

66180

HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞANLIURFA İLİ TARIM ALANLARINDA KULLANILAN TRİFLURALİN
ETKİ MADDELİ HERBİSİTLERİN TOPRAKTAKİ DEGRADASYONUNUN
BİYOMETRİ ŞİŞELERİ VE NÜKLEER TEKNİKLER KULLANILARAK
ARAŞTIRILMASI

Göksel SEZEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOLOJİ ANABİLİM DALI

1997
ŞANLIURFA

YÜKSEK ÖĞRETİM YÜRÜTME KURULU
ŞANLIURFA

HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞANLIURFA İLİ TARIM ALANLARINDA KULLANILAN TRİFLURALİN ETKİ
MADDELİ HERBİSİTLERİN TOPRAKTAKİ DEGRADASYONUNUN BİYOMETRİ
ŞİŞELERİ VE NÜKLEER TEKNİKLER KULLANILARAK ARAŞTIRILMASI

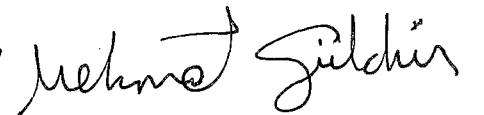
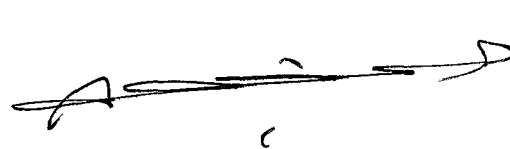
Göksel SEZEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOLOJİ ANABİLİM DALI

Prof. Dr. M. Yaşar ÜNLÜ
Enstitü Müdürü

Bu tez 10.10.1997 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek oybirliği/
oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. M. Yaşar ÜNLÜ Doç. Dr. Abuzer YÜCEL Yrd. Doç. Dr. M. Ertuğrul GÜLDÜR
İmza İmza İmza



ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmada Şanlıurfa ili Harran Ovası topraklarında trifluralin etki maddeli herbisitlerin etkisi ve akibetleri araştırılmıştır. İlk olarak bu bölgede yapılan böyle bir araştırma konusunun bana verilmesinde ve çalışmalarım boyunca çok değerli bilgileriyle yardımcı olan ve yönlendiren çok kıymetli Hocam **Prof. Dr. M. Yaşar ÜNLÜ**'ye, şükranlarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar ve tez çalışmalarımı yürüttüğüm Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi (ANAEM) Radyasyon Uygulama Bölümü'ndeki Pestsit Laboratuvarı'nda çalışmama imkan sağlayan **Tüm Yetkililere** teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca gerek laboratuvar çalışmalarında, gerekse tez araştırma ve yazım aşamalarında her türlü destek, fikir ve eleştirileriyle yardımlarını esirgemeyen çok kıymetli **Dr. Kıymet GÖZEK'e, Dr. Osman TIRYAKI'ye, Dr. Ülkü YÜCEL'e, Dr. Perihan AYSAL'a** ve **Diğer Çalışanlara** teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarımın her aşamasında bana desteğini ve yardımını esirgemeyen ve her türlü sıkıntıya katlanan sevgili eşim **Fatma SEZEN'e** teşekkür ederim.

Tezimi proje olarak destekleyen **HR. Ü. Proje Fon Müdürlüğü'ne** teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
ŞEKİLLER ve TABLOLAR.....	III
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	IV
1. GİRİŞ.....	1
2 ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
2.1 RADYOAKTİVİTE VE RADYOİZOTOPLAR HAKKINDA KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1.1 Radyoaktivite Birimleri.....	6
2.1.2. Pestisitlerin Radyoizotop ile işaretlenmesi.....	6
2.2 PESTİSİTLER İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	8
2.2.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması.....	9
2.2.2. Pestisitlerle ilgili Bazı Tanımlar.....	9
2.2.3. Dünyada, Türkiye’de ve Şanlıurfa’da Pestisit Kullanımı.....	11
2.3 TOPRAK.....	13
2.3.1. Toprak Canlıları ve Topraktaki Rollerini.....	13
2.3.1.1. Bitki (Flora):.....	13
2.3.1.2. Hayvan (Fauna).....	14
2.3.2. Toprakların Biyolojik Aktivitesi.....	15
2.3.3. Toprakların Biyolojik Aktivitesinin Ölçüm Metotları.....	16
2.4 PESTİSİTLERİN TOPRAKTAKİ DAVRANIŞLARI.....	17
2.4.1 Pestisitlerin Bozunma Yolları.....	18
2.4.1.1 Biyolojik Olmayan Bozunma.....	18
2.4.1.2. Biyolojik Bozunma.....	19
2.4.1.3. Pestisitlerin Biyodegradasyonunda Etkili Olan Mik.org’lar.....	20
2.5. PESTİSİT ANALİZİNDE UYGULANAN YÖNTEMLER.....	22
2.5.1. Sıvı Sentilasyon Tekniği.....	22
2.5.2. Yakma işlemi.....	24
2.5.3. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (SFE).....	25
2.6 TRİFLURALİN İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	28
3. MATERYAL VE METOT.....	32
3.1. MATERYAL.....	32
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	32
3.1.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	35
3.2. METOT.....	36
3.2.1. Toprak Örneklerinin Alınması.....	36
3.2.2. ¹⁴ C-Trifluralinin Hazırlanması.....	38
3.2.3. ¹⁴ C-Trifluralinin Toprağa Uygulanması.....	38
3.3. DENEMEDE YAPILAN ANALİZLER.....	40
3.3.1. KOH Tuzak Çözeltilerinin Analizi.....	40
3.3.2. Toplam Kalıntıların Analizi.....	40
3.3.3. Toprak Örneklerinin Alınması ve SFE ile Ekstraksiyon:.....	41
3.3.4. Bağlı Kalıntıların Analizi:.....	41

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	43
4.1 ¹⁴ C-TRİFLURALİNİN TOPRAKLARINDA ¹⁴ CO ₂ 'e BOZUNMASI....	43
4.2. ¹⁴ C-TRİFLURALİNİN TOPRAKTAKİ TOPLAM KALINTISI	46
4.3. ¹⁴ C -TRİFLURALİNİN SFE İLE EKST. EDİLEBİLİR KALINTISI.....	46
4.4 ¹⁴ C -TRİFLURALİNİN TOPRAKTAKİ BAĞLI KALINTISI.....	50
5. KAYNAKLAR	54
6. ÖZGEÇMİŞ.....	59



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ŞANLIURFA İLİ TARIM ALANLARINDA KULLANILAN TRİFLURALİN ETKİ MADDELİ HERBİSİTLERİN TOPRAKTAKİ DEGRADASYONUNUN BİYOMETRİ ŞİŞELERİ VE NÜKLEER TEKNİKLER KULLANILARAK ARAŞTIRILMASI

Göksel SEZEN

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyoloji Anabilim Dalı

1997, Sayfa:59

Çalışmada Harran Ovasında killi üç toprak serisinde ^{14}C -trifluralinin biyometri şişeleri kullanılarak mikrobiyal degradasyonu ile toplam, ekstrakte edilebilir ve bağlı kalıntıları araştırılmıştır.

Uygulamadan 350. gün sonunda başlangıçta uygulanan aktiviteye göre toplam, süperkritik akışkan (SFE) ile ekstrakte edilebilir ve ekstrakte edilemeyen bağlı kalıntıları yüzdeleri sırasıyla; Gürgelen toprak serisi için %60,36, %31,67 ve %29,30; Harran toprak serisi için %51,75, %19,95 ve %28,50; İkizce toprak serisi için %45,35, %19,18 ve %22,78 olarak bulunmuştur. Uygulamadan 441. gün sonunda başlangıçta uygulanan aktiviteye göre mikrobiyal degradasyon yüzdeleri; Harran, Gürgelen ve İkizce toprak serilerinde sırasıyla %6,5, %5,37 ve %3,44 olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak Harran Ovası topraklarında trifluralinin mikrobiyal degradasyonunun çok yavaş gerçekleştiği, zamanla topraklara kuvvetli bir şekilde bağlanarak biriktiği ve yarılanma ömrünün çok uzun olduğu görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELELER: ^{14}C -trifluralin kalıntısı, Harran Ovası toprakları, Mikrobiyal degradasyon, Pestisit kalıntısı, Süperkritik akışkan (SFE) ile ekstraksiyon,

ABSTRACT

Master Thesis

THE INVESTIGATION OF THE DEGRADATION OF ¹⁴C-TRIFLURALIN USED IN SOILS WHERE THE AGRICULTURAL ACTIVITIES DONE IN THE REGION OF ŞANLIURFA PROVINCE

Göksel SEZEN

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Biology

1997, Page:59

The study reports the investigation of total, extractable and bound residues with microbiological degradation using the biometer flasks of ¹⁴C-trifluralin in three series of soils with clay in Harran Plain.

At the end of 350. days, the percentages of the total, extractable and non-extractable bound residues with supercritical fluid have been dedected related to the initial activity and given respectively; Gürgelen 60,36%, 31,67%, 29,30%, Harran 51,75%, 19,95%, 28,50% and İvizce 45,35%, 19,18%, 22,78%. At the end of 441. days, the percentages of the microbiological degradation related to the activity applied of the beginning were dedected as follows; Harran 6,5%, Gürgelen 5,37% and İvizce 3,44%.

Consequently, the microbiological degradation of ¹⁴C-trifluralin in soils of Harran Plain was observed to proceed slowly and to accumulate with binding to the soil with the time by any means, and to have a long half-live.

KEY WORDS: ¹⁴C-trifluralin Residues, Soils of Harran Plain, Microbiological Degradation, Pesticide Residues, Supercritical Fluid Extraction.

ŞEKİLLER

Şekil 1. Pestisitlerin bileşimindeki etkili madde grubuna göre sınıflandırılmaları.....	10
Şekil 2. Toprağın kapsamına giren çeşitli unsurlar	13
Şekil 3. Pestisitlerin toprak-bitki sistemindeki davranışları	17
Şekil 4. Pestisit kalıntılarını etkileyen toprak süreçleri	20
Şekil 5. Sıvı sintilasyon cihazının şeması.....	23
Şekil 6. Fotoçoğaltıcının çalışma prensibi.....	24
Şekil 7. Yakma cihazı.....	25
Şekil 8. Süperkritik akışkan ekstraksiyon aleti.....	27
Şekil 9. Biometre şişesi.....	35
Şekil 10. Harran Ovasında toprak örneklerinin alındığı yerler.....	37
Şekil 11. Toprak ve KOH örneklerinin analizlerinde izlenen akım şeması.....	39
Şekil 12. Trifluralinin Harran Ovası topraklarında 441 günlük degradasyonu.....	45
Şekil 13. ¹⁴ C-trifluralin uygulamasından sonraki 350 gün içerisinde Harran Ovası topraklarındaki toplam kalıntıların dağılımı.....	48
Şekil 14. ¹⁴ C-trifluralin uygulamasından 350 gün içerisinde Harran Ovası topraklarındaki ekstrakte edilebilir kalıntıların dağılımı.....	49
Şekil 15. ¹⁴ C-trifluralin uygulamasından sonraki 350 gün içerisinde Harran Ovası topraklarındaki bağlı kalıntıların dağılımı.....	51

TABLolar

Tablo 1. Pestisit araştırmalarında kullanılan radyoizotopların özellikleri.....	06
Tablo 2. Radyoaktif bozunma modelleri	07
Tablo 3. Pestisitlerin kullandıkları zararlılara göre sınıflandırılmaları.....	09
Tablo 4. Türkiye ve Şanlıurfa pestisit tüketiminin yıllara göre preparat olarak kullanımı.....	12
Tablo 5. Toprak içerisinde, bitki ve hayvanlar aleminin değişik grupları.....	14
Tablo 6. Pestisitlerin biyodegradasyonunda etkili mikroorganizmalar.....	21
Tablo 7. Toprakların özellikleri.....	36
Tablo 8. ¹⁴ C-Trifluralinin Harran Ovası topraklarında ¹⁴ CO ₂ 'e bozunmasının zamana göre incelenmesi.....	44
Tablo 9. Değişik zamanlarda alınan Harran Ovası toprak örneklerinde toplam ¹⁴ C- kalıntıları.....	47
Tablo.10. Değişik zamanlarda alınan Harran Ovası toprak örneklerinde ekstrakte edilebilir (SFE ile) ¹⁴ C-kalıntıları	47
Tablo 11. Değişik zamanlarda alınan Harran Ovası toprak örneklerinde bağlı ¹⁴ C-kalıntıları.....	50

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bq	:Bir saniyedeki parçalanma
Ci	:Bir gram radyumun aktivitesi
DPM	:Radyoaktif maddelerin bir dakikadaki parçalanması
LC 50	:Populasyonun %50'sini öldüren zehirli bileşik miktarı
EC 50	:Populasyonun %50'sini öldüren konsantrasyon
ED	:Populasyonun %50'sini öldüren doz
DHG	:Dehidrogenaz aktivitesi
DPM	:Dakikada Bir Parçalanma (Disintegration Per Minute)
GAP	:Güneydoğu Anadolu Projesi
HPLC	:Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
K.D.K.	:Kation değişim kapasitesi
KOH	:Potasyum hidroksit
LSC	:Sıvı sintilasyon sayacı
PPB	:Milyarda Bir Kısım (Part Per Billion)
PPM	:Milyonda Bir Kısım (Part Per Million)
PPO	:2,5-difenil oksazol
POPOP	:1,4-bis-2-(5-feniloksazol)
PM	:Fotoçoğaltıcı tüp
RL 50	:Bir petisitinin etkisinin yarıya inmesi için geçmesi gereken süre
S	:Örnek (numune)(Sample)
SFE	:Süperkritik akışkan ile ekstraksiyon (Supercritical Fluid Extraction)
TLC	:İnce tabaka kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
TPF	:Trifeniltetrasolyum klorür
TR ve TR1	:Trifluralin
TR2-TR28	:Trifluralinin tanımlanabilen parçalanma/dönüşüm ürünleri
IAEA	:Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı
UV	:Ultraviyole ışınları

1. GİRİŞ

Hiç bir canlı topluluğu sürekli olarak büyüyemez. Topluluğun büyüklüğü yaşama alanı, besin gibi yaşam için gerekli kaynakların yeterliliği ile sınırlanır. Varlıklarını sürdürebilmek için topluluklar yaşam kaynakları ile dengede kalmak zorundadırlar. Ekolojinin bu temel ilkesi tüm varlıklar için geçerlidir. Oysa insan nüfusu biyolojik tarihi boyunca sürekli olarak artmıştır. Tarih öncesi devirlerde bir kaç milyon tahmin edilen insan nüfusu 17. yüzyılda 500 milyona, 19. yüzyılda 1 milyara ulaşmıştır. 2000 yılında ise 7 milyarı aşacağı tahmin edilmektedir. İnsanların yaşam kaynaklarına yaptıkları baskı iki boyutta artmaktadır; bir taraftan insan nüfusu sayıca artarken, diğer taraftan da birey başına düşen enerji tüketimi, yaşam kaynakları üzerine yapılan talep de artmaktadır (1). Hızlı bir şekilde artan dünya nüfusunun gıda ihtiyacının karşılanması için tarım ürünleri üretiminde iki yol takip edilmektedir. Birincisi tarımsal üretim yapmaya uygun olan ve/veya olmayan yeni arazileri veya toprakları tarımsal üretime açmak, (daha çok orman ve çayır-mera arazileri) ikincisi ise modern teknik ve yöntemlerin kullanılması ve uygulanmasıdır. Bunlar sulama, gübreleme, arazi ve tohum ıslahı, mekanizasyon gibi faaliyetlerin yanında zirai mücadele de büyük önem kazanmaktadır.

Pimentel ve Pimentel'in (1979) hesaplamalarına göre dünya yıllık tarım üretiminin yaklaşık %35'i yabancıot, zararlı ve hastalıklar yoluyla kayba uğramaktadır. Bu oran içinde zararlılar %12, hastalıklar %12, yabancıotlar %9 ve kemirgenlerin %1 civarında zarar verdikleri saptanmıştır (2). Değişik ülkelerde yabancıotlardan dolayı ürün kayıpları; Sudan'da pamukta %90, yerfistiğinde %60-90, İngiltere'de soğanda %99, buğdayda %66, Kolombiya'da çeltikte %30-73, Nijerya'da sorgumda %50-70, Amerika'da şekerpancarında %78-93, soyada %74, Batı Hindistan'da tatlı patatesten %78 ve Meksika'da mısırdan %56-84 olarak saptanmıştır (3).

Tarımsal ürünlerin üretiminde hastalık, zararlı ve yabancıotların oluşturduğu zararı azaltmak ve kaliteyi yükseltmek zirai mücadelenin ana hedeflerindedir. Zirai

mücadele yöntemlerinin başlıcaları; kültürel önlemler, biyolojik, fiziksel ve kimyasal mücadele vb. olarak sıralanabilir. Bunlar içinde kimyasal mücadele kolay uygulanabilirliği, sonucunun hemen alınabilmesi ve ekonomikliği gibi özellikleriyle üreticiler tarafından en çok tercih edilen mücadele yöntemi haline gelmiştir. Hatta zirai mücadele denildiğinde sadece kimyasal mücadele akla gelmektedir. Bu yöntemle yapılan bilinçsiz uygulamalar sonucunda geri dönüşü zor olumsuzluklar yaşanmaktadır (4).

Tarım; doğal çevreye yapılan çok önemli müdahaleler grubu olarak kabul edilmekte ve dolayısıyla sonuçları da çok yönlü olmaktadır. Tarım uygulamalarıyla pekçok bitkisel ve hayvansal popülasyonun uyum içindeki yaşamı bozulmakta ve özellikle “monokültür” tarım ile basite indirilmektedir. Bunun sonucu olarak bu gibi alanlarda bitki ile beslenen, yani “fitofag” türlerin salgın yapma olasılığı artmaktadır. Diğer taraftan da topraktaki besin maddeleri, su, gübre ve güneş ışığını kullanan; zararlılara ve hastalıklara konukçuluk yapan; sulama ve hasat sisteminin etkinliğini azaltan yabancıot popülasyonu da artırılmış olmaktadır. Bu durumda, bu gibi türlere karşı savaşım yolları denenmektedir ki, bunlardan en çok başvurulanı maalesef doğaya en çok zarar veren kimyasal savaşımdır (5).

Pestisit veya biyositler arzu edilmeyen hayvansal, bitkisel veya mikrobiyal organizmaların yok edilmesinde kullanılan her türlü anorganik, doğal veya sentetik organik kimyasal bileşiklere verilen genel isimdir (6). Pestisitlerin ideal olarak seçici özellikte olması, yani hedef organizmaya etkili, diğer organizmalara ise etkisiz olması istenir. Ancak günümüzde kullanılan pestisitlerin çok az bir kısmı bu özelliği taşımakta ve uygulama alanındaki organizmalarla beraber, çevredeki flora ve faunayı da önemli ölçüde etkilemektedir (7).

İkinci Dünya Savaşı yıllarında keşfedilen ve 1950-60’lı yılların cankurtaran ilacı olarak bilinen DDT’nin çevrede bıraktığı kalıcı olumsuz etki ve kirlenme sonuçlarından sonra kullanımının yasaklanmasına rağmen ülkemizde *süne (Eurygaster integriceps Put)* mücadelesinde 1980’li yılların sonuna kadar kullanılmış olması ve tüketimin büyük bir kısmının GAP Bölgesinde yapılması bölge açısından konunun

önemini ortaya koymaktadır (8). Güneydoğu Anadolu Projesi (GAP)'ın kademe kademe gerçekleşmesiyle beraber kuru ve nadas ağırlıklı tarımdan sulu tarıma geçilmesi bölgenin ekoloji ve bazı iklimsel özelliklerini değiştireceği muhakkaktır. Bu değişiklikler ile birlikte hastalık, zararlı ve yabancıot popülasyonunda yeni türler ve artışlar görülecektir. Tarımsal üretimi arttırmak için, pestisit kullanımında çok büyük artışlar meydana gelecek ve buna bağlı olarak toprakta ve çevrede pestisit kirliliğinin ortaya çıkması kaçınılmaz olacaktır.

Bir defalık pestisit uygulanmasının gıda maddeleri ve toprak için çok zararlı olmadığı yapılan araştırmalar sonucu tespit edilmiştir. Bilinmesi gereken noktalar şunlardır.

- Bu pestisitlerin canlı ve cansız çevrenin üyelerinde birikimi ne gibi olaylara sebep olacaktır?

- Uzun yıllar boyu sürekli toprağa uygulanan bu maddelere karşı toprağın kapasitesi ne kadardır?

- Pestisit kalıntısı içeren toprakta yetiştirilen bitkilere geçen pestisit miktarı ne kadar olmaktadır (9).

Radyoizotop izleme tekniği, pestisit kalıntılarının yapısı, miktarı ve kalıcıklarını inceleyen çalışmalarda kullanılan modern tekniklerden biridir. Pestisit ^{14}C ile işaretlenmesi suretiyle bitki tarafından alınımı, taşınması, metabolizması, fotokimyasal, kimyasal ve mikrobiyal degradasyonu, topraktaki adsorpsiyon-desorpsiyonu ve translokasyonu hakkında geniş bilgi sağlanabilmektedir (10). Bu tekniğin ölçümlerinin gayet hassaslıkla yapılabilmesi, kimyasal saflığa ihtiyaç duyulmaması, kimyasal yöntemlerle tespit edilemeyen canlı dokuya geçmiş bulunan kimyasal bileşiğin kalıntısı ve uğradığı kimyasal değişikliklerin tespit edebilmesi, son derece duyarlı kolay ve çabuk sonuca varılabilmesi gibi avantajlar vardır. İzotop izleme teknikleri son yıllarda bütün ülkelerde kimya, tıp, tarım ve hayvancılık gibi fen bilimlerinin ve tekniğin bütün dallarında kullanılmaktadır (11).

Bu alışmada; Harran Ovası'nda çok kullanılan herbisitlerden biri olan trifluralinin topraktaki mikrobiyal parçalanma hızı, ekstrakte edilebilen ve edilemeyen bağlı kalıntısı ve yarılanma süresinin laboratuvar şartlarında izotop izleme tekniği kullanılarak incelenmesi yapılmıştır.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1 RADYOAKTİVİTE VE RADYOİZOTOPLAR HAKKINDA KURAMSAL TEMELLER

Radyoaktivite bir atomun çekirdeğinden radyasyon yayılmasıdır. Bu olay ilk defa Yülek (1994)'ün bildirdiğine göre 1896'da büyük Fransız fizikokimyacı H.Becquerel tarafından keşfedilmiştir (12). Çekirdeklerinde eşit sayıda proton, farklı sayıda nötron bulunan atomlara izotop denir. Bir elementin bütün izotopları kimyasal bakımından aynı olmalarına karşın, çekirdek fiziği yönünden farklı özellikler gösterir. İzotoplar, periyodik tablodaki yatay sıralarda yanyana bulunurlar. Bir elementin birden fazla kararlı veya kararsız izotopları bulunabilir.

Örneğin ; Hidrojen ^1H , ^2H , ^3H .

Karbon ^{10}C , ^{11}C , ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C , ^{15}C , ^{16}C .

Oksijen ^{14}O , ^{15}O , ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , ^{19}O , ^{20}O (9).

Bir izotopun çekirdeğindeki nötronun protona oranı kafi derecede büyükse bu durum, çekirdeğin kararsız hale gelmesine yol açar. Kararsız haldeki çekirdek, yapısını değiştirerek (bozularak) kararlı hale gelir. Kararsız atomlar enerjik parçacıklar olarak kararlı atomlar haline gelirler. Sonuçta, başlangıçtaki atomdan tamamen farklı bir atoma dönüşür. Bu yeni atoma, bozunma ürünü veya ürün izotop, çekirdekten yayılan enerjik parçacıklar ve ışınlarla radyasyon, radyoaktif olan elementlere radyoaktif izotop yada radyoizotop denir (12). Doğal radyoaktif elementlerin parçalanma ürünleri veya yapay olarak elde edilen radyoizotoplar kimya, tıp, biyoloji, endüstri, tarım, hayvancılık ve pestisit kalıntı analizleri gibi bir çok dalda kullanılırlar (9).

Araştırmalarda kullanılan başlıca radyoizotoplar, yarı ömürleri ve radyasyon tipleri Tablo 1'de verilmiştir (12;13).

Tablo 1. Pestisit araştırmalarında kullanılan radyoizotopların zellikleri

Radyoizotop	Yarı mr	Radyasyon Tipi	Radyasyon Enerjisi (keV)
¹⁴ C	5730 yıl	β^-	156
³ H	12.3 yıl	β^-	18.6
³⁵ S	88 gün	β^-	160
³² P	14.3 gün	β^-	1700

2.1.1 Radyoaktivite Birimleri

Aktivite saniyedeki çekirdek parçalanması olarak ifade edilir (13). Aktivite birimi SI sisteminde Bequerel (Bq)'dir. Daha nce Curie (Ci) kullanılmaktaydı. 1 Ci= $3.7 \cdot 10^{10}$ Bq'dir. Radyoizotop izleme çalışmalarında çoğunlukla kullanılan birimler aşağıdadır: (dis = disintegrations = par = parçalanma)

1 Bq	1 par./s
K Bq (10^3 Bq)	1.000 par./s
1 M Bq (10^6 Bq)	1.000.000 par./s
1 n Ci (10^{-9} Ci)	37 par./s
1 μ Ci (10^{-6} Ci)	37.000 par./s
1. m Ci (10^{-3} Ci)	37.000.000 par./s (13).

Bir radyoizotopun bozunma Őekilleri için ayrıntılı olarak hazırlanmış bozunma Őema veya listelerine bakmak gerekir. Sekiz çeşit radyoaktif bozunma modeli Tablo 2.'de görülmektedir(15).

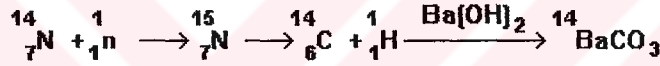
2.1.2. Pestisitlerin Radyoizotop İle İşaretlenmesi

Radyoizotop ile bir pestisiti etiketlemenin ilk basamağı doğal olarak bulunmayan radyoizotopun elde edilmesidir. Çalışmamızda kullanılan ¹⁴C radyoizotopunun yarı ömrü 5730 yıldır ve gerekli aktiviteyi elde etmek için bir yıl gibi

uzun süre reaktörde ışınlamak gerekmektedir. $Ba^{14}CO_3$ elde etmek için aşağıdaki reaksiyonlar olur.

Tablo 2. Radyoaktif bozunma modelleri

Radyoaktif Bozunma Modelleri	Radyoaktif Bozulma Modeli	Orjinal Atomun Numarası	ÜrünAtomun Atom Numarası
1-Alfa Bozunması	α	Z	Z+2
2-Beta Negatif Bozunması	β^-	Z	Z+1
3-Beta Pozitif Bozunması	β^+	Z	Z-1
4-Elektron Yakalanması (E.C.)	E.C.	Z	Z-1
5-İç Dönüşüm (I.C.)	I.C.	Z	Z
6-İzomerik Geçiş(I.T.)	I.T.	Z	Z
7-Gama ışınları yayınlanması	γ	Z	Z
8-Nötron yayınlanması	n	Z	Z



$Ba^{14}CO_3$ 'ten diğer birçok etiketli bileşikler türetilir. Etiketlemede bileşiğin etiketlendiği izotopun çeşiti, etiketlenmenin yeri, radyoaktif etiketlenen bileşiğin özgül aktivitesi, kararlı izotoplarla etiketlenmede izotop oranı, etiketlenen bileşiğin radyokimyasal saflığı gibi parametreler önemlidir (9).

İstenen özellikleri taşıyan etiketli bileşiğin elde edilmesi için en uygun metodun geliştirilmesinde çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bunlar;

- - $Ba^{14}CO_3$ 'den çıkılarak etiketleme
- - Sentez yolu ile etiketleme
- - İzotop değişimi ile etiketleme
- - Biyokimyasal yöntemi ile etiketleme
- - Geri tepme etkisi ile etiketleme
- - Kendi kendine etiketleme (9).

Radyoizotop ile etiketli atom veya bileşik, renkli bir madde ile işaretlenmiş gibi bulunduğu her yerde kendini izlettirir. Bu nedenle bu yönteme izleme (tracer) tekniği

veya “indikatör” yöntemi denir. Etiketli bileşiklerin indikatör olarak kullanılmaları için gerekli koşul, incelenen bileşik ile kimyasal açıdan aynı olmalarıdır. İzleme tekniği ile yapılan analizlerin duyarlılığı kullanılan etiketli bileşiğin özgül aktivitesine bağlıdır. Özgül aktivite düştükçe radyoaktivite sayımı için daha fazla maddeye gerek olacağından yöntemim duyarlılığı azalır. Bu nedenle etiketlemede kullanılan radoizotopun aktifliği ve yarılanma süresi öyle olmalıdır ki hem radyoizotop deney süresince ölçülebilir şiddette aktifliğe sahip olmalı, hem deney bitimine kadar parçalanıp bitmemelidir (9;13).

2.2 PESTİSİTLER

Tarımsal etkinliklerde üretim, depolama ve tüketim aşamalarında gıda maddelerine, doğal yada insan tarafından üretilen ormanlara ve bahçelere zarar veren her türlü hayvansal, bitkisel ve mikrobiyal organizmaları yoketmek veya en az düzeye indirmek için kullanılan her türlü toksik etkili kimyasal maddelere pestisit denir.

Bir pestisit sadece etkili madde olarak zararlı, hastalık etmenleri ve yabancıotlara karşı kullanılmaları uygun değildir. Pestisitler bu şekilde kullanıldıklarında etkileri düşük olabilir, bitkilere zehirli yani fitotoksittirler, çevreye daha fazla zararlı olurlar ve kullanılmaları da güç olur. Bu nedenle pestisitler etkili madde, dolgu maddesi ve diğer maddeler olmak üzere üç ana unsurdan meydana gelir (15;16).

Pestisit içinde bulunan etkili madde öldürücü olan ana unsurdur. Formülasyonlara göre değişmek üzere değişik oranlarda bulunur. Örneğin genellikle bu oran toz ilaçlarda (DP) %5, ıslanabilir toz ilaçlarda (WP) %20-80, emülsiyon konsantre ilaçlarda (EC) %20-60 arasında bulunur. Etkili maddeler sıvı, katı, yarı katı, kristal veya mum şeklinde bulunabilir (15).

Dolgu maddeleri herhangi bir kimyasal bileşikle tepkimeye girmeyen, bitkilerde kimyasal etkileşime neden olmayan ve etkili maddeleri taşıyan unsurdur. Dolgu maddeleri bir ilaçta etkili madde oranını düşürmeye yarayan maddelerdir ve mineral,

bitkisel ve sentetik yapıda olabilirler. Diğer maddeler ise pestisitlerin etkinliğini dayanıklılığını artıran uygulama kolaylığı sağlayan, bitkilere olumsuz etkisini azaltan uyarıcı maddelerdir. Bu maddeler pestisit bitki yüzeyine yayılmasını ve yapışmasını sağladığı gibi kekleşmesini, tozumasını ve köpüklenmesini de önleyici fonksiyonları vardır (15;16).

2.2.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması

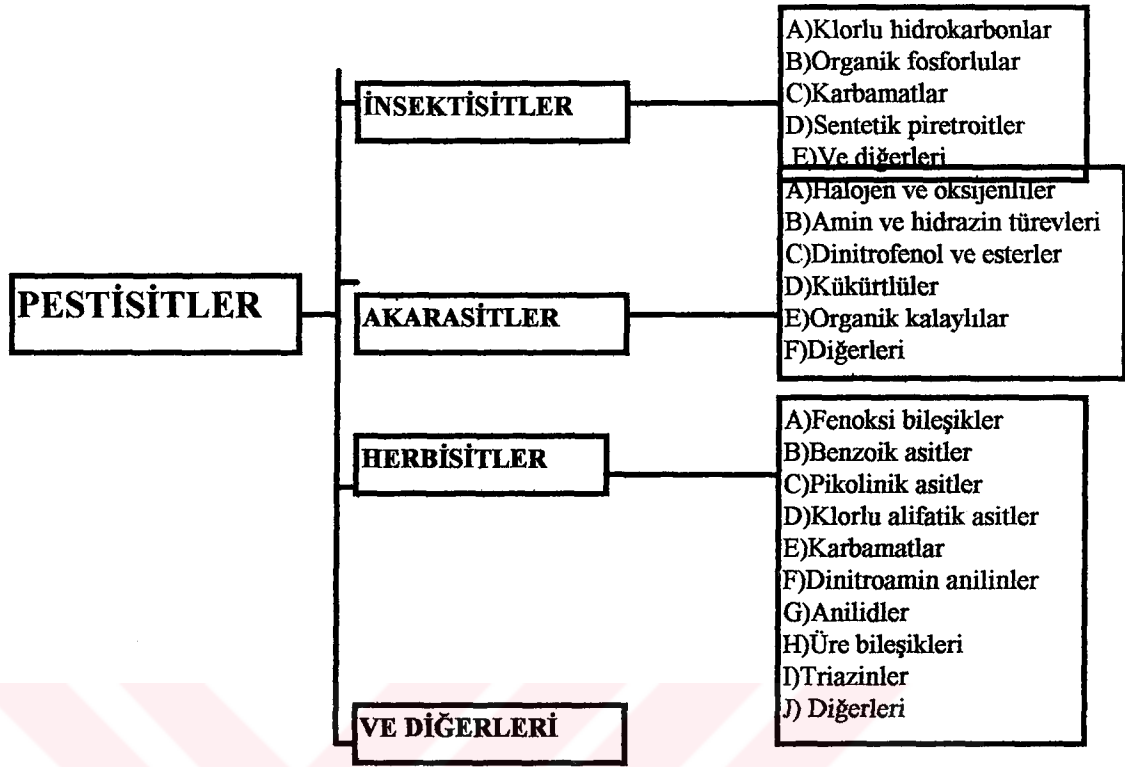
Pestisitler değişik özellikleri gözönüne alınarak çeşitli şekillerde sınıflandırılır. Tablo 3. ve Şekil 1.'de kullandıkları zararlılara ve bileşimindeki etkili madde grubuna göre sınıflandırılmaları verilmiştir (9;15;16;17).

2.2.2. Pestisitlerle İlgili Bazı Tanımlar

Doz: Hedef organizmaya etkili olan, birim alan veya birim hacimdeki etkili madde miktarına denir. Doz, etkili maddeye veya preparata göre verilebilir. Genelde, özellikle bilimsel anlamda etkili maddeye göre verilir. Tarla bitkilerinde ve tekyıllık bitkilerde yapılan ilaçlama bir tür yüzey ilaçlamasıdır. Bu nedenle doz g/da, ml/da, g/ha gibi birim alana göre verilir. Meyve ağaçları gibi çok yıllık bitkilerle, depo, ambar gibi kapalı hacimlerde ilaçlamalar bir tür hacim ilaçlamasıdır ve g/lt, g/ m³ gibi hacime göre verilir (15).

Tablo 3. Pestisitlerin kullandıkları zararlılara göre sınıflandırılmaları

	Böcekleri öldüren (İnsektisit)
	Fungusları öldüren (Fungusit)
	Fungusları durduranlar (Fungistatikler)
	Yabancıotları öldürenler (Herbisitler)
	Örümcekleri öldürenler (Akarasitler)
PESTİSİTLER	Bakterileri öldüren (Bakterisitler)
	Yaprak bitkileri öldürenler (Afitler)
	Kemiricileri öldürenler (Rodentisitler)
	Nematotları öldürenler (Nematositler)
	Yumuşakçaları öldürenler (Molluskisitler)
	Algleri öldürenler (Algisitler)
	Kuşları öldürenler (Avisitler)



Şekil 1. Pestisitlerin bileşimindeki etkili madde grubuna göre sınıflandırılması (Anonymous, 1984)

Letal doz: Öldürücü doz anlamına gelir ve pestisitlerin zehirliliğini belirler. Genellikle zararlı populasyonun % 50'sini öldüren doz seviyesi kullanılır ve buna LD 50 denir. Buna göre zararlı populasyonunda % 50 ölüm meydana getirebilmek için hedef organizmanın beher kg canlı ağırlığına miligram cinsinden verilmesi gereken pestisit miktarıdır ve mg/kg, ppm ve ppb olarak birimlendirilir (15).

Gaz etkili ilaçlar gibi bazı pestisitlerde LC (Letal Concentration), bazı Fungusitlerde EC (Effective Concentration), ED (Effective Dose) terimlerine de rastlanır. Bu terimler de aynı LD 50'de olduğu gibi zararlı populasyonda %50 ölüm meydana getiren konsantrasyon ve dozlardır (15).

Bir diğer toksikolojik terimde RL 50 (Residue Life) dir. Buna yarı ömür adı verilir. Bir pestisitinin etkisinin yarıya inmesi için geçmesi gereken süredir (15;16).

Tolerans: Pestisitlerin insan ve hayvan yiyeceği olarak kullanılan ürünlerde bulunmasına gözyumulabilen kalıntı miktarına denir ve ppm, ppb veya mg/kg ile ifade edilir. Bu değerler üzerinde olan pestisit miktarı, insan ve hayvanlar için zehirlidir. Pestisitlerin tolerans değerleri bazı faktörlere göre değişir. Bunlar Pestisit kimyasal yapısı, kullanma dozu ve formulasyonu, kültür bitkisi ve ürünün çeşiti, değerlendirme şekli, tüketilme sıklığı ve miktarı, ilaçlamadan sonra geçen süre ve iklim koşulları gibi faktörlerdir. Bir pestisit farklı bitki, ürün ve bölgede tolerans değerleri farklıdır. Tolerans değerleri toplumların beslenme rejimi, alışkanlıkları ve ürünün değerlendirme şekli göz önünde bulundurularak tespit edilir. Türkiye’de bu tolerans değerleri 03.09.1990 tarihinde yürürlüğe girmiştir (15).

Bekleme süresi : Pestisitler; bitkiye, ürüne ve toprağa uygulama sonrasında zaman içerisinde zehirliliklerini kaybederler. Dekompozisyon adı verilen bu olayla bir süre sonra ürün üzerindeki pestisit miktarı tolerans değerinin altına düşer. Bu süreye bekleme süresi denir. Pestisitlerde bekleme süresi pestisit kimyasal yapısına, kültür bitkisi çeşit ve değerlendirme şekline, iklim koşullarına ve çevreye göre değişir (15).

Bağışıklık Kazanma: Zararlılara karşı bir pestisit uzun süre tekrarlanan uygulamaları sonucu zararlı popülasyonda bu pestisite karşı dayanıklı ırklar oluşabilmektedir. Bunun sonucu bu pestisitler piyasadan çekilmekte veya dozun artırılarak uygulanmasına gidilmekte, böylece hem ekonomik kayıplar olmakta hem de tarımsal savaş girdileri artmakta, fakat en önemlisi çevre kirliliği meydana gelmekte ve sonuçta ekolojik denge bozularak son derece sağlıksız yapı oluşmaktadır (15) (16).

2.2.3. Dünyada, Türkiye’de ve Şanlıurfa’da Pestisit kullanımı

Dünya pestisit pazarının 1998’de 1993’e göre % 4.4’lük bir artışla 34.150 milyar dolara ulaşacağı tahmin edilmektedir. Bu ilaçların % 46’sı Herbisitler, % 30’u İnsektisitler, % 19 Fungisitler ve % 5’i diğer ilaçlardır (18).

Türkiye'deki pestisit pazarı 1995'te 261 milyon dolara ulaşmıştır. Bu pazarın % 47'si insektisitler, % 24'ü herbisitler, % 16'sı fungusitler ve %13'ünü diğer ilaçlar oluşturmaktadır. 1995 yılı itibarıyla pazardaki toplam ilaç potansiyeli yaklaşık 37 bin tondur. 1996 yılı itibarıyla % 50 insektisit, % 27 herbisit ve %18 Fungisit ve % 5'i diğer ilaçlar oluşturmaktadır. Toplam 1375 ruhsatlı ilaç vardır ve bunların 450-500 tanesi piyasada kullanılmaktadır. Kullanılan ilaçların % 21'i meyvecilik, %20'si ise pamuk tarımında kullanılmaktadır. Adana + İçel + Antalya + Ege Bölgesi, toplam pestisit % 65'ini kullanmaktadır (17). Tablo 4.'de Türkiye ve Şanlıurfa pestisit tüketiminin yıllara göre preparat olarak kullanımı görülmektedir(8;18;19).

Tablo 4. Türkiye ve Şanlıurfa pestisit tüketiminin yıllara göre preparat olarak kullanımı (Lt.,kg.)

Yıllar	1990	1991	1992	1994	1995	1996
Ş.urfa	450.774	561.709	567.655	558.144		1.007.373
Türkiye	34.054.943	28.220.456	29.938.617		36.993.000	

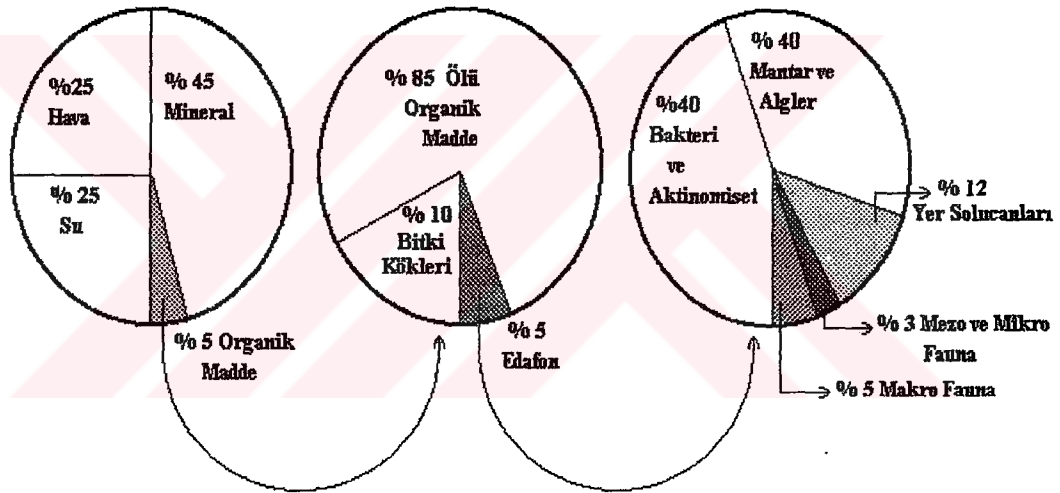
Şanlıurfa'da 1996 yılında kullanıldığı zararlı grubuna göre preparat miktarları ve yüzdeleri aşağıdaki gibi gerçekleşmiştir.

Insektisit:535,26 ton, %53,1; Herbisit:180,6 ton, %18; Fungisit:165 ton,%16,4
Akarasit:36,45 ton, %3,5; Diğerleri: 90 ton, %9; Toplam: 1.007,37 ton

2.3 TOPRAK HAKKINDA KURAMSAL TEMELLER

Toprak arzın yüzeyini ince bir tabaka halinde kaplayan, kayaların ve organik maddelerin türlü ayrışma ürünlerinin karışımından meydana gelen, içerisinde ve üzerinde geniş bir canlılar alemini barındıran, bitkilere durak yeri ve besin kaynağı olan belli oranlarda su ve hava içeren üç boyutlu bir ortamdır (20).

Toprak, içerisinde ve üzerinde sayısız mikro, meso, makro ve mega organizmaları barındıran ve doğadaki yaşam sirkülasyonunun en önemli bir kısmının yürütüldüğü bir ortamdır. Toprağın kapsamına giren çeşitli unsurların şematik ifadesindeki (Şekil 2.) yüzdeler toprak cinsi, iklim, topoğrafya, ana madde, vejetasyon örtüsü gibi çok duruma göre değişebilmektedir (21;22).



Şekil 2. Toprağın kapsamına giren çeşitli unsurlar

2.3.1. Toprak Canlıları ve Topraktaki Roller

Toprak içerisinde, bitki ve hayvanlar aleminin değişik gruplarına bağlı türler yaşar ve bellibaşlı gruplar Tablo 5.'de görülmektedir (23).

2.3.1.1. Bitki (Flora):

Bakteriler, form ve çeşit zenginliği açısından en önemli gruptur. Çok küçük olmalarına karşın çok sayıda ve çeşitte bulunmaları nedeniyle çok geniş kapsamlı ve çok çeşitli madde metabolizmasını gerçekleştirme yeteneğine sahiptir. Oksijence fakir olan bir ortamda hemen hemen bütün kimyasal değişmelerin sorumlusudurlar.

Toprakta havanın serbest azotun bağlanması, organik bileşiklerin oksidasyon ve degradasyonunda (mineralizasyon) en önemli role sahiptir. Bir gram toprakta sayıları çevre şartları derinlik ve toprak cinsine bağlı olarak milyara varabilir (21;22).

Tablo 5. Toprak içerisinde, bitki ve hayvanlar aleminin değişik grupları

BİTKİ (FLORA) BAKTERİ STREPTOMYCES (AKTİNOMİSETLER) ALG FUNGİ (ÖZELLİKLE ÇÜRÜKÇÜL MANTARLAR) KÖK, RİZOİD VE RİZOMLAR (YILLIK VE ÇOK YILLIK BİTKİLERE AIT)	HAYVAN (FAUNA) PROTOZOA (BİR HÜCRELİ CANLI) ACARİNA (AKARLAR) INSECTA (ÖZELLİKLE KARINCA VE KINKANATLILAR) ANNELİDA (HALKALI SOLUCANLAR) RODENTİA (TOPRAKTA TÜNEL AÇAN MEMELİLER) İNSEKTİVORA (BÖCEK YİYİCİLER)
---	--

Aktinomisetler, mantarlar ile bakteriler arasında geçit formudur. Aktinomisetler ayrışmada ve humifikasyonda rol oynarlar, bitki hastalıklarına neden olurlar, antibiyotikler yaparlar, ve havanın serbest azotunu bağlayabilirler (21;24).

Mantarlar, hiflerden oluşan miselleri ile toprağı baştan başa sararlar. Mantarlar ölü örtünün parçalanmasında rol oynarlar, antibiyotik yaparlar, bitki köklerinde simbiyotik olarak yaşayarak (mykorrhiza) bitkilere faydalı olabilirler ve bitkilerde hastalık yapabilirler (24).

Algler, çoğunlukla klorofil içeren organizmalardır. Toprağın organik maddece ve oksijence zenginleşmesini sağlarlar. Bazı alg türleri (mavi, yeşil algler) havanın serbest azotunu bağlarlar. Genel olarak toprağın üst kısmında yaşarlar (21). Ayrıca algler ile mantarların simbiyotik yaşamları ile meydana gelen likenlerde toprak oluşumunda, minerallerin parçalanmasında ve oluşturdukları asit ve asit tuzları ile toprakta önemli bir yere sahiptir (22).

2.31.2. Hayvan (Fauna)

Toprak faunası içinde sayısal olarak tek hücreli **Protozoalar** çoğunluktadır. Bunlar sadece çözülmüş organik maddeler ve ayrışma ürünleriyle beslenmekle kalmazlar, ayrıca bakterileri de yiyerek onların çoğalmasını teşvik ederler. Buldukları ortamda diğer canlılar için N, P, S. gibi elementlerle iyi besin kaynağı oluşturur ve bu elementlerin ekolojik çevriminde etkilidirler (22).

Nematotlar, Protozoa'dan sonra toprakta yaygın olarak bulunan canlılardır. Besin alışkanlıklarına göre üç gruptur. Birincisi bitki özsuğu veya mantar liflerini emici tip, ikincisi büyük bakteri ve algleri yiyici tip ve üçüncüsü de daha büyük protozoaları ve diğer nematotları yiyen avcı tiplerdir. Nematotlar toprakta bitkilere zararlıdır. Fakat kendisinden küçük canlıları yiyerek onları kontrol altında tutması ve öldükten sonra bakterilere azot kaynağı olmasıyla da faydalıdır (21;22).

Akarlar ve İnsectalar, tür ve birey bakımından en zengin eklem bacaklılardır. Bitki ve hayvan ölümlerinin parçalanması ve doku yapısının iyice kaybolmasında, toprağın havalanması ve karışmasında, kendinden küçük canlıları yemesi ve büyüklere yem olmasıyla, dışkısının ve ölüsünün toprakta birikmesi ve ayrışmasıyla, önemli bir yere sahiptirler (20;24).

Annelidler, toprakta yaşayan hayvanların en önemlilerindedir. Bu gruba bağlı yer solucanları bir çok bakımdan önemli bir yere sahiptir. Yer solucanları ölü bitki artıklarını ve toprağı yiyerek ve vücutlarından geçirip tekrar toprağı bırakarak çok önemli bir hizmet yaparlar. Ayrıca toprağı havalandırarak toprağın kalitesinin ve veriminin artmasına çok önemli katkılarda bulunurlar (21).

Rodentia ve İnsectivoralar, akarların ve insectaların yaptığı işleri yaparlar. Ayrıca toprakların havalanması, ölü maddelerin ve canlıların parçalanmasında ve daha küçük canlıların kontrol altında tutulması gibi bir çok hizmetleri vardır (22).

Topraktaki flora ve faunayı oluşturan türlerin sayıları iklim, vejetasyon, topoğrafya, derinlik, toprak cinsi ve işleme gibi bir çok faktörlere göre değişir. Tarımda monokültür dediğimiz aynı bitkinin arka arkaya ekilmesi sonucu görülen toprak yorgunluğunun ve yarayışsızlığının nedenleri arasında toprak canlılarının sayı ve çeşitliliğinin azalması olduğu kabul edilmektedir (24).

2.3.2. Toprakların Biyolojik Aktivitesi

Biyolojik aktivite topraktaki organizma veya canlıların tüm faaliyetleridir. Biyolojik aktivitenin derecesi herşeyden önce topraktaki organizma veya canlı sayısı ile orantılıdır. Toprak organizma veya canlıları içinde, biyolojik aktiviteye en fazla katkısı olan, sayıca ve ağırlıkça en fazla olan mikroorganizma içeren kısımdır. Bu nedenle biyolojik aktivitenin ölçüsü olarak genellikle mikroorganizmaların faaliyetlerinin ölçülmesi yoluna gidilmiştir. Mikroorganizmaların izolasyonu ve sayımlarında olduğu gibi toprağın biyolojik aktiviteside tam olarak saptanamamaktadır. Metabolizma olaylarına katılan mikroorganizmalar, çıkardıkları enzimlerle çeşitli reaksiyonlara yön verdikleri için topraktaki çeşitli enzim aktivitelerinin miktarı biyolojik aktivitenin ölçüsü olarak kullanılabilir. Topraktaki organik maddenin organotrof organizmalar tarafından parçalanması sırasında metabolizmanın son ürünü olarak çıkan CO₂, biyolojik aktivitenin toplam ölçüsü olarak kullanılabilir. Topraktan çıkan CO₂'nin 2/3'ü mikroorganizma faaliyeti, 1/3'e yakınında bitki kök solunumu, çok az bir kısmında fauna solunumu sonunda oluştuğu tahmin edilmektedir (25). Toprak solunumunun yoğunluğunun bağlı olduğu faktörler şöyle sıralanabilir :

- Toprak organik madde miktarı
- Havalandırma ve toprak tekstürünün yapısı
- Su Miktarı
- Sıcaklık
- pH
- Vejetasyon örtüsü
- Işık
- Rüzgar
- ve diğer faktörler (23)

2.3.2.1. Toprağın Biyolojik Aktivitesinin Ölçüm Metotları

Toprakta yaşayan organizmaların cins ve tür sayıları çok fazladır. Her organizma türünün istediği uygun ortam veya habitatı farklıdır. Bu habitatta canlı organizmanın ekolojik nişi (adaptasyonu, fizyolojik tepkileri ve kalıtsal yada

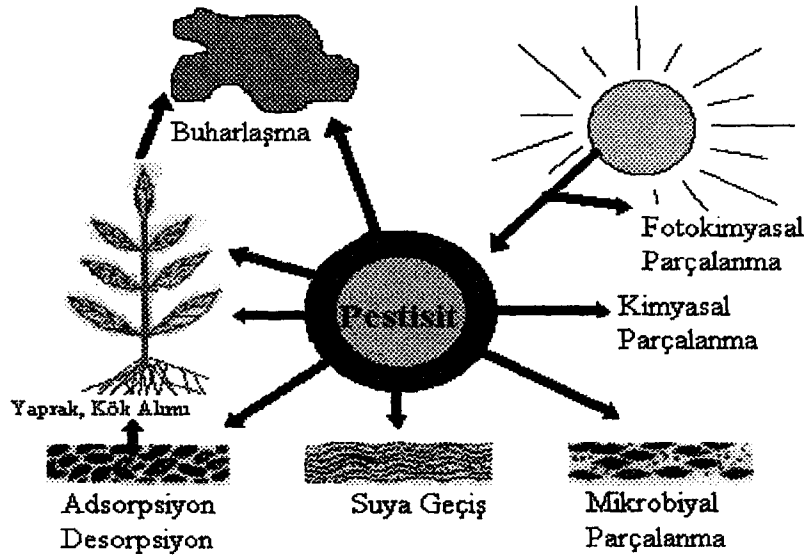
öğrenerek elde ettiği özel davranışlar) değişiktir (23). Bu ve daha bir çok sebepten toprağın biyolojik aktivitesi tam olarak ölçülememektedir.

Toprağın biyolojik aktivitesinin ölçüsü olabilecek önemli kriterler aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- I. Topraktaki total mikroorganizma sayısı
- II. Toprağın CO₂ üretimi
- III. Toprağın enzim aktivitesi.
 - A. Endo enzimler (DHG-aktivitesi)
 - B. Ekto enzimler (Hidrolazlar, Sakkaraz aktivitesi, Üreaz aktivitesi, katalaz aktivitesi vb.) (25).

2.4 PESTİSİTLERİN TOPRAKTAKİ DAVRANIŞLARI

Toprakta bulunan pestisit ve bozunma türevleri, toprağa başlıca iki yoldan ulaşmaktadır. Birincisi toprak, tohum ve bitkiye yapılan amaçlı uygulamalar, ikincisi ise uygulama sırasında zerreler ile atmosferde yoğunlaşan kalıntıların yağış ve tozlarla toprağa düşmesidir (26). Pestisit ve bozunma türevlerinin Şekil 3.'de görüldüğü gibi bir takım etkilere ve değişimlere uğramaktadır (27).



Şekil 3. Pestisitlerin toprak-bitki sistemindeki davranışları

2.4.1 Pestisitlerin bozunma yolları

Pestisitlerin bozunmaları biyolojik ve biyolojik olmayan olmak üzere ikiye ayrılabilir. Her iki tip bozunmada birbirleriyle ilişkilidir. Örneğin, kimyasal bir bozunma biyolojik parçalanmayı arttırabildiği gibi tersi bir durumda meydana gelebilir. Bozunma ürünleri bazen pestisitinin kendisinden daha toksik olabilir (26).

2.4.1.1 Biyolojik olmayan bozunma

Biyolojik olmayan bozunma, kimyasal ve fotokimyasal olmak üzere ikiye ayrılabilir. Pestisitlerin çoğu su ve oksijen varlığında hidroliz, oksidasyon, izomerleşme, yükseltgenme, indirgenme ve alkilasyon gibi kimyasal reaksiyonlara uğramaktadır (24). Katyonik veya anyonik özellikleri belirgin olan pestisitlerin toprakta absorbe edilme şansları yüksektir (28). Pestisitlerin toprakta parçalanmasına ve degradasyonuna neden olan kimyasal faktörler:

1-Pestisit molekülünün kimyasal yapısı

- a)Pestisitinin uçuculuğu ve çözünürlüğü
- b)Pestisitinin fonksiyonel grubunun çeşidi, adedi ve pozisyonu
- c)Pestisitinin formülasyon şekli

2-Toprağın organik madde içeriği

3-Topraktaki kil minerallerinin çeşidi ve miktarı

4-Topraktaki diğer bileşiklerin ve iyonların (anyon ve katyon) çeşidi ve miktarı

5-Toprağın pH' sı

6-Kullanılan pestisitinin eski ve yeni uygulanma konsantrasyonu ve dozu

7-Pestisitinin uygulanma şeklidir.

Çevresel faktörler, nem, sıcaklık, havalanma ve uygulanma derinliğidir (29).

Fotokimyasal parçalanma; toprak yüzeyinde ve havadaki pestisit moleküllerinin güneşten gelen ultraviyole (UV) ışığının etkisiyle olmaktadır. Genel olarak pestisit molekülünün organik özelliği arttıkça UV ışınlarından etkilenmesi

artmaktadır. Fotokimyasal parçalanma topraktaki kimyasal parçalanmadan daha az önemlidir (28).

2.4.1.2. Biyolojik Bozunma

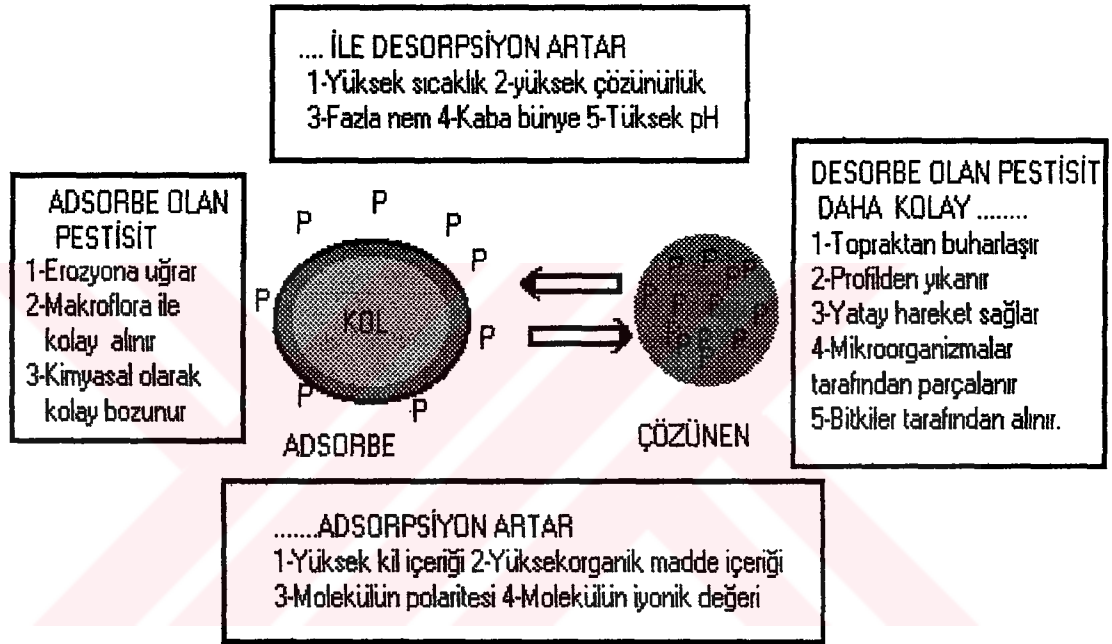
Pestisitlerin en önemli bir bozunma şeklide mikrobiyal bozunmadır. Bu bozunma inorganik kökenli bazı pestisitlerde (As, Pb ve Hg'lı) görülmez. Mikroorganizmalar, topraktaki pestisit moleküllerini metabolik olayları için karbon, azot, fosfor ve kükürt kaynağı şeklinde kullanarak beslenebilirler. Bu durum molekülün parçalanmasına yol açmakta, sonuçta biyolojik olarak daha az etkili organik bileşikler ile inorganik tuzlara ve nihayet CO₂'ye kadar parçalanma olmaktadır. Meydana gelen bu parçalanmanın nitelik ve niceliğini etkileyen faktörler; daha önce bahsedilen kimyasal ve çevresel faktörler, toprakta bulunan mikroflora ve mikrofaunanın hakim olan cins, tür ve sayısına ve formülasyonun mikroorganizmalara karşı gösterdiği toksisite özelliğine bağlı olarak değişir (26).

Pestisitlerle ilgili mikrobiyal reaksiyonlar kimyasal ve diğer parçalanmalarda olduğu gibi hidroliz, oksidasyon, parçalanma, substituent (halojen alifatik gruplar) eklenmesi ve halka yapısının bozulmasıdır (24).

Pestisitlerin parçalanma hızı, doğal olarak toprak özelliklerine ve mikroorganizma aktivitesine bağlıdır. Sıcaklık parçalanma olayında özel önem taşımaktadır; çünkü kış mevsiminde 5 °C'nin altında pratik olarak mikrobiyal parçalanma olmamaktadır. Diğer taraftan sıcaklığın 10 °C artması durumunda parçalanma hızında 3 kat artış olmaktadır. Ayrıca humin maddeleri ve kil mineralleri parçalanmayı azaltırken, yüksek organik madde içeriği ve besin elementi parçalanmayı teşvik etmektedir. Topraktaki nem ve havalanma yetersizliği parçalanmayı zorlaştırmaktadır. Parçalanma hızının yüksek olması yenen bitkilerde ve taban suyunda pestisitlerin daha az birikmesini sağlamaktadır. Hızlı parçalanma nedeniyle etkinlik süresi kısalmakta ve bunun sonucu pestisitinin daha sık kullanılması zorunluluğu ortaya çıkmaktadır. Pestisitinin uzun süre kullanılması durumunda bu pestisiti parçalıyacak

spesifik organizma grupları ortaya çıkmakta ve sözkonusu pestisitlerin uygulanmasına devam edildikçe parçalanma oranı artmaktadır (24).

Toprak özellikleri, pestisitlerin biyolojik parçalanmasında etkilidir. Bu özelliklerin başlıcaları: Toprak tipi, toprak organik maddesi, kil fraksiyonu, toprağın nem içeriği, toprak sıcaklığı, toprak pH'sı gibi özelliklerdir. Toprak özellikleri pestisit dayanıklılığı ilişkisine ait sonuçları şekil 4.'de görüldüğü gibi özetlenmiştir (26).



Şekil 4. Pestisit kalıntılarını etkileyen toprak süreçleri

2.4.1.3. Pestisitlerin Biyodegradasyonunda Etkili Mikroorganizmalar

Çeşitli araştırmacıların elde ettiği sonuçlara göre, pestisitlerin biyodegradasyonunda etkili olan toprak mikroorganizmaları, cins isimleriyle Tablo 6.'de görüldüğü gibi şöyle sıralamaktadırlar (26).

Burada belirtilen mikroorganizmaların çoğu aynı tip molekülü parçalayabildikleri gibi, tek bir mikroorganizma türü benzer kimyasal yapıdaki bileşikleride parçalayabilmektedir (26).

Tablo 6. Pestisitlerin biyodegradasyonunda etkili mikroorganizmalar

Bakteriler	Aktinomisetler	Mantarlar
Agrobacterium	Mycoplana	Acrostalagmus
Arhromobacter	Nocardia	Aspergillus
Arthrobacter	Stroptomyces	Clonastachys
Azotobacter		Cylindrocarpon
Corynebacterium		Fusarium
Flavobacterium		Mucor
Micrococcus		Penicilium
Rhizobium		Stachybotrys
Pseudomonas		Trichoderma
Sporocytophaga		Xylaria
Clostridium		Paecilomyces

Çeşitli yollarla toprağa ulaşan pestisit ve kalıntılarının buldukları ortamdaki yaşayan canlı organizmalara olası etkileri şöyle sıralanabilir.

- 1.Topraktaki bitki veya hayvan yaşamına doğrudan olarak toksik etki yapabilirler.
- 2.Bitkisel veya hayvansal organizmaların genetik yapılarına etki yapmak sureti ile pestisit kalıntılarına karşı dirençli olan yeni organizmaların evrimleşmesine neden olabilirler.
- 3.Canlı organizmalar üzerinde ölümcül olmayan ancak uzun vadede canlının metabolik işlevlerinde veya üreme mekanizması üzerinde olumsuz etki yapabilirler.
- 4.Topraktaki tüm (mikro ve makro) flora ve faunanın dokularına ve oradanda beslenme zinciri yoluyla, birikme dozu artarak başka canlılara geçebilirler.
- 5.Topraktaki canlı popülasyonun tür dağılımını değiştirebilir ve bazı canlı türlerin yokolmasına neden olabilirler.
- 6.Kullanılabilir besin azalması görülür.
- 7.Rekabet halindeki türler kaybolur.
- 8.Zararlı, hastalık ve yabancıotların tabii düşmanları yok edilerek doğal dengenin bozulmasına neden olur (26;30).

2.5. PESTİSİT ANALİZİNDE UYGULANAN YÖNTEMLER

2.5.1. Sıvı Sintilasyon Tekniği

Sıvı sintilasyon tekniği biyolojik ve biyokimyasal örneklerdeki düşük enerjili beta ve gama ışınlarının sayımı için kullanılmaktadır (31). Son yıllarda geliştirilen cihazlarda sayım veriminin yüksek olması, kimyasal ayırmaya gerek kalmadan kolay ve çabuk örnek hazırlanması, aynı örnekte birden fazla izotopun (^3H , ^{14}C gibi) aynı anda sayılabilmesi bu tekniğin üstünlüklerindedir (9).

Sıvı sintilasyon tekniğini anlatabilmek için bazı terimleri açıklamak gerekmektedir.

Sintilatör : İyonlaştırıcı radyasyonun etkisiyle uyarıldıktan çok kısa bir süre sonra foton yayımlayan bileşiklere denir. İnorganik ve organik kristaller, plastik maddeler ve gazlar kullanılan bazı sintilatörlerdir. En çok kullanılanları PPO (2,5-difenil oksazol) ve POPOP [(1,4-bis-2-(5 fenil oksazol)] sintilatörleridir (9).

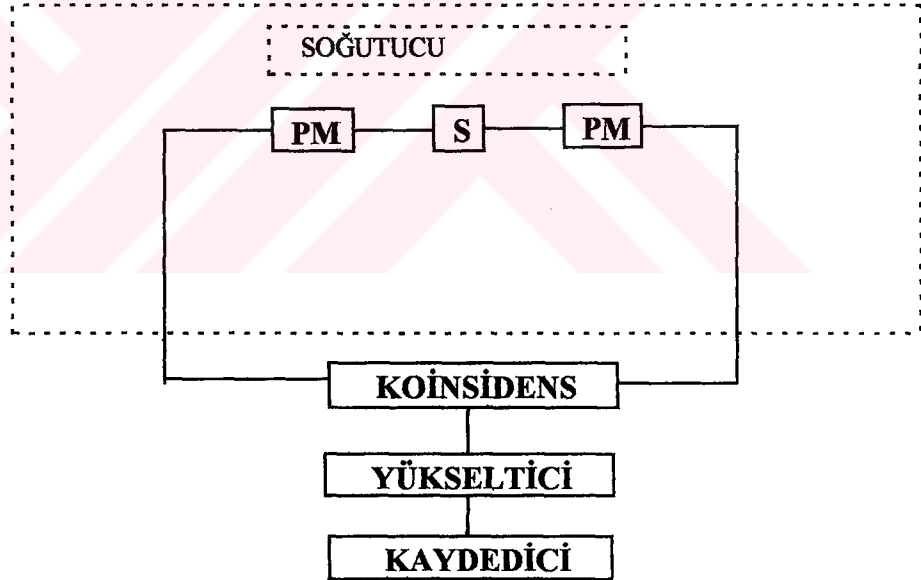
Çözücü : Sintilatörler çözücüsünün enerjii yeterli derecede iletmesi ve foton ışımına karşı geçirgen olması ve örneği iyi çözmesi gerekir.En çok kullanılanları dioksan, toluen ve klisen gibi alkil benzenleridir.Toluen su ile karışmaz, bu nedenle sulu örneklerde dioksan kullanılır ve dioksana naftalin de katılır. Naftalin, çözücü ve sintilatör arasındaki enerji transfer işleminde köprü görevi görür (9).

Sintilatör Çözeltisi : Sintilatörün uygun çözücüde çözülmüş haline denir (9).

Sintilatör Sistemi : Örnek ve sintilatör çözeltisi karışımına denir (9).

Sintilatör Şişeleri : Optik özellikleri uygun ve düşük ^{40}K ihtiva eden cam veya plastik kaplar kullanılır. Kuyars kaplar çok pahalı olduğu için kullanılmamaktadır (31). Örnek konup kapağı kapatılır, dış yüzeyleri temizlenerek okuma için sayım cihazına konur. Ölçüm optik olduğu için temiz olmaları önemlidir.

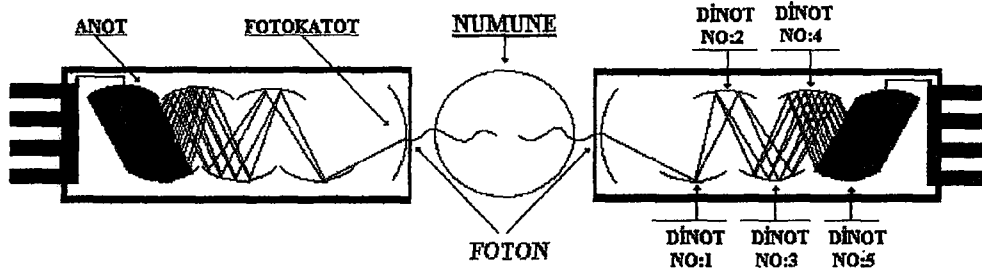
Sayım Tekniği : Örnekte bulunan radyoizotopun yaydığı beta parçacıkları belirli seviyede enerji içerirler. Bunlar çözücü molekülleri ile etkileşirler ve sahip oldukları kinetik enerjilerini moleküler uyarma enerjisine çevirirler. Bu moleküllerin π elektronları, alt seviyelerinden daha yüksek enerji seviyelerine çıkarak uyarılırlar. Bu sırada enerjilerini sintilatör moleküllerine iletirler. Bunlar da tekrar alt enerji seviyelerine inerlerken fazla enerjilerini floresans veya ışın fotonu olarak geri verirler (Şekil 5). İki fotoçoğaltıcı tüp arasına konulan sayım şişesindeki örnekten yayılan floresans, her iki fotoçoğaltıcı tüp tarafından aynı anda algırlar (13). Ön yükselteç, doğrusal yükselteç ve seçici yardımıyla elektrik darbelerine dönüştürülürler. Böylece koinşidens devreye gelen elektrik darbeleri kaydediciye iletir. Koinşidens devre sadece örnekten gelen darbeleri kaydedip, fotoçoğaltıcı tüplerden gelen elektronik gürültüyü kaydetmediği için zemin sayımının (background) en alt düzeyde olmasını sağlar (9).



Şekil 5. Sıvı sintilasyon cihazının şeması

Fotoçoğaltıcı tüp bir fotokatod içerir. Örnek şişesinden gelen fotonlar fotokatoda çarpar ve fotoelektrik etkisiyle oluşturulan fotoelektronlar pozitif yüklü dinoda doğru hızlandırılırlar. Fotoelektronların pozitif dinoda çarparak hızlanması çok

sayıda ikincil elektronların üretilmesine sebep olur. Ardarda gelen her dinod bir öncekinden daha fazla potansiyele sahip olduğundan bir dinoda çarpan elektron bir öncekinden daha fazla elektron koparır. Böylece elektronların sayısı dinoddan dinoda çoğalır ve anotta toplanırlar (Şekil 6.). Oluşan en son akımın darbesi, örnekten saçılan fotonların şiddeti ile orantılıdır. Bu orantı, sıvı sintilasyon sayıcısının spektrometre olarak kullanılmasında önem kazanır (9).



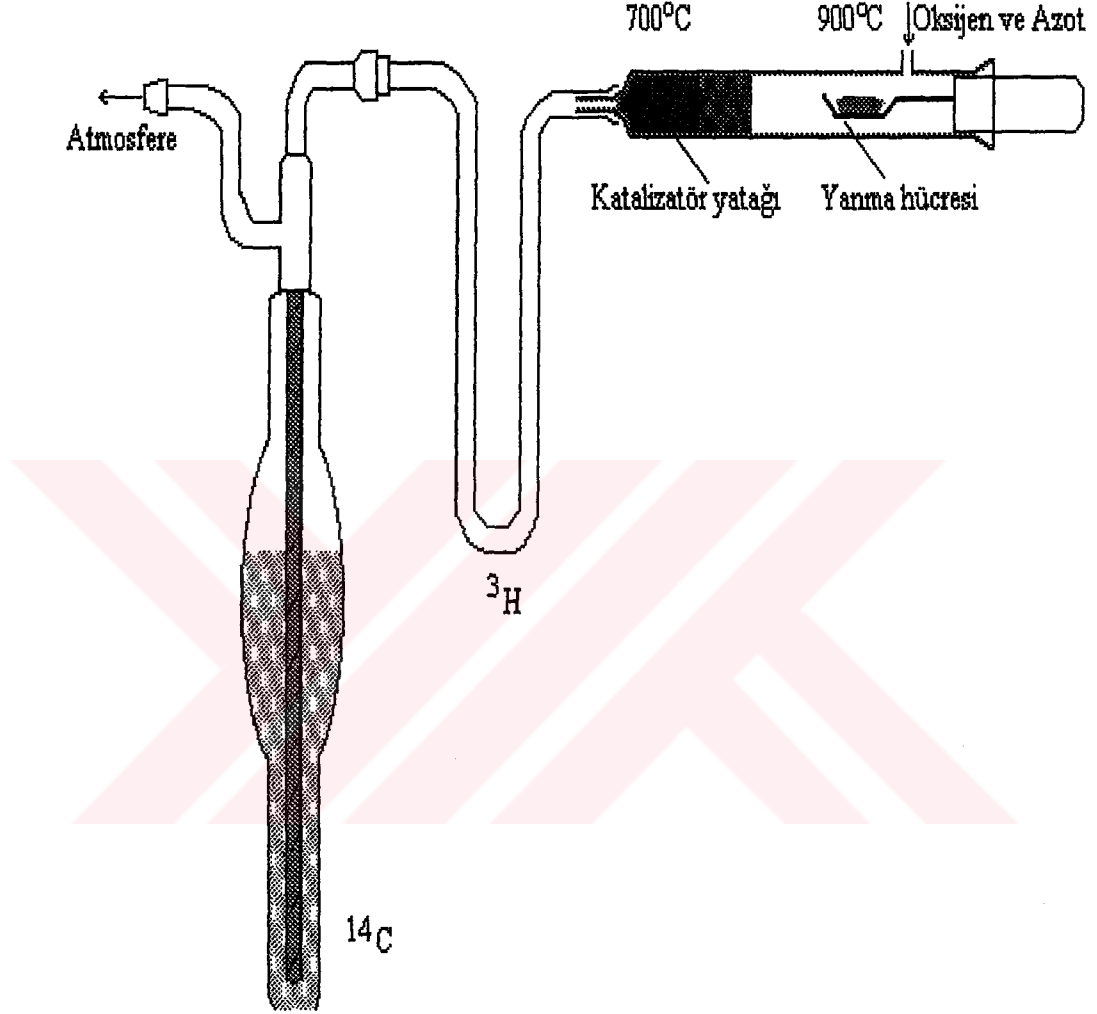
Şekil 6. Fotoçoğaltıcının çalışma prensibi

2.5.2. Yakma İşlemi

Çözücü ekstraksiyonları ile kazanılamayan ve bağlı kalıntı olarak adlandırılan radyoaktif maddeler toprağa veya biyolojik dokulara adsorpsiyon yoluyla bağlanmışlardır. Örneklerin toplam kalıntı ve ekstraksiyon sonrası bağlı kalıntılarının tespit edilmesi yakma işlemi ile yapılmaktadır. Pestisit çalışmalarında toplam ve bağlı kalıntının konstrasyonu ve miktarının bilinmesi esastır (11).

Bu amaçla ^{14}C ve ^3H içeren kuru ve yaş (sıvı örnekleri selüloz kağıda emdirilerek verilir) porselen kayıkçıklarda tartılır (32). Kayıkçıklar camdan yapılmış kürekçiklere konarak $900\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki yakma hücrelerine yerleştirilerek (Şekil 7.), oksijen akımında yakılır (33). Örnek miktarı ve yakma süreleri örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak önceden belirlenen değerlere göre yapılır (9). Yanma ürünleri $680\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki bir katalizörden ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CuO},5:1$ ve CuSO_4) geçirilerek tuzak çözeltisinde $^{14}\text{CO}_2$ veya $^3\text{H}_2\text{O}$ olarak tutulur. Tuzak çözeltisi ise bu gazları tutan bir alkali çözelti ile sintilasyon çözeltisi içeren bir karışımdır. Azot akımı ile de

sayım verimini azaltan serbest oksijen ve katalizatörde kalan kalıntılar uzaklaştırılır. Yakma işlemlerinden sonra örnekler LSC’de sayılır. Yanma verimini hesaplamak için bilinen radyoaktivite sahip kağıt standartlar aynı şartlarda yakılarak gerekli düzeltmeler yapılır (32;33).



Şekil 7. Yakma cihazı

2.5.3. Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (Süpercritical Fluid Extraktion SFE)

Pestisitlerin bitki, toprak, su ve hayvansal dokulardan uygun çözücü ile ekstraksiyon edilmesi gerekmektedir. Ekstraksiyon çözücüsünün seçiminde dikkat edilmesi gereken nokta etiketli bileşiğin çözüldüğü en uygun çözücüyü seçmektir. Organik bileşiklerin metabolitleri genellikle çok farklı çözünürlük derecesine sahiptirler. Bu nedenle, çözücü seçiminde kesin bir kural koyulamamaktadır. Toprak

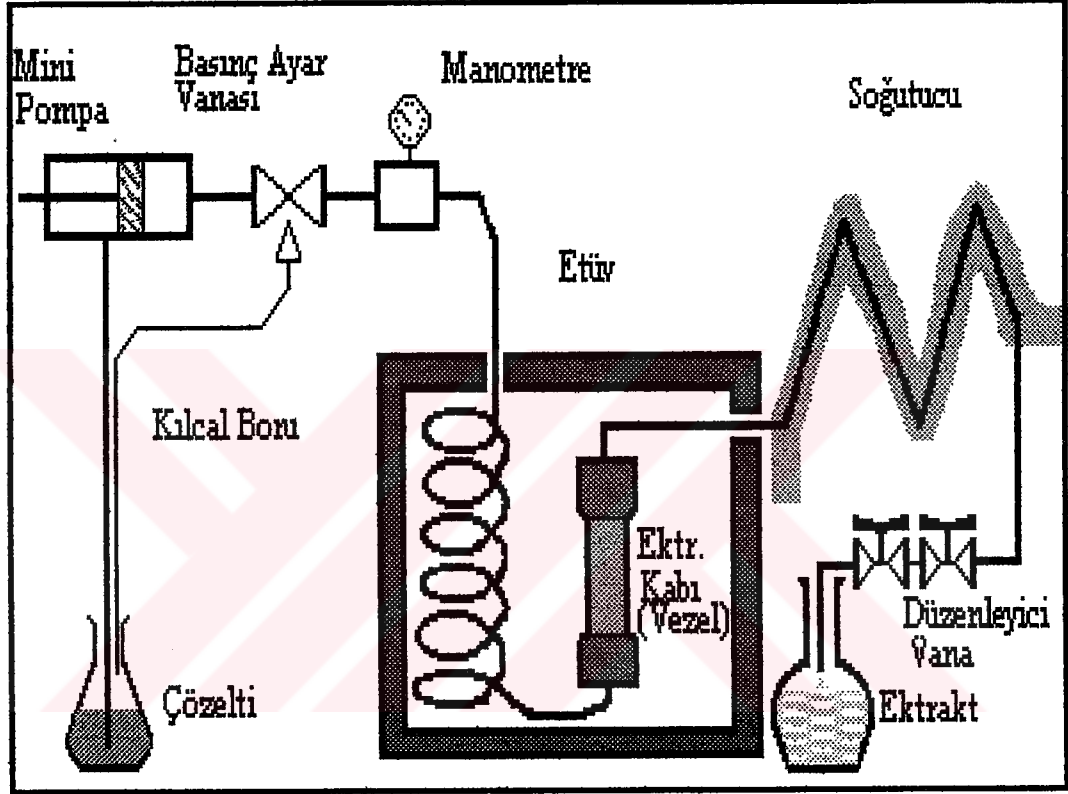
ve bitki örneklerinin ekstraksiyonunda metanol, aseton ve etanol yaygın olarak kullanılan polar çözücülerdir. Apolar organik bileşiklerin katı-sıvı ve sıvı-sıvı ekstraksiyonunda pentan, hekzan, karbontetraklorür ve kloroform gibi çözücüler kullanılır (10).

Son yıllarda klasik metodlarla ekstrakte edilemeyen toprağa veya bitkiye bağlı olarak kalan ve böylece yok farzedilen diğer bir deyişle gizli kalıntıların da kalitatif ve kantitatif olarak tespit edilmeleri de önem kazanmaktadır. Bu tür kalıntıların tespit edilmesinde SFE tekniği son derece etkili ve elverişli bir yöntemdir. Bu yöntemde yüksek ekstraksiyon verimi elde edilmekte, daha az ekstraksiyon çözücüsü kullanılmakta ve daha kısa sürede ekstraksiyon tamamlanabilmektedir. Bu durum pestisitlerin ruhsatlandırılmaları aşamalarında toprak, su, gıda ve çeşitli ortamlardaki ilaç kalıntılarının gerçek miktar ve niteliğinin tespit edilmesi bakımından büyük önem arz etmektedir (11).

Ekstraksiyon işlemi için son yıllarda geliştirilen SFE tekniği, sıcaklıkla bozunmayan metabolit ürünlerini analiz etmek için superkritik akışkan ile ekstraksiyondur. Bu herhangi bir çözücünün kritik sıcaklık ve basınç üzerindeki bölgelerde, hem gaz ve hem de sıvı özellikleri göstermesi özelliğinden faydalanarak bir ekstraksiyon yöntemidir. Süperkritik akışkan, ekstraksiyonda önemli bir seçenektir. Gaz faza benzeyen özellikleriyle sıvı çözücülerin yapabildiğinden daha fazla ve daha kolay olarak örneğe penetre (içine nüfuz etme) ederler. Sıvı faza benzeyen özellikleriyle de örnekten aranan maddeyi iyi çözerler. Tek bir süperkritik akışkan, sisteme uygulanan basınca bağlı olarak densitenin (yoğunluk) artışı ile çeşitli pestisitleri ekstrakte edilebilir, böylece pek çok konvensiyonel(alışıl gelmiş, devamlı kullanılan) çözücünün yerini alabilirler. Hatta aynı örneği iki yada daha fazla densitede(yoğunluk) ekstrakte ederek fraksiyonlara dahi ayırabilir (34;35;36).

Bu teknikte yaklaşık 1 g toprak filtre kağıdıyla rulo gibi sarılarak ekstraksiyon kabına (vessel) konulur. Çözücü olarak kullanılan saf metanol yüksek basınç sıvı kromatografisi (HPLC) pompası ile 15,2 Mpa basınçla sıkıştırılıp bir etüv içinde 250 °C'ye kadar ısıtılmış kapiler borudan ve içinde ekstrakte edilecek örnek bulunan

ekstraksiyon kabından geçirilir. Patlayıcı metanol-hava karışımının oluşumunu önlemek için etüv içine sürekli azot gönderilir. Ekstraksiyon kabından çıkan ekstrakt su soğutmalı boru ve düzenleyici vanadan geçtikten sonra bir mezürde toplanır (Şekil 8.). Belli bir akış hızıyla (1-1,5 ml/dak) yapılan bu işlem yaklaşık 2 saat sürer (37). İşlemin sonunda 100 ml toplanan ekstraktan belli bir miktar alınarak LSC'de sayılır. Ekstrakt rotary evaporatörde deriştirilerek TLC'de metabolit analizine geçilir.



Şekil 8. Süperkritik akışkan ekstraksiyon aleti

2.6. TRIFLURALİN İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Trifluralin'in hayvan, bitki, gıda ve topraktaki kalıntıları ve özellikle topraktaki mikrobiyal degradasyonu hakkında yapılan bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Tiryaki (1995) izotop izleme tekniği ile ^{14}C -trifluralin'in kavun bitkisindeki absorpsiyon, translokasyon ve metabolizmasını, açık hava şartlarında lizimetrede kavun yetiştirerek araştırmıştır. Lizimetrede kumlu-killi ve pH'sı 8,10 olan toprakta, ^{14}C -trifluralin (uygulama dozu 0,841 kg e.m./ha ve 30 mg e.m./kutu) kalıntısını, esas olarak toprakta ve en fazla 0-7,5 cm toprak katmanında bulmuştur. Trifluralin ve metabolitlerinin aşağı doğru, önemli miktarlarda hareketini gözlememiştir. Dört ay sonra her iki toprak derinliğinde başlangıçta uygulanan ^{14}C -trifluralinin % 5,2 ve % 8,9'u sırasıyla TR-1 ve TR-2 olarak bulmuştur. Süper kritik akışkan ile ekstraksiyondan (SFE) sonra toprağa bağlı kalıntılarda esas olarak, TR-4 metaboliti, ana bileşik TR-1 ve iz miktarda TR-21 bulmuştur. Hasattan sonra yapılan analizlerde en fazla kalıntıya bitkinin köklerinde rastlamıştır. Kılcal köklerde 1,072 ppm ve kalın köklerde ise 0,901 ppm toplam ^{14}C -kalıntısı bulmuştur. Kök boğazı, kabuk ve iç kısmında ise sırasıyla 0,489 ve 0,239 ppm bulmuştur. Dip kısım yapraklarda 0,137 ppm ve dip kısım saplarda ise 0,149 ppm kalıntısı bulmuştur. Kavun meyvesinde ise kabuk, yenilebilir kısım ve çekirdekte sırasıyla 0,008, 0,003 ve 0,17 ppm kalıntıya rastlamıştır. Kök, yaprak ve sap ekstraktları TR-1 ve TR-2 içermiştir. Ancak iz miktarlarda TR-3, TR-4 ve TR-21 kalıntıları da bulmuştur. Meyve, kabuk ve çekirdekte bulunan değerler müsaade edilen limitin (0,05 ppm)'nin altında olmuştur (11).

Tiryaki ve ark. (1995) izotop izleme tekniğiyle ^{14}C -trifluralinin havuç bitkisindeki metabolizması ve kalıntısını açık hava şartlarında lizimetrede yetiştirerek araştırmışlardır. Lizimetrede kumlu-tınlı ve pH'sı 7,5 olan toprağa uygulama dozu 0,84 kg/ha ^{14}C -trifluralin uygulamışlardır. Toplam kalıntı analizlerinde, yıkanan ve yıkanmayan havuçların kabuk ve etli kısımlarını araştırmışlardır. Kabukta, etli kısımdan daha yüksek kalıntı bulunmuşlardır. Ayrıca yıkanmayan havuçlar yıkanan

havuçlardan, floemde ksilemden, sıkılmış havuç suyuna geçen kaynatılmış ve kızartılmış havuçtan daha fazla kalıntı içerdiği bulmuşlardır (38).

Esen (1982) pamuk bitkisinde açık arazide iki konulu üç tekerrürlü olarak kurulan tesadüf bloklar deneme desenine dekara 240 cc olarak (1,152 kg/ha aktif madde) olarak trifluralin uygulanmıştır. Deneme üç yıl (1978-1980) sürdürülmüş ve uygulamadan itibaren belirli zaman aralıklarında 0-10 ve 10-20 cm derinliklerden toprak örneği alarak, Allen'in (1951) mikroflora sayım metodunu uygulamıştır. Toprak özellikleri tınlı bünyede; organik madde miktarı % 0,6-1,1 ve pH 7,4-8,0 arasındadır. Uygulamanın ilk iki ayında kontrole göre belirgin bir mikroflora azalması görülürken, ikinci aydan itibaren mikrobiyel dengenin yavaş yavaş kurulduğu, dördüncü aydan itibaren total mikrofloraya olumsuz etkisinin hiç kalmadığı saptamıştır. Trifluralin kalıcı etkisini araştırmak için iki yıllık uygulanmasından sonra deneme yerine ekilen buğdayda % 5 gibi bir oranda düşük çimlenme saptamıştır. Trifluralinin pamukta verime etkisinin olmadığını tespit etmiştir (39).

Jolley ve Johnstane (1994) Avustralya'nın Viktorian Bölgesindeki üç değişik toprak serisinde yaptıkları araştırmada; %100 tarla kapasitesinde üç değişik sıcaklıkta (10°C, 20°C ve 30 °C) ve 20°C'de dört değişik tarla kapasitesinde (%20, %40, %60 ve %90) trifluralinin toprakta yarılanma süreleri ve bu sürelerle sıcaklık ve nemin etkisini laboratuvar şartlarında incelenmişlerdir. Uygulama dozu 0,35 µg trifluralin g⁻¹ toprak olarak uygulanmıştır. Toprakların özellikleri; Dooen toprağı killi bünyede pH'sı 8,4, Rutherglen toprağı kumlu-tınlı bünyede pH'sı 5,8 ve Walpeup toprağı tınlı-kumlu bünyede pH'sı 7,7'dir. Toprakların organik karbon miktarları sırasıyla %0,9, %1,5 ve %1'dir.

%100 tarla kapasitesinde 3 değişik sıcaklıkta ve 20 °C sıcaklıkta 4 değişik % tarla kapasitesindeki yarılanma ömürleri gün olarak, aşağıdaki şekilde bulunmuştur.

	10 °C	20 °C	30 °C	% 20	% 40	% 60	% 90
Dooen	172	58	41	272	93	62	48
Rutherglen	475	108	73	164	91	78	77
Walpeup	319	95	50	275	164	136	103

olarak bulunmuştur. Bu deneyden görüleceği gibi yüksek sıcaklık ve nem trifluralinin yarılanma ömrünün kısılmasında etkilidir (40).

Zimdahl ve Gwynn (1977) trifluralinin ve benefinin iki değişik toprak serisinde dört değişik % tarla kapasitesi (0,25, 50 ve 100) ve %75-%80 tarla kapasitesindeki iki değişik sıcaklıkta (15 ve 30 °C) yarılanma sürelerini ve bu sürelere sıcaklığın ve nemin etkisini laboratuvar şartlarında araştırmışlardır. Uygulama dozu 1,75 ppm'dir. Toprakların özellikleri; Ascolan toprağı kumlu-tınlı bünyede %Org. Mad.'si 1,6 pH'sı 7,6'dır ve Weld toprağı ise tınlı bünyede %Org. Mad.'si 2,2 pH'sı 6,6'dir.

Bulunan yarılanma ömürleri; 20 °C sıcaklıkta % 0 ve % 25 tarla kapasitesinde >6 ay ve % 50 ve %100 tarla kapasitesinde ise sırasıyla 4-5 ve 2-3 ay arası bulmuşlardır. %75-%80 tarla kapasitesinde ve 15 ve 30 °C sıcaklıklarda ise yarılanma ömrünü, Ascolan'da 12,5 ve 3 ay ve Weld'de ise 9,1 ve 1,5 ay olarak bulmuşlardır. Sıcaklık ve nem arttıkça, yarılanma ömrünün kısaldığını görmüşlerdir. Ayrıca mikrobiyal aktivite ve organik maddece daha zengin olan Weld Toprağı'nda yarılanma ömrünün daha kısa olduğunu bulmuşlardır (41).

Golap ve ark. (1979) trifluralinin topraktaki parçalanmasını üç yıllık periyotta incelenmişler, ekstrakte edilebilen kısımda 28 dönüşüm ürünü izole ederek tanımlanmışlardır. İçinde organik maddeler olan kısım ile kil karışımının meydana getirdiği gevşek yapılı tınlı toprak lizimetrelere konularak üzerine 0,84 kg/ha ile 6,72 kg/ha arası değişen dozlarda ¹⁴C-trifluralin uygulamışlardır. 1 yıl sonra uygulanan aktivitenin % 69'u 0-15 cm'lik katmanda bulunmuştur. Bunun % 14'ü trifluralin, %12'si ekstrakte edilebilen çeşitli parçalanma ürünleri olarak dağılmış ve % 43'ü toprağıba bağlı kalıntı olarak kalmıştır. 3 yıl sonra uygulanan radyoaktivitenin % 1,5'den daha azı toprakta belirlenmiş % 4'ü ekstrakte edilebilen çeşitli transformasyon ürünleri olarak dağılmış ve % 38'i de toprağıba bağlı kalmıştır. Hiç bir metabolit uygulamadan sonraki bir yıllık sürede başlangıçta uygulanan trifluralinin %3'ünü aşmamıştır. Aynı araştırmacılar uygulama dozunu 2 (1,68 kg/ha) ve 8 katı (6,72 kg/ha) artırmış, 7,5 cm toprağıba karıştırarak uygulamış ve 38 cm'ye kadar toprak örneğı

almışlardır. Bu uygulamada en fazla kalıntıya % 91-98 oranında 0-15 cm'lik katmanda rastlamışlardır, bununda % 76-95'ini karıştırma derinliğinde bulmuşlardır (42).

Khan (1982) çeşitli toprak tekstürlerine göre toprağa bağlı olarak kalan trifluralinin kalıntılarını araştırmışlardır. Milli-tınlı topraklarda 12 ay sonra uygulanan aktivitenin % 50'sini, milli-tınlı topraklarda (% 1,5 organik madde içeren) 7 ay sonra % 7'sini, tınlı topraklarda 36 ay sonra % 38'ini, milli-killi topraklarda (% 3,9 organik madde içeren) 63 gün sonra % 72'sini bağlı olarak bulmuşlardır (35).

Probst ve ark. (1967) trifluralinin bitki ve topraktaki etkisini ve parçalanmasında mikroorganizmaların rolünü araştırmışlardır. Otoklavda yüksek basınç ve sıcaklık altında 21 saat sterilize edilen siltli-killi-tınlı toprağa 8 ppm dozda trifluralin uygulanmış, % 75 tarla kapasitesine getirilmiş ve inkübatörde 26,6 °C'de bekletmişlerdir. Sterilize edilmemiş toprakta sterilize edilen topraktan daha hızlı parçalandığını gözlemişlerdir. Ayrıca çeşitli % tarla kapasitesinde (0,50,100 ve 200) parçalanma hızını incelemişler; siltli-killi-tınlı toprakta 8 ppmw dozda uygulanan trifluralinin % 200 tarla kapasitesinde çok hızlı parçalandığını % 50 ve % 100 tarla kapasitesinde çok yavaş parçalandığını % 0 hava kuru tarla kapasitesindeki toprakta ise buharlaşma dolayısıyla bir miktar trifluralinin kaybolduğunu bulmuşlardır. Siltli-killi-tınlı ve ince kumlu topraklarda otoklav edilmiş ve edilmemiş olarak ve 2,2 °C ve 24,4 °C sıcaklarda ve % 200 tarla kapasitesinde ve 4 ppm dozda uygulanan trifluralin parçalanma deneyinde her iki toprakta benzer sonuçlar alınmışlardır. Otoklav edilmemiş toprakta ve 24,4 °C sıcaklarda her iki tip toprakta parçalanmanın daha hızlı olduğunu görmüşlerdir (43).

Grover ve ark. (1988) Kanada'da kış şartlarında açık arazide yaptıkları çalışmada organik madde içeriği %3.1 ve pH'sı 7,7 olan ağır killi toprağa 0,74 kg/ha dozda uygulanan trifluralinin 99±9 günde, uygulanan konsantrasyonun yarıya düştüğünü bulmuşlardır. Buharlaşma ile kaybı ise 67 günlük periyotta % 23,7 olarak tespit etmişlerdir (44).

3. MATERYAL ve METOT

3.1 MATERYAL

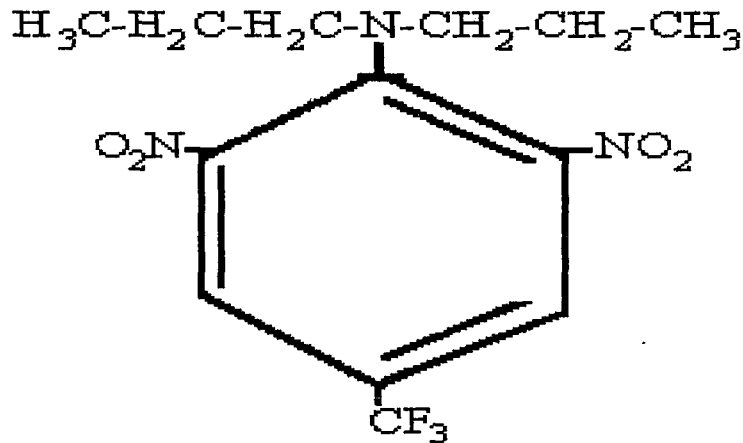
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Trifluralin

Denemede Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı'nca Sigma Chemical CO' dan temin edilen Trifluralin-Ring-UL-¹⁴C (μ,μ,μ -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidine) \Rightarrow 500 μ Ci(19.1 μ Ci/mM) radyokimyasal saflığı % 90,15 olan ¹⁴C-trifluralin kullanılmıştır. Araştırmada kullanılan trifluralinin teknik özellikleri (11;43;45) ise şöyledir.

Genel ismi trifluralin (BSI, ISO, ANSI, WSSA)

Açık Formulu;



Kimyasal İsmi:

α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidine(IUPAC)

2,6- dinitro-N,N-dipropyl - 4 - (trifluoromethyl) benzenamin (CA)

2,6-dinitro-N,N-dipropyl-4-trifluoromethylaniline

Ticari İsmi : Treflan, Elancolan, Trefanocide, Digermin, Trilulex.

Molekül Formülü: $C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$

Molekül Ağırlığı : 335.28

Fabrikasyonu : Elanco (Eli Lilly), Farmoplant (Montedison), I.Pi.Ci, Makhteshim Agan, Crewe Chemicals, CİFA.

Fiz. Form : Sarı - Portakal renkte kristaller halinde Erime Nok: 48,5-49 °C

Kaynama Nok: 2,4 mbar basınçta 96-97 °C, 5,6 mbar basınçta 139-140 °C, 4,2 mmHg'de 139-140 °C, 0,18 mmHg'da 96-97 °C

Buharlaştırma Basıncı : 29,5 °C'da $2,6 \cdot 10^{-4}$ mbar, 25 °C'de 13,7 mPa, 20-25 °C'de $1,1 \cdot 10^{-4}$ mmHg, 29,5 °C'de $1,99 \cdot 10^{-4}$ mmHg

Stabilitesi: Çok stabil, UV ışınlarıyla bozunmaya hassas.

Aşındırıcılık: Korressif değil

Çözünübilirlik:Suda 27 °C'de < 1 mg/l, asetonunda 400gr/l, ksilende 580 gr/l

Formulasyon Tipi : E.C., granül, sıvı

Saklanması:Dondurmaktan kaçınmalı, E.C. formulasyonu 4 °C üzerinde muhafaza edilmeli.

Degradasyon ve Metabolizması : Toprak bitki ve hayvanlarda amino grubunun dealkilasyonu, nitro grubunun bir amino grubuna indirgenmesi, trifluoromethyl

grubunun carboxy grubuna yükseltenmesi, küçük parçacıklara parçalanması söz konusudur.

Zehirliliği : Sıçanlara akut ağızdan LD 50 = 3.700-10.000 mg/kg.

Hekzan : Analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir

Metanol : Katı-Sıvı ekstraksiyonunda kullanılan metanol % 99.5 saflıkta Merck firmasından temin edilmiştir.

Aseton : Analitik saflıkta Merck firmasından temin edilmiştir.

Etanol Amin : Analitik saflıkta Merck firmasından temin edilmiştir.

Saf-Su : KOH çözeltisinin hazırlanmasında bir defa distile edilmiş saf su kullanılmıştır.

Dietileter : Analitik saflıkta Merck firmasından temin edilmiştir.

KOH Çözeltisi: Mikrobiyal parçalanma sonucu açığa çıkan $^{14}\text{CO}_2$ 'yi yakalamak için kullanılan 0,1 N KOH çözeltisi, Merck Firmasından temin edilen %85 saflıktaki KOH'ten hazırlanmıştır.

Sintilatör Çözeltisi : ^{14}C radyoizotopun LSC'de sayılmasında Roth Lab. Chem. Firmasından UAEA aracılığı ile temin edilen Rotiszint Eco Plus hazır sintilasyon çözeltisi kullanılmıştır.

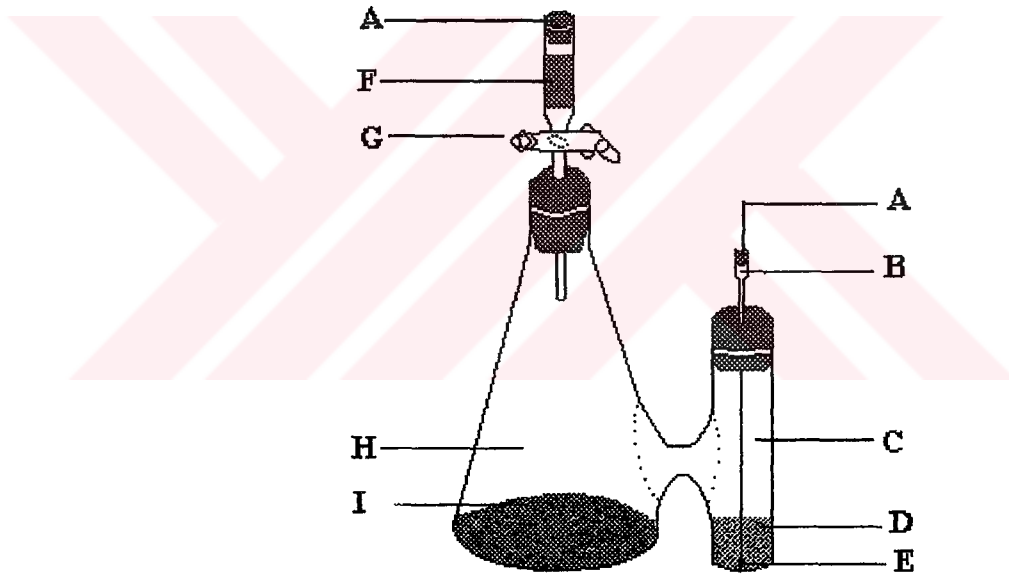
Tuzak Çözeltisi: Yakma cihazında, toplam ve bağlı kalıntı analizlerinde yakma sonucu oluşan $^{14}\text{CO}_2$ 'i yakalamak için kullanılan tuzak çözeltisi, 5 g PPO ve 50 mg POPOP'un 1 lt toluende hazırlanan çözeltisi ile % 15 (v/v) etanol amin ve % 85 metanolden oluşan çözeltisi 1/1 oranında karıştırılmasıyla kullanılmıştır. Ayrıca R. J. Harvey Instrument Firmasından UAEA aracılığı ile temin edilen yakma kokteylide kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Yakma Cihazı :Toprak örneklerindeki toplam ve bağı kalıntı analizlerinde Harvey 0X-600 model Biological Oxidizer kullanılmıştır

Sıvı Sintilasyon Cihazı :KOH örneklerinin, toprak ekstraktlarının ve TLC örneklerinin 14C aktivitelerinin sayılmasında Packard Tri-carb 1550 (low level) model LSC kullanılmıştır.

Biyometre şişeleri: Deneylerde 250 ml kapasiteli biyometre şişeleri Bellco Glass Firmasından UAEA kanalıyla temin edilmiştir. Biyometre şişeleri (Şekil 9.) görüldüğü gibi 250 ml erlenmayere bağlı 50 ml bağlantılı tüpten oluşmaktadır.



Şekil 9. Biyometre şişesi A-Kauçuk tıpa, B-Mastar iğnesi-15 cm uzunluğunda, C-Bağlantı tüpü D- 10 ml 0,1 N KOH, E- Polietilenboru hattı, F- Askaritle kurutma borusu, G- Kapatma musluğu, H- 250 ml Erlenmayer, I- 100 g toprak (13).

Superkritik Akışkan Ekstraksiyon Cihazı : Toprak örneklerinin ekstraksiyonunda Millipore Waters 600E model yüksek basınç sıvı kromatografi

pompası, 0,5 mm iç çapında ve 2 m uzunluğunda paslanmaz çelik kapiler boru, Eloktromag 3025 model etüv, 5 ml kapasiteli ekstraksiyon kabı (vessel), Whitey SS-31RS4-A model düzenleyici vana ve 100 mL'lik mezürden oluşan SFE sistemi kullanılmıştır.(Şekil 8.)

Ultrasonik Banyo: Örnekler ile sintilatör çözeltisini homojen bir şekilde karıştırmak için Bronson 3200 marka ultrasonik banyo kullanılmıştır.

TLC tabakaları : 20×20 cm Boyutlarında 250 µm ve 2mm kalınlıkta,µm kalınlıkta ve kalınlıkta 254 nm'de floresans veren Merck silikajel ince tabakaları UAEA'dan temin edilmiştir.

3.2 METOT

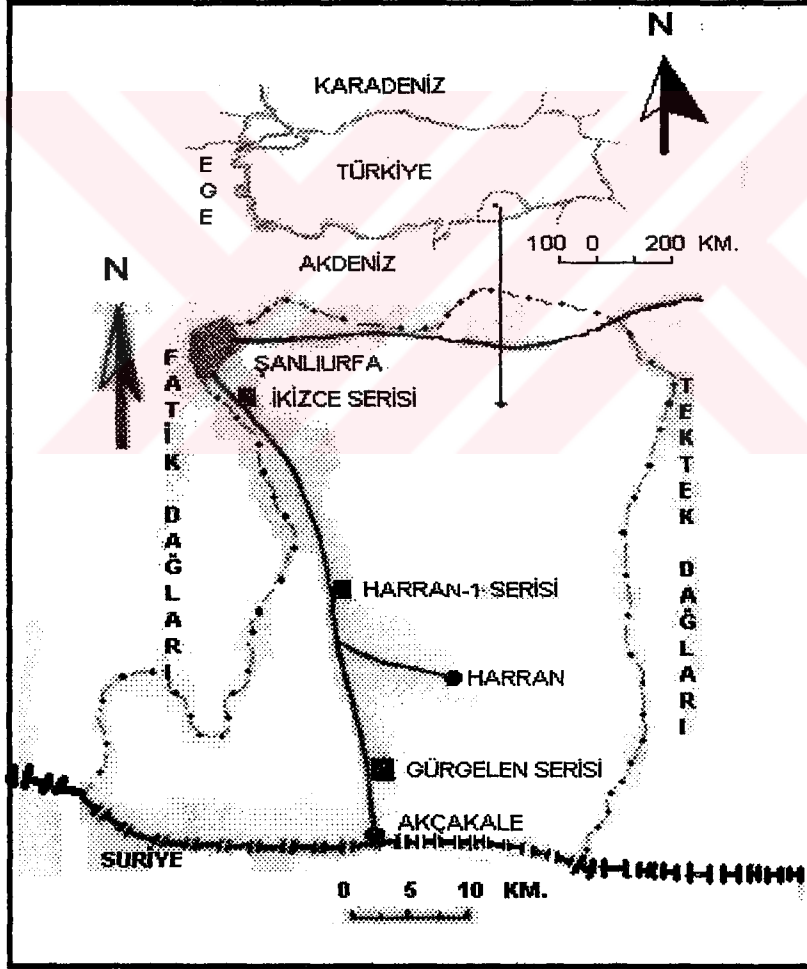
3.2.1. Toprak Örneklerinin Alınması

Çalışmalarda kullanılan yüzey toprakları (0-10 cm) Harran Ovasından Gürgelen, Harran-1 ve İkizce toprak serilerinden (Şekil 10.) ve daha önce pestisit kullanılmamış araziden Mayıs 1996'da alınmıştır. Topraklar 2 mm elekten geçirilerek taş, kaya ve kök parçaları ayıklanmıştır. Toprak özellikleri Tablo 7.'de gösterilmiştir (46).

Tablo 7. Toprakların özellikleri

Toprak Serisi	% Toprak tekstürü			% Org. Madde	K.D.K. me/100 g	% Kil Mineralleri			
	Kum	Silt	Kil			Kaolinitİllit+Poligorskit	Vermikülit	Smektit	
Gürgelen	16,8	40,7	42,5	1,6	24,5	20	38	9	33
Harran-1	14,3	32,4	53,3	0,9	35	15	28	11	46
İkizce	7,3	34,7	58	1,1	45,7	21	16	28	35
Toprak Serisi	Toprakların Biyolojik Aktiviteleri			Sakkaraz mg inv.şek./10g	Tarla Kaps. % H ₂ O 1/3 bar	% Kireç	pH		
	CO ₂ mgCO ₂ /100g/gün	Dehidrogenaz µTPF/10g							
Gürgelen	16,41		740	7,8	39	25,6	7,4		
Harran-1	18,48		480	14,7	40,78	30,2	7,3		
İkizce	16,92		375	14,4	39,5	14,5	7,3		

HR.Ü. Ziraat Fakültesi Eyyübiye Kampüsü'nden alınan İkizce Serisi yüzey toprağı I, Koruklu'da bulunan Talat Demirören Köy Hiz. Arş. Enstitüsü arazisinden alınan Harran 1 Serisi yüzey toprağı H, Akçakale İlçesi'ne 10 km mesafede olan Yeşerti Köyü civarından alınan Gürgelen Serisi yüzey toprağı A olarak adlandırılmıştır. Her bir seri topraktan üçer adet örnek alınarak 105 °C'de 24 saat kurutularak nem tayini yapılmıştır. Nem oranları A, H ve İ için sırasıyla %7,32, %9,64 ve %10,46 olarak bulunmuştur. Her seri topraktan fırın kuru eşdeğeri 100 g toprak, biyometre şişelerine tartılarak üçlü deneme seti kurulmuştur. Ayrıca, kontrol olarak, her üç toprak serisi için birer biyometre şişesi aynı şartlarda hazırlanmıştır. (Şekil 9)



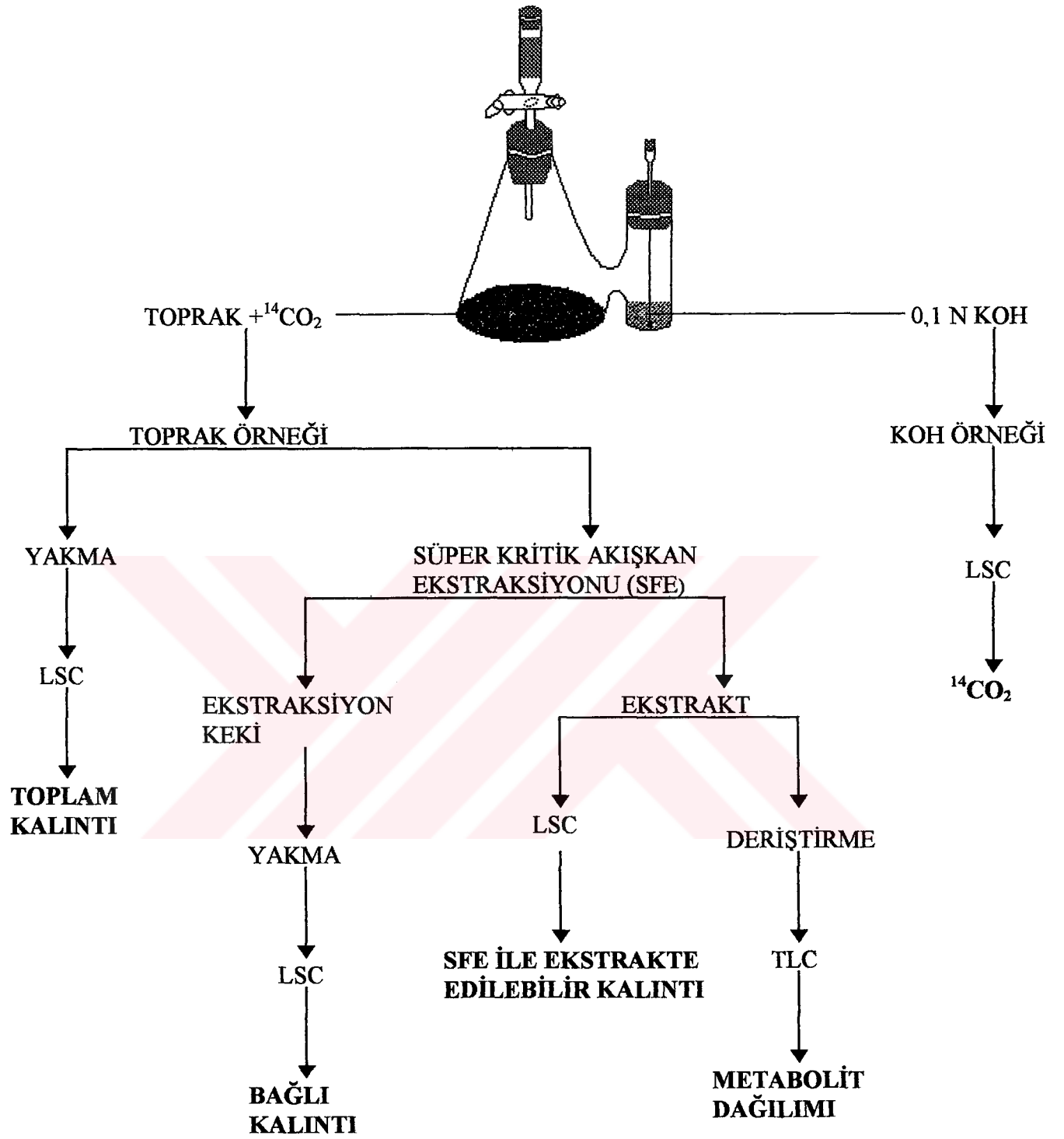
Şekil 10. Harran Ovasında Toprak Örneklerinin Alındığı Yerler

3.2.2. ¹⁴C Trifluralinin Hazırlanması

Stok çözeltilerden (50 µCi/2,5 ml toluen içinde ¹⁴C-trifluralin) den 1 ml alınmış (≈ 21 µCi) ve hekzan ile 5 ml'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltilerden iki adet örnek alınmıştır ve LSC'de sayılmıştır. Sayım sonuçları ortalaması blank: 29,52 dpm ve TR-1=8347 dpm Net= 8317 dpm/ml'dir. Her birine 2,126 µCi hesabı ile toplam dokuz biyometre şişesine 19,134 µCi (19,134×2,22×10⁶ dpm) olacak şekilde bu çözeltilerden alınmıştır. 19,134 µCi aktiviteye sahip ¹⁴C- trifluralinin içerdiği trifluralin derişimide göz önüne alınarak, her birinin içereceği son derişim 2 µg g⁻¹ (ppm) olacak şekilde inaktif trifluralin standart çözeltilisinden ilave edilmiştir ve çözeltili, hekzan ile 10 ml'ye tamamlanmıştır.

3.3.3. ¹⁴C-Trifluralinin Toprağa Uygulanması

Biyometre şişelerindeki toprakların her birine trifluralin derişimi 2 µg g⁻¹ (ppm) ve radyoaktivitesi 2,126 µCi (4,7197×10⁶ Bq) olacak şekilde daha önce hazırlanan ¹⁴C- trifluralinin çözeltilisinden 1 ml hekzan ilave edilmiştir. Topraklar iyice karıştırıldıktan ve hekzan buharlaştıktan sonra nem oranı tarla nem kapasitesinin %75'i olacak şekilde saf su ilave edilmiştir. Biyometre şişelerinin yan haznesine CO₂ tuzağı olarak 10 ml 0,1 N KOH konmuştur ve sıcaklığı 25 °C'ye ayarlanmış inkübatörde beklemeye bırakılmıştır. Toprak ve KOH örneklerinin analizlerinde Şekil 11.'de verilen akım şeması izlenmiştir.



Şekil 11. Toprak ve KOH örneklerinin analizlerinde izlenen akım şeması

3.3. DENEMEDE YAPILAN ANALİZLER

3.3.1. KOH Tuzak Çözeltilerinin Analizi.

Trifluralinin topraktaki mikrobiyal parçalanma sonucu çıkan $^{14}\text{CO}_2$ 'i karbonata dönüştürerek yakalamak amacıyla biyometre şişelerinin yan haznesine konulan KOH çözeltileri, denemenin ilk ayında mikrobiyal degradasyon hızlı olacağı varsayılarak 2-3 günde bir, ikinci ayda 4-5 günde bir, üçüncü aydan dördüncü aya kadar haftada bir, dördüncü aydan sekizinci aya kadar ayda bir ve sekizinci aydan sonrada iki ayda bir pipetle alınmıştır. Biyometre şişeleri, her örnek alımından sonra yan haznelerine tekrar 10 ml KOH ilave edilerek inkübatörde beklemeye bırakılmıştır.

KOH çözeltilerinden paralel olarak alınan 1 ml'lik örnekler, 5 ml kapasiteli sintilasyon viallerine konularak üzerlerine 4 ml sintilasyon kokteyli ilavesiyle LSC'de sayılmıştır. Zamana bağlı olarak oluşan kümülatif $^{14}\text{CO}_2$ miktarı, analiz için toprak örneği alınmasından kaynaklanan radyoaktivitedeki azalma dikkate alınıp gerekli düzenlemeler yapılarak dpm (disintegration per minute) cinsinden hesaplanmış ve başlangıçta uygulanan aktiviteye oranlanarak % CO_2 miktarları bulunmuştur.

3.3.2. Toplam Kalıntıların Analizi:

Toplam kalıntıyı tespit etmek için, derin dondurucuda viallerde saklanan toprak örneklerinden 0,25-0,45 g civarında toprak örneği paralel ve iki tekerrür olarak yüksek sıcaklığa dayanıklı porselen kayıkçılara konularak tartılmıştır. Yanmayı kolaylaştırmak için çok az miktar sellüloz kayıkçıklarda bulunan toprak örneği üzerine konulmuştur. Kayıkçıklar sıcaklığa dayanıklı cam küreklerle yakma cihazındaki 900 $^{\circ}\text{C}$ 'de yanma hücrelerine konulmuştur. O_2 ve N_2 gaz akış miktarları 350 cc/dak , gaz akış süreleri O_2 3 dak, N_2 20 s. ve katalizör sıcaklığı 680 $^{\circ}\text{C}$ olarak ayarlanmıştır. ^{14}C içeren organik maddeler yakma cihazında yakılarak $^{14}\text{CO}_2$ 'e dönüştürülüp etanol amin-metanol+ sintilasyon çözeltisinden oluşan tuzaklarda yakalanmıştır (Şekil 7). Ayrıca aletin kalibrasyonu için mannit ve aktivitesi belli olan kağıt standartlarda deneyin başlangıcı ile en sonunda yakılarak düzeltme katsayısı bulunmuştur. Tuzak

çözeltileri LSC'de sayılarak toprak örneklerinin içerdiği toplam kalıntı miktarları hesaplanmıştır.

3.3.3. Toprak Örneklerinin Alınması ve SFE İle Ekstraksiyon Analizi .

Biyometre şişelerinden toplam, ekstrakte edilebilir ve bağlı kalıntıların miktarını tespit etmek amacıyla, belirli zamanlarda 5 g toprak örneği tartılarak örnek kaplarına (viallere) alınmıştır. Toprak alma, inkübasyonun 0.,7.,14., 28., 42., 63., 84., 112., 147., 210., 280., 350. günlerinde yapılmıştır.

SFE ile ekstraksiyon için derin dondurucuda saklanan toprak örneklerinden yaş ağırlık olarak 1 g civarında toprak tartılarak, filtre kağıdıyla rulo şeklinde sarılmış ve SFE ekstraksiyon kabına (Vessel) yerleştirilerek sisteme takılmıştır (Şekil 6). 250 °C'de ısıtılan etüv içine yerleştirilmiş ekstraksiyon kabındaki toprak örneği, yüksek basınçlı sıvı kromatografi (HPLC) pompası ile 15,2 MPa basınçla sıkıştırılarak önceden ısıtılmış kapiler borudan geçirilen analitik safıkta süzölmüş metanolle ekstrakte edilmiştir. Ekstraktlar, su-soğutmalı paslanmaz çelik soğutucudan ve ayar vanasından akış hızı 1-1,5 ml dakika⁻¹ olacak şekilde geçirilerek 100 ml'lik mezürde toplanmıştır. Ekstraktlardan palelel olarak alınan 1 ml'lik örnekler LSC'de sayılarak SFE ile ekstrakte edilebilen kalıntı miktarları tespit edilmiştir.

Aktiviteyi belirlenen ekstraktlar Labconco marka rotary-evaporatörle 35 °C sıcaklıkta vakum altında 2-5 ml kalıncaya kadar evapore edilmiştir. Bu miktar küçük cam tüplere konularak daha sonra yapılacak olan metabolit analizleri için saklanmıştır. Ayrıca ekstrakte edilen toprak örneği bir örnek kabına (viale) konularak daha sonra bağlı kalıntı analizi için saklanmıştır.

3.3.4. Bağlı Kalıntıların Analizi:

Topraklardaki süperkritik akışkan ekstraksiyonla ekstrakte edilemeyen bağlı kalıntıyı tespit etmek için, 0,25-0,45 g tartılan toprak (ekstraksiyon keki) örnekleri yakma cihazında yakılarak organik maddeler ¹⁴CO₂'e dönüştürülmüştür (Toplam kalıntıda olduğu gibi). Tuzak çözeltisinde yakalanan ¹⁴CO₂, LSC'de sayılarak toprak örneklerinde kalan bağlı kalıntı miktarları hesaplanmıştır.

Ekstrakte edilebilir kalıntı ile bağlı kalıntı toplamlarının toplam kalıntı miktarına eşit olması gerekmektedir. Çünkü akış şemasında görüldüğü gibi (Şekil 11.) ekstrakte edilen toprak örneği keki yakılarak bağlı kalıntısı tespit edilmiştir. Sağlama işlemide bu şekilde yapılmıştır.



4.SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1 ¹⁴C-TRIFLURALININ TOPRAKLARDA ¹⁴CO₂'E BOZUNMASI

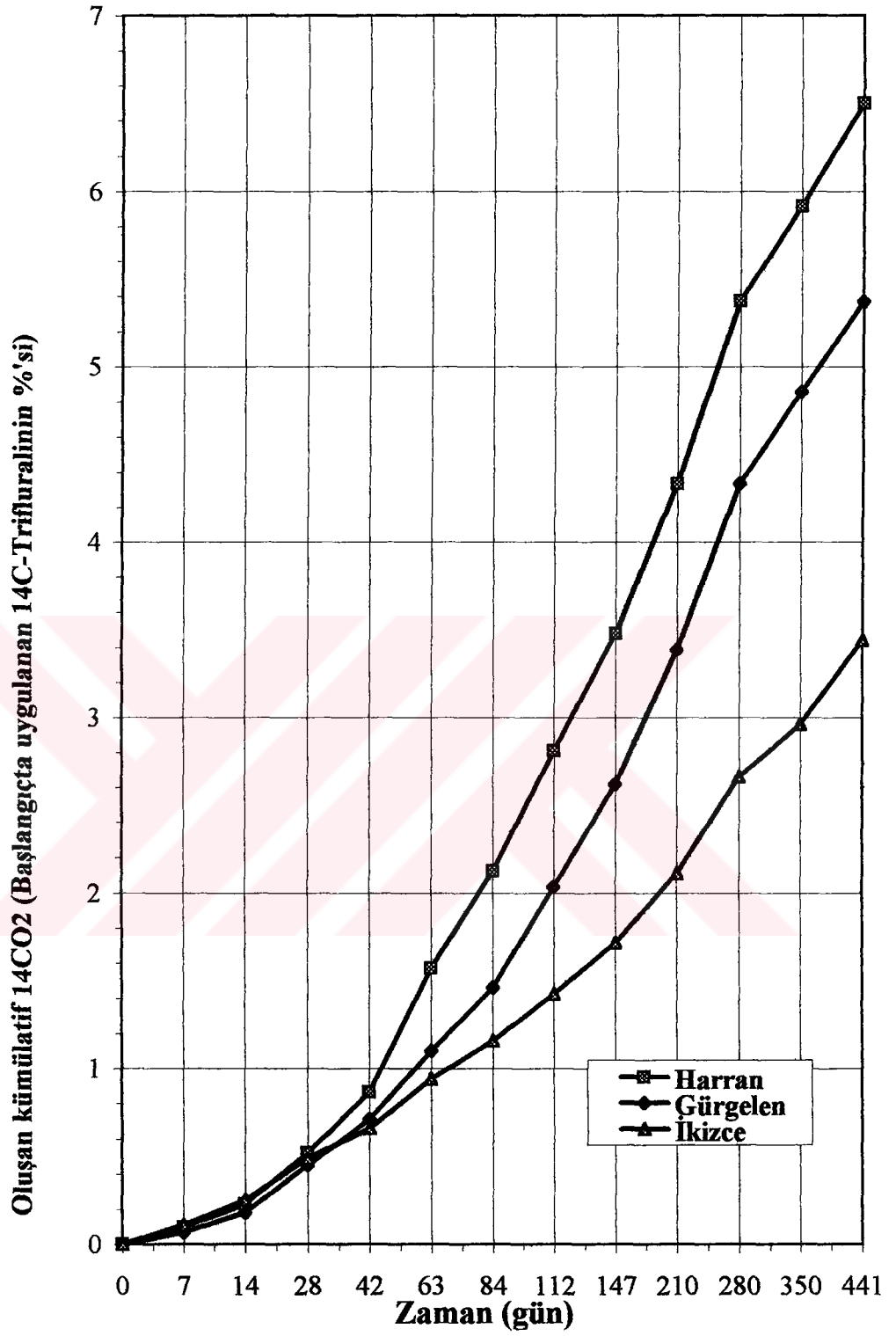
Denemenin başlangıcından 441. güne kadar 32 kez KOH örneklerinin analizi yapılmıştır. Kontrol örnekleri ve çeşitli günlerde eksiltelen toprak miktarı dikkate alınarak yapılan hesaplamalar Tablo 9.'da verilmiştir. Yapılan 32 hesaplamamanın verilmesi halinde tablonun çok yer kaplayacağı ve grafiğin çok karışık olacağı düşünülerek, aradaki hesaplamalar bir sonrakine eklenerek yapılmıştır.

Harran Ovası topraklarının killi topraklar oluşu, kil mineralleri içinde K.D.K'si ve su tutma kapasitesi çok yüksek olan üç tabakalı kil minerallerinin oranının diğerlerine göre fazla olması ve daha önce yapılan analizlerde biyolojik aktivitenin (Tablo 7.) (46) düşük bulunması gibi sebeplerle trifluralinin degradasyon hızı çok yavaş olmaktadır.

Denemenin ilk iki haftasında İkizce toprağında Gürgelen ve Harran toprağına göre yüksek olan degradasyon hızı, sonra diğerlerinden daha yavaş olarak gerçekleşmiştir. 441. gün sonunda %kümülatif ¹⁴CO₂ oranları en yavaştan en yükseğe doğru Şekil 12.'de görüldüğü gibi, İkizce %3.44, Gürgelen %5,37 ve Harran %6,5 olarak gerçekleşmiştir. Harran Serisi toprağının diğer serilere göre degradasyon hızının yüksek oluşunun bir sebebi toprak alma yeri olarak bir meyve bahçesinden alınmasıdır. Toprak alınan meyve bahçesi her yıl çiftlik gübrelemesi verilmekte, düzenli olarak sulaması ve diğer bakımları yapılmaktadır. Diğer serilerin toprak alma yerleri ise tarladan yapılmıştır. Fakat yinede her üç seri toprağın degradasyon hızı, literatürlere göre çok yavaştır. Bunun sebebi yukarıda belirttiğimiz gibi, toprakların biyolojik aktivitesinin çok düşük olması, ağır killi oluşu, kil minerallerinin durumu, organik madde oranlarının çok düşük olması (Tablo 7.) (46), toprağın su tutma kapasitesinin çok yüksek olması, trifluralinin topraktaki mikrobiyal organizmaları ve faaliyetlerini yavaşlatması (39) ve literatürlerde trifluralinin parçalanmaya karşı dayanıklı olmasıdır(29).

Tablo 8. ¹⁴C-Trifluralinin topraklarda zamana göre ¹⁴CO₂'e bozunması

		7.gün	14.gün	28.gün	42.gün	63.gün	84.gün
G	Günlük ¹⁴ CO ₂ (dpm)	800	1903	2596	2755	4833	6217
Ü	Kalan toprak ağı. (g)	96.16	92.34	88.44	84.47	80.58	76.68
R	Baş. göre ¹⁴ CO ₂ (dpm)	832	2061	2935	3262	5998	8108
G	Günlük SD	250	691	575	452	51	692
E	Başlangıca göre SD	260	749	650	535	63	902
L	Kümülatif ¹⁴ CO ₂ (dpm)	3131	8529	21267	33387	51514	68497
E	% Küm. ¹⁴ CO ₂ (dpm)	0.066	0.181	0.452	0.71	1.1	1.46
N	Kümülatif SD	290	1971	2159	2356	3086	3243
	% Kümülatif SD	0.0062	0.042	0.046	0.050	0.065	0.069
	Günlük ¹⁴ CO ₂ (dpm)	866	3331	2983	3661	7550	9237
H	Kalan toprak ağı. (g)	96.13	92.26	88.4	84.51	80.67	76.08
A	Baş. göre ¹⁴ CO ₂ (dpm)	901	3610	3374	4332	9359	12027
R	Günlük SD	137	1253	369	384	630	855
R	Başlangıca göre SD	143	1358	418	454	781	1113
A	Kümülatif ¹⁴ CO ₂ (dpm)	4490	11005	24638	40712	73843	99853
N	% Küm. ¹⁴ CO ₂ (dpm)	0.095	0.23	0.52	0.866	1.571	2.125
1	Kümülatif SD	620	1912	2021	2286	3074	3538
	% Kümülatif SD	0.013	0.04	0.043	0.048	0.065	0.075
	Günlük ¹⁴ CO ₂ (dpm)	1659	3027	1942	1724	2891	3600
İ	Kalan toprak ağı. (g)	96.41	92.5	88.59	84.67	80.78	76.93
K	Baş. göre ¹⁴ CO ₂ (dpm)	1721	3272	2192	2036	3579	4680
İ	Günlük SD	57	615	65	255	305	569
Z	Başlangıca göre SD	59	665	73	302	378	740
C	Kümülatif ¹⁴ CO ₂ (dpm)	5087	11888	23120	31048	44066	54502
E	% Küm. ¹⁴ CO ₂ (dpm)	0.11	0.25	0.49	0.66	0.94	1.16
	Kümülatif SD	368	1196	2087	2149	2295	2432
	% Kümülatif SD	0.0078	0.025	0.044	0.046	0.049	0.052
		112.gün	147.gün	210.gün	280.gün	350.gün	441.gün
G	Günlük ¹⁴ CO ₂ (dpm)	4529	14379	15183	14021	13600	15281
Ü	Kalan toprak ağı. (g)	72.74	68.84	64.69	60.15	55.43	51.13
R	Baş. göre ¹⁴ CO ₂ (dpm)	6229	20887	23471	23310	24535	29887
G	Günlük SD	442	932	2678	921	3504	4131
E	Başlangıca göre SD	608	1354	4140	1531	6320	8079
L	Kümülatif ¹⁴ CO ₂ (dpm)	95645	123051	159084	203767	228303	252792
E	% Küm. ¹⁴ CO ₂ (dpm)	2.035	2.62	3.385	4.335	4.857	5.370
N	Kümülatif SD	3471	3749	5659	7607	9891	12772
	% Kümülatif SD	0.074	0.080	0.12	0.16	0.209	0.270
	Günlük ¹⁴ CO ₂ (dpm)	4851	16087	16682	12907	14148	14747
H	Kalan toprak ağı. (g)	72.82	68.95	64.75	60.29	55.63	51.31
A	Baş. göre ¹⁴ CO ₂ (dpm)	6662	23331	25763	21408	25432	28741
R	Günlük SD	615	863	733	736	964	478
R	Başlangıca göre SD	845	1252	1132	1221	1732	932
A	Kümülatif ¹⁴ CO ₂ (dpm)	132226	163445	203743	252614	278046	306787
N	% Küm. ¹⁴ CO ₂ (dpm)	2.81	3.48	4.335	5.375	5.916	6.50
1	Kümülatif SD	3852	4078	4419	5205	5485	5564
	% Kümülatif SD	0.082	0.087	0.094	0.11	0.113	0.117
	Günlük ¹⁴ CO ₂ (dpm)	1707	6928	7801	7345	7668	8981
İ	Kalan toprak ağı. (g)	73.03	69.08	64.65	60.08	55.15	51
K	Baş. göre ¹⁴ CO ₂ (dpm)	2337	10029	12068	12225	13904	17610
İ	Günlük SD	356	752	787	434	1722	550
Z	Başlangıca göre SD	487	1088	1217	722	3122	1078
C	Kümülatif ¹⁴ CO ₂ (dpm)	66990	80576	99145	125092	138996	156606
E	% Küm. ¹⁴ CO ₂ (dpm)	1.425	1.714	2.11	2.661	2.96	3.44
	Kümülatif SD	2654	2962	3385	3648	4802	4922
	% Kümülatif SD	0.056	0.063	0.072	0.078	0.102	0.104



Şekil 12. Trifluralinin Harran Ovası topraklarında 441 günlük degradasyonu

4.2. ¹⁴C-TRİFLURALİNİN TOPRAKTA TOPLAM KALINTISI

Denemenin başlangıcından 350. güne kadar biyometre şişelerinden her defasında ortalama 5 g olarak 12 kez toprak örneği alındı. Hesaplamalar kuru ağırlık üzerinden ve her yakma işlemi yapılırken hesaplanan düzeltme faktörleri kullanılarak yapıldı. Bu tür denemelerde aktivitenin, kimyasal ve biyolojik parçalanma sebebiyle devamlı kaybolmasından dolayı, denemenin başlangıç gününden itibaren sürekli azalması gerekmektedir. Eğer bir sonraki yakma işleminde aktivite daha yüksek çıkarsa bunun iki sebebi vardır. Birincisi, toprak örneği alınırken ve pestisit toprağa uygulanırken işlemler homojen olarak yapılmamıştır. İkincisi, yakma cihazı, LSC ve tartı aletlerinden kaynaklanan hatalardır.

Tablo 9. ve Şekil 13.'de görüldüğü gibi 0. gün topraklara uygulanan 47000 dpm/g aktiviteyi %100 kabul ettiğimizde, 350.gün sonunda tespit edilen aktiviteler ve yüzdeleri: Gürgelen Serisi 28307 dpm/g ve %60,36, Harran Serisi 24322 dpm/g ve %51,75, İkizce Serisi ise 21317 dpm/g ve %45,35. şeklinde olmuştur. Görüldüğü gibi trifluralin toprakta çok yavaş azalan bir seyir takip etmektedir. Gürgelen Serisinde en fazla değer bulunmasının sebebi topraktaki %organik maddenin diğer iki toprak serisinden fazla olması olabilir. Çünkü trifluralinin topraktaki organik maddelere daha çok bağlı kaldığı bulunmuştur(35). Ayrıca toprakta kil ve organik madde içeriği arttıkça trifluralin'in güçlü bir şekilde absorbe edildiğinden, etki oranının arttığı ve su ile aşağıya süzülme daha mukavemetli olduğu tespit edilmiştir (47;48).

4.3. ¹⁴C-TRİFLURALİNİN EKSTRAKTE EDİLEBİLİR KALINTISI

Denemenin başlangıcından itibaren değişik günlerde alınan toprak örneklerinin SFE ile yapılan ekstraksiyon işlemi sonucu bulunan aktiviteler Tablo 10.'de görülmektedir. 0. gün örneklerinde bulunan değerlerin hepsinin birbirine yakın değerler olması ve 47000 dpm/g değeri civarında olması sebebiyle tabloya alındı. Fakat yüzde hesaplarında 47000 bölünerek yüzde yüzün biraz üstünde başlanarak grafiği çizildi.

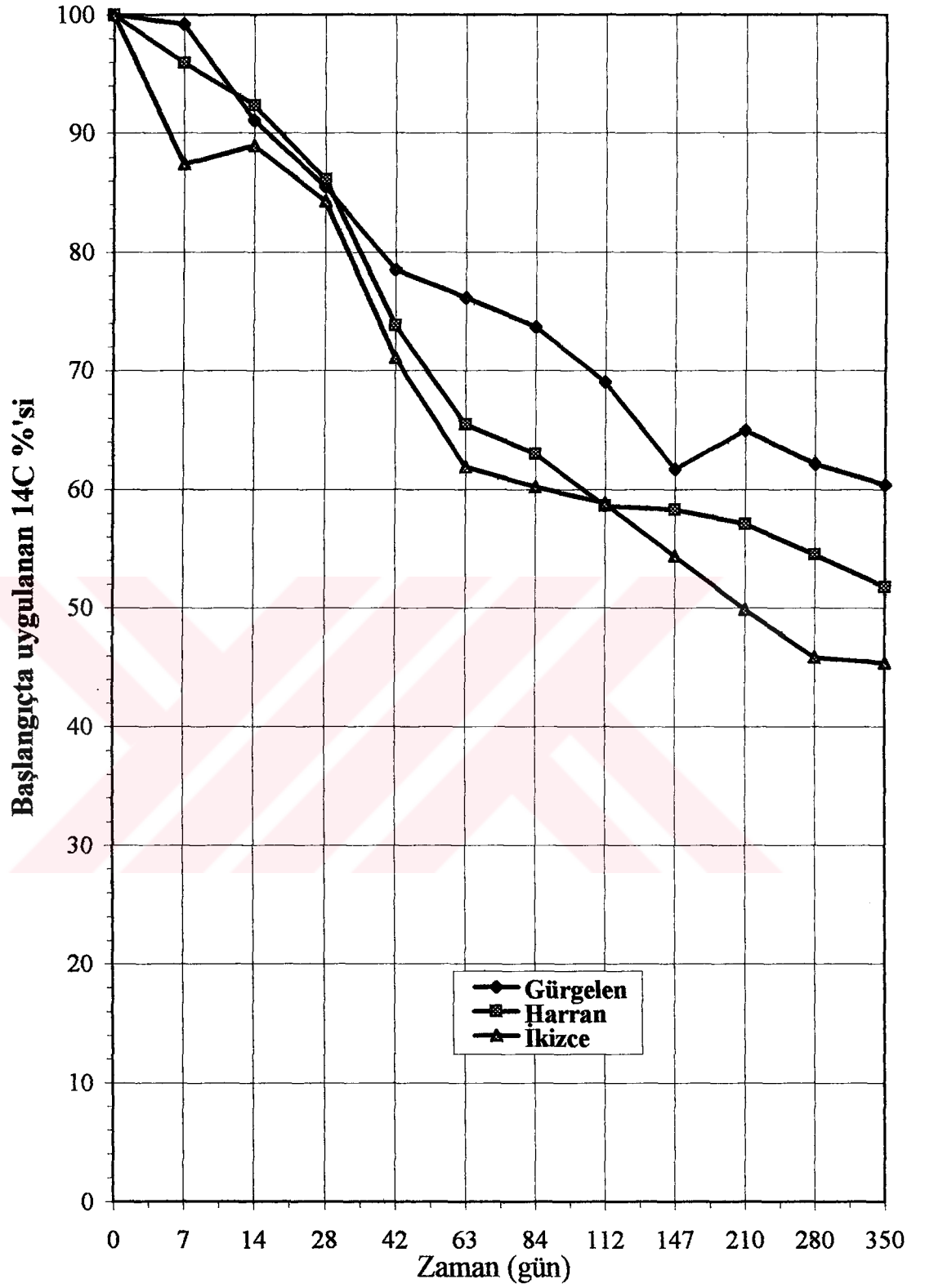
350. günün sonunda Tablo 10. ve Şekil 14.'de bulunan değerler: Gürgelen Serisi 14886 dpm/g ve %31,67; Harran Serisi 9376 dpm/g ve %19,95; İkizce Serisi ise 9017 dpm/g ve %19,18 olarak bulunmuştur. Şekil 14.'deki grafikte görüldüğü gibi zamanla trifluralin'in toprağa çok güçlü bir şekilde absorbe olmasından dolayı en modern ekstraksiyon aletinde bile ekstraksiyon edilebilir kalıntı miktarlarında önemli azalma görülmektedir. Gürgelen Serisinde yine en fazla değerlerin bulunmasının sebebi olarak toplam kalıntı kısmında açıklanan nedenler söylenebilir.

Tablo 9. Değişik zamanlarda alınan Harran Ovası toprak örneklerinde toplam ¹⁴C- kalıntıları

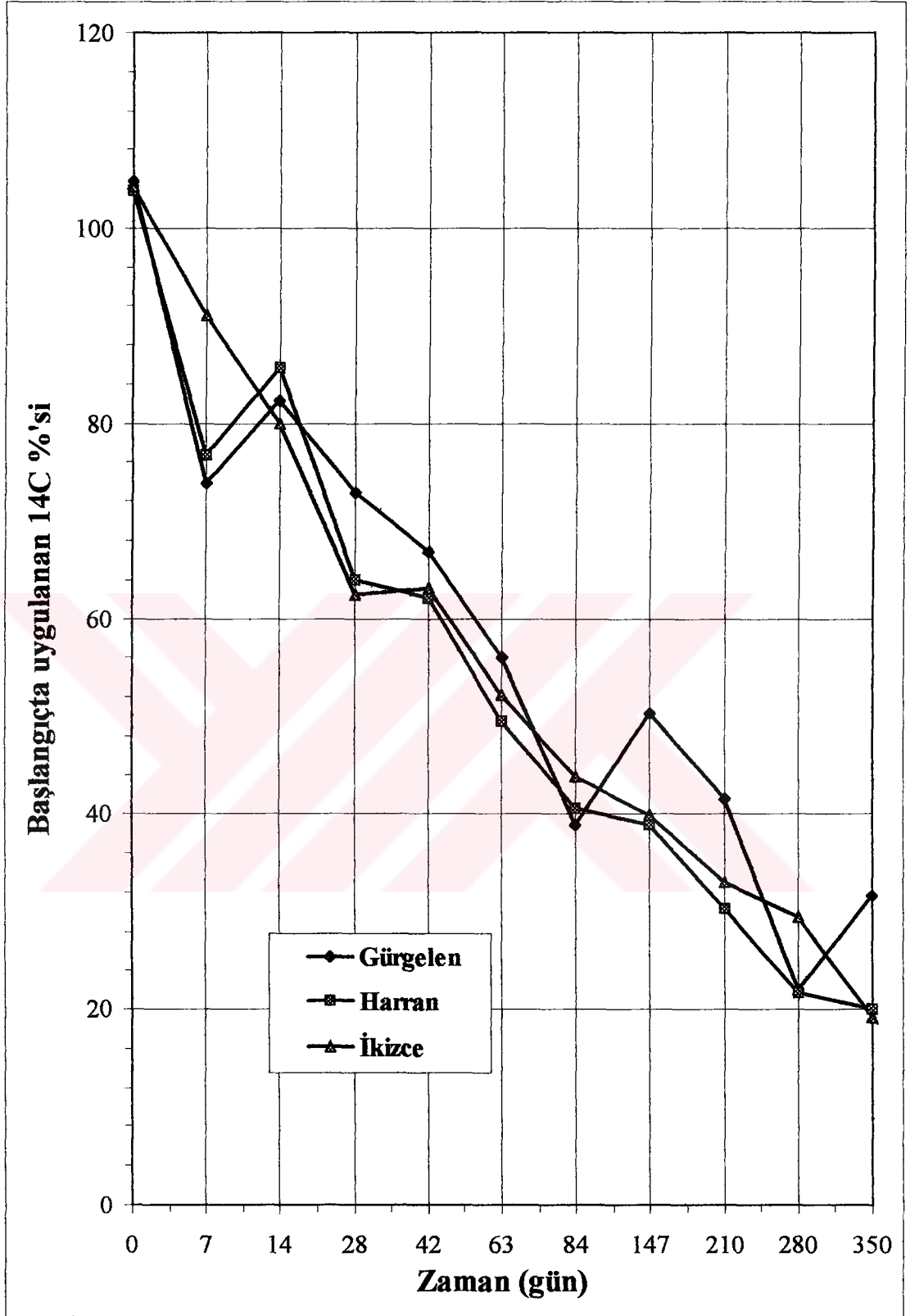
Top. Örn./g.	0.g.	7.g.	14.g.	28.g.	42.g.	63.g.
Gürgelen (dpm/g)± SD	47000 ± 0	46620 ± 0	42804 ±1658	40188 ±392	36900 ±2377	35797 ±787
Harran (dpm/g)± SD	47000 ± 0	45092 ± 0	43417 ±667	40491 ±3079	34693 ±4065	30760 ±94
İkizce (dpm/g)± SD	47000 ± 0	41091 ± 0	41803 ±3982	39651 ±1070	33401 ±3218	29093 ±876
Top. Örn./g.	84.g.	112.g.	147.g.	210.g.	280.g.	350.g.
Gürgelen (dpm/g)±SD.	34624 ±0	32438 ±107	29007 ± 0	30542 ±530	29217 ±1682	28370 ± 604
Harran (dpm/g)± SD	29599 ±832	27540 ±2022	27393 ±1000	26804 ± 0	25619 ±1337	24322 ±180
İkizce (dpm/g)± SD	28305 ±327	27650 ±290	25547 ± 0	23436 ±1658	21553 ±0	21317 ±2833

Tablo.10. Değişik zamanlarda alınan Harran Ovası toprak örneklerinde ekstrakte edilebilir (SFE ile) ¹⁴C-kalıntıları

Toprak Örn./Gün	0.g.	7.g.	14.g.	28.g.	42.g.
Gürgelen (dpm/g)± SD	49298 ±0	34746 ±0	38665 ±0	34226 ±3251	31375 ±0
Harran (dpm/g)± SD	48805 ±8537	36100 ±0	40225 ±0	30046 ±1323	29152 ±0
İkizce (dpm/g)± SD	48957 ±0	42771 ±3071	37552 ±0	29334 ±0	29662 ±131
Toprak Örn./Gün	63.g.	84.g.	147.g.	210.g.	280.g.
Gürgelen (dpm/g)± SD	26322 ±8978	18238 ±0	23660 ±747	19533±8174	10358 ±0
Harran (dpm/g)± SD	23247 ±4844	19092 ±117	18298 ±414	14201±1866	10202 ±0
İkizce (dpm/g)± SD	24517 ±7477	20547 ±237	18748 ±3033	15478±1860	13873 ±0



Şekil 13. ^{14}C - trifluralin uygulamasından sonraki 350 gün içerisinde Harran Ovası topraklarındaki toplam kalıntıların dağılımı



Şekil 14. ^{14}C - trifluralin uygulamasından 350 gün içerisinde Harran Ovası topraklarındaki ekstrakte edilebilir kalıntıların dağılımı

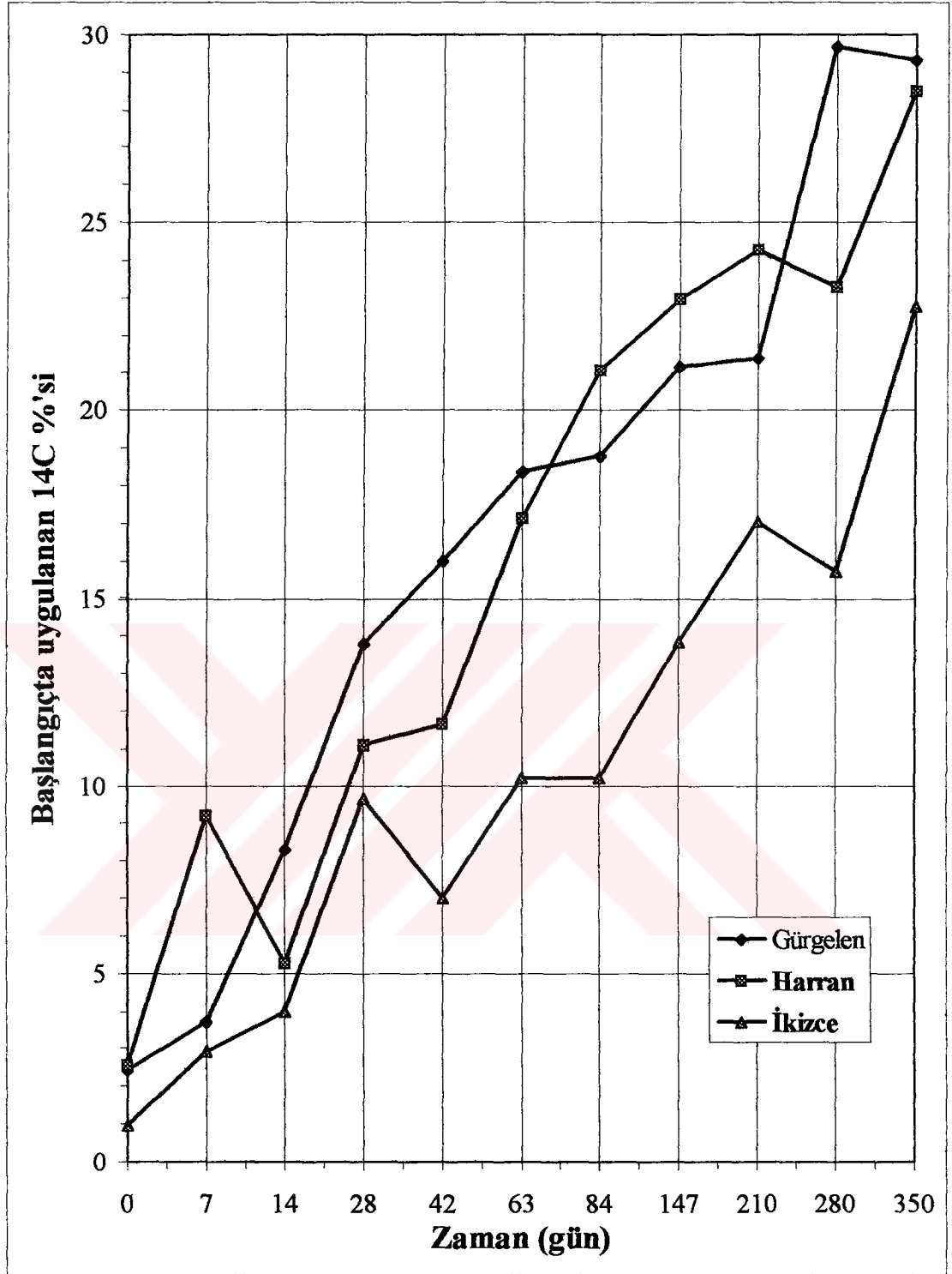
4.4 ¹⁴C-TRİFLURALİNİN TOPRAKTAKİ BAĞLI KALINTISI

SFE keklerinin yakılmasıyla tespit edilen toprakların bağlı kalıntıları toplam yakma işlemindeki hesaplamalar yapılarak Tablo 11.'de verilmiştir. SFE kekleri 250 °C'deki etüvden geçtiği için fırın kuru olarak kabuledilmiştir. 340. günün sonunda Tablo 11. ve Şekil 15.'de görüldüğü gibi topraklarda bulunan değerler: Gürgelen Serisi 13772 dpm/g ve %29,3; Harran Serisi 13397 dpm/g ve %29,5; İkizce serisi ise 10708 dpm/g ve %22,78 olarak bulunmuştur. Şekil 15.'deki grafikte görüldüğü gibi zamanla trifluralin toprağa çok kuvvetli bir şekilde bağlanmaktadır

Tablo 11. Değişik zamanlarda alınan Harran Ovası toprak örneklerinde bağlı ¹⁴C-kalıntıları

Top. Örn./Gün	0.g.	7.g.	14.g.	28.g.	42.g.	63.g.
Gürgelen (dpm/g)± SD	1131 ±450	1752 ±530	3895 ±1320	6486 ±313	7509 ±730	8637 ±1622
Harran (dpm/g)± SD	1195 ±219	4322 ±1044	2481 ±281	5210 ±10	5461 ±72	8046 ±280
İkizce (dpm/g)± SD	457 ±187	1379 ±222	1871 ±33	4532 ±120	3302 ±427	4796 ±850
Top. Örn./Gün	84.g.	147.g.	210.g.	280.g.	350.g.	
Gürgelen (dpm/g)± SD	8836 ±2554	9954 ±1181	10163 ±73	1393 ±161	13772 ±1697	
Harran (dpm/g)± SD	9906 ±217	10782 ±30	11414 ±284	10934 ±635	13397 ±2683	
İkizce (dpm/g)± SD	4808 ±148	6498 ±559	7998 ±864	7392 ±237	10708 ±590	

Bu denemede sulu tarıma açılmakta olan Harran Ovası'ndaki üç toprak serisinde yapılmakta olan bu çalışma ovada bulunan diğer 24 seriyi temsil etmeyeceği (Ovada toplam 27 seri tanımlanmıştır) varsayılabilir(46). Fakat ovada bulunan toprak serilerinin %95'i ağır killi topraklardır ve bir çok parametreleri birbirine benzemektedir. Ovada sulanan alan arttıkça modern tarımın gereklerinden zannedilen kimyasal mücadelenin artacağı bir gerçektir(Tablo 4.). Kimyasal mücadeleyi tek çare olarak görüp diğer mücadele metotlarına iltifat etmeyerek bilişsizce ve bilgisizce yapılacak bir tarım şekli ileriki yıllarda telafisi zor tehlikeler meydana getirecektir.



Şekil 15. ^{14}C - trifluralin uygulamasından sonraki 350 gün içerisinde Harran Ovası yopraklarındaki bağlı kalıntıların dağılımı

Hızla artan nüfusumuzu doyurmamız ve daha iyi yaşam standartlarına kavuşturmamız gerekmektedir ve yapılmasıda lazımdır. Çevrecilerin güzel bir sloganında 'Biz dünyayı atalarımızdan değil, çocuklarımızdan miras aldık'dır. Toprakları her şeyi parçalayıp zararsız hale getiren ortam, denizleri ve okyanusları derin çöp depolama merkezleri gibi gördükçe çevremizi yaşanmaz hale getirmemiz daha kolaydır. Toprakların yüksek tamponlama gücü vardır. Fakat bununda bir sınırı vardır. Eğer pestisit kullanılacaksa seçici ve çok kısa yarı ömürlü olanlarının kullanılması sağlanmalı veya teşvik edilmelidir. Doğal düşmanların ve yaban hayatına zarar verecek pestisitlerden uzak durulmalıdır. Bunlar yok edilirse pestisit tüketiminin daha çok artacağı unutulmamalıdır.

Bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir

1. Bu çalışmada kullanılan trifluralin etki maddeli herbisitinin 1 yıldan fazla (441 gün) süren ölçüm ve hesaplamalar sonucu CO₂ yoluyla mikrobiyal degradasyon yüzdesi çok düşük (%6,5 ile %3,44 arasında) çıkmıştır. Harran Ovası topraklarının ağır killi, organik madde içeriğinin az oluşu ve daha önce yapılan çalışmalarda da toprakların biyolojik aktivitelerinin çok düşük çıkması; bu topraklarda mikrobiyal aktivitenin çok az olduğunu desteklemektedir.
2. Trifluralin etki maddeli herbisitler mikrobiyal aktivitenin çok az olduğu topraklarda kimyasal parçalanma ve düşük buhar basıncından dolayı buharlaşma yoluyla azalmaktadır.
3. Toprakların SFE ile yapılan ekstraksiyon işlemlerinde başlangıç günlerinde %100'ü ekstrakte edilirken 350. günde %31,67 ile %19,18 arasında ekstrakte edilir hale gelmiştir. Ayrıca toprağa bağlı kalıntı (bound residue) analizlerinde başlangıç günlerinde %3 ile %1 arasında bağlı kalıntı bulunurken 350. gün sonunda %29.3 ile %22.78 arasında bulunmuştur. Bu sonuçlardan Harran Ovası topraklarına uygulanan trifluralin etki maddeli herbisitlerin zamanla toprak kolloidlerine daha kuvvetli bir şekilde bağlanarak toprakta biriktiği anlaşılmaktadır.

4. Trifluralin etki maddeli herbisitlerin topraktaki yarılanma ömrü (RL 50) çok uzundur. Bu pestisit her yıl kullanıldığında toprakta biriken miktarı artacaktır.

Bu deneme laboratuvar şartlarında $+ 25^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta yapılmıştır. Bir yılda yapılan tespitler trifluralin'in toprakta kuvvetli bir şekilde absorbe olduğu ve mikrobiyal degradasyonun çok yavaş gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca bu denemenin Harran Ovası şartlarında lizimetrede bitki yetiştirerek yapılmasında gerekmektedir. Çünkü yüksek sıcaklık ve diğer iklim özellikleri pestisit ömrünü, kalıcılığını ve bitkiye ne kadar geçtiğini laboratuvar şartlarına göre çok değiştirmektedir.



5. KAYNAKLAR

- (1) KENCE, A., Biyolojik çeşitlilik ve kalkınma, Türkiye Çevre Sorunları Vakfı Sürdürülebilir Kalkınma Konferansı, Ankara, 29-30. Kasım 1989, 199-207. 1990
- (2) PİMENTEL, D., PİMENTEL, M., Food Energy and Society. Arnold London. 1979
- (3) GÖNEN, O., UYGUR, N., ÜREMİŞ, İ., Çukurova'da herbisit kullanımının boyutları ve geleceğe yönelik görüşler, Tar. ve Köy İşleri Bak. II.Ulusal Zirai Mücadele İlaçları Simpozyumu, Ankara, 18-20 Kasım 1996, s.12. 1996
- (4) ÜREMİŞ, İ., ve Ark., Çukurova Bölgesinde zirai mücadele ilaç kullanımının genel değerlendirilmesi, Tar. ve Köy İşleri Bak. II.Ulusal Zirai Mücadele İlaçları Simpozyumu, Ankara, 18-20 Kasım 1996, s.10. 1996
- (5) KANSU, İ. A., Tarımsal savaşın önemi, Hr.Ü. Gap Bölgesi Bitki Koruma Sorunları ve Çözüm Önerileri Sempozyumu, Şanlıurfa, 27-29 Nisan 1995, 1-21. 1995
- (6) TAŞATAR, B., Topraklarımız ve Toprak Kirliliği, T.C. Çevre Bakanlığı, Çevre Yazıları, 3. Ankara, 1995
- (7) ELMAS, İ., ve Ark., Zirai Mücadele Uygulamaları, Tar. ve Köy İşleri Bak. II.Ulusal Zirai Mücadele İlaçları Simpozyumu, Ankara, 18-20 Kasım 1996, s.9. 1996
- (8) YAZGAN, M. S., Sulama öncesi Şanlıurfa Yöresi'nde kullanılan pestisitlerin çevre kirliliği açısından değerlendirilmesi, Master tezi, HR.Ü. Fen Bil. Ens. Çevre Müh. A.B.D., 1995, HR.Ü. Fen Bil. Ens., 1-68. Şanlıurfa, 1995

- (9) GÖZEK, K., Bitki koruma ilaçlarının çevreye etkisinin nükleer yöntemlerle araştırılması, Doktora Tezi, A.Ü. Fen Bil. Ens. Kimya A.B.D. 1987, A.Ü. Fen Bil. Ens., 1-95. Ankara, 1987
- (10) GÖZEK, K., Radyoizotop izleme tekniklerinin pestisit kalıntı analizlerine uygulanması, HR.Ü. 1. GAP Nükleer Tarım Sempozyumu, Şanlıurfa, 28-30 Mayıs 1995, 120-124. 1995
- (11) TIRYAKI, O., ¹⁴C-Trifluralinin Kavun Bitkisindeki Absorbsiyon, Translokasyon ve Metabolizması, Doktora tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Bitki Koruma A.B.D. 1995. A.Ü. Fen Bil. Ens.,1-74. Ankara, 1995
- (12) YÜLEK, G. G., Nükleer Enerji ve Çevre, SEK Yayınları ISBN:975-7813-35-4, 1-171. Ankara, 1994
- (13) IAEA; Laboratory Training Manual on the Use of Nuclear and Associated Techniques in Pesticide Research, Series No: 225, 1-291. Vienna, 1983
- (14) YÜLEK, G. G., Radyasyon Fiziği ve Radyasyondan Korunma, SEK Yayınları, ISBN: 975-7813-13-3, 1-197. Ankara, 1992
- (15) ÖNCÜER, C., Tarımsal Zararlılarla Savaş Yöntemleri ve İlaçları, 3. Baskı, Ege Ü. Yayınları, 1-316. İzmir, 1995
- (16) TOROS, S., MADEN, S., Tarımsal Savaş Yöntemleri, A.Ü. Ziraat Fak. Yayınları, 949, 1-192. Ankara, 1985
- (17) ANONYMOUS, Catalogue of Pest. Formulation Typs and International Coding System, GIFAP Technical Monograph No.2. 1984
- (18) ERKİN, E., KIŞMİR, A., Dünyada ve Türkiye’de Tarım İlaçlarının kullanımı, Tar. ve Köy İşleri Bak. II.Ulusal Zirai Mücadele İlaçları Sempozyumu, Ankara, 18-20 Kasım 1996, s.2. 1996
- (19) DELEN, N., NECİP T., TOROS, S., ÖZTÜRK, S., YÜCEL, A., ÇALI, S., Tarım ilaçları kullanımı ve üretimi.” Türkiye Ziraat IV. Teknik Kongresi, 9-13 Ocak 1995. TMMOB, Zir.Müh.Odası, Cilt:2 s:1015-1028. Ankara, 1995

- (20) AKALIN, İ., Toprak Bilgisi, A.Ü.Ziraat Fak.Yayınları.1058,7-323. Ankara, 1988
- (21) ÇOLAK, A. K., Toprak Biyolojisi, Ç.Ü.Ziraat Fak. Yayınları, 99, Adana, 4-61. 1992
- (22) HAKTANIR, K., Toprak Biyolojisi, A.Ü.Ziraat Fak. Yayınları, 121, Ankara, 1-75. 1984
- (23) ŞİŞLİ, M. N., Çevre Bilim: Ekoloji. H.Ü. Fen Fakültesi yayınları, ISBN: 975-94939-0-X, ANKARA, 3-447. 1996
- (24) ÖZBEK, H., ve Ark., Scheffer/ Schachtschabel Toprak Bilimi 12. Baskı, Ç.Ü. Ziraat Fak. Yayınları, 73, ADANA, 1-792. 1995
- (25) ÇOLAK, A.K., Toprak Mikrobiyolojisi ve Biyokimyası Araştırma Metotları, Ç.Ü. Fen Bil.Ens. Lisans Üstü Ders Notları, 88-3, Adana, 3-53. 1988
- (26) TOK, H. H., Toprakta Pestisit Kalıntıları, Doğal Hayatı Koruma Derneği, Bilimsel Yayın Serisi, 1-22. İstanbul, 1988
- (27) FÜHR, F., Fate of herbicide chemicals in the application of nuclear techniques, Agrochemicals Fate in Food and Environment, IAEA, 99-111. Vienna, 1982
- (28) HAKTANIR, K., Çevre Kirliliği, A.Ü. Ziraat Fak. Yayınları, 107, 46-82. Ankara, 1983
- (29) MARİLL, L.G., MAHİLUM, B.C., MOHİUDDİN S.H., Organic Compounds in Soil : Sorption, Degradation and Persistence, Ann Arbor Science Publishers, ISBN: 0-250-50514-8, 1-303. Michingan, 1982
- (30) AKMAN, Y., DÜZENLİ, A., GEVEN, F., Çevre Kirliliği ve Ekolojik Etkileri, 1-271. Ankara, 1996
- (31) KIBRISLI, N., Sıvı Sintilasyon Sayım Tekniği, Ç.N.A.E.M. Radyobioloji Bölümü, Teknik Rapor No:41. İstanbul, 1987

- (32) İLİM, M., Mısır ve mısır yağındaki pestisit kalıntısının izotop izleme tekniği ile araştırılması, Doktora tezi, A.Ü. Fen Bil. Ens. Kimya A.B.D. 1995, A.Ü. Fen Bil. Ens. 1-66. Ankara, 1995
- (33) HARVEY R. J. Ins. Corp. Biological Material Oxidizer OX-600, Operation & Service Manuel
- (34) CAPRIEL, P., HAİSCH, A., KHAN, S.U., Supercritical methanol an efficacious technique for the extraction of bound pesticide residues from soil and plant samples, J.Agric. Food Chem., 34(4), 70-73. 1986
- (35) KHAN, S: U., Studies on bound ¹⁴C-prometyrin residues in soil and plants, Chemosphere, 11(8), 771-795. 1982
- (36) HEWLETT-PACCART Com., Preparing Samples by Supercritical Fluid Extraction Manuel, Part no: 07680-90330, Edt. 1., USA, 1990
- (37) YÜCEL, Ü., İLİM, M., GÖZEK, K., Degradation of Chlorpyrifos in Turkish Soil, IAEA, Food and Agriculture Organization of the United Nations International Symposium, 1-5 July 1996, Vienna, 171-178. IAEA, Vienna, 1997
- (38) TIRYAKI, O., GÖZEK, K., ¹⁴C- Trifluralin residues in soil and carrots, IAEA, Food and Agriculture Organization of the United Nations International Symposium, 1-5 July 1996, Vienna, 223-233. IAEA, Vienna, 1997
- (39) ERSİN, B., Menemen koşullarında pamukta trifluralin uygulamasının toprak mikroflorasına etkisi ve verimle olan ilişkisi T.C. Köy Hiz. Arş. Ens. Müd. Yayınları. 84, 1-24. Menemen/İzmir, 1982
- (40) ANDELYS, V.J., PATRİCİA, K. J., Degradation of trifluralin in three Victorin Soils under field an laboratory conditions, Australian J. of Exp. Agric., 43, 57-65. 1994
- (41) ZİM DAHL, R. L., GWYNN, S. M., Soil degraatation of tree dinitroannilines, Weed Sci., 15(3), 257-251. 1977

- (42) GOLAP , T., ALTHAUS, W.A., WOOTEN, L.H., Fate of ¹⁴C-Trifluralin in soil, J.Agric. Food Chem., 27(1), 163-179. 1979
- (43) PROBST, G.W., GOLAB, T., HERBERG, R.D., HOLZER,F.J., PARKA, S.J., CORNELİ-VUS VAN DER SCHANS, TEPE, J.B., Fate of trifluralin in soils and plants, J.Agric. Food Chem., 15 (4), 592-599. 1967
- (44) GROVER, R., SMİTH, A.E., SHEWCHUK, S.R., CESSNA, A.J., HUNDER J.H., Fate of trifluralin and triallele applied as a mixture to a wheat field, J.Env. Qual., 17(4), 543-550. 1988
- (45) VERSCHUEREN, K., Handbook of Environmental Data on Organic Chemical, Sec.Edt., Van Nostrad Reinhold Com. ISBN: 0-442-28802-6, 1158-1160. New York, 1983
- (46) DİNÇ U., ŞENOL, S., SAYIM, M.,ve Diğeri, Güneydoğru Anadolu Bölgesi Toprakları (G.A.T.) I.Harran Ovası, TÜBİTAK, TOAG- 534, Grubu Güdümlü Araştırma Projesi Kesin Raporu, ADANA, 1988
- (47) PARKA, S.J., TEPE, J.B., The disappearance of trifluralin from field soils, Weed Sci., 17:119-122. 1969
- (48) SAVAGE, K.E., BARRENTINE, W.L., Trifluralin persistence as affected by depth of soils plants, Weed Sci., 17:349-352. 1969

6.ÖZGEÇMİŞ

1965 yılında Adana ilinin Ceyhan İlçesi'nde doğdum. İlkokulu kendi köyüm olan Küçük Camızağlı'da, orta ve lise öğrenimimi Kozan Gaziköyü Lisesi'nde bitirdim.

Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Kültürteknik Bölümü'nden 1988 yılında mezun oldum. Askerlik görevimi yedek subay olarak 1990 yılında tamamladıktan sonra bir süre Adana Köy Hizmetleri 3. Bölge Teşkilatı'nda görev yaptım. Bu arada 1992 yılında evlendim.

1994 yılında Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü'nde araştırm görevlisi sınavını kazandım. Aynı yıl HR.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisansa başladım.