

ISLANABİLİR TOZ İLÂÇLARDA SUSPANSİYON KABİLİYETİNİN ÖNEMİ, ÖLÇÜLMESİ VE BUNA TESİR EDEN FAKTÖRLER

Saffet ÖZTÜRK

Islanabilir toz ilâçlarda suspansiyon kabiliyetinin önemi büyüktür. Bir preparat bilindiği gibi su ile istenilen konsantrasyonda seyreltildikten sonra aletin deposuna konur. Tatbıkatta bazı âletlerin karıştırma tertibatları yoktur veya iyi değildir. Bu taktirde eğer ilâcın suspansiyon kabiliyeti düşük ise, ilâcın büyük bir kısmı dibe çöker. Bunun neticesinde de hem başlangıçta fazla dozda ilâç püskürtülüp sonlara doğru ilâç yerine yalnız su pülverize edilerek mütecanis olmıyan bir ilâçlanma yapılmış olur ve hem de başlangıçta ki yüksek doz neticesinde bazı hallerde bitkide fitotoksik tesirler meydana gelir. Bundan ayrı olarak müstahsil ilâçlama esnasında bazen çalışmaya ara verebilir (sigara içme, dinlenme v.s.). Bu taktirde de yukarıdaki mahzurlar fazlalaşmış olur. Bunun için suspansiyon kabiliyetinin tayininde ilk birkaç dakika içindeki değil 30 dakika, 60 dakika ve hatta bazı hallerde 120 dakika sonraki suspansiyon derecesi de tayin edilir. Meselâ, 30 dakika sonraki suspansiyon kabiliyetini % 98 olarak bulduğum (Firma Schering AG - Berlin de çalışırken) Amerikan menşeli Sevin W.P. ilâcının 3-4 saat bekletildiğinde tipte blok halinde kaldığını, bağıt batırıldığında bağıtın dikey vaziyette durduğunu su ile karıştırılamadığını bizzat tesbit ettim. Bu ilâç A.B.D. de piyasadan toplattırılmıştır. Zerrelerin hızla çökmesi ve topaklaşma neticesinde âletin memesinde de ayrıca tıkanma olabilir.

Suspansiyon kabiliyetinin bu önemi dolayısıyla imalâtçı firmalar suspansiyon derecesini yükseltmek için çok gayret sarfederler. Bunların imalatta nazarı itibare aldıkları hususun esası Stokes formülüne dayanır.

Stokes formülüne göre zerrelerin bir sıvı içinde düşük sür'ati :

$$V_{cm}/sn = \frac{2 (d_1 - d_2) \cdot 981 \cdot r^2}{9 \cdot n} \text{ dir.}$$

Buradan :

d_1 = Katı maddenin yoğunluğu

d_2 = Sıvının yoğunluğu

r = Zerrenin çapı

n = Sıvının viskozitesi

Görüldüğü gibi zerrelere düşüş sürati ile sıvı kesafeti ve viskozite arasında büyük ilgi vardır. Yâni sıvının yoğunluğu ne kadar fazla ve viskoz ise zerre okadar yavaş çöker. Meselâ bir zerre su içinde, şuruba nazaran daha çabuk çöker. Ayrıca formülden de anlaşılacağı gibi zerre çapı ne kadar küçük olursa o kadar yavaş çöker. Bu esastan giderek imalatçı firmalar formülasyonların reçetesini hazırlarken yoğunluğu az inert maddeleri tercih ederler. Zerreleri fazla inceltirler ve suspansiyon kabiliyetini yükseltecek maddeler (suspending agent) ilâve ederler. Fakat zerrelere çok inceltmek de (1-2 mikron gibi) bazı hallerde iyi değildir. Zira zerrelere arasında meydana gelen elektriki şarj dolayısıyla zerrelere topaklaşırlar ve çabuk dibe çökerler. Bundan başka fazla yoğun maddelerinde ilâvesi doğru değildir. Zira bu maddeler memeden güç çıkar ve dolayısıyla özel meme ve fazla tazyik isterler.

Islanabilir toz ilâçların imalatında ayrıca ıslatmayı fazla laştırıran maddeler (surface aktiv, Netzmittel), koruyucu kolloitler v.s. ilâve edilirse de mevzuun dışına fazla çıkmamak için bunlardan bahsetmiyeceğiz.

Suspansiyon kabiliyetinin biyolojik aktiviteye olan rolü ve aynı zamanda tıbbikatta kullanılan âletlerin hepsinin karıştırma tertibatlarının olmaması veya tatminkâr bulunmaması dolayısıyla suspansiyon kabiliyetini laboratuvarında kesin olarak ölçme ve normlaştırma yolunda çalışmalar fazla laşmıştır. Suspansiyon kabiliyetinin ölçülmesinde çalışmalar başlıca Trappmann (1925; 1927), Hengl ve Reckendorfer (1927), Fischer (1938), World Health Organization - WHO - 1952, Zeumer (1954), ve G. Frindt (1960) dır. Bunlardan Fischer 1938 senesinde neşrettiği metodu 1951 de yeni bir neşriyatla ve Zeumer ise Hengl ve Reckendorfer metodunu islâh ederek neşretmişlerdir.

Bu metodlardan her birinin ayrı ayrı ufak mahzurları vardır. Trappmann'ın Zweischenkelflockenmesser cihazı sedimentasyon mahhülünün yoğunluk azalması prensibine dayandığından suspansiyon kabiliyeti yüksek olan ilâçlarda suspansiyon kabiliyetleri arasındaki az farkları tesbit etmek zordur.

Hengl ve Reckendorfer metodu ile bu metodun sonradan Zeumer tarafından üzerinde çalışılarak islâh ettiği metodun iyi tarafı sedimentasyon esnasında harici bir müdahale olmaz ve metodun hassasiyeti suspansiyon kabiliyetinin büyüklüğüne bağılı değildir. Ayrıca metod bir norm iğrisi de vermektedir. Eğer suspansiyon kabiliyetini S ile gösterirsek aşağıdaki formülle bu kabiliyet tavsif edilmiş olur :

$$S = \frac{(M - \sum_1 m_1)}{M} \cdot 100$$

Burada :

M = Suspansiyon kabiliyeti için alınan ilaç miktarı

$\sum_i m_i$ = Münferit sedimentlerin toplamıdır.

Bu metotta ilk zorluk formüldeki M 'nin rutubet olarak preparata bağlı su ve aynı zamanda suda çözünen maddeleri ihtiva etmesidir. Metodun islahı için ayrıca daha evvelden preparatın rutubet miktarı ile suda çözünen maddelerinin miktarını tesbit etmek ve dolayısıyla M den çıkarmak icap eder. Fakat bu zaman alıcı bir çalışmadır. Suspansiyon kabiliyeti ayrıca püskürtme mahlülünün konsantrasyonuna da bağlıdır. Bu metodun laboratuvarımızda uygulanması için Şevket Okdemir ve Nebil Şimşir bir çalışma yapıp neşretmişlerdir. (1961).

Fischer metodu ile WHO metodunun müşterek mahzurlarından birisi suspansiyonun 9/10 kısmının alınmasında her zaman aynı hacimde mahlülün alınma güçlüğüdür.

G. Frindt metodu prensip itibarile Hengl ve Reckendorfer metodunun aynı olup yalnız boru hacmi 500 cm³tür.

Buraya kadar, suspansiyon kabiliyetinin öneminden ve bunun ölçülmesine yarıyan metodlarla bunların fayda ve mahzurlarından bahsettik. Şimdi de bütün metodlarda müşterek olan ve suspansiyon kabiliyetine tesir eden faktörlerle umumi prensiplerden ve nazarı dikkate alınması icap eden esaslardan bahsedeceğiz.

Zaman'ın Suspansiyon Kabiliyetine Tesiri: Suspansiyon kabiliyeti ile zaman arasında ki ilgi aşağıdaki şekillerde bariz olarak görülmektedir. Zaman fazlaştıkça suspansiyon kabiliyeti de düşmektedir. (Şekil: 1-5).

Suspansiyon kabiliyeti ile incelik derecesi arasındaki münasebet : Suspansiyon kabiliyeti ile preparatın incelik derecesi arasında umumiyetle bir ilgi vardır ve ince preparatlarda genel olarak suspansiyon kabiliyeti kaba zerrelili preparatlara nazaran daha yüksektir. (Cetvel: 1). Fakat litre ağırlığı ile incelik derecesi arasında bir ilgi yoktur (toz ilaçlar hariç). (C. Zaech 1957).

I ve II No.lu preparatların kaba zerre ihtiva etmelerinin sebebi eski oluşlarındanadır.

Metod Farklılığının Suspansiyon Kabiliyetine Tesiri: Suspansiyon kabiliyetleri her metotta başka başkadır. G. Frindt 1960) (Cetvel: 2). Bunun için piyasa v.s. kontrollerinde preparat daima aynı metod ile kontrol edilmelidir.

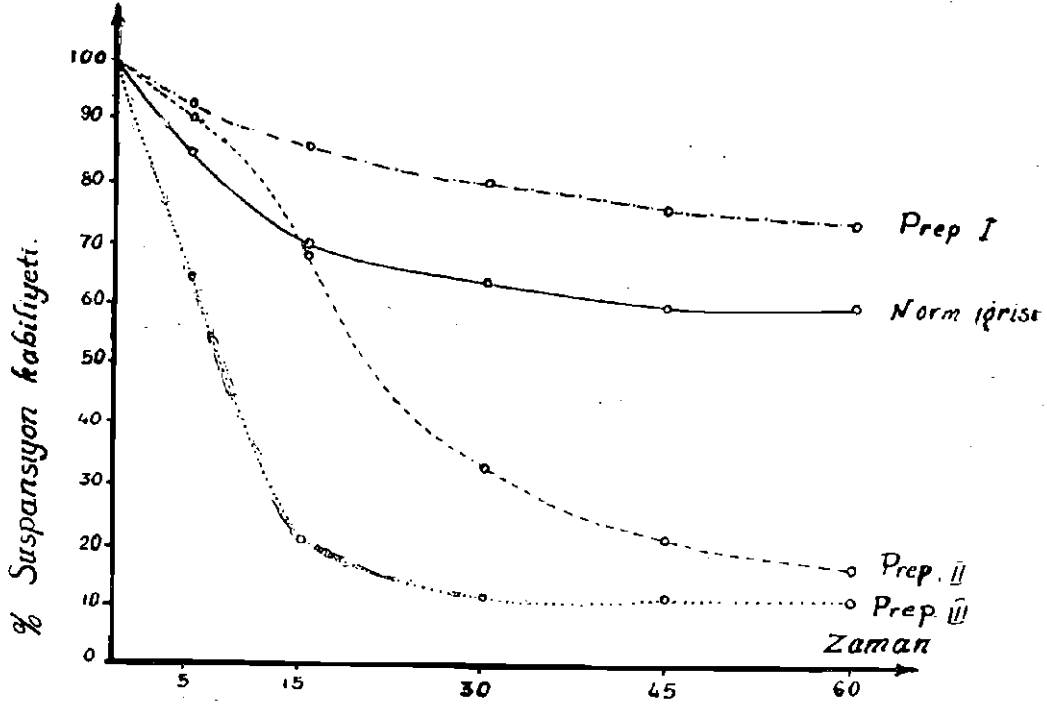
CETVEL : 1
Islanabilir toz ilaçların zerre büyüklüğü ve litre ağırlığı ile suspansiyon kabiliyeti arasındaki münasebet

PREPARAT		Elekt bakiyesi (yaş elek)				Mikroskoplama ölçme (Esas kısımlar) μ	Litre ağırlığı g	Suspansiyon kabiliyeti 15/30 dak. %
No.	Aktif Madde	Elek 100 μ %	Elek 50 μ %	Elekt 40 μ %	Elek takr. 25 μ %			
1	Netzschwefel (1949)		1,0	3,0	14,7	3 — 15	490	71/65
2	Netzschwefel		< 0,1	0,1	0,2	< 1 — 5	737	85/81
3	Netzschwefel		< 0,1	< 0,1	0,4	1 — 10	443	67/44
4	Kupferoxychlorid	0,5	1,5	2,4	6,7	1 — 10	298	75/74
5	Kupferoxychlorid		0,3	0,5	3,6	1 — 3	399	84/82
6	Kupferoxychlorid		< 0,1	0,1	0,4	< 1 — 2	544	86/83
7	Kupferoxydul	0,1	0,9	1,5	2,6	< 1 — 5	1346	80/76
8	Kupferoxychlorid, Schwefel		0,3	0,9	3,6	< 1 — 20	313	77/73
9	Zineb		< 0,1	< 0,1	< 0,1	1 — 10	311	78/50
10	Zineb	0,9	3,8	5,5	8,4	< 1 — 20	195	76/74
11	DDT (1947)	2,7	6,9	8,7	13,1	3 — 30	427	62/49
12	DDT		0,4	0,9	6,0	1 — 20	320	73/62
13	Gammahexa		1,2	1,8	4,9	< 1 — 15	268	69/65

CETVEL : 2

	Zaman	Silindir Metodu	500 cc lik boru	250 cc lik boru Zeumer'e göre
Suspansiyon Kabiliyeti	5 dak.	% 70,0 ± % 0,3	% 86,2 ± % 0,2	% 89,5
	15 dak.	—	% 71,7 ± % 0,5	% 80,0
	30 dak.	% 49,9 ± % 0,4	% 63,6 ± % 0,7	% 73,0
	45 dak.	—	% 59,7 ± % 0,7	—
	60 dak.	—	% 56,9 ± % 0,7	% 65,0
	120 dak.	—	% 49,4 ± % 0,6	% 55,0

Formulasyon Tekniğinin Suspansiyon Kabiliyetine Tesiri: Bir aktif maddenin muhtelif formülasyonlarında çok farklı suspansiyon kabiliyetleri görülebilir (G. Frindt 1960) (Şekil : 1).

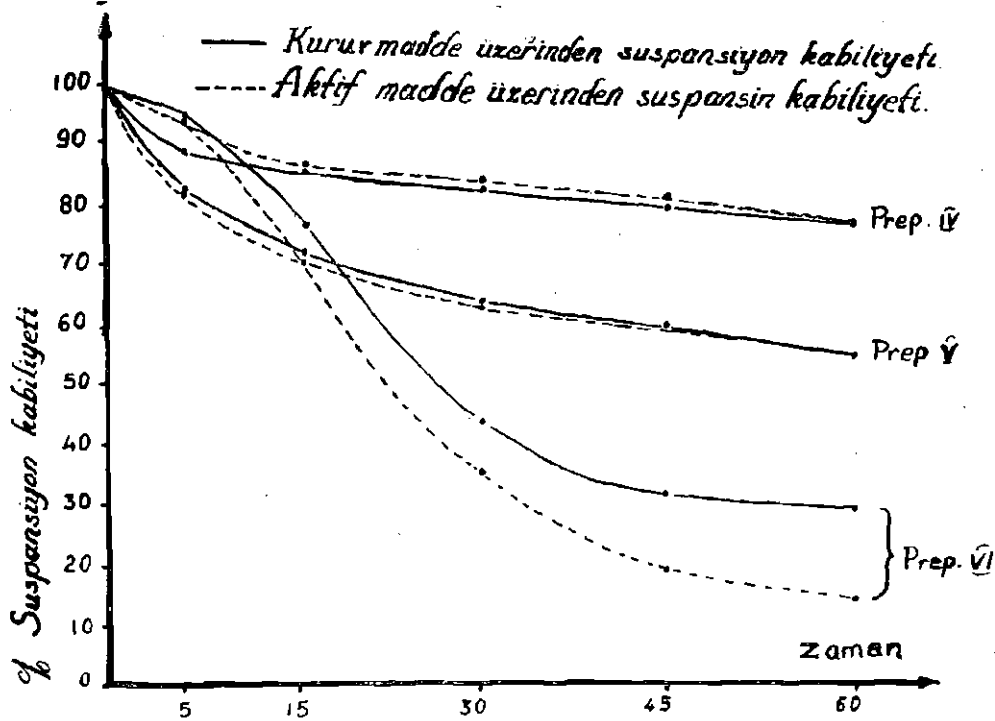


Şekil 1 : Muhtelif ıslanabilir DDT ilaçlarının suspansiyon kabiliyeti
Aktif madde miktarı : % 50, konsantrasyon % 0,3

İnce ve yeknasak büyüklükteki zerreler kaide olarak yavaş çökerler ve mütecanis, zayıf eğilimli bir seyir takip ederler (Preparat I). İnce ve kaba zerrelerin bir arada bulunması veya ince zerrelerin topaklaşma yapıp dibe-

çökmesi halinde fena bir suspansiyon kabiliyeti meydana gelir (Preparat II' ve Preparat III.).

Kuru Madde ve Aktif Maddeye Göre Suspansiyon Kabiliyetinin Farklı Oluşu: Kuru madde üzerinden suspansiyon kabiliyeti ile aktif madde üzerinden suspansiyon kabiliyeti dereceleri bazı hallerde farklı olabilir (G. Frindt 1960) (Şekil: 2).

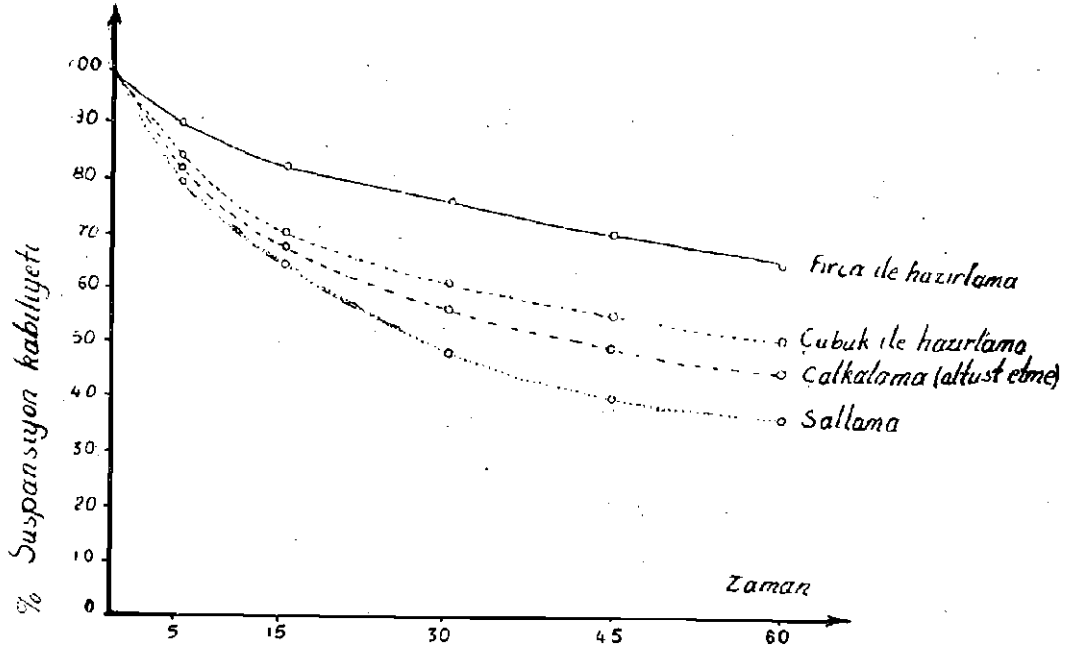


Şekil 2 : Kuru maddeye ve aktif maddeye göre suspansiyon kabiliyetinin mukayesesi
Aktif madde : Prep İV = % 50 Ferbam
Prep. V ve Prep. VI = % 50 DDT
Konsantrasyon % 0,3

Eğer eğriler arasında birbirinden çok farklı ayrılıklar gösterirse bu ilâcın fena bir üğütme emeliyesine tâbi tutulduğunu gösterir.

Mahlülün Hazırlanma Şeklinin Suspansiyon Kabiliyetine Tesiri: Suspansiyon kabiliyetine mahlülün hazırlanma şeklinin ve tarzının tesiri fazladır. (G. Frindt 1960) (Şekil: 3).

İğrilerin tetkikinden de anlaşılacağı üzere en iyi neticeyi fırça ile hazırlama vermektedir. Onun için laboratuvarda herhangi bir metoda göre suspansiyon kabiliyetini ölçmek için mahlülü hazırlarken metoda aynen sadık kalınmalı ve piyasa v.s. kontrollerde mukayese edebilmek için preparat başlangıçta nasıl hazırlanmışsa müteakip kontrollerde de aynı şekil ve tarzda hazırlanmalıdır. Muhtelif şekilde hazırlamaların suspansiyon kabiliyetine tesiri iyi preparatlarda çok fark etmezse de suspansiyon kabili-



Sekil 3 DDT-HCH Suspansiyon mahlûllerinin (%0.2) muhtelif şekilde hazırlanması

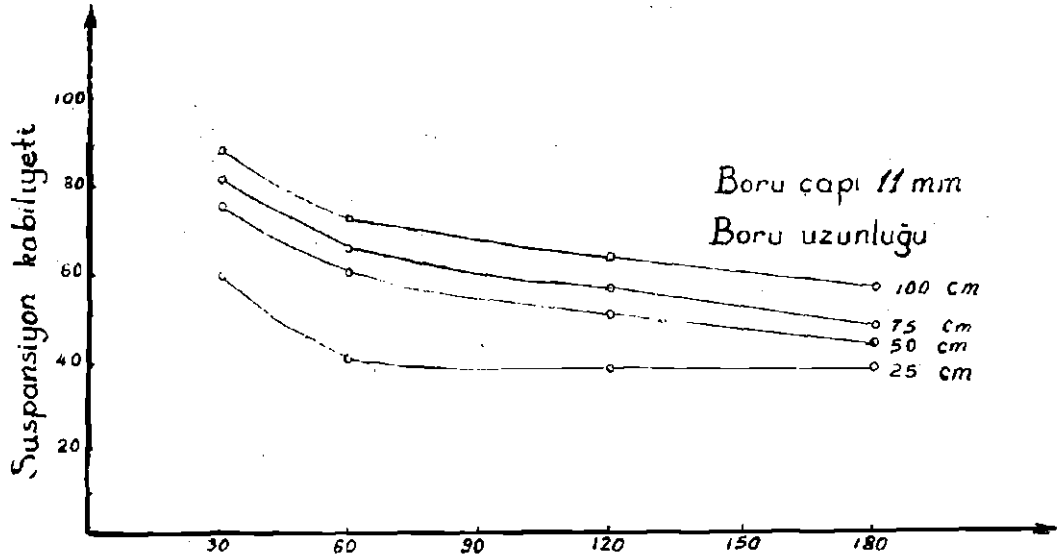
yeti zayıf preparatlarda oldukça mühim rol oynar. Tarla tabbikatlarında suspansiyonun bir değnek veya çita parçası yerine sert killi bir fırça ile hazırlanması iyidir.

Suların Sertliklerinin Suspansiyon Kabiliyetine Tesiri: Sert sular bazı hallerde düşük suspansiyon verirler. DDT, BHC, bakır oksiklorit ve muhtelif organik fungizitli preparatlar da sert su ile destile su arasında esaslı hiçbir fark olmazsada bazı ilaçlar Calsiyum tuzlarını reagize eden maddeler ihtiva ettiğinden bunların kontrolü bilhassa sert su ile yapılmalıdır.

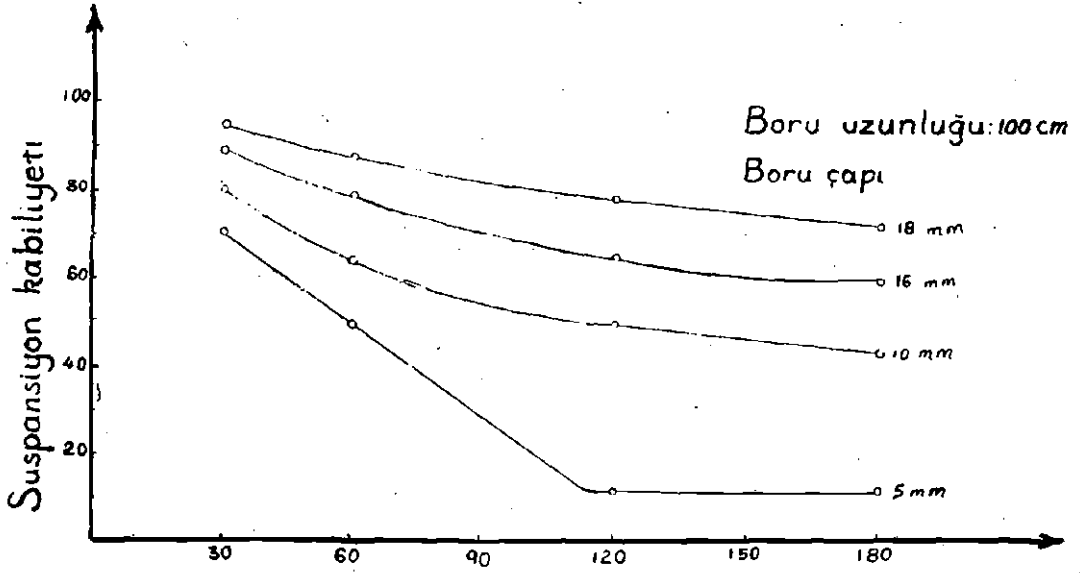
Boru Uzunluk ve Çapının Suspansiyon Kabiliyetine Tesiri: Suspansiyon kabiliyeti tayinine yarıyan boru veya silindirlerin uzunluk ve çaplarının suspansiyon kabiliyetlerine olan tesirleri çok fazladır (Milicevic ve Misic 1954) (Şekil: 4 ve 5).

Şekil: 4 ü tetkik edersek boru çapı sabit (11 mm.) kalıp boru uzunluğu fazlalastıkça suspansiyon kabiliyeti yükselmektedir. Mesel boru uzunluğu 25 cm. olduğu zaman suspansiyon kabiliyeti 30 dakika sonra % 60 ve boru uzunluğu 100 cm. olduğu zaman ise suspansiyon kabiliyeti aynı müddet sonra % 88 dir.

Aynı şekilde Şekil: 5 te de görüleceği üzere bu defa boru uzunluğu sabit (100 cm) tutulup boru çapı fazlalastıkça suspansiyon kabiliyeti gene artmaktadır. Meselâ çap 5 mm. iken 30 dakika sonra suspansiyon kabiliyeti % 70 iken çap 18 mm. ye çıkınca bu defa suspansiyon kabiliyeti % 95 olmaktadır.



Şekil 4 Suspansiyon kabiliyetine boru uzunluğunun tesiri



Şekil 5 Boru çapının suspansiyon kabiliyetine olan tesiri

NETİCE :

Suspansiyon kabiliyetinin biyolojik aktiviteye olan tesiri fazladır. Bu kabiliyetin ölçülmesi için muhtelif metodlar vardır. Her metodun iyi ve aynı zamanda kritik edilebilir tarafları olmakla beraber mühim olan bir preparatın başlangıçta hangi metoda göre muayenesi yapılmışsa aynı preparatın ilerideki kontrollerinde de (satın alma, piyasa kontrol, bozukluktan şüphe v.s.) aynı metod, mahlülü aynı hazırlama şekli, aynı boru çapı ve uzunluğu, aynı müddet ve derecede kurutma olmalıdır.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Bedeutung und die Messung der Schwebefähigkeit von Spritzpulvern.

Die Bedeutung der Schwebefähigkeit von Spritzpulvern ist sehr gross. Je grösser die Schwebefähigkeit, desto grösser die biologische Wirkung. Über die Schwebefähigkeit haben bis jetzt Trappmann (1925 und 1927), Hengl und Reckendorfer (1927), Fischer (1938 und 1951), World Health Organization (1952), Zeumer (1954) und G. Frindt (1960) gearbeitet. Jede Methode hat Vorteile und Nachteile.

Da der Trappmannsche Zweischenkelflockensmesser nach dem Prinzip der Dichtabnahme der Sedimentierenden Brühe arbeitet, kommt man bei gut schwebenden Suspensionen schwer zu Ergebnissen, die feinere Unterschiede in der Schwebefähigkeit zeigen. Der Hengl - Reckendorfersche Revolversedimentierapparat bleibt somit die geeignetste Vorrichtung für die Schwebefähigkeitsbestimmung, denn bei ihm wird der Sedimentationvorgang von aussen nicht gestört. Bei der Messung der Schwebefähigkeit liegt die Schwierigkeit in der Masse der dispergierten Phase, da die Masse das gebundene Wasser als Feuchtigkeit und auch die löslichen Bestandteile umfasst.

Bei der Zylindermethode von Fischer und WHO - Methode führt man durch die Flüssigkeitsabnahme immer einen veränderlichen Fehler in der Messung ein.

Es gibt viele Faktoren, die auf die Schwebefähigkeit, Einfluss haben. Das sind folgende:

Sedimentationszeit, Feinheitsgrad der Praeparate, Unterschiedliche Methode, Formulantechnik, unterschiedliches Ansetzen einer Spritzbrühe, die Härte des Wassers, Rohrdurchmesser und Rohrlänge.

Die Gesamt - und Wirkstoffschwebefähigkeit eines Mittels ist auch unterschiedlich.

L I T E R A T Ü R

- FISCHER, W. : Über die an Calciumarsenate zu stellenden Anforderungen. Nachr. Bl. Dt. Pfl. Schutzd. 1938, **18**, 97 - 99
- FISCHER, W. : Die Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln (Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs - und Untersuchungsmethodik [Methodenbuch] Band VII), 2. Aufl. Raabe und Berlin 1951
- FRINDT, G. : Ein Gerät zur Bestimmung der Schwebefähigkeit von Spritzmitteln Nachr. Bl. f. d. Dt. Pfl. Schutzd. Neue Folge, Jahrg. 14, Heft 2, Februar 1960 S. 32-37.
- HENGL, Fr. und P. RECKENDORFER : Untersuchungen über die Schwebefähigkeit von Spritzmitteln. Fortschr. Landw. 1927, **3** 686, 693

- MILICEVIC, B. Und MISIC, N. : Bedingungen für die exakte eBstimmung der Schwebefähigkeit von Pflanzenschutzmittelsuspensionen. Verhandlungen des IV. Intern. Pflanzenschutzkongresses, Hamburg, 8. - 15. Sept. 1957, 1053 - 1054.
- OKDEMİR, Ş. ve ŞİMŞİR, N. : Suda ıslanabilen toz ilaçların suspansiyon kabiliyetinin tayini Bitki Koruma Bülteni, 1961, **2**, 8, 48 - 54.
- TRAPPMANN, W. : Vergleichende Messung der Schwebefähigkeit von Arsenmitteln, Nachr. Bl. Dt. Pfl. Schutzd. 1925, **5**, 66-67.
- TRAPPMANN, W. : Schädlingsbekämpfung, Grundlagen und Methoden im Pflanzenschutz. Verlag Hirzel, Leipzig, 1927.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION : Specifications of Pesticides, Genf 1956 ve 1961.
- ZACH, C. : Einfache Schnellmethode zur Siebenanalyse von Pflanzenschutzmitteln. Verhandlungen des IV. Intern. Pflanzenschutzkongresses, Hamburg, 8. - 15. Sept. 1957, 1071-1073.
- ZEUMER, H. : Die Bestimmung der Schwebefähigkeit von Spritzsuspensionen. Methoden zur Prüfung von Pflanzenschutz- und Vorrats - schutzmitteln L IX. Nachr. Bl. Dt. Pfl. schutzd. (Braunschweig) 1954, **6**, 57 - 58.