de kullanılmıştır

Derişik sülfürik asit (H_2SO_4 - % 96 Carlo Erba 306657)= Toprakta organik madde tayinin de kullanılmıştır.

O- Fenantrolin kompleks indikatörü= Toprakta organik madde tayinin de kullanılmıştır.

Demir sülfat çözeltisi ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)= Toprakta organik madde tayinin de kullanılmıştır.

Hidroklorik asit (HCl %37 lik Merck)

3.1.4. Karbamatlı Pestisit Örneklerinin Hazırlanması

Pestisitli toprak örnekleri aşağıda anlatıldığı gibi hazırlandı. İki değişik karbamat (Karbaril ve Karbosülfan) teknik maddesi etil asetat içerisinde çözülerek toprak örneklerine 1 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırılarak yüklendi. Daha sonra etil asetat çözeltisi süzülerek uzaklaştırıldı. Bu işlemten sonra toprak örnekleri vakum etüvünde kurutuldu. Her bir toprak-karbamat çiftinde toprağa ne kadar

karbamat yüklendiği topraklar güneşe çıkarılmadan önce etil asetat ile ekstrakte edildikten sonra GC (Gaz Kromatografi) analizi ile saptandı. Hazırlanan toprak örneklerinden 5'er gr tartılarak 100 mL lik kapaklı cam şişelere kondu. Çalışmalar üç paralel olacak şekilde yürütüldü. Cam şişelerde bulunan toprak örnekleri yerle 45°C açı oluşturacak şekilde 12 raftan oluşan ve çatıya kurulan düzeneğe yerleştirildi. Toprağa yüklenmiş pestisitlerin bozunmaları kuru ve pH 8 olmak üzere iki farklı ortamda incelendi pH 8 de incelenecek olan toprak örneklerine 10 mL pH=8 olan NaOH çözeltileri eklendi, ve şişelerin kapakları fazla sıkılmadan kapatıldı. Daha sonraki haftalar saf su eklenerek toprağın ıslak olması sağlandı. Toprağa adsorplanmış olan pestisitlerin haftalık olarak güneş ışığı altında bozunmasını incelemek amacı ile her hafta pestisit örnekleri alınarak etil asetatla ekstrakte edildi ve GC ve GC/MS analizi için viallerde saklandı.

3.1.5. Deneme Aylarına Ait İklim Verileri

Çalışmaların yapıldığı aylara ait 2004 yılı iklim verileri, aşağıdaki çizelgelerde (3.4, 3.5, 3.6 ve 3.7) yer almaktadır

3.2. Metod

3.2.1. Ekstraksiyon İşlemi

Her bir cam şişedeki 5'er gramlık toprak örnekleri farklı balonlara konulduktan sonra üzerine 30 mL etil asetat eklenerek geri soğutucu altında 85 °C'de su banyosunda 90 dk süreyle ekstrakte edildi. Ekstrakt, 0.2 µm'lik selülozik yapıdaki süzgeçten geçirildi. 10'ar mL'lik etil asetat organik çözücüsü ile ekstraksiyonun yapıldığı balonlar tekrar yıkandıktan sonra süzüldü. Bu işlemler iki kez yapıldıktan sonra süzüntü etil asetatla 50 ml'ye tamamlandı. Ekstrakt dönerli vakum buharlaştırıcı kullanılarak, 2 mL ye deriştirildi ve buradan alınan 1 µL lik örnek Shimadzu GC 14A'ya enjekte edilerek bozunmadan kalan pestisit miktarları saptandı..

Çizelge 3.4. Antalya İli 2004 yılı Mayıs Ayına İlişkin Günlük Minimum, Maksimum Ortalama Sıcaklıklar ve Oransal Nem Değerleri

Tarih	Sıcaklık (°C)			Nem oranı (%)		
Mayıs	Düşük	Yüksek	Ortalama	Düşük	Yüksek	Ortalama
15	16, 7	27,8	22,2	24	77	40
16	15, 6	25,6	21,1	26	82	47
17	11, 7	22,8	17,2	41	88	66
18	15	21,7	18,3	60	94	78
19	12, 8	22,8	17,7	38	94	66
20	15	26,7	21,1	21	77	48
21	12, 8	26,7	20	24	82	55
22	12, 8	25,6	18,9	39	88	65
23	12, 8	23,9	18,3	50	94	72
24	12, 8	23,9	18,3	36	94	70
25	15	25	20	50	88	66
26	16, 7	25,6	21,1	50	94	75
27	20	30,6	25,6	24	83	45
28	18, 9	30,6	24,4	18	68	39
29	15, 6	28,9	22,2	28	88	63
30	15, 6	25,6	20,6	51	94	74
31	15, 6	25	20	61	94	78

Kaynak: Antalya ili günlük hava Raporları, (Anonymous, 2005).

Çizelge 3.5. Antalya İli 2004 yılı Haziran Ayına İlişkin Günlük Minimum, Maksimum ve Ortalama Sıcaklıklar ve Oransal Nem Değerleri

Tarih	Sıcaklık (°C)			Nem oranı (%)		
Haziran	Düşük	Yüksek	Ortalama	Düşük	Yüksek	Ortalama
1	15,6	28,9	22,2	27	94	58
2	15,6	26,7	21,1	39	88	66
3	16,7	25,0	21,1	57	94	79
4	15,0	25,6	20,0	47	94	73
5	15,6	26,7	21,1	37	88	65
6	17,8	28,9	23,3	33	83	61
7	15,6	27,8	21,7	34	88	65
8	15,6	25,6	20,6	53	94	77
9	20,0	31,7	25,6	20	56	35
10	20,0	32,8	26,7	15	60	35
11	20,0	32,8	26,7	20	73	42
12	17,8	31,7	24,4	21	69	48
13	16,7	28,9	22,8	40	88	65
14	18,9	30,0	24,4	30	88	53
15	23,9	35,6	30,0	19	83	45
16	23,9	35,6	30,0	22	78	50
17	21,7	35,6	28,9	20	83	56
18	21,7	30,0	25,6	40	83	58
19	20,6	27,8	24,4	48	89	75
20	17,8	30,0	23,9	43	88	65
21	20,0	28,9	24,4	54	88	70
22	20,0	28,9	24,4	58	94	74
23	18,9	28,9	23,9	62	94	78
24	20,0	30,0	25,0	33	73	56
25	20,0	32,8	26,7	24	73	49
26	20,0	36,7	28,3	15	73	43
27	21,7	37,8	30,0	19	78	51
28	23,9	35,6	30,0	17	69	42
29	23,9	36,7	31,1	12	57	29
30	20,0	35,6	27,8	20	68	42

Kaynak: Antalya ili günlük hava Raporları, (Anonymous, 2005).

Çizelge 3.6. Antalya İli 2004 yılı Temmuz Ayına İlişkin Günlük Minimum, Maksimum ve Ortalama Sıcaklıklar ve Oransal Nem Değerleri

Tarih	Sıcaklık (°C)			Nem oranı (%)		
Temmuz	Düşük	Yüksek	Ortalama	Düşük	Yüksek	Orta
1	15,6	28,9	22,2	27	94	58
2	15,6	26,7	21,1	39	88	66
3	16,7	25,0	21,1	57	94	79
4	15,0	25,6	20,0	47	94	73
5	15,6	26,7	21,1	37	88	65
6	17,8	28,9	23,3	33	83	61
7	15,6	27,8	21,7	34	88	65
8	15,6	25,6	20,6	53	94	77
9	20,0	31,7	25,6	20	56	35
10	20,0	32,8	26,7	15	60	35
11	20,0	32,8	26,7	20	73	42
12	17,8	31,7	24,4	21	69	48
13	16,7	28,9	22,8	40	88	65
14	18,9	30,0	24,4	30	88	53
15	23,9	35,6	30,0	19	83	45
16	23,9	35,6	30,0	22	78	50
17	21,7	35,6	28,9	20	83	56
18	21,7	30,0	25,6	40	83	58
19	20,6	27,8	24,4	48	89	75
20	17,8	30,0	23,9	43	88	65
21	20,0	28,9	24,4	54	88	70
22	20,0	28,9	24,4	58	94	74
23	18,9	28,9	23,9	62	94	78
24	20,0	30,0	25,0	33	73	56
25	20,0	32,8	26,7	24	73	49
26	20,0	36,7	28,3	15	73	43
27	21,7	37,8	30,0	19	78	51
28	23,9	35,6	30,0	17	69	42
29	23,9	36,7	31,1	12	57	29
30	20,0	35,6	27,8	20	68	42

Kaynak: Antalya ili günlük hava Raporları, (Anonymous, 2005).

Çizelge 3.7. Antalya İli 2004 yılı Ağustos Ayına İlişkin Günlük Minimum, Maksimum ve Ortalama Sıcaklıklar ve Oransal Nem Değerleri

Tarih	Sıcaklık (°C)			Nem oranı (%)		
Ağustos	Düşük	Yüksek	Ortalama	Düşük	Yüksek	Ortalama
1	21,7	30,6	26,1	55	94	70
2	21,7	30,6	26,1	52	88	67
3	21,7	30,6	26,1	49	88	70
4	22,8	33,9	28,3	24	88	63
5	22,8	31,7	27,2	43	89	71
6	21,7	31,7	26,7	52	88	66
7	21,7	31,7	26,7	52	83	70
8	22,8	31,7	27,2	55	84	70
9	23,9	32,8	28,3	55	89	72
10	23,9	31,7	27,8	58	94	74
11	23,9	35,6	30,0	22	94	59
12	25,6	36,7	31,1	16	69	38
13	23,9	36,7	30,0	13	65	38
14	20,6	32,8	26,7	27	78	54
15	20,6	31,7	26,1	35	79	61
16	21,7	30,6	26,1	52	94	72
17	21,7	30,6	26,1	52	88	68
18	20,6	32,8	26,7	40	83	61
19	23,9	37,8	31,1	13	74	34
20	25,6	36,7	31,1	18	54	34
21	22,8	37,8	30,0	17	74	40
22	21,7	36,7	28,9	21	78	52
23	21,7	31,7	26,7	40	89	64
24	23,9	35,6	30,0	22	83	57
25	25,0	37,8	31,1	16	83	49
26	22,8	37,8	30,0	12	78	45
27	20,0	36,7	28,3	18	74	50
28	21,7	31,7	26,7	35	78	61
29	21,7	30,6	26,1	33	83	59
30	20,0	30,6	25,6	43	78	60
31	20,0	30,6	25,6	46	88	66

Kaynak: Antalya ili günlük hava Raporları, (Anonymous, 2005).

3.2.2 GC (Gaz Kromatografi) Analizleri

Deriştirilmiş (2 mL) ekstraktan alınan 1 µl lik örnek Shimadzu GC 14A'ya enjekte edilerek bozunmadan kalan pestisit miktarları saptandı.. Enjeksiyonlar oto örnekleyici yardımı ile yapıldı. Analizlerde ZB-5 %5 fenil %95 dimetilpolisiloksane kolon (30 m uzunluk 0,25mm lik çap 0,25 µm film kalınlığına sahip) kullanıldı. Pestisit örneklerinin GC analizlerinde kullanılan fırın sıcaklık programı; 60 °C'de 10 dakika bekleme, 240°C ye kadar 10 °C/dk hızla artış ve 240°C de 10 dk bekletme yapıldı. Enjeksiyon portunun sıcaklığı 225 °C, kolon taşıyıcı gaz akış hızı 1,2 ml/dk, taşıyıcı gaz helyum, dedektör olarak alev iyonlaşma dedektörü (FID) kullanılmıştır. FID dedektörünün sıcaklığı 280 °C'de çalışıldı.

3.2.3. Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması

Gaz Kromatografisin de nicel analiz yapmak için 6 farklı derişimde (10, 50, 100, 250, 500, 1000 ppm) Karbaril ve Karbosülfan standart çözeltileri hazırlanarak gaz kromatografisine enjekte edildi ve buradan konsantrasyon alan ilişkisi saptandı. Bu kromatogramlardan her bir pestisitın alıkonma zamanı belirlenerek alan-konsantrasyon grafiğı oluşturuldu ve oluşturulan bu kalibrasyon eğrileri kullanılarak toprak örneklerindeki pestisit miktarı saptandı.

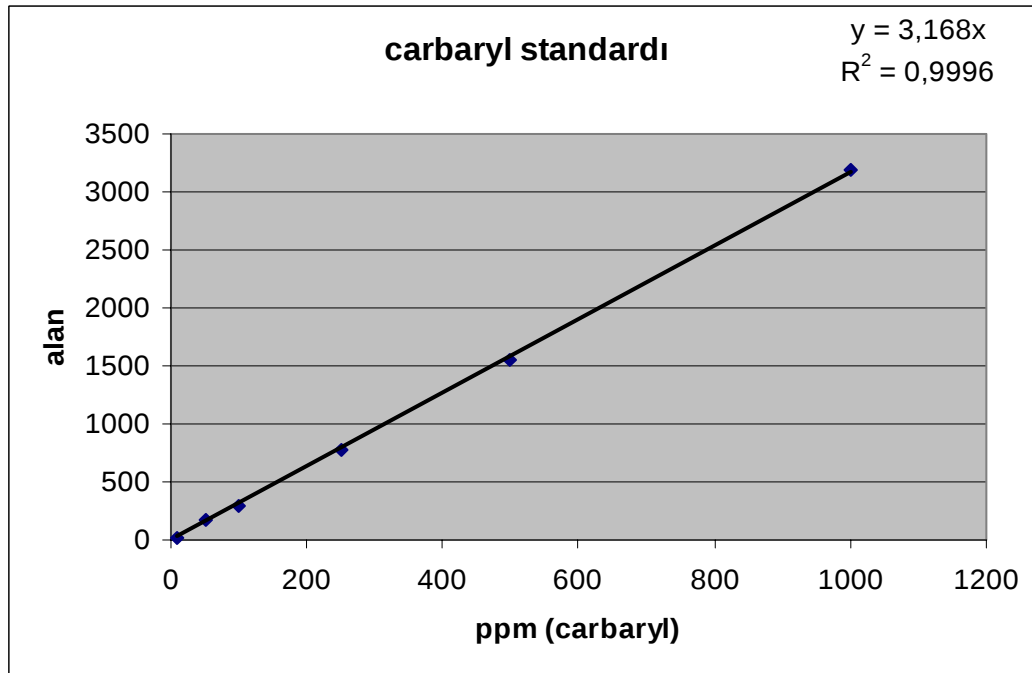
3.2.4. GC/MS Analizleri

Bazı seçilmiş örneklerin GC/MS analizleri yapılarak pestisitlerin bozunma ürünleri saptandı. Bozunma ürünlerini saptamak için Thermo Finnigan Trace MS cihazı kullanıldı. Pestisit örneklerinin GC-MS analizlerinde kullanılan fırın sıcaklık programı; 60°C'de 6'dk bekleme 260°C'ye kadar 8°C/dk. hızla artış ve bu sıcaklıkta 15 dk. bekletme yapıldı. Enjeksiyonlar oto örnekleyici ile yapıldı. Enjeksiyon portunun sıcaklığı 225°C, analizlerde ZB-35 % phenyl-%65 dimethyl polysiloxane (30 m uzunluk 0,25mm lik çap 0,25 µm film kalınlığına sahip) kolonu kullanılmıştır. Tüm örnekler cihaza 1µL olacak şekilde enjekte edildi. Enjekte edilen her bir örneğın toplam iyon kromatogramı alındı. Bu kromatogramlarda ki her bir maddenin MS spektrumu alınarak cihazın kütüphanesindeki spektrumlarla kıyaslanarak nitel saptamaları yapılmıştır.

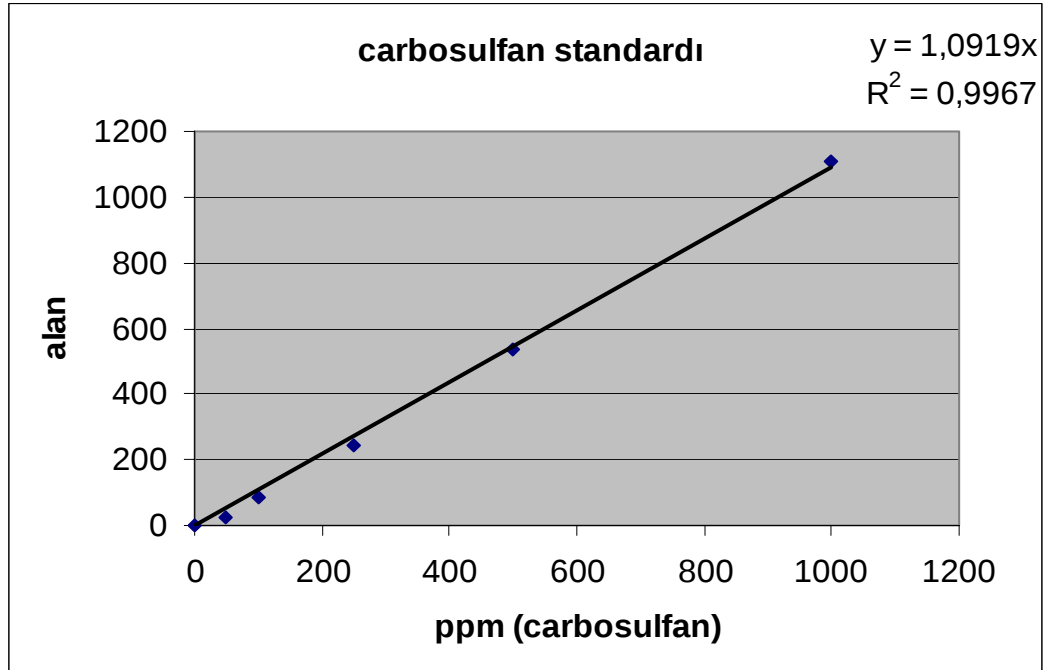
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Toprak örneklerindeki bozunmadan kalan pestisit miktarları Shimadzu GC 14A cihazı kullanılarak tespit edildi. Seçilmiş bazı örneklerdeki pestisitlerin bozunma ürünleri ise GC/MS'e enjekte edilerek incelendi.

Pestisit örnekleri GC'ye enjekte edilmeden önce her bir pestisit (Karbaril ve Karbosülfan) standartları hazırlanarak cihaza enjekte edildi. Altı farklı derişimde Karbaril ve Karbosulfan standart çözeltileri (10, 50, 100, 250, 500, 1000 mg/L) hazırlanarak GC (Gaz Kromatografi)' ye enjekte edildi. Bu kromatogramlardan her bir pestisit alıkonma zamanı belirlendi, ve alan-konsantrasyon (kalibrasyon eğrisi) grafiğı oluşturuldu. Oluşturulan kalibrasyon eğrisi kullanılarak toprak örneklerindeki pestisit miktarı saptandı. Karbaril ve Karbosulfan'a ait kalibrasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4. 2'de verilmektedir.



Şekil 4.1. Karbaril standart çözeltilisinin kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2. Karbosulfan standart çözeltisinin kalibrasyon eğrisi

Her hafta ekstraksiyonu yapılan toprak örneklerinden elde edilen Karbaril ve Karbosulfan aktif maddelerini içeren ekstrakt, GC'ye enjekte edildi ve elde edilen alan değerleri, cihaza ait bilgisayar programında otomatik olarak kalibrasyon eğrisi ile karşılaştırıldı ve buradan Karbaril ve Karbosulfan miktarları elde edilerek pestisitlerin haftalık olarak toprakta bozunmadan kalan miktarları tespit edildi.

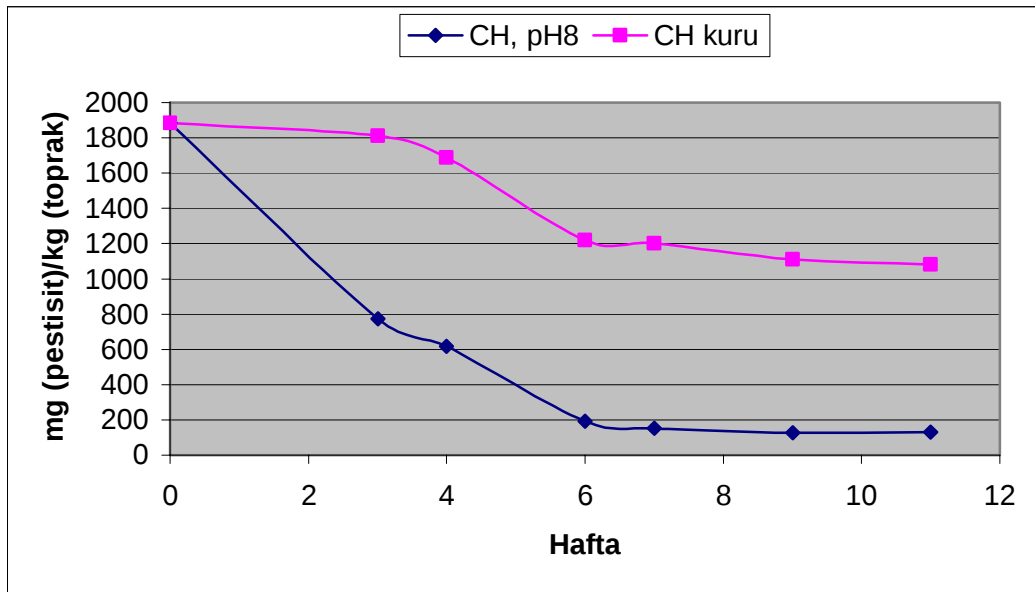
4.1. Karbaril'in Güneş Işığı Etkisi Altında Bozunması

Humuslu toprağa adsorbe olmuş Karbaril'in sulu ortamda (pH=8) güneş ışığı altında zamanla bozunma eğrisi Şekil 4.3'de gösterilmektedir. Başlangıçta 1 kg toprağa 1885 mg Karbaril adsorbe edilmiştir. Şekil 4.3'den de görüldüğü gibi sulu ortamda (pH=8) Karbaril'in bozunma hızı ilk 6 hafta içerisinde hızlı gerçekleşmektedir. İlk 6 hafta sonunda Karbaril miktarı 1885 mg'dan 192 mg'a düşmektedir. Yani 1693 mg Karbaril sulu ortamda güneş ışığı altında bozunmuştur. 6 haftadan sonra Karbaril'in aynı koşullarda bozunma hızı önemli ölçüde değişmemektedir ve Karbaril miktarı 200 mg'ın altına düşmektedir (Şekil 4.3'de CH, pH8 ile gösterilen eğri).

Humuslu toprağa adsorbe olmuş Karbaril'in kuru ortamda güneş ışığı altında zamanla bozunma eğrisi Şekil 4.3'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi ilk 6 haftada kuru ortamda Karbaril'in bozunması sulu ortamdaki Karbaril'in bozunmasına oranla daha az gerçekleşmektedir. 6 hafta sonra ise bozunma hızı oldukça yavaştır. Sulu ve kuru topraklardaki Karbaril'in bozunmaları kıyaslanacak olursa, kuru ortamdaki bozunma hızı sulu ortama oranla çok yavaş gerçekleşmektedir.

Sulu ortamda 6 hafta sonra 1693 mg pestisit güneş ışığı altında bozunurken, kuru ortamda ise sadece 665 mg pestisit bozunmuştur.

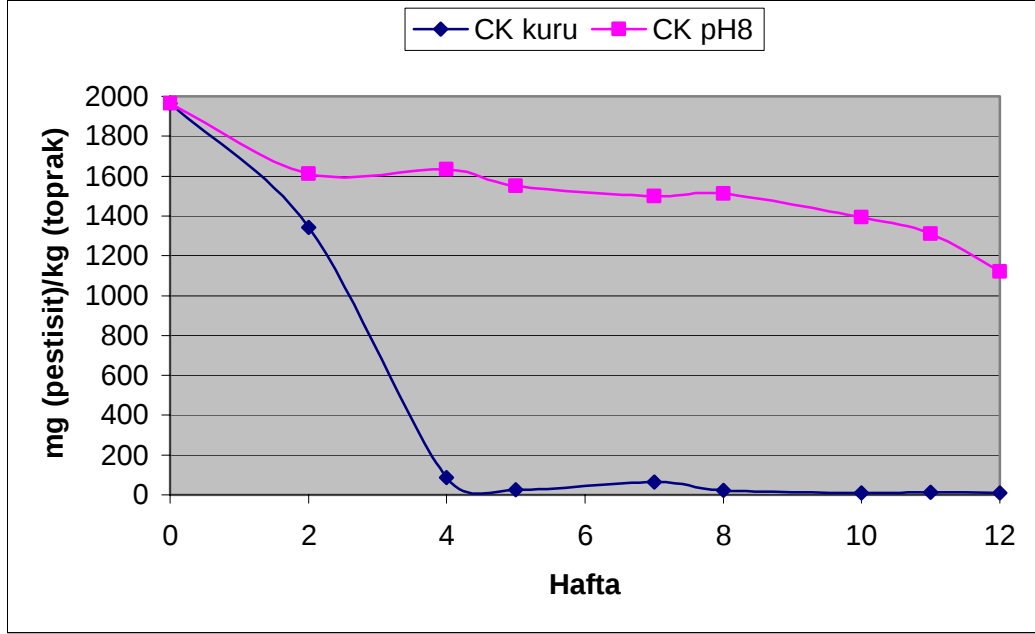
Humuslu toprağa adsorbe olmuş Karbaril'in kuru ortamda güneş ışığı etkisi altında zamanla bozunma çalışmasında 11 haftanın sonunda 1015 mg Karbaril'in halen bozunmadığı görülmektedir. Sulu ortamda 11 haftanın sonunda bozunmadan kalan Karbaril miktarı 130 mg'dır. Bu olayın sebebi sulu ortamda (pH=8) hidroliz tepkimesinin kuru ortamdakine göre daha hızlı olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.3. Humuslu toprağa adsorbe olmuş Karbaril'in kuru ve sulu ortamda güneş ışığı altında zamanla bozunma eğrisi

Killi toprağa adsorbe edilmiş Karbaril'in sulu ortamda zamanla güneş ışığı etkisi altında bozunma eğrisi Şekil 4.4'de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi killi toprağa adsorbe edilmiş Karbaril'in sulu ortamda güneş ışığı altında daha

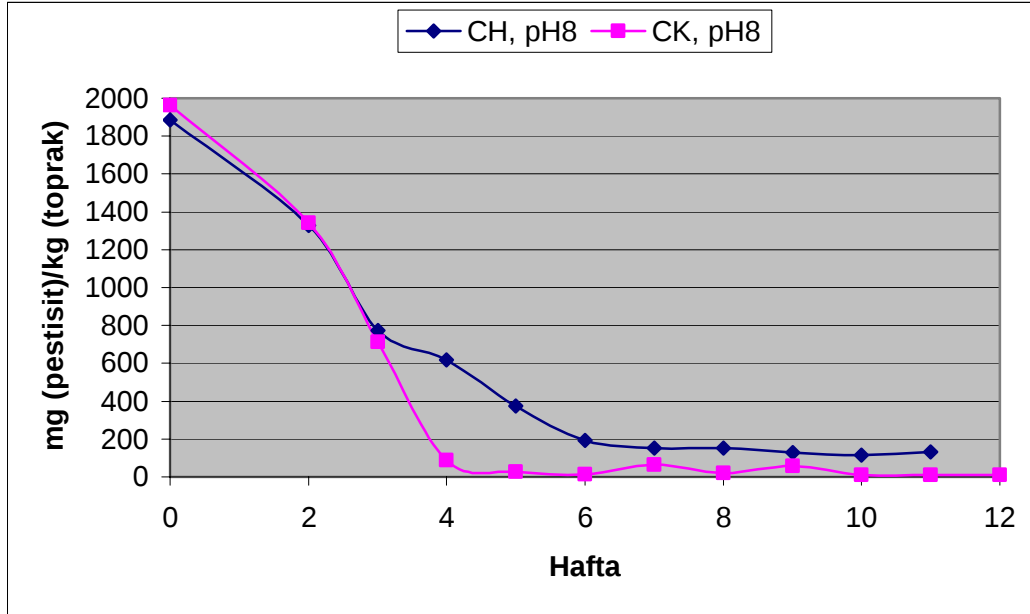
hızlı bozunmaktadır. Sulu ortamda bozunma büyük ölçüde ilk 4 hafta içerisinde tamamlanmaktadır.



Şekil 4.4. Killi toprağa adsorbe olmuş Karbaril'in sulu ortamda (pH=8) ve kuru ortamda güneş ışığı altında zamanla bozunma eğrisi

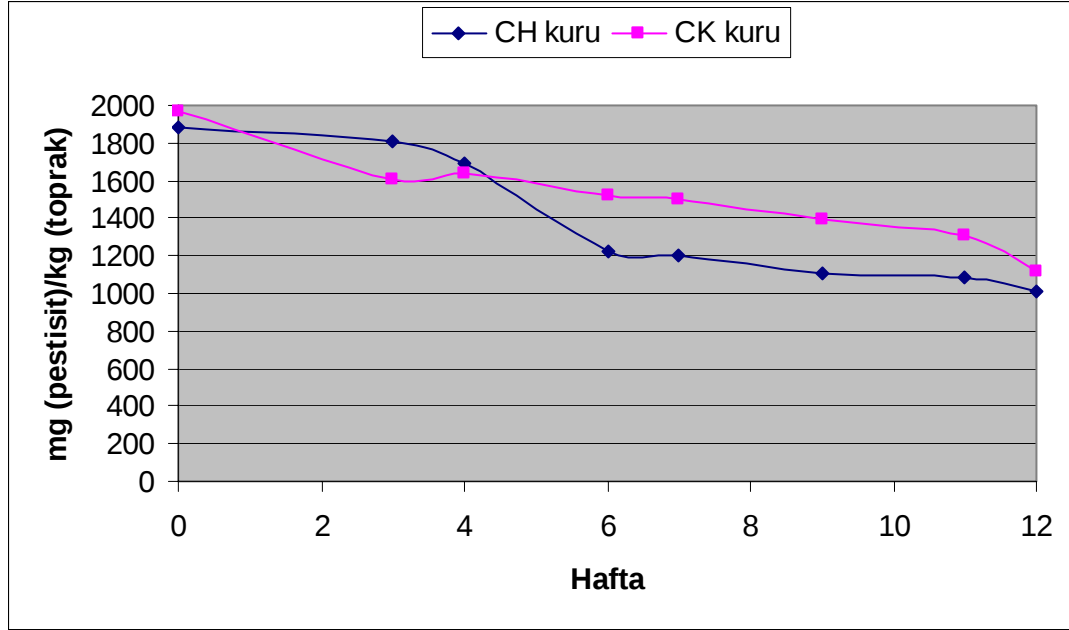
12 hafta sonra bozunmadan kalan Karbaril miktarı sulu ortamda 10 ppm'in altına düşmüştür. Humuslu toprakta olduğu gibi, killi toprakta da kuru ortamda Karbaril'in bozunması oldukça yavaş gerçekleşmektedir.

Sulu ortamdaki humuslu ve killi topraklardaki Karbaril'in bozunma hızları kıyaslanacak olursa, killi toprağa adsorbe edilmiş olan Karbaril'in biraz daha hızlı bozunduğu görülmektedir (Şekil 4.5). Ayrıca 10 hafta sonra killi toprakta bozunmadan kalan Karbaril'in miktarı 10 ppm iken, humuslu toprakta bu değer 114 ppm'in üzerinde olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi, Karbaril'in bozunmasında diğer faktörlerin yanı sıra toprak yapısının da etkili olduğu görülmektedir. En çok smektit ve önemli oranda kaolinit yapıda olduğu belirlenen killi toprak örneğinde (DİNÇ, U. ve ark.,1995) bulunan lewis asitleri ortamdaki pestisitlerin bozunmasını katalizlemektedir.



Şekil 4.5. Killi ve humuslu toprağa adsorbe olmuş karbaril'in sulu ortamda (pH=8) güneş ışığı altında zamanla bozunma eğrisi.

Humuslu toprakta olduğu gibi, killi toprakta da kuru ortamda Karbaril'in bozunması oldukça yavaştır (Şekil 4.6). Başlangıçta killi toprağa adsorbe edilen Karbaril miktarı 1964 ppm iken, 7 hafta sonra bozunmadan kalan pestisit miktarı 1498 ppm olarak tespit edilmiştir. 12 hafta sonra ise bozunmadan kalan Karbaril miktarı 1120 ppm'dir. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi humuslu toprakta kuru ortamda Karbaril'in bozunma hızı killi topraktaki Karbaril'in bozunma hızına oranla bir az daha fazladır. Şekilden de görüldüğü gibi toprak çeşidi ne olursa olsun, Karbaril'in kuru ortamdaki bozunması oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Bu olayın nedeni kuru ortamda pestisirlere de yeterince hidroliz tepkimelerinin gerçekleşmemesinden kaynaklanıyor olabilir.

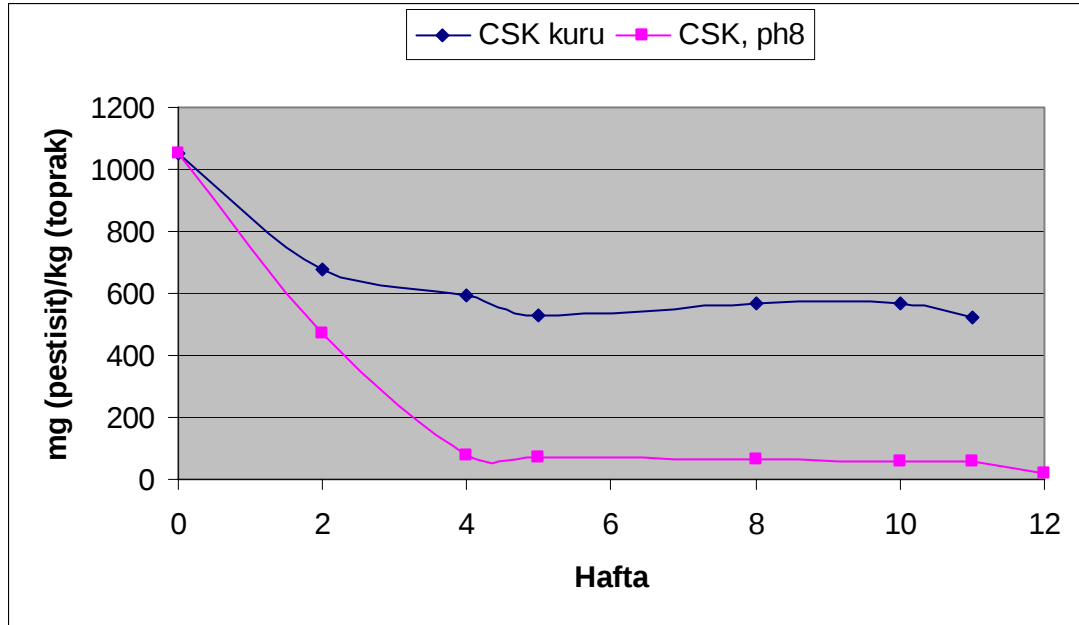


Şekil 4.6. Killi ve Humuslu toprağa adsorbe olmuş Karbaril'in kuru ortamda güneş ışığı altında zamanla bozunma eğrisi.

4.2. Karbosulfan'ın Güneş Işığı Etkisi Altında Bozunması

Killi toprağa adsorbe olmuş Karbosulfan'ın kuru ve sulu ortamda (pH=8) güneş ışığı etkisi altında zamanla bozunma eğrisi Şekil 4.7.'de gösterilmektedir. Başlangıçta 1 kg killi toprağa 1052 mg Karbosulfan adsorbe edildi. Karbaril'le kıyaslandığı zaman 1 kg killi toprağa daha az Karbosulfan adsorbe edildiği görülmektedir (1 kg killi toprağa 1964 mg Karbaril adsorblandı). Karbaril'in molekül yapısı Karbosulfan'dan daha küçük olduğu için toprak gözeneklerine daha iyi diffüzlenebileceğinden Karbaril toprağa daha iyi adsorbe olmaktadır.

Şekil 4.7'den de görüldüğü gibi killi toprakta sulu ortamda (pH=8), Karbosulfan'ın bozunma hızı ilk 4 hafta içerisinde hızlı gerçekleşmektedir. İlk 4 hafta sonunda sulu ortamda bozunmadan kalan Karbosulfan'ın değeri 1052 mg'dan 75 mg'a düşmektedir. Yani, 977 mg pestisit güneş ışığı etkisi altında bozunmuştur. 8 hafta sonra bozunma hızı önemli ölçüde değişmemektedir ve pestisit miktarı 12. hafta sonunda 17 mg'ın altına düşmektedir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Karbosülfan'ın Killi sulu ve kuru ortamda (pH=8) güneş ışığı etkisi altında zamanla bozunma eğrisi

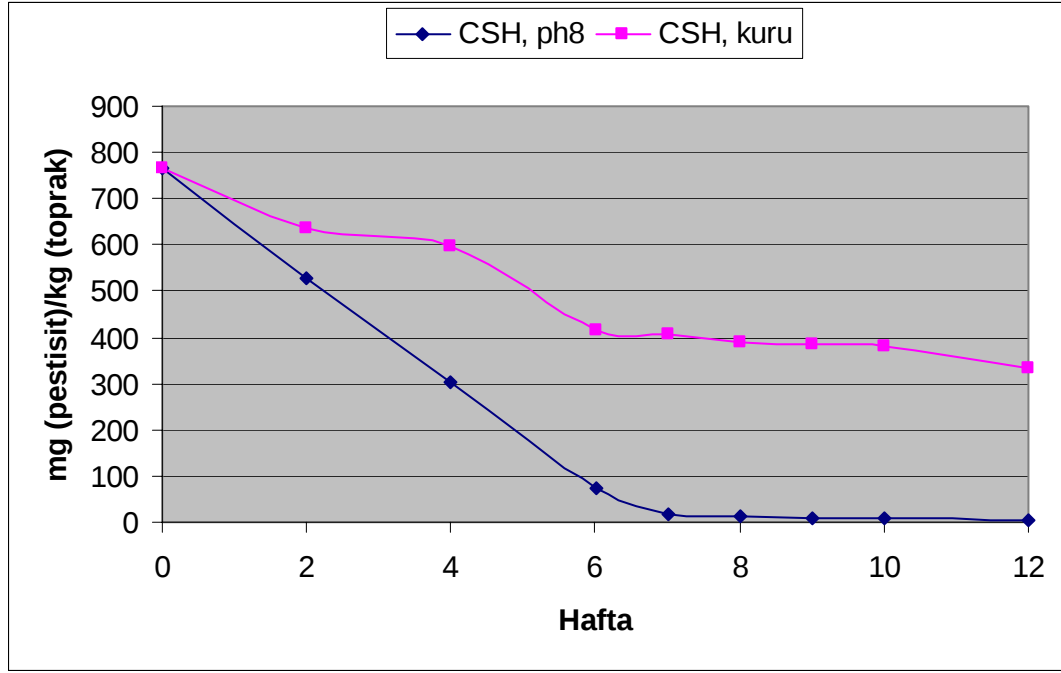
Killi toprağa adsorbe olmuş Karbosülfan'ın kuru ortamda güneş ışığı altında zamanla bozunma eğrisi Şekil 4.7'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü kuru ortamda Karbosülfan'ın bozunması sulu ortamdaki Karbosülfan'ın bozunmasına oranla daha az gerçekleşmektedir.

Sulu ortamda 2 hafta sonra yaklaşık 480 mg pestisit güneş ışığı altında bozunurken, kuru ortamda ise 450 mg pestisit bozunmuştur ve ikinci haftanın sonunda sulu ortamda killi toprakta Karbosülfan'ın bozunması hızla devam etmekte ancak kuru ortamdaki bozunma hızında önemli ölçüde değişme olmamaktadır.

Killi toprağa adsorbe olmuş Karbosülfan'ın kuru ortamda güneş ışığı altında zamanla bozunma çalışmasında 11. haftanın sonunda 520 mg Karbosülfan'ın halen bozunmadığı ve 2. haftadan sonra killi toprakta bozunma hızının fazla değişmediği gözlenmektedir. Bununla birlikte killi sulu toprağa adsorbe olmuş olan pestisit miktarındaki verilerle karşılaştırıldığında sulu ortamdaki pestisit bozuma hızının kuru ortama göre ilk iki haftada daha hızlı olduğu ikinci haftanın sonunda, sulu ortamdaki bozunmanın 4. haftaya kadar devam ettiği görülmektedir.

Humuslu toprağa adsorbe edilmiş Karbosülfan'ın sulu ve kuru ortamdaki zamanla güneş ışığı etkisi altında bozunma eğrisi Şekil 4.8'de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi başlangıçta 768 mg Karbosülfan humuslu toprağa

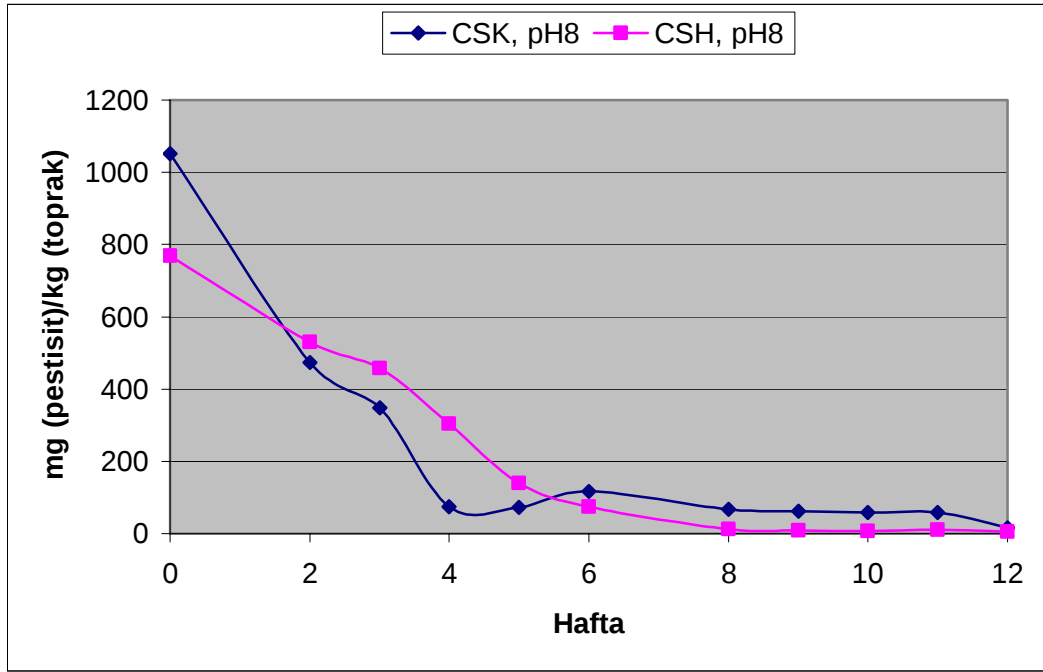
adsorbe edilmiş ve Karbosülfan'ın sulu ortamda güneş ışığı etkisi altında bozunması daha hızlı gerçekleşmektedir. Sulu ortamda humuslu toprakta bozunma ilk 7 haftada çok hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. 7 hafta sonra bozunmadan kalan Karbosülfan miktarı 17 ppm'in altına düşmektedir. 12 hafta sonra ise bozunmadan kalan Karbaril miktarı 6 ppm dir.



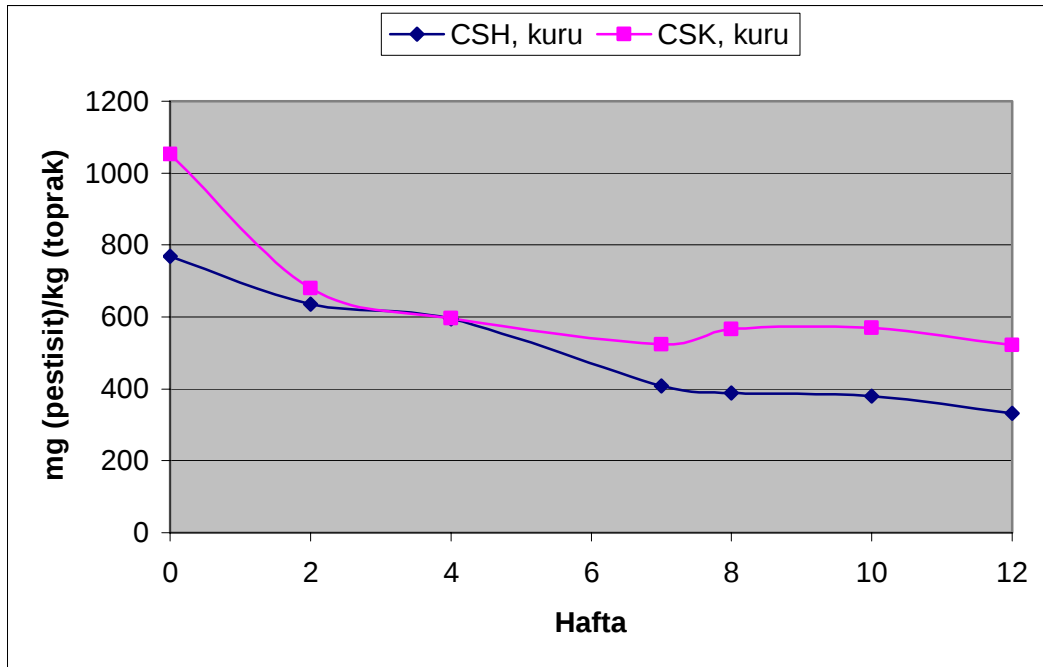
Şekil 4.8. Humuslu toprağa adsorbe olmuş Karbosulfan'ın sulu ve kuru ortamda (pH=8) güneş ışığı altında zamanla bozunma eğrisi

Sulu ortamdaki humuslu ve killi topraklardaki Karbosülfan miktarı bozunma hızları kıyaslanacak olursa, killi toprağa adsorbe edilmiş Karbosülfan'ın daha hızlı bozunduğu görülmektedir (Şekil 4.9.)

Humuslu ve killi toprağa adsorbe olmuş Karbosülfan'ın kuru ortamda bozunmasını gösteren Şekil 4.10.'da yer almaktadır. Yukarıda da açıklandığı gibi killi toprağın pestisit bozunmasına etki ettiği, yani killi kuru ortamdaki Karbosülfan'ın humuslu kuru ortamdaki Karbosülfan'a oranla daha hızlı bozunduğu görülmektedir.



Şekil 4.9. Humuslu ve Killi toprağa adsorbe olmuş Karbosulfan'ın sulu ortamda (pH=8) bozunma eğrisi.

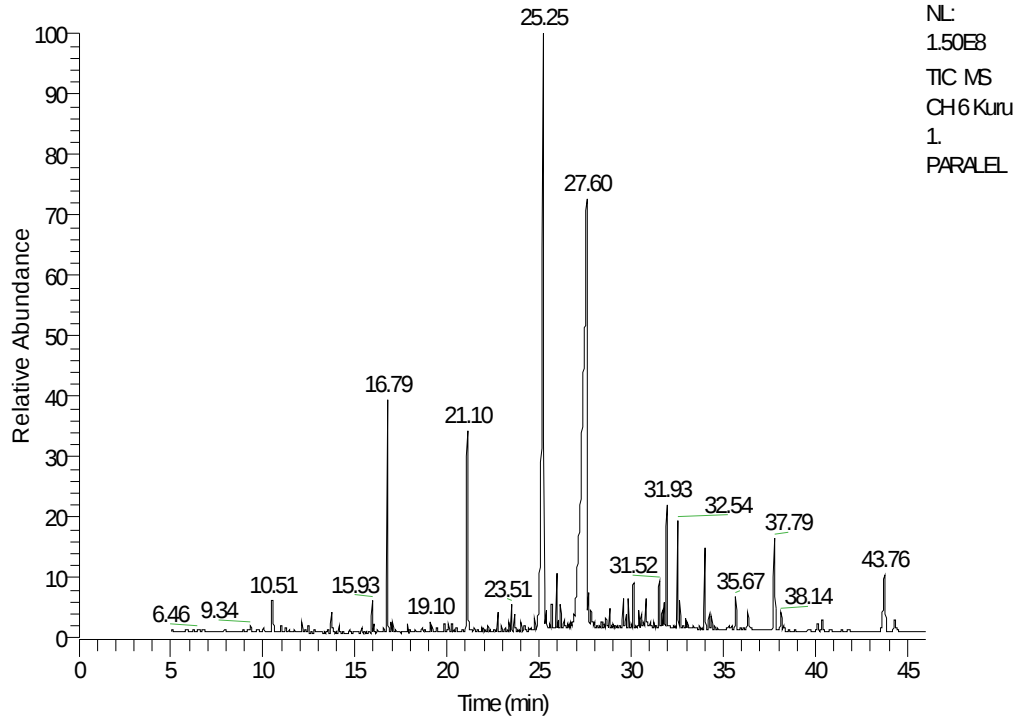


Şekil 4.10. Humuslu ve Killi toprağa adsorbe olmuş Karbosulfan'ın kuru ortamda bozunma eğrisi.

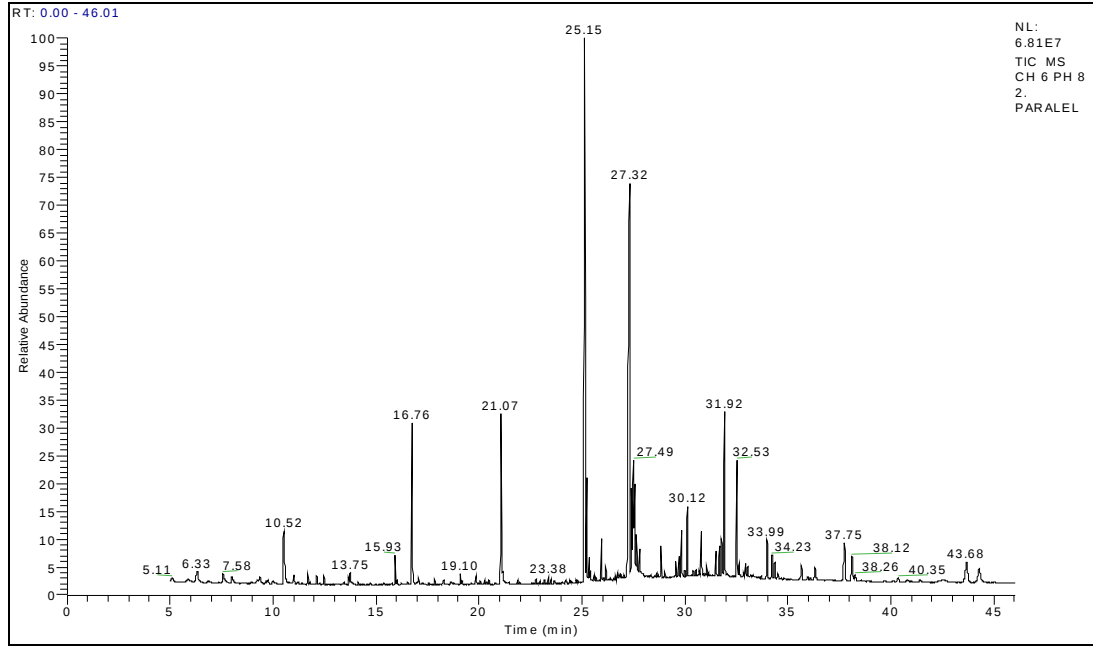
4.3. Pestisitlerin GC/MS Analizleri

Bazı seçilmiş örneklerin GC/MS analizleri yapılarak pestisitlerin bozunma ürünleri saptandı. Enjekte edilen her bir örneğin toplam iyon kromatogramı alındı. Daha sonra bu kromatogramlardaki her bir maddenin MS spektrumu alınarak cihazın kütüphanesindeki spektrumlarla kıyaslanarak nitel saptamaları yapılmıştır. Her bir örneğe ait toplam iyon kromatogramları Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verilmektedir. İlgili kütle spektrumları Ek A’da yer almaktadır.

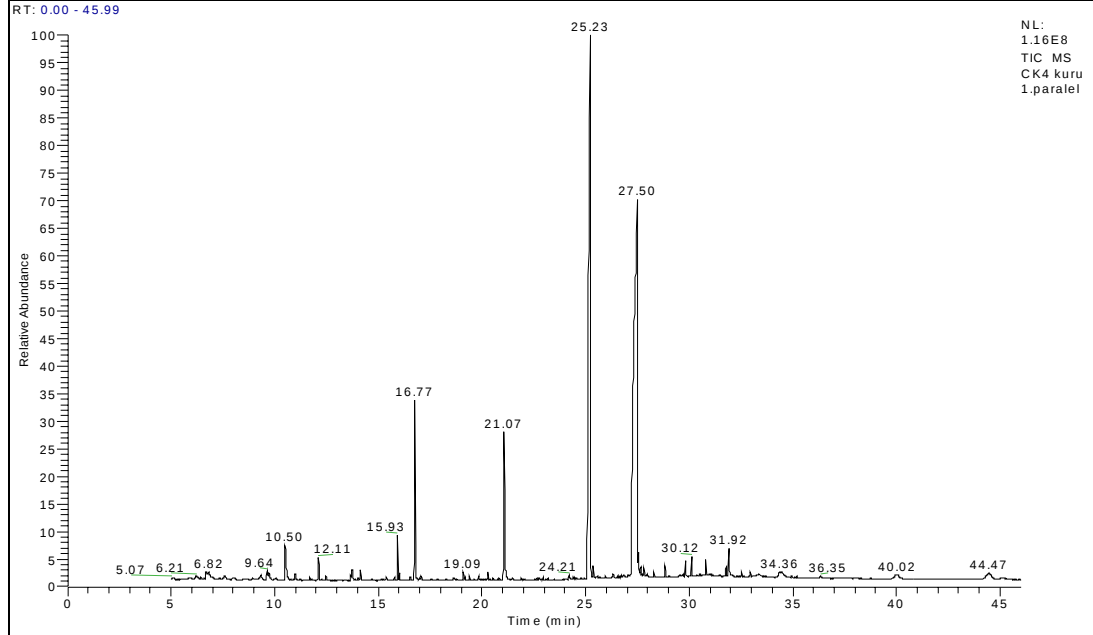
RT: 0.00 - 45.96



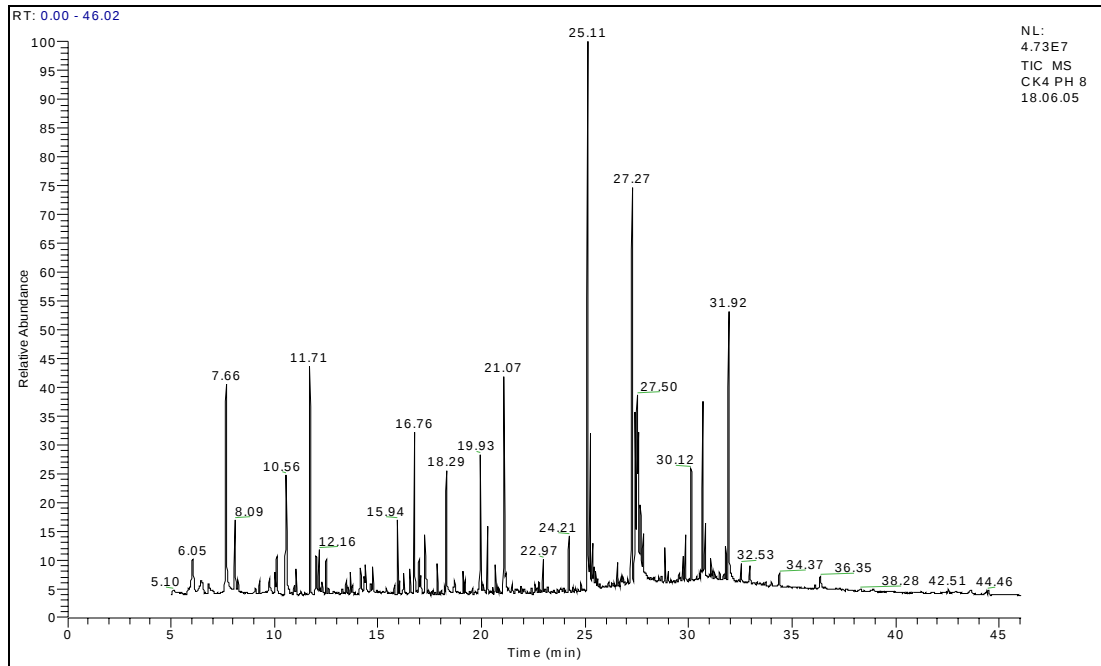
Şekil 4.11. Humuslu toprağa adsorbe olmuş Karbaril’in kuru ortamda 6 hafta güneş ışığı etkisi altında bozunması sonucu oluşan ürünlerin toplam iyon kromatogramı.



Şekil 4.12. Humuslu toprağa adsorbe olmuş Karbaril'in sulu ortamda 6 hafta güneş ışığı etkisi altında bozunması sonucu oluşan ürünlerin toplam iyon kromatogramı.



Şekil 4.13. Killi toprağa adsorbe olmuş Karbaril'in kuru ortamda 4 hafta güneş ışığı etkisi altında bozunması sonucu oluşan ürünlerin toplam iyon kromatogramı.



Şekil 4.14. Killi toprağa adsorbe olmuş Karbaril'in sulu ortamda 4 hafta güneş ışığı etkisi altında bozunması sonucu oluşan ürünlerin toplam iyon kromatogramı.

4.4. GC/MS Analiz Sonucu Belirlenen Bozunma Ürünleri

Killi toprağa adsorblanmış olan Karbaril ve Karbosülfan'ın, sulu ortamda dördüncü hafta sonunda güneş ışığı etkisi altında oluşan bozunma ürünlerinin GC/MS analizi ile tanımlanması sonucu Carbofuran, 7-Benzofuranol, 2,3-Dihydro-2,2-Dimethyl, ürünleri tespit edildi.

Killi toprağa adsorblanmış olan Karbaril ve Karbosülfan'ın kuru ortamda 4 hafta güneş ışığı etkisi altında oluşan bozunma ürünlerinin GC/MS analizi ile tanımlanması sonucu 1-Naphthalenol, 7-Benzofuranol, 2,3-Dihydro-2,2-Dimethyl-, Carbofuran, ürünlerinin oluştuğu tespit edildi.

Humuslu toprağa adsorbe olmuş olan Karbaril ve Karbosülfan'ın sulu ortamda 6. hafta sonunda güneş ışığı etkisi altında oluşan bozunma ürünlerinin GC/MS analizi ile tanımlanması sonucu Carbofuran, 1-Naphthol, 7-benzofuranol, 2,3-dihydro-2,2-dimethyl ürünlerinin oluştuğu tespit edildi.

Humuslu toprağa adsorbe olmuş olan Karbaril ve Karbosülfan'ın kuru ortamda 6. hafta sonunda güneş ışığı etkisi altında oluşan bozunma ürünlerinin

GC/MS analizi ile tanımlanması sonucu Carbofuran, 7-Benzofuranol 2,3-Dihidro 2,2-Dimethyl ürünlerinin oluştuğu tespit edildi.

KAYNAKLAR

- ADAMS, J. M. and EVANS, S., 1979.** Determination of Cation-Exchange Capacity (Layer Charge) of Small Quantities of Clay Minerals by Nephelometry, *Clays and Clay Minerals*, 27, 137-139.
- ADRIANA, F., ABDESSELLAM, C., 2000.** Study of the Behaviour of Azinphosmethyl in a Clay Mineral by Batch and Column Leaching, *Journal of Chromatography A*, 481-485.
- ALY, O. M., EL DİB, M. A., 1971a.** Studies on the persistence of some carbamate insecticides in the aquatic environment. I. Hydrolysis of Sevin, Baygon, Pyrolan and Dimetilan in waters. *Water Res*, 5, 1191-1205.
- ALY, O. M., EL DİB, M. A., 1971b.** Photodecomposition of some carbamate insecticides in aquatic environments. In: Faust SJ & Hunter JV ed. *Proceedings of the Rudolfs Research Conference on Organic Compounds in Aquatic Environments*. New York, Basel, Marcel Dekker, Inc., 469-493.
- ALY, O. M., EIDİB, M. A., 1972.** Studies on the persistence of some carbamate insecticides in the aquatic environment. In: *Fate of organic pesticides in the aquatic environment*. Washington, DC, American Chemical Society, 11, 211-241 *Advances in Chemistry Series*
- ANONYMOUS, 2005.** Antalya ili günlük hava Raporları, <http://turkish.wunderground.com/history/airport/LTAI/2004/6/28/DailyHistory.html>.
- ANONYMOUS, 1994.** International Programme On Chemical Safety, Environmental Health Criteria 153. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc153.htm>.
- BACHMAN, J., PATTERSON, H. H., 1999.** Photodegradation Of The Carbamate Pesticide Carbofuran: Kinetics and The Influence Of Dissolved Organic Matter, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 874-881.
- BALDOVİ, M. V., GARCIA, H., MIRANDA, M. A., PRIMO, J. and VORGAS, F., 1995.** *Tetrahedron*, 51, 8113-8120.

- BAWEJA, A. S. and MCLEAN, A. S., 1975.** Bonding of Calcium and Potassium by Vermiculite and Kaolinite Clays as Affected by H-Clay addition, Soil.Sci.Soc.Amer.Proc.39, 48-50.
- BERGER, G., 1941.** The structure of Montmorillonite, Chem. Weekblad, 38, 42-43.
- BOHMONT, BERT, L., 1990.** The Standard Pesticide User's Guide. Prentice Hall, Inc.
- BRADBURY, M. H. and BAEYERS, B., 1998.** Modelling The Sorption of Zn and Nion Ca-montmorillonite, Gechimica et Cosmochimica Acta, 63, 325-336.
- BRIGGS, G. G 1981.,** Adsorption of pesticides by some Australian soils. Aust J Soil Res., 19, 61-68.
- BRINDLEY, G. W. and BROWN, G., eds., 1980,** Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-Ray Identification., Mineralogical Soc. London.
- CAPPS, T. M.,** Photodecomposition of FMC 35001. Unpublished FMC Report 1981. M-4648, January 26, 1981.
- CARO, H.J., FREEMAN HP., TURNER, BC., 1974.** Persistence in soil and losses in run off of soil incorporated carbaryl in a small watershed. J Agric Food Chem., 22, (5), 860-863.
- CHIB, J. S., 1986.** Sevin brand carbaryl insecticide: Photodegradation of carbaryl on soil (File No. 34598). Research Triangle Park, North Carolina, Union Carbide Agricultural Products Co., Inc. (Unpublished proprietary information submitted to WHO by Rhône-Poulenc Agro,Lyon).
- CROSB, DG., LEITIS, E., WINTERLIN, WL., 1965.** Photodecomposition of carbamate insecticides. J Agric Food Chem, 13, (3), 204-205.
- DAS, Y.T., 1990.** Photodegradation of (1-naphthyl-¹⁴C) carbaryl on soil under artificial sunlight. Piscataway, New Jersey, InnovativeScientific Services, Inc. (Report No. 90061) (Unpublished proprietary information submitted to WHO by Rhône-Poulenc Agro, Lyon).
- EL-BATAUTI, M., ZAGHLOUL, A. A., and HANNA, M. T., 1995.** A Kinetic Study of The Copper Exchange Reaction on a Sodium-Montmorillonite Clay Mineral in Acetonitrile and Dimethylformamid., J.Colloid and Interface Sci. 180, 106-110.

- GIRI, S., GIRI, A. , SHARMA, G. D., PRASAD, S. B., 2002.** Mutagenic effects of carbosulfan, a carbamate pesticide. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, india 519,1-2, 75-82.
- GOLDBERG, S., FORSTER, H. S. and HEICK, E. L., 1991.** Flocculation of Illite/Montmorillonite Mixtures As Affected by Sodium Adsorption Ratio and pH, Clays and Clay Minerals, 39, 375-380.
- GRIM, R. E, 1968.** Clay Mineralogy, 2nd. ed., McGraw-Hill, New York.
- GRUNER, J. W., 1932.** The Crystal Structure of Kaolinite, Z. Krist, 38, 751-788.
- HAYES, M.H.B., BECK, A. J., JONES. K.C., MINGELGRIN, U., 1992.** Organik Substances In Soil and Water: Natural Constituents and Their Influences on Contaminant Behaviour. Royal Society of Chemistry, s.73-101
- HEMSTOCK, G. A., 1962.** Effect of Clays Upon The Optical Properties of Paper, Toppi, 45, 158A-159A.
- KAISER, K. and WOF GANG, Z., 2000.** Dissolved Organic Matter Sorption by Mineral Constituents of Subsoil Clay Fraction, J. Plant Nutr. Soil Sci., 163, 531-535.
- KAWATO, T., NOBUKO, M., 2003.** Development of Simultaneous Analysis Method For Carbofuran and Its Three Derivative Pesticides in Water by GC/MS with Temperature Programmable Inlet On-column Injection. The Japan for analytical Chemistry, 19, 2003.
- KEREN, R., 1982.** effect of Exchangable Ions and Ionic Strenght on Boron adsorption by Montmorillonite and Illite., Clays and Clay Mineral., 30, 341-346.
- KHASAWINAH, A. M., 1977.,** Hydrolysis of carbaryl in aqueous buffer solutions. South Charleston, West Virginia, Union Carbide Corporation (Prepared in cooperation with the International Research and Development Corporation) (Unpublished proprietary information submitted to WHO byRhône-Poulenc Agro, Lyon).

- KUMAR, Y., SEMELUK, G. P., SİLK, P. J., UNGER, I., 1974.** The photochemistry of carbamates VI : The photodecomposition of Meobal (3,4-xylyl-N-methyl carbamate) and Mesurol (4-methylthio-3,5-xylyl-N-Methyl carbamate). Department of Chemistry University of New Brunswick, Fredericton, N.B., Canada, 3, 23-27
- KUŞVURAN, E., 2003.** Katılara Adsorbe Refrakter Organik Toksik Organik Maddelerin Sulu Ortamda İleri Oksidasyon Yöntemleri İle Parçalanmalarının İncelenmesi. Ç.Ü. Doktora Tezi, ADANA, 144s. (yayınlanmamış).
- LAFLEUR, K. S., 1976a.** Carbaryl desorption and movement in soil columns. Soil Sci, 121, (4), 212-216.
- MORA, A., COMEJO, J., REVİLLA, E. HERMOSION, M. C., 1996.** Persistence and Degradation of Carbofuran in Spanish Soil Suspensions. Chemosphere, Spain 32, 1585-1598.
- MAEGDEFRAU, E. and HOTMANN, U., 1937.** Die Kristalstruktur des Montmorillonite, Z. Krist., 98, 299-323.
- NATALIA, L., PACIONI and ALICIA, V., VEGLIA, 2003.** Determination of Carbaryl and Carbofuran in fruits and tap water β -cyclodextrin enhanced fluorimetric method. 488, 193-202.
- NİR. S., HIRSCH, D., NAVROT, J. and BANIN, A., 1986.** Specific Adsorption of Lithium, Potassium, and Strontium to Montmorillonite: Observations and Prediction., Soil Sci. Soc. Am. J., 50, 40-45.
- NUNES, G. S., Barceló, D., 1990.** Analysis of carbamate insecticides in foodstuffs using chromatography and immunoassay techniques. TrAC Trends in Analytical Chemistry, Barcelona, Spain, 18, (2), 99-107.
- PACIONI, N. L. and VEGLIA, A. V., 2003.** Determination of carbaryl and carbofuran in fruits and tap water by β -cyclodextrin enhanced fluorimetric method. Analytica Chimica Acta, Argentina , 488, (2), 193-202.

- PENNINO, U. D. MAZZEGA, E., VALARI, S., ALIETTI, A., BRIGATTI, M. F., and POPPI, L., 1981** Interlayer Water and Swelling Properties of Monoionic Montmorillonites, *J. Colloid Interface Sci.* 84, 301-309.
- PERKER, J.C., ZELAZNY, J. W. and AMOS, D. F., 1980.** Swelling Compounds of Compacted Ca-Montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, 28, 135-141.
- RISHER, J. F. VE STARA, J. F., 2003.** The Environmental Dynamics of The Carbamate Insecticide Aldicarb In Soil And Water. *Environmental Pollution*, USA, 61, 127-155.
- RYTWO, G., NIR, S., and MARGULIES, L., 1995.** Interaction of Monovalent Organic Cations With Montmorillonite; Adsorption Studies and Model Calculations.
- SAKKAS, V. A., LAMBROPOULOU, D. A., ALBANIS, T. A., 2002.** Study of chlorothalonil photodegradation in natural waters and in the presence of humic substances. *Chemosphere*, Department of Chemistry, University of Ioannina, Section of Industrial and Food Chem., Ioannina 45110, Greece, 48, (9), 939-945
- SAMANIDOU, V., FYTIANOS, K., PFISTER, G., BAHADIR, M., 1988.** Photochemical decomposition of carbamate pesticides in natural waters of Northern Greece. *Sci Total Environ*, 76, (1): 85-92.
- SANCHEZ-BURUNETE, C., RODRÍQUEZ, TADEO, J. L., 2003.** Multiresidue Analysis Of Carbamate Pesticides In Soil By Sonication-Assisted Extraction In Small Columns And Liquid Chromatography. 1007, (1-2), 85-91.
- SANCHEZ-MARTIN, M. J., SANCHEZ-CAMAZANO, M., 2001.** Kinetic study of the thermal decomposition of pesticides. *Thermochimica Acta*, Spain, 126, 319-324.
- SCHEGEL, M. L. CHARLET, L. AND MANCEAU, A., 1999,** Sorption of Metal Ions on Clay Minerals, *J. Colloid and Interface Sci.* 220, 392-405.

- SEVİM, A., AKYÜZ, T. and DAVIES, J. E. D., 1999.** FT-IR and FT-Raman Spectroscopic Investigations of Adsorption of 2,2'-biquinoline by Smectite Group Clay Minerals From Anatolia, *Vibrational Spectroscopy.*, 22, 11-17.
- SORIANO, J., M., JIMENEZ, B., FONT, G., MOLTO, J., C., 2001.** Analysis of Carbamate Pesticides and Their Metabolites in Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography: A Review *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 31, (1),19-52.
- SPECTH,C.H., KUMKE, M.U. and FRIMMEL, F. H., 1999.** Characterization of NOM adsorption to Clay Minerals by Sizes Exclusion Chromatography., *Wat. Res.* 34, 4063-4069.
- STEVEN, M.L. and STOTZKY, G., 1983.** Adsorption of Reovirus to Clay Minerals: Effect of Cation Exchange Capacity, Cation Saturation, and Surface Area, *Applied and Environ. Microbiology.*, 46, 673-682.
- SUDHAKER, M.R. and SRIDHARAN, A., 1984.,** Mechanism of Sulfate Adsorption by Kaolinite, *Clays and Clay Minerals*, 32, 414-418.
- SUNDARAM, K. M. S., CURRY, J., 2001.** High-performance liquid chromatographic method for the analysis of aminocarb, mexacarbate and some of their N-methylcarbamate metabolites by post-column derivatization with fluorescence detection. *Journal of Chromatography A, Canada*, 672, (1-2), 117-124.
- SUSANNE, G. and JOHNS, W.D., 2000.** Heavy Metal-Adsorption On Micas and Clay Minerals Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy, *Appl. Clay Sci.* 16, 289-299.
- DİNÇ, U., SARI, M., ŞENOL, S., KAPUR, S., SAYIN, M.DERİCİ, R., ÇAVUŞGİL,V., GÖK, M., AYDIN, M., EKİNCİ. H, AĞCA. N., 1995.** Çukurova Bölgesi Toprakları. Ç.Ü. Ziraat Fak. Yardımcı Ders Kitabı.

- YONG, R.N., DESJARDINS, S., FARANT, J.P. and SIMON, P., 1996.** Influence of pH and Exchangeable Cation on Oxidation of Methylphenols by a montrollonite Clay., *Applied Clay Sci.*, 12, 93-110.
- YÜCER,M, 2005.** Ruhsatlı Tarım İlaçları. Altan Matbası, İstanbul, 296s.
- WAUCHOPE, RD., HAQUE, R., 1973.** Effects of pH, light and temperature on carbaryl in aqueous media. *Bull Environ Contam Toxicol*, 9,(5),257-260.
- WENTWORTH,S.A.,1970.** Illite, *Clays Sci.*, 3, 140-155.
- WOLFE, T.A., DEMİREL, T. And BAUMANN, E.R., 1985.** Interaction of Aliphatic Amines With Montmorillonite to Enhance Adsorption of Organic Pollutants, *clays and Clay Minerals*, 33, 301-311.
- ZHANG,Z.Z., LOW, P.F., CUSHMAN, J.H. and ROTH, C.B., 1990.** Adsorption and Heat of Organic Compounds on Montmorillonite from Aqueous Solution., *Published in Soil Sci. Am. J.* 54, 59-66.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

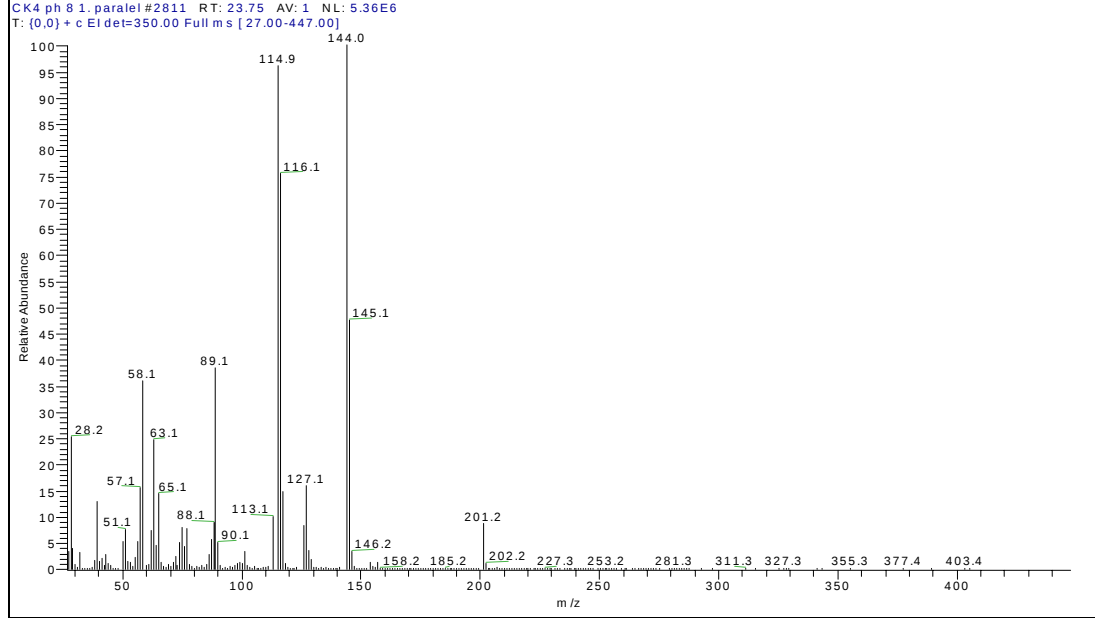
- 1) Humuslu toprağa adsorbe olmuş Karbaril'in sulu ortamda (pH=8) güneş ışığı altında zamanla bozunma hızı ilk 6 hafta içerisinde hızlı gerçekleşmektedir. Karbaril'in humuslu sulu ortamda 6 hafta sonra bozunma hızı önemli ölçüde değişmemektedir.
- 2) Humuslu toprağa adsorbe olmuş Karbaril'in kuru ortamdaki bozunma hızı sulu ortama oranla çok yavaş gerçekleşmektedir.
- 3) Killi toprağa adsorbe edilmiş Karbaril'in sulu ortamda zamanla güneş ışığı etkisi altında bozunması büyük oranda ilk dört haftada gerçekleşmektedir.
- 4) Sulu ortamdaki humuslu ve killi topraklardaki Karbaril'in bozunma hızları kıyaslanacak olursa, killi toprağa adsorbe edilmiş olan Karbaril'in biraz daha hızlı bozunduğu görülmektedir.
- 5) Humuslu toprakta olduğu gibi killi toprakta da kuru ortamda Karbaril'in bozunması oldukça yavaştır.
- 6) Killi toprağa adsorbe olmuş Karbosülfan'ın sulu ortamda (pH=8) güneş ışığı etkisi altında zamanla bozunması ilk dört haftada olur.
- 7) Humuslu toprağa adsorbe edilmiş Karborsülfan sulu ortamda, güneş ışığı etkisi altında kuru ortamdaki daha hızlı bozunmaktadır.
- 8) Humuslu toprağa adsorbe edilmiş Karbosülfan'ın sulu ortamda bozunma ilk 7 haftada çok hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir.
- 9) Sulu ortamdaki humuslu ve killi topraklardaki Karbosülfan miktarı bozunma hızları kıyaslandığında, killi toprağa adsorbe edilmiş olan Karbosülfan'ın daha hızlı bozunduğu görülmektedir.
- 10) Killi kuru ortamdaki Karbosülfan humuslu kuru ortamdaki Karbosülfan'a oranla daha hızlı bozunmaktadır.
- 11) Killi ve Humuslu topraklarda Karbaril ve Karbosülfan'ın kuru ve sulu ortamda incelendiği bu çalışmada her iki koşullar altında da killi topraktaki pestisitlerin daha fazla bozunduğu görülmektedir.
- 12) Killi ve humuslu toprakların her ikisinde de pestisitlerin sulu ortamdaki bozunması kuru ortama göre çok daha fazladır.

ÖZGEÇMİŞ

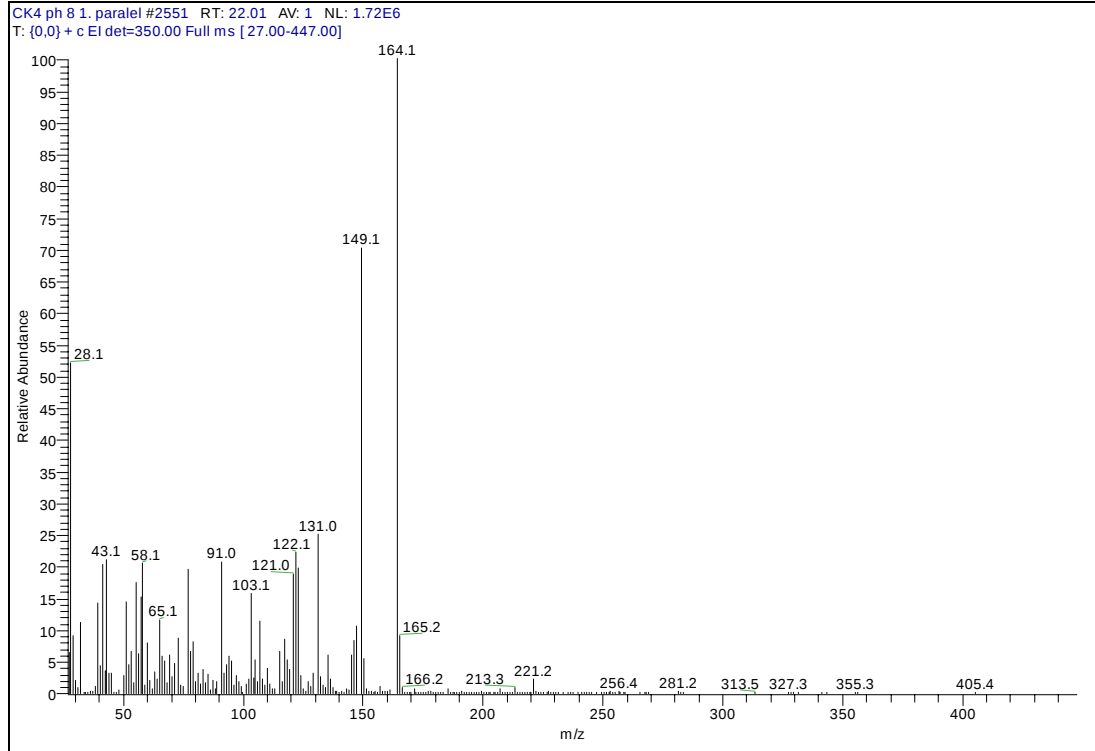
1978 yılında Adana’da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Adana’da tamamladıktan sonra 1997-98 öğretim yılında Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde lisans öğrenimine başladım. 2002 yılında lisans öğrenimimi tamamladıktan sonra aynı yıl şubat ayında Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimime başladım.

EK A

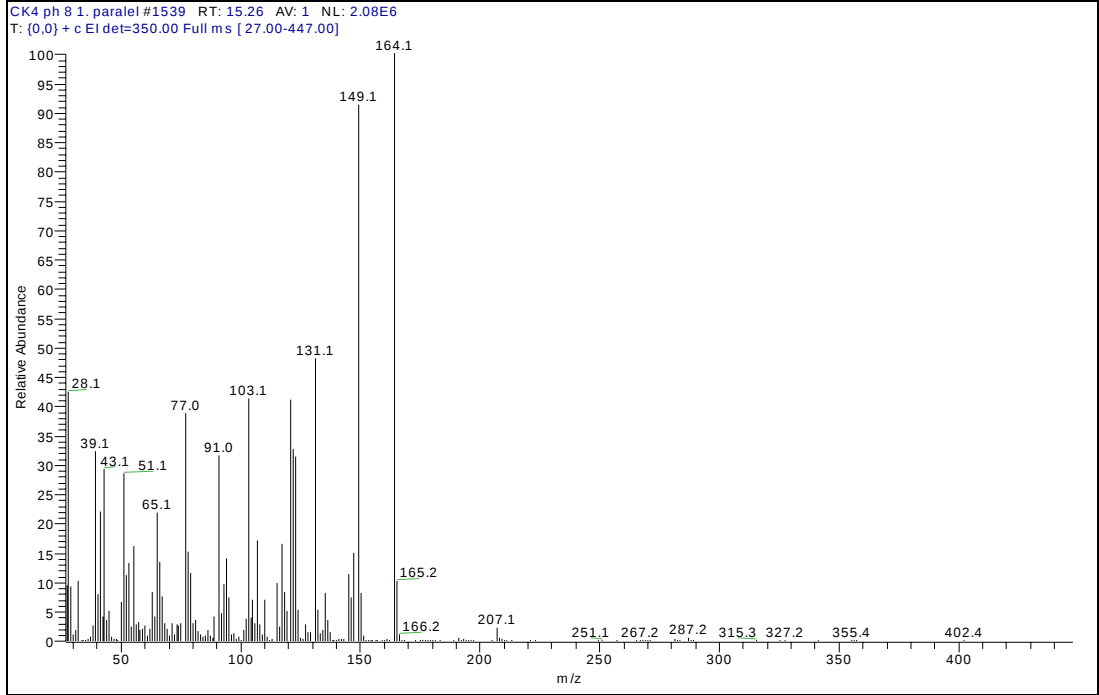
1.Killi toprağa adsorbe olmuş Karbaril ve Karbosülfan'ın sulu ortamda 4 hafta güneş ışığı etkisi altında bozunması sonucu oluşan ürünlerin kütle spektrumu



Spektrum1. Karbaril

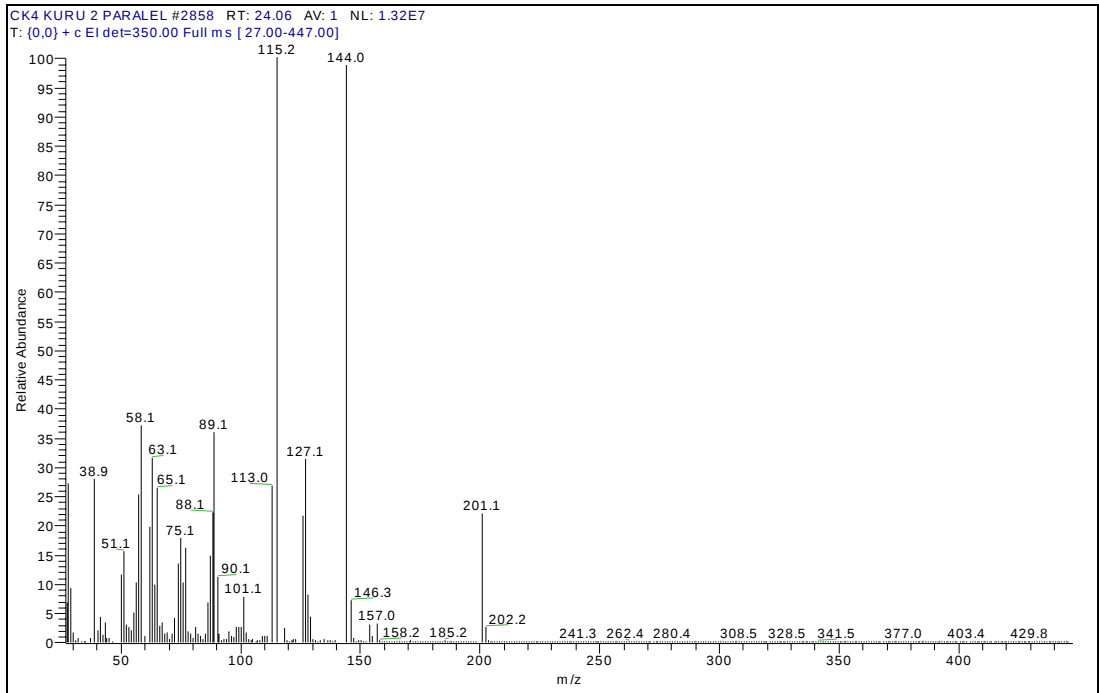


Spektrum 2. Karbofuran

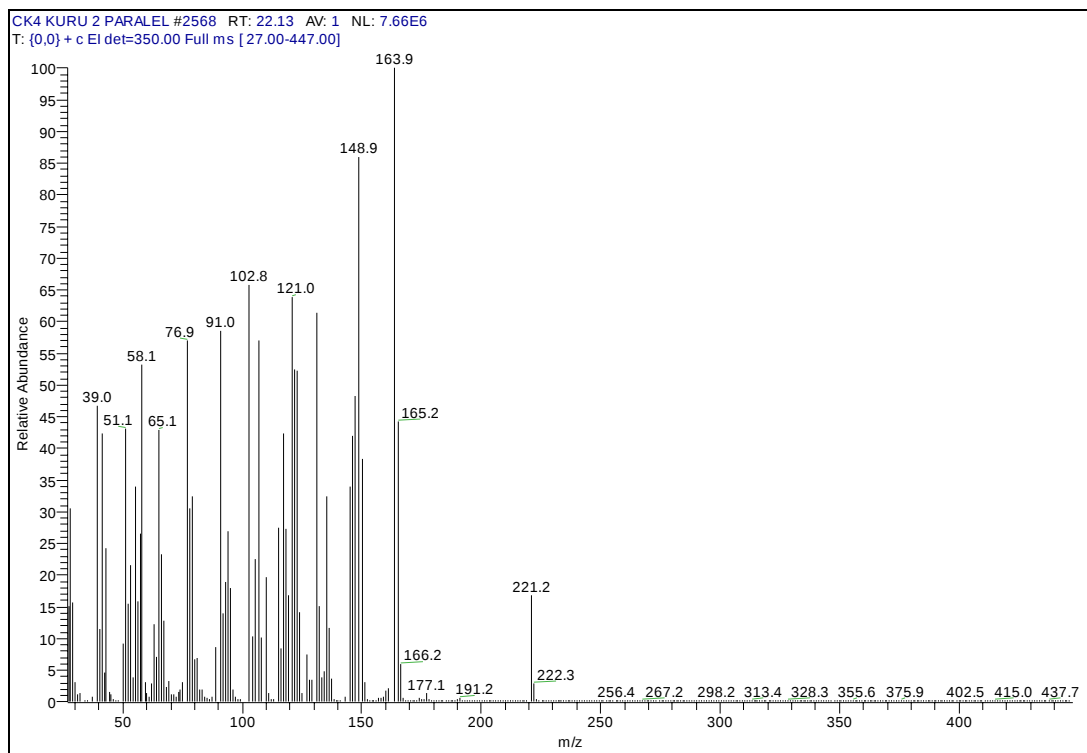


Spektrum 3. 7-Benzofuranol, 2,3-Dhydro-2,2-Dimethyl

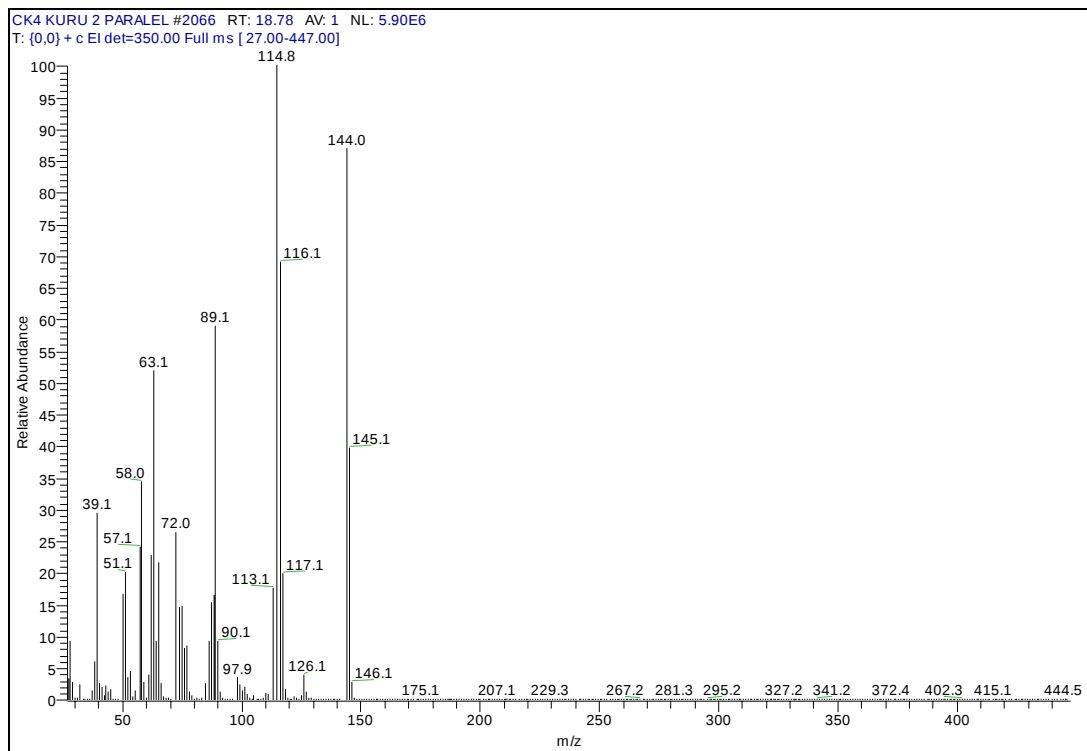
2. Killi toprağa adsorbe olmuş Karbaril ve Karbosülfan'ın kuru ortamda 4 hafta güneş ışığı etkisi altında bozunması sonucu oluşan ürünlerin kütle spektrumu



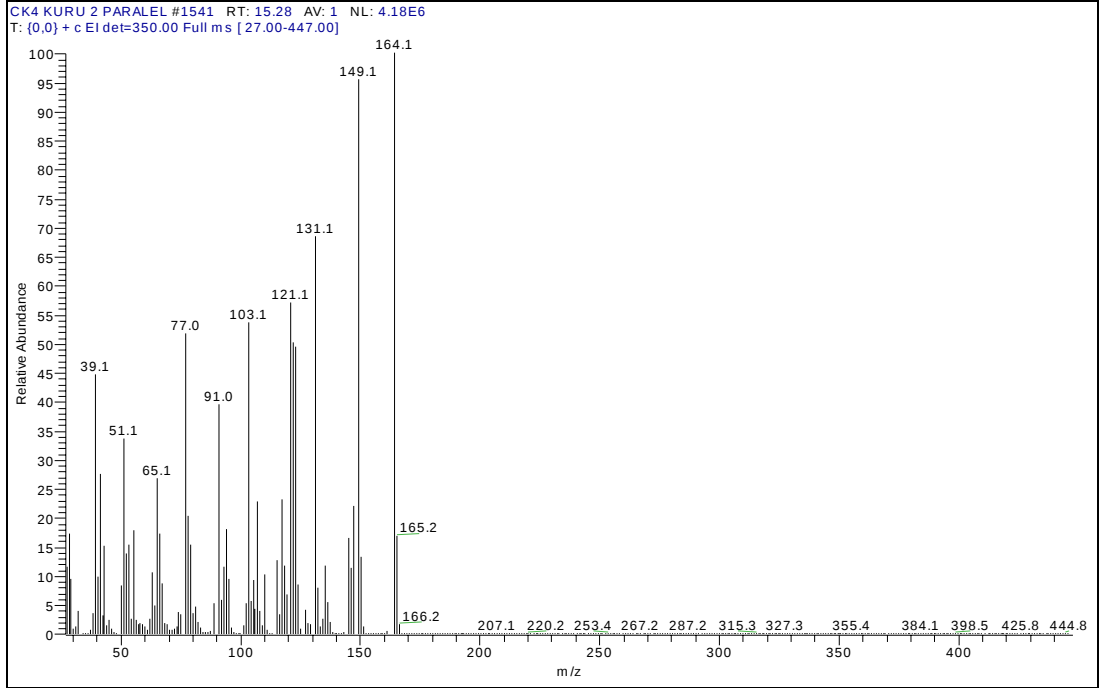
Spektrum 4. Carbaryl



Spektrum 5. Carbofuran

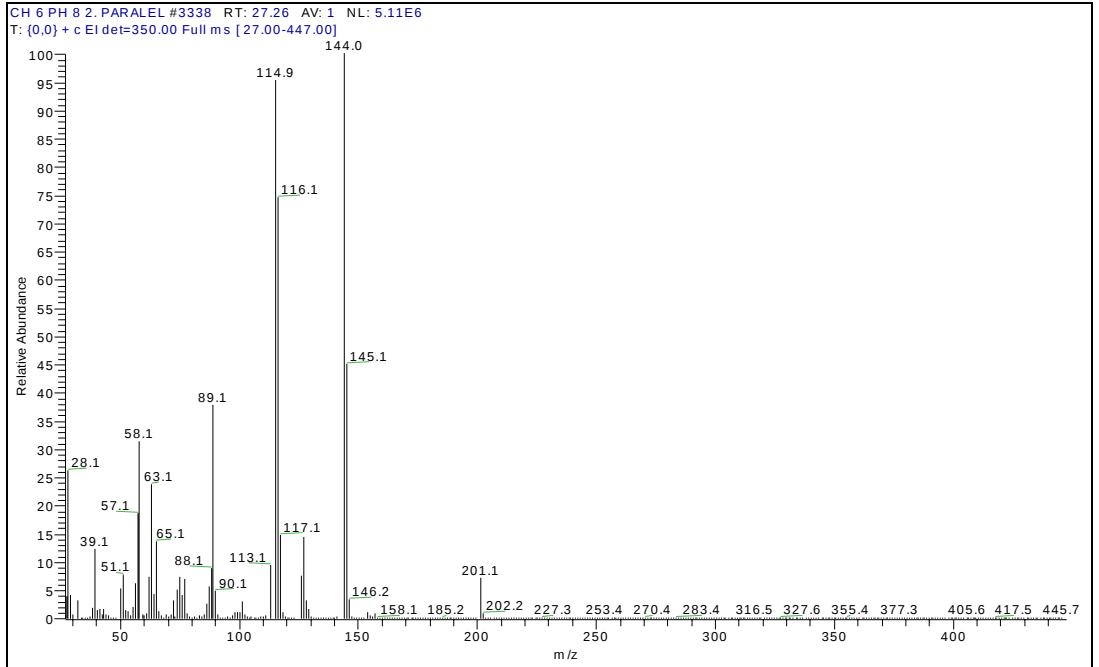


Spektrum 6. 1-Naphthalenol

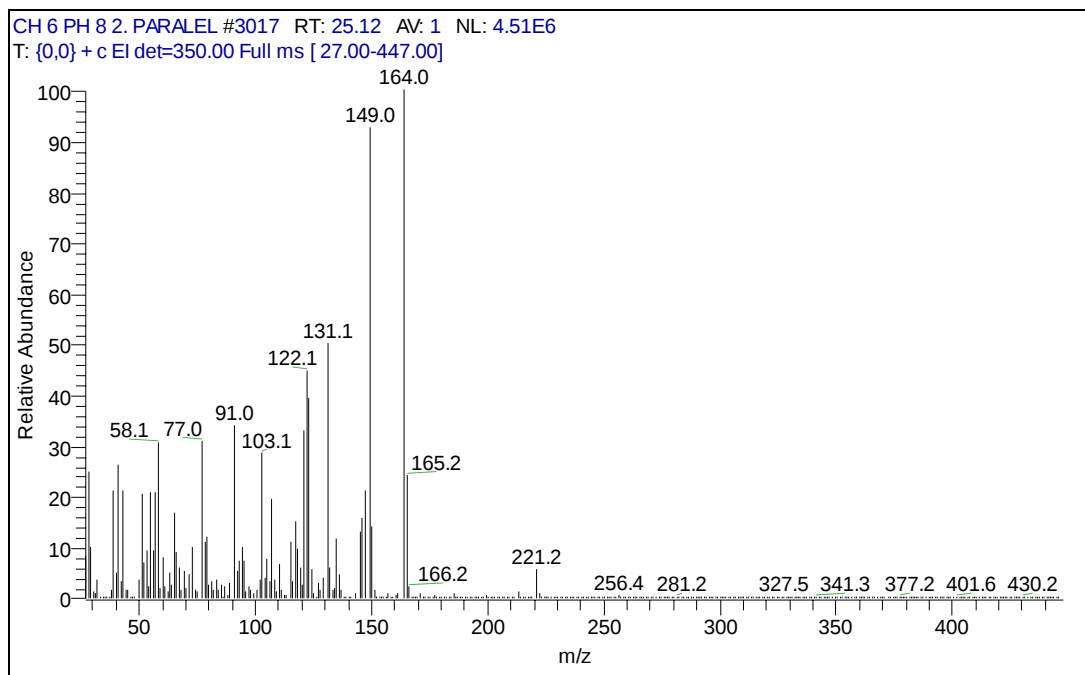


Spektrum 7. 7-Benzofuranol, 2,3-Dihydro-2,2-Dimethyl-

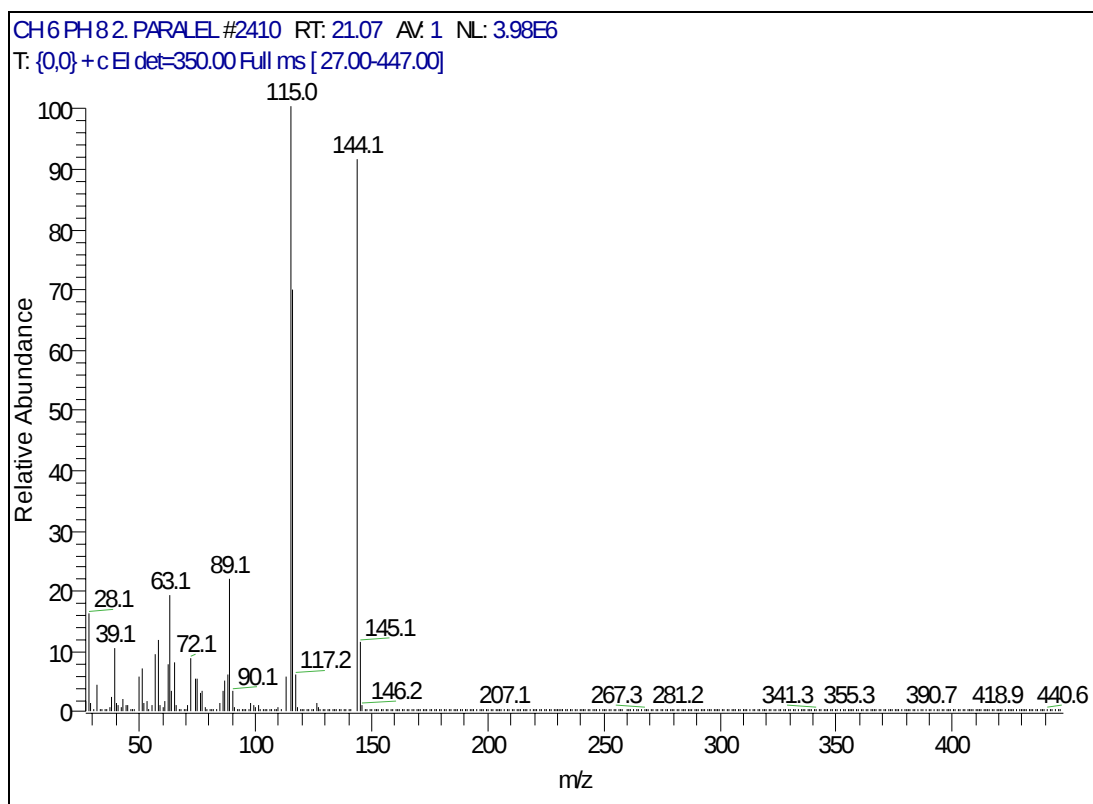
3. Humuslu toprağa adsorbe olmuş Karbaril ve Karbosülfan'ın sulu ortamda 6 hafta güneş ışığı etkisi altında bozunması sonucu oluşan ürünlerin kütle spektrumu



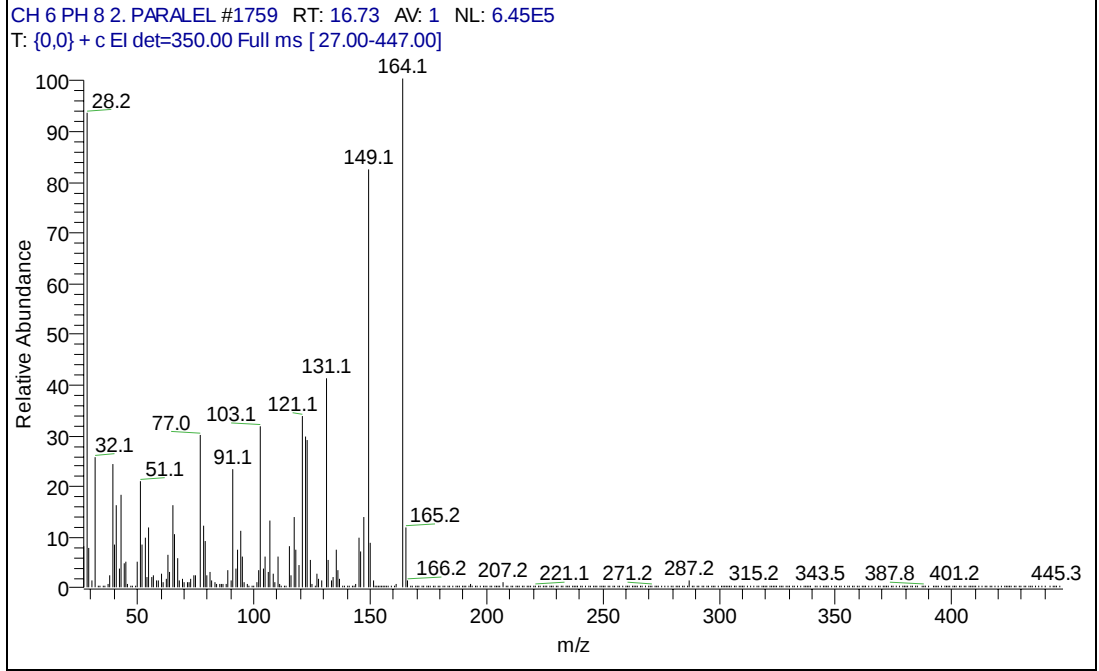
Spektrum 8.Karbaril



Spektrum 9. Karbofuran

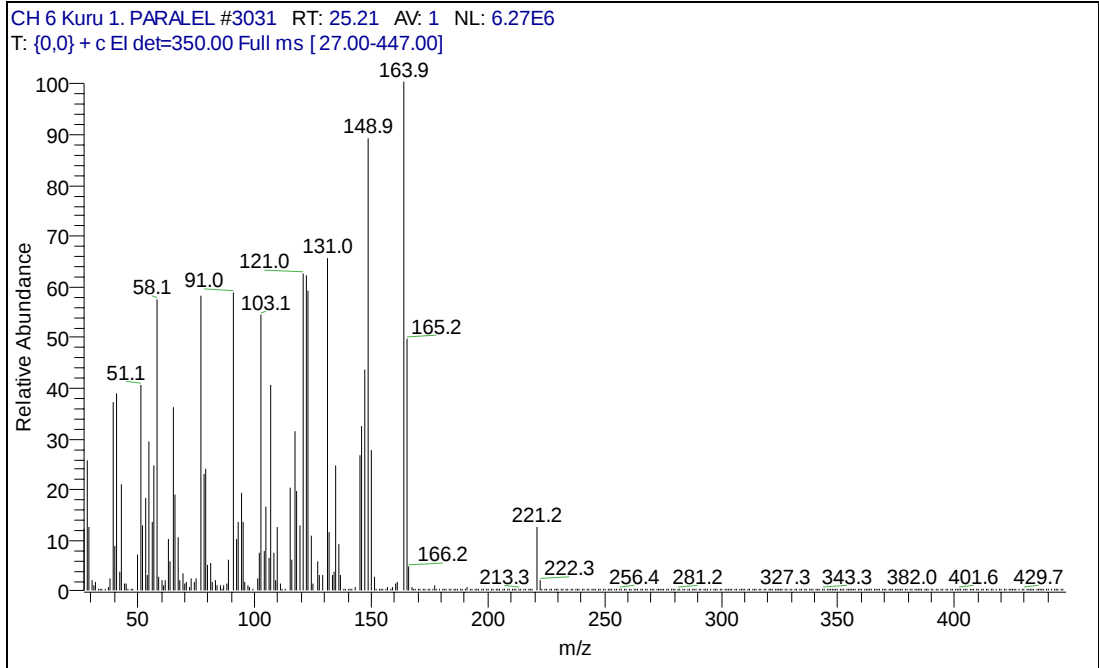


Spektrum 10. 1-Naphthol

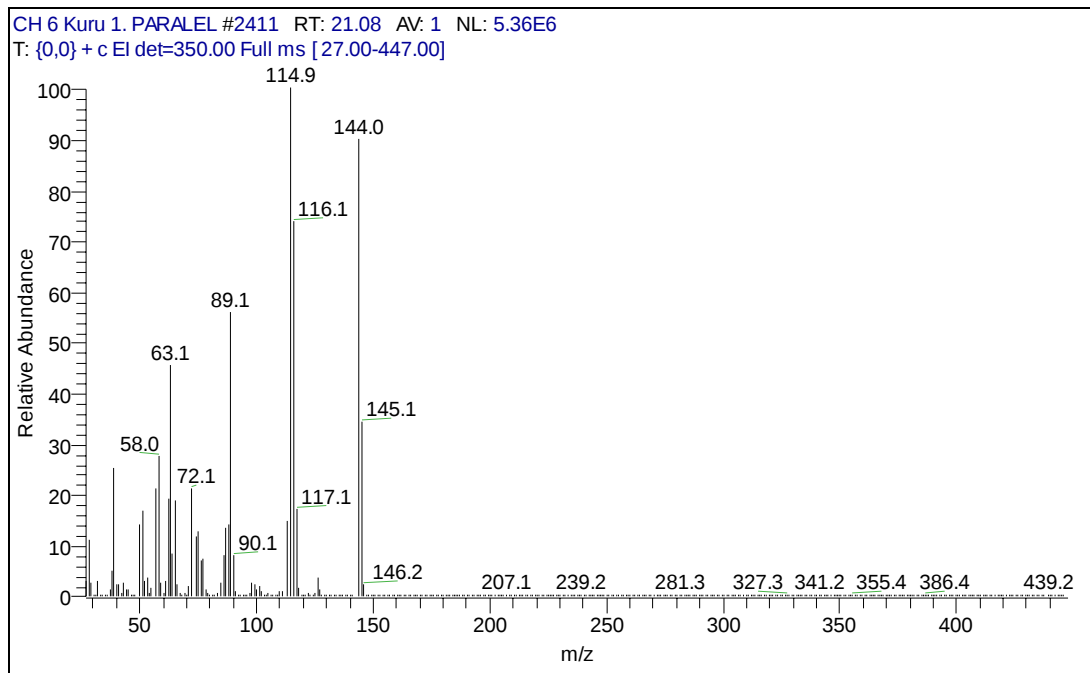


Spektrum 11. 7-benzofuranol,2,3-dihydro-2,2-dimethyl

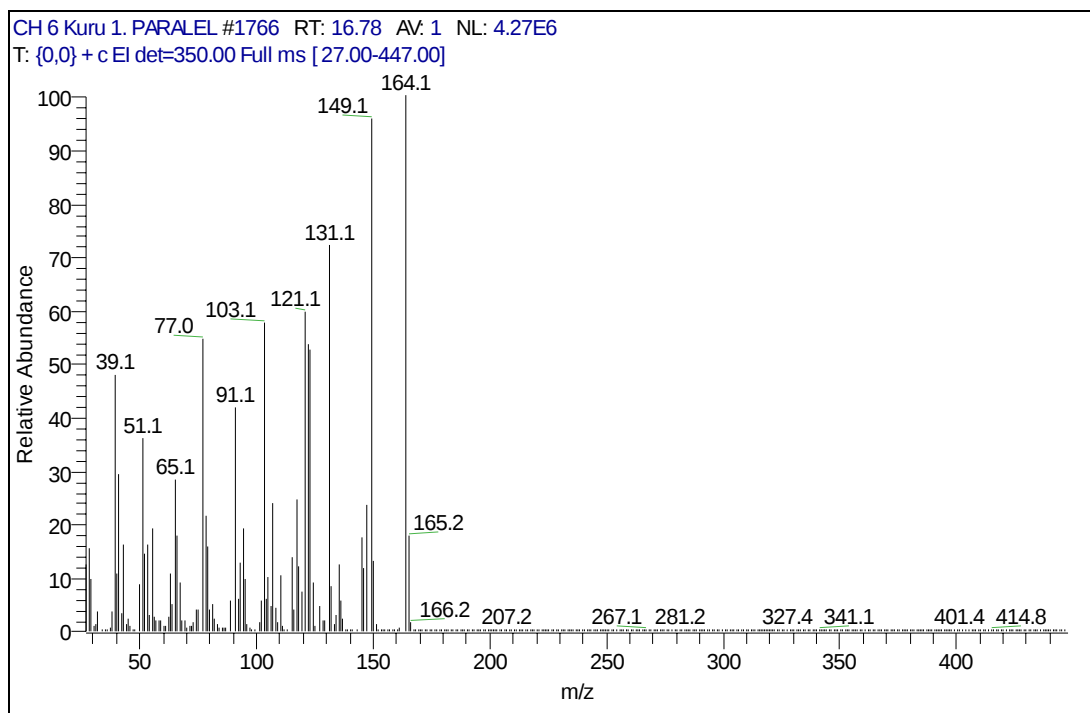
4. Humuslu toprağa adsorbe olmuş Karbaril ve Karbosülfan'ın kuru ortamda 6 hafta güneş ışığı etkisi altında bozunması sonucu oluşan ürünlerin kütle spektrumu



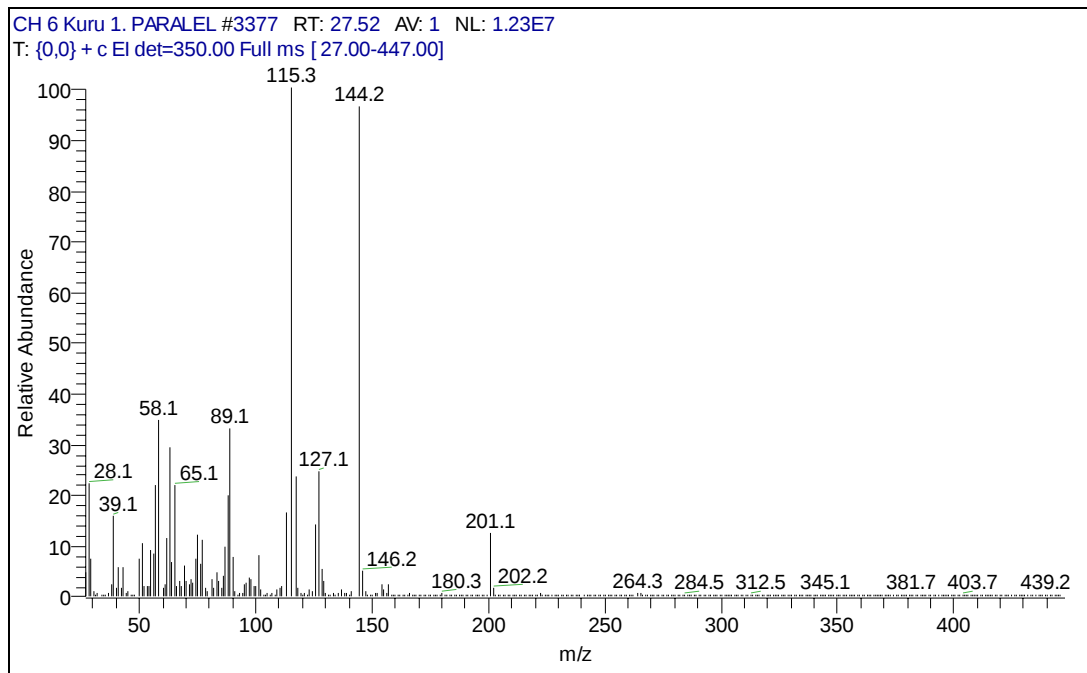
Spektrum 12. Karbofuran



Spektrum 13. 1-Naphthalenol (1-Naphthol)



Spektrum 14. 7-Benzofuranol 2,3-Dihidro 2,2-Dimethyl



Spektrum 15. Karbaril