

**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FARMAKOLOJİ VE TOKSİKOLOJİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. NURAY UZUNÖREN**

**İÇİŞİLER BAKANLIĞI
YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMAN TAYYİN MÜBÜRÜ**

**TARIM ALANLARINDA KULLANILAN HERBİSİT
GRUBU İLAÇLARIN KALINTILARININ TOPRAKTA VE
OLİGOCHAETA SINIFI TOPRAK SOLUCANLARINDA
ARAŞTIRILMASI**

102830

DOKTORA TEZİ

Araştırma Görevlisi HİNDAN AYDIN

İSTANBUL-2001

102830

TEŞEKKÜR

Çalışmamın yürütülmesinde bilgi ve önerilerinden yararlandığım danışmanım Sayın Prof. Dr. Nuray Uzunören'e, değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Süleyman Şener, Sayın Doç. Dr. Oya Keleş, Sayın Doç. Dr. Murat Yıldırım'a, çalışma arkadaşlarıma, toprak numunelerimin toplanması ve kimyasal malzeme konusunda Sayın Yük. Zir. Müh. Mustafa Battaloğlu, Sayın Yük. Zir. Müh. Arzu Özkuş ve Sayın Yüksek İktisatçı Erhart Brukner'e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmamın her aşamasında yanımda olan ve hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen canım Annem'e, Babam'a ve kardeşime teşekkürü bir borç bilirim.

Bu doktora tez çalışması İstanbul Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir. Proje No: T-667/190299

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Dünya nüfusunun hızlı bir şekilde artmasıyla ortaya çıkan yetersiz beslenme ve açlık sorunu, günümüz insanını bitkisel ve hayvansal kökenli gıda maddeleri üretiminin artırılması ve mevcut gıdalardaki kayıpların en aza indirilmesi için yeni yöntemler bulmaya yönlendirmiştir. Bunlar dayanıklı bitkilerin yetiştirilmesi, gübreleme, karantina yöntemleri, biyolojik savaş ve kimyasal savaştır. Kimyasal savaş denince akla uygulama kolaylığı, iyi sonuç alınması, kolayca bulunabilmesi yönünden pestisitler gelmektedir (46).

Pestisitler veya biyosidler arzu edilmeyen organizmaları yok etmekte kullanılan sentetik bileşiklerdir. Pestisit kelimesi latince kökenli olup, hastalık öldürücü anlamına gelmektedir. Canlı ve cansız varlıklar üzerinde bulunabilen, bitkisel ve hayvansal kökenli yem ve besinlerin üretim ve stok aşamalarında besin değerini bozan ve kaynak yitimine neden olan zararlı canlılar pest, bu zararlılarla mücadele amacıyla kullanılan moleküller ise pestisit olarak adlandırılmaktadır. Özellikle 2. Dünya savaşından sonra kullanım ve üretimlerinde çok büyük artışlar olmuştur. Yabani ot mücadelesinde kullanılan herbisitler de pestisitler içerisinde bir grup olup, kullanımları açısından insektisitlerle rekabet halindedirler. Yabani otların verimi düşürmeleri, kaliteyi bozmaları, zararlı böceklere konakçılık etmeleri, toprak işleme sayısını artırmaları sebebiyle toprağın yapısını bozmaları, sulama sayısını artırmaları sebebiyle çoraklaşmaya neden olmaları, gübre miktarını artırarak çevre kirliliğine aracı olmaları, zehirli etkileri, hasadı geciktirmeleri ve pahalılaştırmaları gibi zararlı etkileri bulunmaktadır. Bugün tarım ilacı kullanılmaksızın üretim yapıldığı takdirde ürün miktarında ortalama olarak % 65 oranında bir kayıp olduğu bildirilmektedir (14, 26, 28, 60, 61).

Yabani ot kontrolünde etkili ve ucuz olmaları yönünden dünyada ve ülkemizde kullanımı giderek artan herbisitler, bu otlarla savaşmada hızlı bir çözüm yolu olarak düşünülse de her zaman istenilen düzeyde başarılı olmayabilmektedirler. Ayrıca doğal

dengenin bozulmasına, çevre kirliliği açısından sağlık sorunlarına ve doğal kaynak tüketime neden olmaktadır (26).

Özellikle son 30 yıl içinde gerek dünyada gerekse ülkemizde aşırı kirlenme belirtileri ortaya çıkmaya başlamıştır. Bu nedenle tüm dünya ülkeleri ve uluslararası kuruluşlar yanında ülkemizde de pestisitlerin kontrolsüz bir şekilde kullanımını düzenlemeye yönelik bazı önlemlerin alınması yönünde çaba gösterilmektedir. Bu çalışmada da İstanbul ve çevresindeki arpa ve buğday tarlalarında geniş yapraklı yabancı otların kontrolünde yoğun olarak kullanılan 2,4-Diklorofenoksiasetik asit (2,4-D) ve Klorosulfuron herbisitlerinin topraktaki kalıntılarının UV dedektörlü Yüksek Basınçlı Likit Kromatografi (HPLC) metodu kullanılarak tek bir yöntemle saptanması amaçlanmıştır. Ayrıca gün geçtikçe artan çevre kirliliğine bağlı olarak geleceğe yönelik önlemlere yardımcı olmak amacıyla kirlilik düzeylerinin saptanmasında kullanılacak indikatör organizma olarak seçtiğimiz toprak solucanlarında da bu herbisitlerin kalıntılarını aynı metotla saptayarak çevre kirliliği konusunda yapılacak çalışmalara ve alınacak önlemlere katkıda bulunmayı hedeflemiş bulunmaktayız.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Tarihçe ve Herbisit Kullanımı

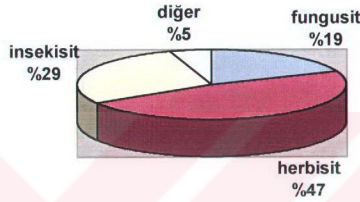
Yabani otlarla mekaniksel savaş çok eskiye dayanmaktadır. Tarım arazilerinin genişlemesi ve işçilik masraflarının artmasıyla insanlar bu yöntemin ekonomik olmadığını ileri sürerek daha ekonomik savaş yöntemleri bulmaya yönelmişlerdir. Kimyasal maddelerle yabancı ot savaşı bu gereksinimden doğmuştur. Önceleri tarla kenarlarında yayılan yabancı otlar tuz ve fabrika artıklarıyla yok edilmeye çalışılmış, daha sonra kimyasal savaşta önemli gelişmeler kendini göstermiştir. 2,4-D'li ilaçların 1941 yılındaki keşfinden sonra kimyasal yabancı ot savaşı hızla gelişmeye başlamıştır (32, 44, 48). Bu tarihten önceki kimyasal yabancı ot savaşımına ilişkin gelişmeler Tablo1 de gösterilmiştir.

Tablo1: 1941 yılından önceki yabancı ot savaşımının durumu(44).

Yıl	Ülke	Kimyasal maddeler
1896	Fransa	CuSO ₄ ilk kez hububatta selektif yabancı ot savaşımı
1898	İngiltere	CuSO ₄ 'ın ilk kullanımı
1901-1919	Avrupa ve ABD	FeSO ₄ , H ₂ SO ₄ , Sodyum klorat
1930	İngiltere	H ₂ SO ₄
1932-1933	Fransa	Dinitrofenol ve krezol bileşikleri

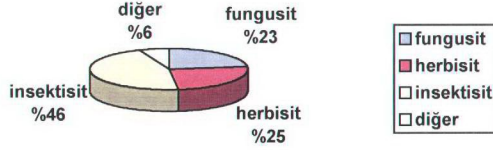
Birbirinden habersiz olarak Jelett's Hill Araştırma İstasyonu ve Rothamsted Araştırma istasyonları fenoksiasetik asitlerin klor tuzları üzerinde çalışmışlar ve her ikisi de bu maddelerden bazılarının herbisit etkilerini 1942 yılında Tarımsal Araştırma Kongresinde açıklamışlardır. 1950 yılından itibaren ise İngiltere ve Amerika başta olmak üzere tahıl dışında birçok kültür bitkisi için de herbisitler geliştirilmeye başlanmıştır (44).

Bugün dünyada pestisit üretimi 3 milyon ton civarında, yıllık satış tutarı ise yıllara göre 13-20 milyar dolar arasında değişmektedir(14, 48). Dünya pestisit pazarı 1998'de 1993' e göre % 2,5' luk yıllık büyüme ile 31 milyar dolara ulaşmıştır. 1999' da ise 1998' e göre % 1 oranında bir büyüme olmuştur. Dünyadaki pestisit kullanımını Şekil 1' de gösterilmiştir (14).

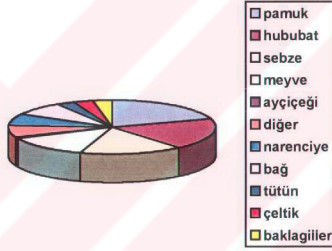


Şekil 1: Dünya'da tarım ilacı kullanımının pestisit gruplarına göre dağılımı(14).

Dünya'da yetiştirilen ürünlere göre tarım ilaçları pazarına baktığımız zaman en önemli ürün gruplarının meyve ve sebze (% 24) ile hububat (% 15) olduğu görülmektedir. Bunların yanında çeltik (% 12) , mısır (% 11) , pamuk (% 10) da önemli ürün grupları olarak dikkat çekmektedir. Ülkemizde ise en önemli ürünün pamuk(% 20) ve hububat(% 19) olduğu görülmektedir. Bunları sebze (%16) , meyve (% 13) , bağ (% 8) , narenciye(% 7) , baklagiller (% 3) , çeltik (% 3) , tütün (% 3) , ayçiçeği (% 1) ve diğer (% 7) ürün grupları izlemektedir. Ürünlere göre ülkemizde kullanılan pestisit düzeyleri Şekil 3' te gösterilmiştir(14).



Şekil 2 : Türkiye'de Gruplara Göre Tarım İlacı Kullanımı



Şekil 3 : Türkiye'de Ürünlere Göre Tarım İlacı Kullanımı

Ülkemizde pestisitler arasında insektisitlerden sonra en çok kullanımı olan herbisitlerin %37'si hububatta kullanılmaktadır. 2,4-D, Trifluralin, Propanil, Klorosulfuron kullanılan en yaygın ilaçlardır. British AgroChemical Association'un 1993 yılı raporlarından elde edilen bilgilere göre pestisit kullanımı önceki yıllara göre giderek artış göstermekte, özellikle geniş ekim alanı olan tahıllarda herbisit kullanımı gittikçe artmaktadır. Türkiye'de tahıl alanlarında geniş yapraklı yabancı otlara karşı ilaçlanan toplam alan 29.743.000 ha'dır. Birim alanda ülkemizde kullanılan ilaç miktarı gelişmiş

gelişmiş ülkelere göre oldukça düşüktür. Ülkemizde hektara kullanılan ilaç miktarı 0,5 kg iken Fransa ve Almanya'da 4,4 kg, Yunanistan'da 6 kg, İtalya'da 7,6 kg, Belçika'da 10.7 kg ve Hollanda'da 17,5 kg dır. Diğer bir deyişle Türkiye'ye kıyasla Fransa ve Almanya'da 9 , Yunanistan'da 12 , İtalya ve ABD'da 15 , İsviçre ve Japonya'da 17, Belçika'da 21 ve Hollanda'da 35 kat daha fazla pestisit tüketimi gerçekleşmektedir. Ancak pestisitlerin Türkiye'de diğer ülkelere oranla düşük düzeyde kullanılmasına rağmen kullanım yönünden etkin bir denetim ve yeterli bir eğitim düzeni sağlanamadığından her yıl insan ve hayvanlarda akut zehirlenmelere neden olmakta, çevre ve halk sağlığı açısından risk taşımaktadır(14).

2.2. Herbisitler

Tarım alanları, sulama kanalları, akarsu ve demir yolu boylarında zararlı bitki ve ağaççıklarla mücadele (yabancı ot ilacı) amacıyla kullanılan fitofarmasötik ürünlerdir. Deneysel hayvanlarında toksisitesinin düşük olması nedeniyle hemen tüm herbisitler çiftlik hayvanları için de toksisitesi az olan fitofarmasötik ürünler olarak değerlendirilmiştir. Ancak, yaşanan acı deneyimler ve yapılan deneysel çalışmalarla, kimi moleküllerin özellikle ruminant ve kanatlılar için rata oranla daha toksik olduklarını ortaya koymuştur. Ayrıca kimi herbisitler dolaylı toksisite ve kimileri de kalıcı etkileri nedeniyle ekolojik yönden önem taşımaktadırlar (61).

Uygulama zamanları şu şekilde gruplandırılır:

a) Ön uygulama (Pre-planting veya pre-sowing)

Kültür bitkisi ekim veya dikiminden önce yapılan herhangi bir uygulamadır. Ekim öncesi uygulama genellikle topraktaki çimlenmiş yabancı ot tohumlarını yok etmek amacıyla yapılır.

b) Ön korunum uygulaması (preemergence)

Kültür bitkisi ekiminden sonra bitki çimlenmeden önce yapılan herbisit uygulamasıdır. Uygulama genellikle yabancı otların yüzeyine doğru yapılır. Bu durumda herbisit yapısına ve yabancı otların gelişme devrelerine göre herbisit uygulaması yaprakla doğrudan doğruya temas veya yaprağa taşınma şeklinde olabilir.

c) Son korunum uygulaması (Postemergence)

Kültür bitkisinin topraktan çıkışından sonra yapılan uygulamadır(44).

2.3. Herbisitlerin etki şekilleri

Herbisitler bitkiyi doku veya hücre seviyesinde etkileyerek ölümüne neden olurlar. Aynı etki tarzına sahip herbisitler bitkiler üzerinde aynı hareket yeteneğine ve benzer hasarlara neden olurlar. Bitkiler çeşitli yapılardan oluşmuş kompleks organizmalardır. Kök, gövde, yaprak ve çiçeklerden oluşan organlar, bu organları oluşturan fotosentetik, yapı ve hareket dokuları ile dokuların içerdiği hücrelerden meydana gelirler. Fotosentez, solunum, membran bütünlüğünün korunması, lipid, aminoasit, protein, pigment ve nükleik asit sentezleri gibi hayati önem taşıyan metabolik olaylar ile mitoz ve mayoz bölünme, iyon ve moleküllerin yer değiştirmesi, terleme gibi diğer metabolik olaylar hücre bazında gerçekleşir. Herbisitler ise yabancı otların metabolik faaliyetlerinden bir veya daha fazlasını bozmak suretiyle ölümüne sebep olmaktadır . Herbisitlerin etki şekillerinde bitkilerin ;

- a) Genetik yapısı
- b) Yaşı
- c) Gelişme dönemi
- d) Morfolojisi
 - Kök sistemleri
 - Büyüme noktasının toprak yüzeyine göre yeri

- Yaprak özellikleri
- e) Fizyolojisi
 - Absorbsiyon
 - Translokasyon
- f) Biyofiziksel özellikleri
 - Adsorbsiyon
 - Hücre zarı dayanıklılığı
- g) Biyokimyasal özellikleri
 - Enzim inaktivasyonu
 - Herbisit aktivasyonu

önemli rol oynamaktadır (53, 73).

2.4. Etki biçimlerine göre herbisitlerin sınıflandırılması

2.4.1.Yaprağa uygulanan herbisitler:

Bu ilaçlama, gelişen yabancı otların yapraklarına ve gövdesine herbisit püskürtmekle yapılır. Yabancı otlar kontakt etki nedeniyle veya translokasyon yoluyla kontrol altına alınırlar. Kontakt etki ile öldürmede yabancı otun sadece herbisitle temas halindeki kısımları ölür. Bitkinin yaprakları üzerine düzgün olarak dağılan herbisit, yaprakların çoğuna kontak etki ile zarar vereceğinden, kökler yaprakların fonksiyonundan yoksun kalacaklar ve dolayısıyla ot ölecektir(73).

2.4.1.1. Translokasyon Herbisitler

Bu herbisitler yapraklardan büyüme noktalarında bulunan şeker depolarına, kök ve gövde meristemlerine, depolama organlarına ve diğer dokulara hareket etme yeteneğine sahiptirler. Yabani otlarda bu herbisitlerin uygulanması sonrasında pigment harabiyeti ve biçim bozuklukları en tipik semptomlardır (53).

2.4.1.1.1.Gelişme Düzenleyiciler

Fizyolojik etkileri IAA (İndolasetikasit)'e benzer ve hücre uzamasını artırıcı etki gösterirler. Fenoksiasit bileşimli olanların çoğu büyümeyi regüle edici etkileri ile bitkilerde doğal olarak bulunan IAA'ya benzerlik gösterir. Yabani otlara karşı uygulandıklarında yaprak, gövde ve çiçeklerde biçimsizlik ve anormal kök oluşumu şeklinde semptomlarla kendini gösterir. Bu herbisitler tahıl ekilen arazilerde yetişen tek yıllık ve çok yıllık geniş yapraklı bitkilere ve tarım yapılmayan arazilerde yetişen bitkilere karşı kullanılır. Ester formlar hem toprakta hem de bitkide aside metabolize olmaktadır. Bu tip herbisitlere ilişkin en büyük problemlerden biri hedef olmayan bitki örtüsüne de zarar verebilmeleridir (48).

Fenoksi alifatik herbisitler

2,4-D
2,4-DB
MCPP
MCPA
2,4-DP

Benzoik asitler

Dicamba

Pikolinik asitler(Piridinler) ve benzerleri

Picloram
Clopyralid
Triclopyr
Fluroxypyr

2.4.1.1.2. Aminoasit İnhibitörleri

Gliphosate ve sulfosate bu grubun aromatik halkaya sahip üyeleridir. Sadece yaprak uygulamasıyla sınırlıdır ve toprakta hızla inaktive olurlar. Bu grup

herbisitlerin bazılarının gecikmiş son korunum uygulamaları mısır başakları üzerinde biçim bozukluklarına sebep olmaktadır (53).

İmidazolinonlar

İmazaquin, imazethapyr, imazapyr ve imazamethabenz bu grupta yer alır. Soya fasulyesi, buğday, arpa ekimi yapılan arazilerde ve ekim yapılmayan arazilerde bulunan yabancı ot kontrolünde bu bileşikler sıklıkla kullanılırlar. Rezidüel olmaları herbisit kullanım dozuna bağlı olmakla birlikte aylarca da sürebilir. Başta kuru hava ve sıcaklık olmak üzere düşük pH ve organik madde içeriğinin fazla olması topraktaki kalıcılığının artmasına neden olur (53).

Sülfonilüreler

Rimsulfuron, chlorimuron, chlorsulfuron, nicosulfuron, primisulfuron, thifensulfuron, tribenuron, sulfometuron, metsulfuron, halosulfuron, prosulfuron bu gruptadır. Preemergens ve postemergens olarak uygulanırlar. Yüksek pH'lı topraklarda kalıcılığının artması sözkonusudur. Böyle topraklarda yalnız biyodegradasyon gerçekleşmekte, pH'ı 6,8 den düşük olan topraklarda ise biyodegradasyona ek olarak hızlı inaktivasyon ve kimyasal parçalanma olayları da sözkonusu olmaktadır (53).

Sulfoanilidler

Flumetsulam bu grupta yer alır. Selektif kontrol sağlayan, toprağa veya yaprağa uygulanabilen, mısır ve soya fasulyesi üretimi yapılan alanlarda tek yıllık geniş yapraklı yabancı otlara karşı kullanılan herbisitlerdir (53).

2.4.1.1.3. Klorofil/Karotenoid Pigment İnhibitörleri

Clomazone, amitrole, norflurazon, fluridone bu gruptadır. Soya fasulyesi ve pamuk üretimindeki yabancı ot kontrolünde, zehirli sarmaşıkların ve suda yaşayan yabancı otların öldürülmesinde kullanılırlar(53).

2.4.1.1.4. Lipid sentezi inhibitörleri

Selektif, son korunum uygulamalı herbisitlerden olup, daha çok çimen türü geniş yapraklı bitkiler üzerine etkilidirler. Bir mevsimde genellikle 2 uygulama şeklinde kullanılırlar. Yaprğa uygulama, topraktakinden daha etkin sonuç alınmasını sağlar. Normal son korunum dozlarında toprağa uygulandığında topraktaki aktivite sınırlı ya da yoktur(53).

Aryloxyphenoxypropionate

Fenoxaprop

Fluazifop-P

Quizalofop

Cyclohexanedione

Clethodim

Sethoxydim

2.4.1.2. Kontakt Herbisitler

2.4.1.2.1. Hücre membranını inhibe edenler

Hızlı bir şekilde hücre membranını inhibe ederler. Bipiridilyum ve Difenil eter bileşikleri stoplazmaya penetre olmak suretiyle peroksit ve serbest elektronların oluşumuna neden olarak süratle hücre membranını yıkımlarlar(44).

Bipiridilyumlar

Paraquat ve Diquat bu gruptadır. Güçlü katyonik, nispeten toksik ve sadece son korunum uygulama şeklinde kullanılan herbisitlerdir. Yabani ot kontrolünde oldukça etkili sonuçlar verirler ve toprak içine doğru filtre olma özellikleri oldukça güçlüdür. Bu grupta yer alan bir herbisit olan Diquat, su ortamında yaşayan yabani otların kontrolünde de kullanılmaktadır(53).

Difenileterler

Geniş yapraklı ot kontrolünde kullanılırlar. Son korunum uygulaması olarak uygulanan Acifluorfen soya fasulyesi, yerfıstığı ve pirinç tarımında kullanılır. Fomesafen ve Lactofen Acifluorfen ile benzer özelliklere sahiptir. Oxyfluorfen, ön korunum uygulaması olarak lahanaya yetiştirilmesinde, son korunum uygulaması olarak ise nane ve soğan yetiştirilmesinde kullanılmakta olup, ayrıca kozalaklı ağaç fidanlıklarındaki otların kontrolünde kullanılır. Bu herbisit grubu nispeten toprak yapısı ve organik madde içeriğinden etkilenmez (53).

Diğer son korunum uygulamalı herbisitler

Bentazon ve Glufosinate genellikle baklagillerin yetiştirilmesinde, geniş yapraklı ot mücadelesinde kullanılan bir herbisittir. Bu bileşikler hedef bitkilerde fotosentezi inhibe etmek suretiyle etki ederler. Bitkilerdeki glutamin sentetaz enziminin inhibisyonu sonucu bazı aminoasitlerin azalması ve hücre membranının bozulması sonucunda hücrelerin ölümüne neden olan bir etki şekline sahiptirler. Uygulamayı takiben 3-5 gün içerisinde bitkilerde klorozis (yapraklarda sararma) ve bunu izleyen nekrozis (dokuların ölümü) semptomları gözlenir. Flumiclorac herbisiti ise Difenil eterler ile benzer etkilere sahiptir. Geniş yapraklı otların son korunum kontrolünde mısır ve soya fasulyesi yetiştirilmesinde kullanılırlar. Özellikle kadife yapraklı bitkilere etkilidirler(53).

2.4.1.3. Fotosentez inhibitörleri

Bitkilerde klorofil oluşumunu ya da fotosentezi inhibe etmek suretiyle etki ederler. Bu tip herbisitlerin hareketleri topraktan bitkinin içerisine ve yaprak yüzeylerinden atmosfere buharlaşma şeklindedir. Topraktaki kalıcılıkları bileşiğin dozuna ve toprak pH'sına bağlı olmakla birlikte haftalarca hatta aylarca sürebilir(44).

Triazinler	Atrazine Simazine Cyanazine Prometon Metribuzin Hexazinone
Urasiller	Terbacil Bromacil
Fenilüreler	Linuron Diuron
Benzonitriller	Bromoxynil Pyridate

2.4.2. Toprağa uygulanan herbisitler

2.4.2.1. Hücre bölünmesini inhibe edenler

Dinitroanilinler

Trifluralin, Benefin, Prodiamine, Oryzalin, Pendimethalin, Ethalfluralin bu grupta yer alan herbisitlerdir. Hücre duvarı oluşumu ve kromozomların ayrılması için gerekli olan hücre bölünmesini inhibe etmek suretiyle etki ederler. Toprak yüzeyinde buharlaşma veya fotodegradasyon yoluyla kayba uğrarlar(53).

Tiyokarbamatlar

EPTC, Butylate, Cycloate bu gruptandır. Topraktaki kalıcılıkları 2-6 hafta olup oldukça uçucu bileşiklerdir(53).

Anilidler (Chloroacetamidler)

Acetochlor, Alachlor, Metolachlor, Propachlor, Dimethenamid ve Propanil bu grupta yer alır. Ekim öncesi herbisitler olup topraktaki kalıcılıkları 10-15 haftadır(53).

Diğer herbisitler

Bensulide
Napropamide
Pronamide
Diclobenil
Dithiopyr (53).

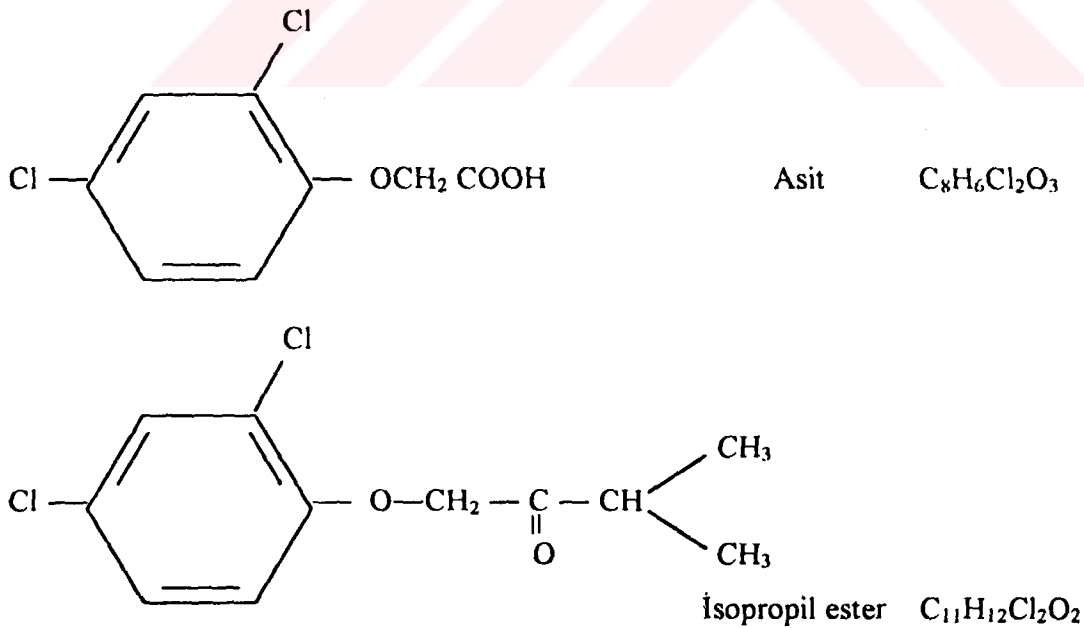
2.5. 2,4 -Diklorofenoksiasetik asit (2,4 -D)

Klorofenoksiasetik herbisitler grubundan, translokasyon özellikli, sistemik, seçici bir herbisittir. Tarımsal alanlar, yol kenarları, parklar, ormanlık alanlar gibi alanlardaki geniş yapraklı yabancı otların kontrolünde kullanılır. İkinci dünya savaşını takiben kullanımı hızla artmış ve günümüzde en çok kullanılan herbisitler arasına girmiştir. Yapısı itibarıyla spesifik büyüme hormonu olan İndolasetikasit (IAA)'e benzer ve bu nedenle bitki büyüme düzenleyicisi olarak rol oynar. Fenoksi asitlerin klorlandırılmış türevi olup, 2,4-Diklorofenol ile monokloroasetik asit'in yoğunlaşmasıyla elde edilmiştir. Metal tuzları, alkilamin tuzları veya esterleri şeklinde formüle edilmişlerdir. Ana bileşik asit olup, tüm formülasyonları suda iyi çözünen amin veya alkali tuzları ve organik çözücülerde çözünmeyen ester türevleri kapsar. Benzer asitlerden daha uçucudurlar. Tek başlarına ya da klorofenoksi tipteki diğer herbisitlerle birlikte kullanılır. Memelilere düşük akut toksisiteye sahiptirler. (27, 28, 41, 48, 67, 70).

Bileşiğin ratlardaki kronik toksisitesine yönelik yapılan bir araştırmada, (9) bu tip toksisitesinin de düşük olduğu bildirilmiştir. Ancak 2 yıl süreyle 150 mg/kg/gün

dozunda uygulanan 2,4-D'nin indirekt oftalmoskop yoluyla yapılan incelemesinde gözlerde hiperreflektivite'ye neden olduğu, histolojik incelemede ise retinal dejenerasyon ve kataraktın şekillendiği belirtilmiştir.

2,4-D'nin diğer herbisit yapısal analogları 2,4-Diklorobütirik asit (2,4-DB) ve 2,4-Dikloropropiyonik asit (2,4-DP) türevleri, 4-klor 2- metil fenoksiasetik asit (MCPA), 4-klor-2-metil fenoksipropionik asit (MCP) ve çoğunlukla kullanılan 2,4,5-Triklorofenoksiasetik asit (2,4,5-T) ve 2-(2,4,5-triklorofenoksi) propiyonik asit'tir. 2,4-D'nin teknik formülasyonları yaklaşık %90-99 saflıkta olup, saf olmayan kısım genellikle diğer fenoksiasetik asit, klorlu fenol ve amin tuzlarında düşük düzeyde nitrosaminleri kapsar. Amin ve ester formlarında iz düzeyde poliklorlu dibenzo-p-dioksinler (PCDD) saptanmış olup, genellikle 2,7-CDD, tri ve tetra-dioksin izomerleri de bulunmaktadır. Yüksek toksin 2,3,7,8-TCDD ise bu bileşikte saptanamamıştır. Ancak 2,4-D ve 2,4,5-T' nin n-bütül esterlerinin eşit orandaki karışımı, Agent Orange adıyla Vietnam savaşında defolyan olarak kullanılmış, içerdiği TCDD nedeniyle yöre halkına porfiria ve teratojenik etki şeklinde yansımıştır. (9, 21, 31, 32, 43, 63). 2,4-D'nin açık ve kapalı formülü ile fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda verilmiştir (48).



Şekil 4: 2,4-D'nin açık ve kapalı formülleri (48).

Tablo 2: 2,4-D' nin fiziksel ve kimyasal özellikleri (48).

IUPAC sistemine göre adı	2,4-Diklorfenoksiasetik asit
Erime noktası	140,5 °C
Buhar basıncı (20 °C)	Sıfır
Çözünürlüğü (25 °C)	620 mg/L
LD ₅₀ (ratlarda)	375 mg/kg
LD ₅₀ (ratlarda, sodyum tuzu)	666-805 mg/kg
LD ₅₀ (ratlarda, isopropilester)	700 mg/kg
Kimyasal karakteri	Anyon, asit
MAC. Tolerans (Hava)	10 mg/m ³
Tolerans (narenciye ve meyvelerde)	2 ppm
Tolerans (diğer bitkisel gıdalarda)	0,1 ppm

Fenoksiasetik asit grubu herbisitlerde fizyolojik aktivite, aromatik kısımda yer alan flor veya klor gibi halojen atomlara bağlı olarak artar. Bu aktivitede halojenin pozisyonu çok önemlidir. Dikloro yapısındaki fenoksiasetik asit bileşiklerinde aktivite, azalan sıraya göre 2,4-D > 2,5- > 3,4- > 3,5- > 2,6 şeklinde olup, 2,4 -D bu grup içerisinde en yüksek fizyolojik etkiye sahiptir (64).

Metabolizma

İnsan ve hayvanlarda 2,4-D'nin vücuttaki yarılanma ömrünün 10-36 saat arasında olduğu bildirilmektedir. Vücutta hızla absorpsiyona uğradığı ve değişmeksizin atıldığı, amin, ester ve sodyum formülasyonlarının hepsinin vücutta asit şekline dönüşerek atılıma uğradığı belirtilmiştir. Yapılan çalışmalar 2,4-D 'nin 3 yoldan absorbe olabileceğini göstermiştir:

- İnhalasyon
- Oral
- Dermal

Genel maruz kalış, başlıca oral yolla olmakla birlikte diğer maruz kalma yolları da görülebilmektedir. Özellikle dermal yolla absorpsiyona maruz kalma bu herbisit in üretiminde çalışan işçilerde en önemli etkilenme yoludur. Oral yolla absorpsiyon konusunda yapılan çalışmalarda gönüllülerde tek doz 2,4-D verilmesini takiben absorpsiyon hızlı ve tam gelişmiştir. Absorpsiyona uğramış 2,4-D 'nin büyük bir bölümü hızla metabolize olmaksızın orijinal materyal olarak vücuttan idrarla elimine edilmiştir. Atılım az olmakla birlikte safra asitleri ve feçes ile de olabilmektedir. Memelilerde transformasyon pek az meydana gelir, bu da başlıca şekerler ve amino asitlerle 2,4-D konjugatlarının oluşumunu içerir. Böbrek, 2,4-D'nin yapısal, fizyolojik ve kimyasal etkileri için hedef organ konumundadır. İnhalasyon yoluyla maruz kalma konusunda yapılan çalışmalar azdır. Bu konuya ilişkin olarak ratlarda yapılan çalışmalarda bu tip absorpsiyonun da hızlı gerçekleştiği ve absorbe olmuş dozun % 75-90'ının 4 gün içerisinde atılıma uğradığı bildirilmiştir. (29, 31, 63).

Toksikolojik çalışmalar

2,4-D'nin kanserojenitesi konusunda EPA (Environmental Protection Agency), Kanada Tarım Bakanlığı, Ontario Çevre Bakanlığı ve Harvard Halk Sağlık Okulu tarafından yapılan çalışmalarda 2,4-D ve kanser ilişkisinin neden-sonuç ilişkisi göstermediği konusunda fikir birliğine varılmıştır. Bileşik, EPA tarafından "ihmal edilebilir" şeklinde belirtilen D grubuna dahil edilmiştir. Yapılan çalışmalarda 2,4-D'nin yüksek dozlarının kuşlara ve toprak solucanlarına hafif toksik olduğu, arılara ise toksik olmadığı bildirilmiştir. Belirtilen birimlerce yapılan toksikolojik çalışmalar Tablo 3' te gösterilmiştir.

Tablo 3: 2,4-D üzerine yapılan toksikolojik çalışmalar(29).

Test	NOEL (mg/kg/vücut ağırlığı/gün)	Sonuç
Teratoloji, ratlarda	25	Negatif
Teratoloji, tavşanlarda	30	Negatif
2 yıl kronik,karsinojenite (rat)	5	Negatif
1 yıl kronik , köpek	1	LOEL 5 mg/kg/gün
yıl kronik nörotoksisite (rat)	5	Negatif
Mutajenite	-	Negatif

NOEL : Etkisiz doz.

LOEL : En düşük etki dozu.

Öte yandan Amerikan Kimya Topluluğu (American Chemical Society) tarafından düzenlenen bir panelde bu bileşiğin kanserojen olup olmadığı yönünde bir fikirbirliği oluşturulamamıştır. Toksikolojik bilgilerin, bileşiğin kanserojenitesi konusunda sağlam bir temel oluşturmadığı, epidemiyolojik bilgilerin yetersiz olduğu savunulmuş ve kesin olarak kanıtlanabilmesi için ayrıntılı çalışmalara ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir (29, 31). Buna ilişkin olarak WHO tarafından yayınlanan bir araştırmada, araştırmacılar tarafından insanlarda yumuşak doku sarkomaları ve non-hodgkin lenfomalar olmak üzere kanserin 2 formunun klorofenoksi herbisitlere maruziyetle ilişkisi bulunduğu ileri sürülmüş, ancak bu durumun araştırmacılar arasında çelişkili olduğu bildirilmiştir (68).

2,4-D'nin yabani otlar üzerine etkileri konusunda yapılan çalışmalarda herbisitinin bazı bitkilerde lezzetlilik ve nitrat içeriğini artırabileceğini, bu şekilde indirekt olarak nitrat zehirlenmesine neden olabileceği ileri sürülmüştür (2,10). Swanson ve ark.'nın 2,4-D'nin *Sorghum halepense* isimli bitkide yaptıkları çalışmalarda uygulamayı takiben 4 gün sonra bitkinin siyanhidrik asit (HCN) miktarında hızlı bir artış görüldüğü bildirilmiştir. % 1,5 nitrat içeren bitkilerin de çiftlik hayvanlarında öldürücü olabileceği belirtilmiştir (69). Büyük çoğunluğu Türkiye'de yetişen bini aşkın bitki türü serbest ya da siyanogenetik glikozit halinde siyanhidrik asit içerir. Evcil hayvanlarda siyanürle

zehirlenmenin en önemli kaynağını oluşturan bu bitkilerin içerdikleri glikozitler doğal olarak toksik olmayan, enzimatik hidrolizle şeker, siyanhidrik asit, aldehit veya keton veren bileşiklerdir. Özellikle gelişme dönemlerinin başlarında HCN üreten Sorghum türlerinden *Sorghum halepense*, diğer türlerine oranla daha toksiktir. Sorghum türlerinde oldukça sık kullanılan 2,4-D herbisiti, bitkideki siyanhidrik asit içeriğinin hızlı bir şekilde artmasını sağlayarak hayvanlardaki zehirlenmelerde indirekt etkiyi oluşturmaktadır. Bu bitkiyle zehirlenmelerin de Silivri-Büyükkılıçlı köyündeki sığırlarda oldukça yaygın olarak görüldüğü bildirilmiştir(6).

2,4-D'nin dimetilamin (DMA) tuzunun gebe ratlarda yavrunun diş oluşumuna ilişkin olarak yapılan bir çalışmada ise herbisitinin plasenta bariyerini aşarak yavruya geçip yavrunun normal diş oluşumunu bozduğu, ratlarda yapılan araştırmada dişteki mineralizasyon üzerine yaptığı zararlı etkilerinden dolayı olduğu kanıtlanmıştır (4).

2,4-D uygulanan hayvanlarda kan biyokimyasına ilişkin yapılmış çalışmalarda, 113 gün süresince diyetlerine 300 mg/kg dozda uygulanan herbisitinin ratlarda hiçbir yan etki göstermediği bildirilmiştir. Yine bu araştırmada 2,4-D veya türevleri verilen tavşan, sığır, domuz ve koyunlarda çeşitli serum, plazma veya eritrosit enzim aktivitelerinde değişiklikler ve elektrolit, glukoz ve kan proteinlerinin düzeyinde değişimler olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca uzun bir süre boyunca toksik doz 2,4-D verilen tavşan, rat, köpek, koyun ve sığırlarda özellikle santralobüler alan parankiminde, hepatik kan damarlarında konjesyon ve hepatositlerde bulanık şişme, yağ infiltrasyonu , lokal nekroz, dejenerasyon veya atrofi ile karakterize subakut toksik hepatit geliştiği, yüksek doz 2,4-D ile rat ve köpeklerde yapılan ilk çalışmalarda böbrek fonksiyon bozukluğu, böbreğin ağırlık ve büyüklüğünde relatif artışlar ve histolojik abnormalitelerin görüldüğü bildirilmiştir (63).

Deneysel çalışmalarda klorofenoksiasit herbisitlerinin yüksek dozlarda alınması sonucu hayvanlarda depresyon, iştahsızlık, kilo kaybı, gerginlik ve kaslarda zayıflama meydana geldiği bildirilmiştir. Ayrıca bu dozlarda danalarda rumen fonksiyonunun değişebileceği, köpeklerde myotoni, ataksi, kusma, ishal ve metabolik asidozisin

şekillenebileceği belirtilmiştir. Memeliler ve kuşlarda oral yolla verilen 2,4-D 100-300 mg/kg dozu aşarsa ölüme neden olabilmektedir (3, 63).

Fenoksiasetik asit grubu herbisitlerin toprak ve su üzerine etkileri konusunda Delgado ve ark. (15), yeterli hızda parçalanmadıklarında toprak mikroflorası üzerine zararlı etkilerinin bulunduğunu, suda çözünürlüklerinin yüksek olması nedeniyle de yer altı sularına kontamine olabileceklerini belirtmişlerdir. Bu tür kontaminasyonların suda yaşayan ve besin zincirine katılan canlılardaki etkisini belirlemek üzere yapılan bir çalışmada (72), biyoindikatör olarak kullanılan *Scenedesmus quadricauda* Berh 614 türündeki yeşil alglerde 200 mg/L dozundaki 2,4-D' nin alg'deki fotosentez, klorofil- α ve büyüme faaliyetlerinin tamamını inhibe ettiği görülmüştür. Glifozat ve Parakat herbisitlerinin de etkilerinin araştırıldığı bu çalışmada etkili ve ucuz olmaları nedeniyle bu herbisitlerin çok kullanıldıkları ancak suda kolay çözünebilir olmaları nedeniyle kalıntılarının kolaylıkla sulara geçip hedef olmayan canlılara zarar verdikleri bildirilmiştir. Bu grup herbisitlerin içme sularına kontaminasyonuna ilişkin başka bir çalışmada Wintersteiger ve ark.(71), bir pestisitinin sudaki çözünürlüğünün 30 ppm den fazla, adsorbtivitesinin 300-500 ml/g'dan az, topraktaki yarılanma ömrünün 2-3 haftadan uzun, hidroliz yoluyla yarılanma ömrünün 6 aydan uzun ve fotoliz yoluyla yarılanma ömrünün 3 günden uzun olması halinde bu pestisitinin yer altı sularına kontaminasyona elverişli olduğunu bildirmişlerdir. Klorofenoksi asit herbisitlerinin serbest asit ve tuz formları ise suda yüksek derecede çözünebilme yeteneğine sahiptirler. Bu herbisitlerin toprağın üst tabakalarında adsorbe edilemedikleri, yer altı sularının içine doğru filtre olma özelliklerinin olduğu ve buradan da içme suyuna karışabileceği bildirilmiştir(18, 71).

2.6. Klorsulfuron

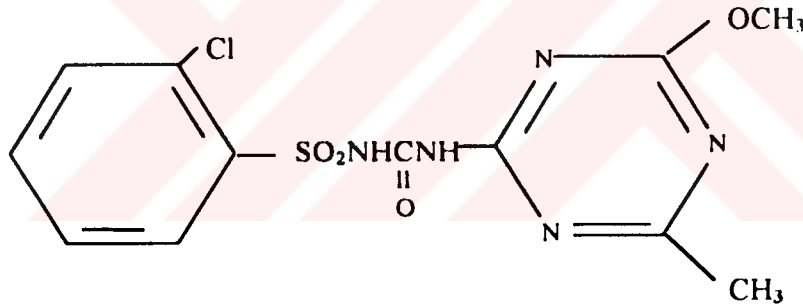
1980'li yıllardan itibaren, tahıl üretimi yapılan tarımsal alanlarda geniş yapraklı ot kontrolünde ön korunum ve son korunum uygulamaları şeklinde kullanılan, selektif, uçucu olmayan ve sıcağa dayanıksız özelliklere sahip sulfonilüre grubundan bir

herbisittir. Ülkemizde son 15 yıldır kullanılmakta olup, oldukça etkili sonuçlar alınmıştır. Bu herbisitın 1995 yılında ülkemize ithalatı 6657 kg iken 1999 da 9700 kg'a çıkmıştır (1, 11, 54).

Bu grup herbisitlerin bir sonraki yıl ekilen bitkilerde önemli sorunlara neden olduğu bildirilmiştir. Genellikle 2-60 g/ha gibi düşük miktarda uygulanmalarına rağmen, topraktaki kalıcılıkları ürüne zarar verici potansiyele sahiptir. Oluşan fitotoksitate nedeniyle üründe verim ve kalitenin düştüğü gözlenmiştir(7, 16, 22, 42, 51, 65).

Klorsulfuronun kök ve yapraklar yoluyla absorpsiyonu söz konusu olup, amino asit sentezini inhibe etmek suretiyle etki ettiği bildirilmektedir(53).

Şekil 5 ve Tablo 4'te Klorsulfuron'un açık formülü ile fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir (11, 59, 62).



Şekil 5: Klorsulfuron'un açık formülü

Tablo:4 Klorsulfuron'un kimyasal özellikleri

IUPAC sistemine göre adı	1-(2-klorfenil sulfonil)-3-(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-yl)urea
Molekül formülü	C ₁₂ H ₁₂ ClN ₅ O ₄ S
LD ₅₀ (tavşan-dermal-mg/kg)	> 3400
LD ₅₀ (fare-oral-mg/kg)	5545
Molekül ağırlığı	357.8
Tolerans (ppm) (arpa -buğday)	0.1

Klorsulfuron'a ilişkin toprak araştırmalarında pH 6,4 olan alüvyonlu topraklarda, aerobik laboratuvar koşullarında parçalanmanın hızlı gerçekteğiği ve DT₅₀ ve DT₉₀ değerlerinin sırasıyla 20 ve 50 gün olduğu bildirilmiştir. Toprak pH'sı klorsulfuron'un toprakta parçalanma olayı için oldukça önemlidir. Fredricksen ve Shea (23) , alüvyonlu killi topraklarda yaptıkları çalışmada, pH 5,6 da Klorsulfuron'un DT₅₀ değerini 20 gün ve pH 7,5 te bu değerini 70 gün olarak belirlemişlerdir. pH sı yüksek alkali ve mikrobiyal aktivitenin az olduğu topraklarda kalıcılığı artmakta, yarı ömrü 18 aya kadar varabilmektedir. Alkali ve organik madde içeriği düşük topraklarda uygun kontrol sağlanamadığı takdirde taban suyunun da kirlenebileceği bildirilmiştir (8, 23, 45, 59).

Klorsulfuron dahil olmak üzere sulfonilüre grubu herbisitlerin tahıl yetiştirilen alanlardaki geniş yapraklı otlara karşı kullanılmasından sonra topraktaki kalıcılıkları nedeniyle tahıl üretimini takiben ekilecek münavebe bitkilerinde sınırlama getirilmesi gerektiği bildirilmiştir (12). Buna ilişkin olarak ölkemizde Sözeri'nin yapmış olduğu çalışmada buğday da geniş yapraklı otlara karşı kullanılan Klorsulfuron un ertesi yıl ekilen kavun meyvesinde yüksek toksisite meydana getirdiği, olgunlaşmamış ve küçük meyvelerin olduğu bildirilmiştir (56).

2.7. Herbisitlerin Topraktaki Durumu

Herbisitlerin topraktaki hareketliliği, herbisitlerin performansını anlamak ve ürünün güvenliği açısından çok önem taşımaktadır. Bu, aynı zamanda toprağın arasından geçerek yüzey ve yer altı sularına sızmaları ve hedef olmayan organizmalara riski araştırmak açısından da önemlidir. Herbisitlerin topraktaki hareketlerine ilişkin olarak yapılmış çalışmalar sınırlı olmakla birlikte, henüz tam olarak açıklanamamış olan bu durum, bu bileşiklerin akut ve kronik toksisiteleri açısından da çevresel önem taşımaktadır. Genel profil içinde herbisitler, fungusit ve insektisitlerden daha hareketlidirler (28, 35, 36).

Herbisitlerin toprak faunasına etkilerini araştırmak zordur. Ancak kullanımlarının giderek artmasıyla faunanın bazı turlerinin tehlikeye düştüğü, doğanın korunmasında önemli rolü bulunan tür çeşitliliğinin de azaltılmasının sözkonusu olabildiğı bilinmektedir. Özellikle kuşlar ve bazı memelilerin besin kaynağını oluşturan bu türlerin toksikasyonu ya da sayılarındaki azalma, direkt olarak bu canlıların da zarar görmesine neden olmaktadır(36).

Topraktaki kalıcılıkları, herbisitlerin reaktivitesi, kimyasal yapısı, yarı ömrü, eriyebilirliğı ve buharlaşabilirliğı gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri ile iklim ve hava koşulları, topraktaki mikroorganizmaların durumu, toprak pH'sı, toprağın yapısı, ürünün cinsi gibi özelliklere bağlıdır. Kalıcılık araştırmalarında herhangi bir tarladan alınan sonuçlar yalnızca kendi alanı içerisinde ve o mevsime özğüdür. Yıldan yıla ve tarladan tarlaya farklılık gösterir. 2,4-D, Atrazin gibi herbisitlerin birçoğunun topraktaki kalıcılıklarının bu faktörlere bağlı olarak 1-18 ay arasında olduğı ve orta derecede kalıcı olarak sınıflandırıldıkları bildirilmiştir. Özellikle 2,4-D'nin topraktaki parçalanmasının toprağın nem içeriğı ile çok ilişkili olup, amin ve ester formlarının her ikisinin de parçalanmasında yağmurun oldukça etkili olduğı, bu formların bu yolla hızlı bir hidroliz geçirdiğı belirtilmiştir. Ayrıca 2,4-D buharlaşabilme yeteneğı en yüksek pestisitler arasındadır(30,70).

Herbisit rezidülerinin topraktaki kalıcılığına ilişkin çalışmalarda çok düşük düzeylerinin saptanması genellikle gereksiz gibi görünse de bu düzeyler bir sonraki mevsim elde edilmesi düşünölen üründe oluşabilecek fitotoksisite açısından önemlidir. Herbisitlerin çoğı 1 kg/ha olarak uygulandığı, bunun da yaklaşık 2 ppm rezidüye denk geldiğı bildirilmiştir. Buna göre 0,1 ppm'lik bir rezidü düzeyi, başlangıçta uygulanan miktarın %5'ini ifade etmektedir(55).

İyi bir yabancı ot kontrolünün sağlanabilmesi için herbisitlerin toprağın en azından birkaç cm aşağıya doğru sızması gerekir. Yağmur miktarının az olduğı ve toprak yüzeyinin kuru kaldığı dönemlerde herbisit toprak yüzeyinde kalacak ve yabancı otlar tarafından absorpsiyonları sınırlı olacaktır(36).

Birçok herbisit, toprağın derin tabakalarında saklanabilme özelliğine sahiptir. Bu tip herbisitlerin ürüne zarar vermesi olasıdır. Böyle durumlarda suyun toprak içine akışı ve herbisit adsorbsiyonu başlıca kontrol faktörleridir(36). Adsorbsiyon olayı topraktaki herbisitlerin dağılımının kontrolünde merkezi bir pozisyon teşkil eder. Uygulanan herbisitlerin çoğu toprağın çeşitli adsorban kısımlarınca kuvvetlice tutulur. Toprak komponentlerinin herbisiti adsorbe etme eğilimi, büyük ölçüde herbisit karakteristikleri ve buldukları toprağın özellikleri ile tayin edilir. Adsorbsiyon genellikle aşağıdaki etmenlere bağlıdır:

- Herbisit kimyasal doğası,
- Toprak kolloidlerinin türü,
- Hidrojen iyonları kapsamı,
- Toprak kolloidlerindeki doymuş katyonların çeşidi,
- Toprağın nem içeriği,
- Herbisitlerin ve kalıntılarının toprak kolloidleri ile kontakt halde kalma süreleri,

Toprakta tutulmalarında kil minerallerinin ve toprağın organik madde içeriğinin önemli rolü vardır Ayrıca oksitler ve hidroksitler de bağlanmada rol oynayabilirler. Bu genellikle düşük organik madde içerikli, alüminyum ve demir içeren kumlu, özellikle lateritik topraklarda söz konusudur. pH değeri, kil ve organik madde ile olan etkileşimleri kontrol edici, etkin bir faktördür. Ilıman bölgelerde temel adsorptif yüzeyler kil mineralleri ve organik maddelerdir. Çok yaygın kil mineralleri kaolinit, illit ve montmorillonit olup, genellikle katyon değiştirme kapasitelerinin gücü ile ilişkili olarak adsorbsiyon düzeyleri kaolinit < illit < montmorillonit şeklindedir(28).

Tablo 5'te bazı herbisitler için kil minerallerine bağlı olarak meydana gelen adsorbsiyon yüzdeleri ve konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 5: Bazı herbisitlerin adsorbsiyon yüzdeleri, toprak çözeltisinde hesaplanan konsantrasyonları ve hakim kil mineralleri(28).

Bileşik	Uygulama kg/ha	Kil	Çözünmüş konsantrasyon (ppm)			Adsorbsiyon %'si		
			pH			pH		
			5,5	6,5	7,3	5.5	6.4	7.3
2,4 D	1	I	0,05	0,09	1,70	97	95	0.0
2,4,5 T	1	M	1,70	1,70	0,0	0.0	0.0	0.0
Monuron	1	I	0.07	0,07	0,08	96	96	95
Diuron		M	0,03	0,03	0,03	98	98	98
Simazin	1,5	K	0,07	0,14	0,14	97	95	95

I: İllit

M: Montmorillonit

K: Kaolin

Laboratuvar veya tarla koşullarında pestisitlerin parçalanma durumu için DT(degradation veya dissipation time) değeri DT_{50} ve DT_{90} şeklinde kullanılır. DT_{50} aynı zamanda pestisitın yarılanma ömrünü ifade eder. Bu değerlerin tarla koşullarında çalışılması laboratuvar koşullarındakinden daha kompleks olup, birçok faktörden etkilenmektedir. DT değerine etki eden faktörler;

- 1.Toprak kompozisyonu ve tipi (pH, organik madde içeriği, mikrobiyal aktivite vb.)
- 2.Sıcaklık, yağış ve mevsimsel değişiklikler
- 3.Toprağın nem içeriği
- 4.Aerobik ve anaerobik koşullar
- 5.Tarlanın toprak derinliği (13).

Herbisitler genel olarak toprakta 3 tip ayrışmaya uğramaktadırlar :

- Fotokimyasal Ayrışma

Doğal güneş ışığı gibi meteorolojik değişikliklerden dolayı bazı pestisitlerin yavaş bir parçalanmaya maruz kalmaktadır.

- Kimyasal Ayrışma

Bu gruptaki kimyasal reaksiyonlar toprak tarafından katalize edilen ve katalize edilmeyen reaksiyonlar şeklinde sınıflandırılır. Toprak tarafından katalizlenen reaksiyonlar; oksidasyon, hidroliz, izomerizasyon, iyonizasyon ve tuz oluşumundan ibarettir. 2,4-D için toprakta oluşan kimyasal reaksiyonlar da asit hidroliz reaksiyonlarıdır. Toprağın organik madde içeriği kimyasal reaksiyonlarda oldukça önemlidir. 2,4-D gibi asidik ve anyonik herbisitler ile toprağın organik maddesi arasında hidrojen bağları aracılığıyla etkileşim söz konusudur.

- Biyolojik Ayrışma

Mikroorganizmalar genellikle toprağın % 0,1'inden daha az bir bölümünü oluşturur ve doğadaki enerji ve elementlerin siklusuna ilişkin birçok transformasyondan sorumlu dururlar. Polisakkaritler, aminoasitler, proteinler, lipidler, mumsu ve kauçuk materyaller, bitki rezidüleri ve sentezlenmiş kimyasal bileşikleri ayrıştırma yeteneğine sahiptirler. Biyolojik ayrışmayı gerçekleştiren mikroorganizma grupları heterotrof karakterlidir. Kimyasal bileşiklerin mikrobiyal olarak parçalanması, bileşiğin parçalanmayı sağlayan mikroorganizmaya ulaşmasıyla kontrol edilir. Yüksek konsantrasyonlarda uygulanan pestisitler, mikrobiyal degradasyonu sağlayan mikroorganizmaların etkisini inhibe edici veya toksik etki şeklinde etki edebilmektedirler. Bu etki, Alaklor herbisitinin 750 mg/kg'dan büyük miktarda uygulandığında 21 gün boyunca toprak dehidrogenaz aktivitesini inhibe etmesi ile örneklendirilebilir (13, 24, 28). Tablo 6'da çeşitli herbisitlerin parçalanma zamanları ve bu ayrışmaya etki eden mikroorganizma türleri verilmiştir (28).

Tablo 6: Bazı herbisitlerin parçalanma zamanları ve parçalanmada etkili mikroorganizma türleri (28).

Bileşik	Topraktaki kalıcılıkları	Etkili mikroorganizmalar
Monuron	4-12 ay	<i>Pseudomonas</i>
2,4-D	2-8 hafta	<i>Achromobacter</i> <i>Flavobacterium</i> <i>Corynobacterium</i>
MCPA	3-12 hafta	<i>Achromobacterium mycoplana</i>

Pothuluri ve ark.(50), topraktaki mikrobiyal parçalanmanın derinlikle azaldığını bildirmişlerdir. Bu azalışın nedenini, mikrofloranın derinlikle birlikte azalması, toprakta en fazla mikrobiyal parçalanmanın 0-60 cm arasında olması ve bu aralığın da mikrofloranın en yoğun şekilde bulunduğu aralık olmasıyla açıklamışlardır

2.8. Toprak Solucanları

Silindirik segmentlerden oluşmuş, *Oligochaeta* grubundan toprak canlılarıdır. Segmentler dışarıdan halkalar tarzında görülebilir. Hareketleri ritmik, muskular kontraksiyonlarla ilerleme şeklindedir(20, 49).

Hareketleri sayesinde toprağı havalandırma ve karıştırma şeklinde mekanik bir işleve sahip olan toprak solucanları, tarımda geniş bir öneme sahip olmalarının yanında kimyasal maddeleri bünyelerinde biriktirebilmeleri nedeniyle de kimyasal kirliliğin belirlenmesinde en önemli indikatör organizma olarak bildirilmişlerdir. Toprakta tüneller kazarak oksijen ve su akışına yardımcı olmak ve geçirgenliği artırmak suretiyle bitkilerde kök gelişimine katkıda bulunmaktadırlar. Toprak yüzeyinde birikerek suyun ve verim artırıcıların penetrasyonunu engelleyen ölü bitki materyalleri ile beslenmeleri de toprağın verimini artırmada ve besin siklusunda önemli rol oynar (20, 34, 66).

Toprak solucanları, tünel kazma veya beslenmeleri esnasında besini alırken toprağın mineral ve organik maddesini içeren bir karışımı da birlikte alırlar. Bu canlıların sindirim kanalına ilişkin fizyolojik işlevlerin halen bilinmemesine karşın, yalnızca doğal toprak partiküllerini değil, aynı zamanda toprak veya yabancı ot kontrolünde kullanılan insektisit, fungusit ve herbisitlerin de dahil olduğu pestisit grubu ilaçları değişime uğrattıkları bilinmektedir(20).

Toprak solucanlarının toprağın humik maddelerine bağlı rezidüleri salıverme ve bu rezidüleri kendi dokuları içine alma yetenekleri mevcuttur. Bu rezidüler ile humik maddeler arasındaki bağların yapısı ve durumu yeterince araştırılmamış olmakla birlikte kimyasal maddenin dekompozisyonu, toprak tipine ve yapısına göre değişebilmektedir. Bu da kimyasal maddenin solucanlardaki mevcudiyetini direkt olarak etkilemektedir. Bentazon herbisitinin solucanlardaki rezidülerini saptamaya yönelik yapılan bir çalışmada rezidülerin kumlu-killi topraklarda ve bu topraklardaki solucanlarda düşük oranda saptanmış olması da buna örnek teşkil etmektedir(20).

Korumalı tarım uygulamalarında önemli bir yere sahip olan toprak solucanları, topraktaki biyolojik aktiviteyi artırmaları ve organik madde kaybına bağlı toprak yapısındaki bozulmayı düzeltmeleri nedeniyle toprak kalitesi ve elverişli tarım üretiminde de indikatör olarak dikkate alınabilecekleri bildirilmiştir (38).

2.9. Kimyasal Mücadeleye Alternatif Yöntemler ve Entegre Mücadele

Günümüz tarımında yabancı ot kontrolündeki amacımız mekanik yöntemler, temiz tohum, münavebe, doğru ekim-dikim metodu gibi çevreye zararsız birçok yöntemlerle yabancı otları ekonomik zarar eşiğinin altına düşürmek olmalıdır. Bunun için her yabancı ot türünün her bölge ve kültürde ekonomik zarar eşiklerinin saptanması gereklidir. Ayrıca alternatif olarak aşağıdaki metodlar araştırılmalıdır(26)

a) Solarizasyon

Toprağın güneş enerjisi ile pastörizasyonu demektir. Bu yöntemle tek yıllık yabancı otların birçoğu ve çok yıllıkların bazıları başarıyla yok edilebilmektedir. Ayrıca birçok fungal, bakteriyel ve nematod gibi toprak kökenli patojenler ile de savaşılabilirdiği gibi birim alandan yüksek verim alınan sera, açık alan sebzeçilik ve fidancılıkta ekonomik olarak faydalanılabilmektedir(26).

Kimyasal olmadığı için çevreye, kültür bitkisine ve tüketicilere hiçbir zararlı toksik madde içermemektedir. Uygulanmasının kolay olmasının yanısıra solarize edilmiş topraklarda, bitki beslenmesi açısından olumlu değişiklikler olmaktadır. NO_3^- , NH_4^+ , K, Ca gibi çözülebilir bitki besin maddeleri ve organik madde miktarı artmakta, bu değişiklikler de sonuçta ürün miktarı ve kalitesine yansımaktadır(26).

b) Biyolojik Mücadele

Çevreye zararsız önemli bir bitki koruma yöntemi olarak günümüz modern tarımına katkı sağlamaktadır. Bitki patojen funguslarla yabancı otların biyolojik mücadelesi, patojenin bir yabancı ot popülasyonuna uygulanmasıdır. Bitki patojen funguslar ya doğrudan çoğaltılarak salınmaktadır ya da biyoherbisit olarak kitle üretimi yapılmakta ve bir yabancı ot popülasyonunun tümüne uygulanmaktadır. Bu konuya ilişkin olarak bazı mikroherbisitler ticari olarak pazara sürülmüş ve başarılı olarak kullanılmaktadır. Mikroherbisitler uygulandığı yabancı otun yaprak, gövde ve tohumunu enfekte etmekte, spor çimlenmekte ve epidermis içine girmektedir. Doku içinde fungusun miselleri gelişerek yabancı otun ölümüne neden olmaktadır(26).

c) Allelopati

Canlı ya da çürümüş bitki dokuları tarafından üretilen kimyasal maddelerin çevrelerindeki diğer bitkilerin gelişmesine, çoğalmasına ve büyümesine olan olumsuz etkileridir. Kültür bitkilerinin allelopatik etkili kimyasallarından yapılacak preparatlarla herbisit kullanımının sınırlanacağı, doğal bir mekanizmayla yabancı otların kontrolünün sağlanabileceği düşünülmektedir. Bitkilerin kendi savunmaları için salgıladığı kimyasal bileşikler üzerine bilgiler arttıkça, bunların pestisit olarak kullanılması çevre kirliliği açısından da çok olumlu olacaktır(26).

d) Fırçalama

Özel olarak geliştirilmiş fırça makinesi ile özellikle maydanoz gibi sebze tarımında tek yıllık yabancı otlar başarıyla kontrol edilebilmektedir(26).

e) Alev Makinesi

Alevleme, organik olarak üretilen ürünlerde, yabancı ot kontrol uygulamalarının tamamlayıcı bir parçasıdır. İngiltere şartlarında alevleme, havuç gibi ağır çimlenen tarım ürünlerine çıkış öncesi uygulanması daha iyi sonuç vermiştir. Çıkıştan sonraki bazı büyüme devrelerinde ağır sığağa dayanabilen soğan gibi bitkilerde ise çıkış sonu alevleme daha uygundur(26).

Entegre mücadele, kültür bitkilerine zarar verebilecek her türlü etkene karşı tüm mücadele yöntemlerinin uygun ve uyumlu bir şekilde yapılmasıdır. Bu mücadelede sadece zararlı etkenin ortadan kaldırılması, onun doğal zararlılarının, çevredeki yararlı populasyonun ve doğal dengenin zarar görmemesi ve öncelikle biyolojik mücadele yöntemlerinin araştırılması ve uygulanması hedeflenmektedir. Kimyasal ilaçlarla mücadele zorunluluğu doğarsa zararlının fetal ve letal faktörler ile ilacın tolerans sınırlarının göz önünde bulundurulması gerekmektedir(26).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. GEREÇ

3.1.1. Toprak numuneleri

Bu çalışmada ilk olarak İ. Ü. Veteriner Fakültesi çiftliğinde buğday ekimi yapılan bir arazinin 1 Mart 2000 tarihinde 200cc/da olarak uygulanan 2,4-D etken maddeli Weed Killer ticari adıyla pazarlanan herbisit ile ilaçlanmasını takiben 1., 2., 3. ve 4. haftada 0-5 cm. yüzey ve 5-15 cm. derinden olmak üzere toprak numuneleri alındı. Tüm tarlalarda toprak numuneleri arazinin 5 farklı yerinden Z şeklinde alınarak yüzey numuneleri ve derinden alınan numuneler kendi aralarında karıştırılmak suretiyle analizleri gerçekleştirildi.

Sonraki numuneler Hadımköy, Büyükçekmece Karaağaç Köyü, Büyükçekmece Tepecik Köyü, Çatalca ve Çatalca İnceğiz Köyü olmak üzere 5 bölgenin tarlalarından alındı.

3.1.2. Toprak solucanı numuneleri

Belirtilen yerlerdeki tarlalardan toprak numuneleriyle eş zamanlı olarak toplandı.

3.1.3. Cihazlar

pH metre (Hanna HI 9321)
Hassas terazi (Sauter)
Ultra-turrax(Janke&Kunkel KG)
Evaporatör (Heidolph)
Tüp karıştırıcısı (Cenco Vorteks)
Ultrasonik banyo(Ultrasonic LC 30 H)
Santrifüj (Janetzki T 32c)
Çalkalayıcı (Schüttelfrequenz THYS 2)

HPLC Sistemi

Dupont 8800 model likit kromatografi 0,1-10 cm³ / dakika. Akış hızına ayarlanabilen pompa modülü, UV dedektör ve 204316-001 model kaydedici.

μ Bondapak C₁₈ kolon (250 x 4,6 mm ID)

Hypersil ODS kolon (125 x 4 mm)

Kartuş (NH₂ Merck)

3.1.4. Kimyasal Maddeler

Asetonitril (Lichrosolv., Merck No:30)

Metanol (Lichrosolv., Merck No:6007)

Asetik asit (Glasiyal, Riedel de Haen No:27225)

Diklorometan (Carlo Erba No: 3373333)

Hidroklorik asit (Merck No: 19168114)

2,4 -Diklorofenoksi asetik asit (Merck No:820451)

Klorsulfuron (Thai Harvest Lmt. %96)

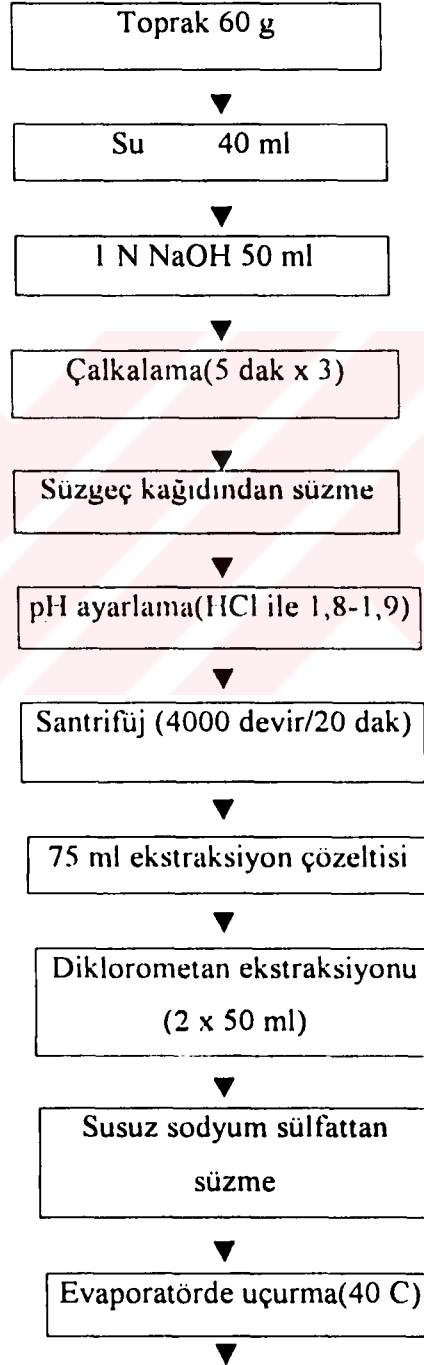
Sodyum hidroksit (Merck No:6462)

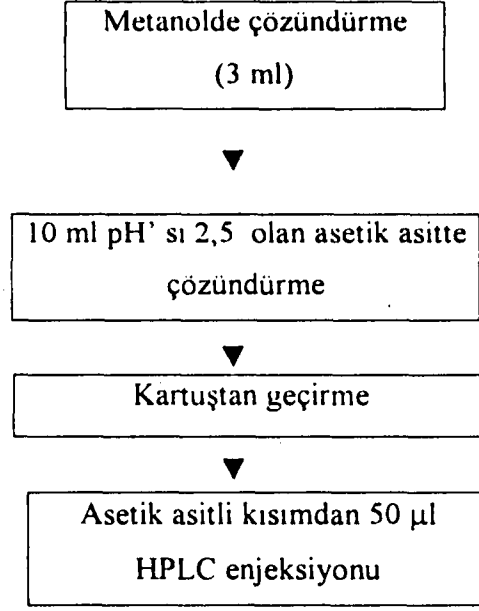
Dietileter (Fluka No:31700)

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Toprak analizleri

Toprak analizleri, Meier ve ark.'nın (37) yönteminin modifikasyonu ile gerçekleştirildi.





Toprak Analizlerinde Kullanılan HPLC Analiz Koşulları

Mobil faz: Asetonitril : Asetik asit (%4) (40 : 60 v/v).

Akış hızı: 1 ml/dk

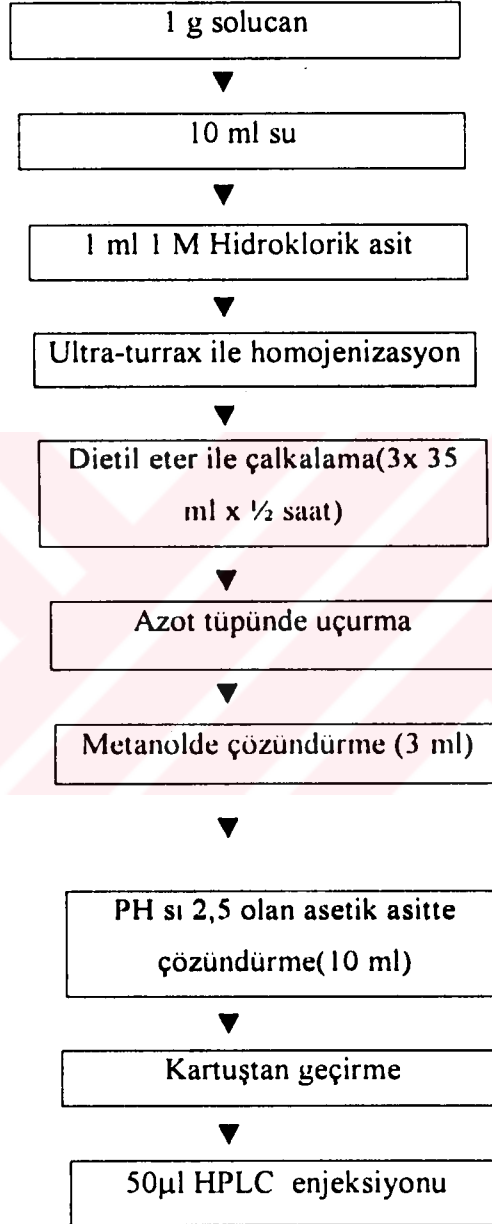
Kolon: C₁₈ µ Bondapak (250 x 4,6 mm)

Dalga boyu : 235 nm

Range : 0,16

3.2.2. Toprak solucanlarının analizi

Toprak solucanı numunelerinin analizi Keller ve ark.(32)'nin metodunun modifikasyonu ile yapıldı.



Solucan Analizlerinde Kullanılan HPLC Analiz Koşulları

Mobil faz : Asetonitril : Asetik asit (%4) (40 : 60 v/v)

Akış hızı : 1 ml/dk

Kolon : Hypersil ODS kolon

Dalga Boyu: 235 nm

Range : 0,16



4. BULGULAR

Araştırma süresince İstanbul'un Trakya kesimindeki tarım arazilerinden toplanan 54 adedi başlangıç ve 8 adedi 1-4 ay arasında toplanan son olmak üzere toplam 62 toprak ve 18 adet solucan örneğinde HPLC yöntemiyle yapılan genel analiz sonuçları Tablo 7 ve Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 7: 2,4-D ve Klorsulfuron'un topraktaki konsantrasyonu

Numune alınan bölgeler	Sayı ^d	Sayı ^b	Örnek ^c	İlaçlama zamanı	Örneğin alınma zamanı	2,4-D (ppm)		Klorsulfuron (ppm)	
						Toprak 0-5 cm	Toprak 5-15 cm	Toprak 0-5 cm	Toprak 5-15 cm
Hadımköy	6	1	A	15.3.2000	28.3.2000	0.8	0.5	-	-
			A	15.3.2000	30.6.2000	-	-	-	-
Büyük Çekmece Karaağaç	4	2	A	10.3.2000	15.4.2000	0.5	0.2	-	-
			B	10.3.1999	15.4.2000	-	-	1.3	0.8
			B	10.3.1999	14.5.2000	-	-	-	-
Büyük Çekmece Tepecik	8	1	A	1.3.2000	15.4.2000	-	-	0.55	-
			A	1.3.2000	14.5.2000	-	-	-	-
İÜVetFak Çiftliği	2	1	A	1.3.2000	23.3.2000	0.25	0.25	-	-
			A	1.3.2000	30.6.2000	-	-	-	-
Çatalca	4	-	-	15.3.2000	14.5.2000	-	-	-	-
Çatalca İnceğiz	3	1	A	10.3.2000	15.4.2000	-	-	0.45	0.1
			A	10.3.2000	14.5.2000	-	-	-	-

^d: Toplanan toprak örneği sayısı

^b: Herbisit saptanan örnek sayısı

^c: Herbisit saptanan örnekler

Tablo 8: 2,4-D ve Klorsulfuron'un solucandaki konsantrasyonu

Numune alınan bölgeler	Sayı ^a	Sayı ^b	Örnek ^c	İlaçlama zamanı	Örneğin alınma zamanı	2,4-D (ppm)	Klorsulfuron (ppm)
Hadımköy	3	1	A	15.3.2000	28.3.2000	1.1	-
			A	15.3.2000	30.6.2000	1.4	-
Büyük Çekmece Karaağaç	3	2	A	10.3.2000	15.4.2000	0,8	-
			B	10.3.1999	15.4.2000	-	-
			B	10.3.1999	14.5.2000	-	0,6
Büyük Çekmece Tepecik	7	6	A	1.3.2000	15.4.2000	-	-
			A	1.3.2000	14.5.2000	-	0,27
			B	1.3.2000	14.5.2000	0,7	0,7
			C	1.3.2000	14.5.2000	-	1,1
			D	1.3.2000	14.5.2000	-	0,3
			E	1.3.2000	14.5.2000	-	0,7
F	1.3.2000	14.5.2000	-	1,4			
İ.ÜVetFak Çiftliği	2	2	A	1.3.2000	23.3.2000	0,9	-
			A	1.3.2000	30.6.2000	1,3	-
Çatalca	1	-	-	15.3.2000	14.5.2000	-	-
Çatalca İnceğiz	2	1	A	10.3.2000	15.4.2000	-	-
			A	10.3.2000	14.5.2000	-	0,85

^a: Toplanan solucan örneği sayısı

^b: Herbisit saptanan solucan örneği sayısı

^c: Herbisit saptanan örnekler.

Tablo 9: 2,4-D ve Klorsulfuron'un toprakta ve solucandaki ortalama konsantrasyonları (ppm)

Herbisit	Sayı ^a	Sayı ^b	Toprak X ± SD (0-5 cm)	Toprak X ± SD (5-15 cm)	Sayı ^c	Sayı ^d	Solucan (X ± SD)
2,4-D (ppm)	62	6	0,51±0,27	0,31±0,16	18	6	0,93 ± 0,15
Klorsulfuron (ppm)	62	5	0,76±0,46	0,45±0,49	18	8	0,76 ± 0,40

^a: Toprak örneği sayısı

^b: Herbisit saptanan toprak örneği sayısı

^c: Solucan örneği sayısı

^d: Herbisit saptanan solucan örneği sayısı

Analiz edilen toprak örneklerinde 2,4-D'nin rekoveri(geri kazanım) oranı %78, klorsulfuron'un % 74 olarak bulunmuştur. Geri kazanım oranları tablo 9 ve tablo 10'da verilmiştir.

Tablo 10: 2,4-D toprak rekoverileri

	Konsantrasyon (ppm)	Rekoveri (%)
0.5 ppm	0.34	68
	0.36	72
	0.4	82
	n = 3 ,SD ± 0.03	n= 3 , SD ± 0.072
1 ppm	0.8	80
	0.75	75
	0.85	85
	n=3, SD ± 0.05	n=3, SD ± 0.05
1.5 ppm	1.15	82
	1.07	71
	1.12	75
	n=3, SD ± 0.04	n=3, SD ± 0.055
2 ppm	1.75	87
	1.60	78
	1.3	69
	n=3, SD ± 0.229	n=3,SD ± 0.09

Tablo 11: Klorsulfuron toprak rekoverileri

	Konsantrasyon (ppm)	Rekoveri (%)
0.25 ppm	0.17	68
	0.2	80
	n=2, ort.0.185	
0.5 ppm	0.41	83
	0.36	73
	n=2, ort.0.385	
1 ppm	0.8	80
	0.6	60
	n=2, ort.0.7	

2,4-D'nin ve Klorsulfuron'un solucan örneklerindeki kalıntısına ilişkin HPLC analizlerinde elde edilen rekoveri değerleri tablo 11 ve tablo 12'de verilmiştir. Buna göre 2,4-D nin solucan numunelerindeki geri kazanım oranı % 68 , Klorsulfuron'un % 45 olarak bulunmuştur.

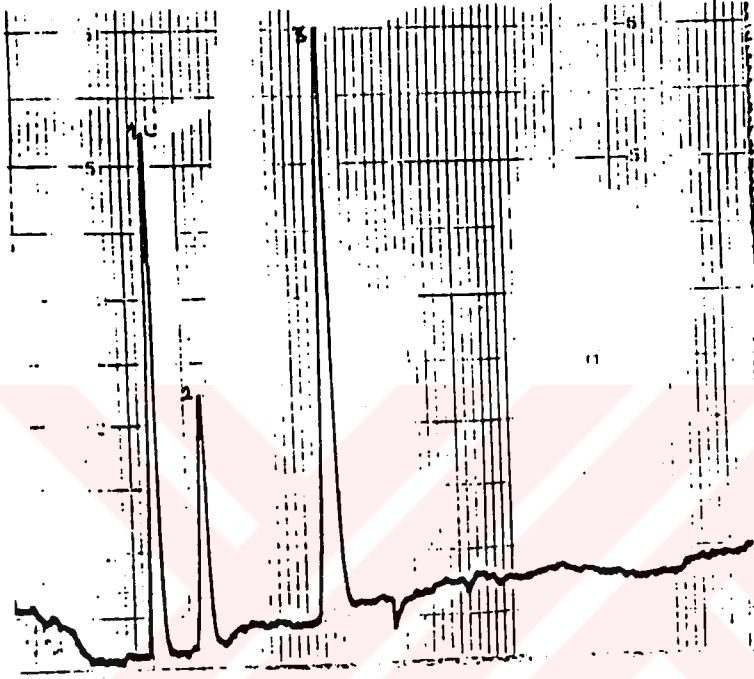
Tablo 12: Klorsulfuron solucan rekoverileri

	Konsantrasyon(ppm)	Rekoveri (%)
0.5 ppm	0.20	40
	0.22	45
	0.28	57
	n=3, SD ± 0.041	
1 ppm	0.3	30
	0.43	43
	0.45	45
	0.49	49
	n=4, SD ± 0.082	
1.5 ppm	0.66	44
	0.74	51
	n=2, ort.0.7	

Tablo 13: 2,4 -D solucan rekoverileri

	Konsantrasyon (ppm)	Rekoveri (%)
1 ppm	0.73	73
	0.61	61
	0.65	65
	n=3, SD ± 0.06	
1.5 ppm	0.90	61
	1.11	74
	1.00	67
	n=3, SD ± 0.10	
2 ppm	1.5	75
	1.3	67
	n=2, ort.1.4	

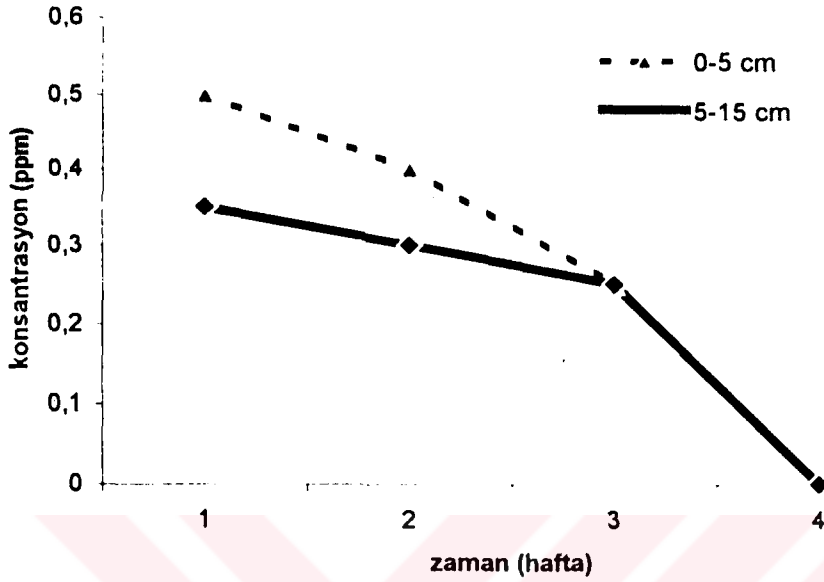
Topraktaki kalıntılara yönelik yaptığımız analizlerdeki yöntemde ayrıca %10 geri kazanımla Propanil herbisiti de saptanabilmekte olup, buna ilişkin HPLC kromatogramı şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6: Topraktaki kalıntılara yönelik uygulanan metoda göre saptanabilen herbisitlerin standartlarına ilişkin kromatogram. 1. Klorosulfuron (0,5 ppm) 2. 2,4-D (1 ppm) 3. Propanil (0,5 ppm).

2,4-D nin İ.Ü. çiftlik arazisinden toplanan toprak örneklerinde 28 gün sonunda saptama limitinin(50 ppb) altına düştüğü görülmüştür. Toprak örnekleri herbisitinin uygulanmasını takiben her hafta arazinin 5 farklı yerinden 0-5 cm ve 5-15 cm olmak üzere 2 farklı derinlikten alındı. 2,4-D'nin parçalanma süresini ve yarılanma ömrünü saptamak amacıyla yapılan bu çalışmada yarılanma ömrü, semilogaritmik metodla hesaplanmış ve bu arazi için 21 gün olarak bulunmuştur. Bu süre içerisindeki konsantrasyonlar grafik 1'de verilmiştir.

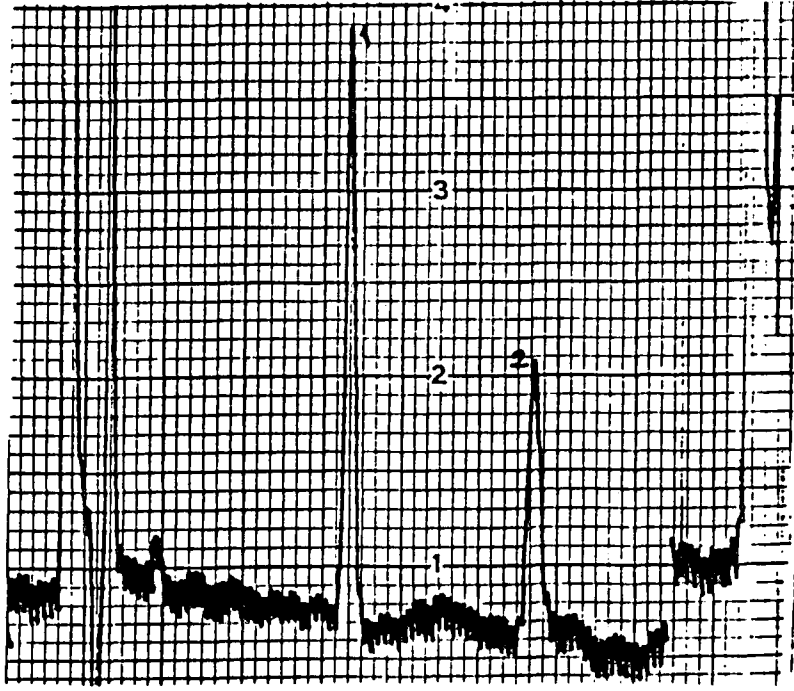
Grafik 1: 2,4-D'nin toprakta parçalanması



Grafikte görüldüğü gibi herbisitinin uygulamasını takiben 1 hafta sonra alınan toprak numunesinde 0-5 cm derinlikteki konsantrasyon 0.5 ppm iken, bu miktar 5-15 cm derinlikte 0.35 ppm olarak saptanmış, 4. hafta sonunda her iki derinlikte de herbisitinin saptama limitinin altına düştüğü gözlenmiştir.

Bu araziden ilaçlamayı takiben 3. haftada alınan toprak solucanlarında herbisitinin konsantrasyonu, aynı haftadaki toprak konsantrasyonunun 3,6 katı, herbisit uygulamasını takiben 3 ay sonra alınan solucan örneklerinde üçüncü haftadaki toprak konsantrasyonunun 5,2 katı oranında birikim yaptığı saptanmıştır.

2,4-D ve Klorsulfuron herbisitlerinin solucanlarda saptanmasına ilişkin olarak Keller ve ark.(32) tarafından belirtilen yöntemin modifikasyonu uygulanmış ve modifikasyon sonucunda her iki herbisitinin de birlikte saptanabilmesi sağlanmış olup, bu yöntemle ilişkin HPLC kromatogramı şekil 7'de gösterilmiştir.



Şekil 7: Toprak solucanlarında saptanan herbisitlerin standartlarına ait kromatogram. 1. Klorsulfuron (0,5 ppm) 2. 2,4-D (1 ppm).

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada İstanbul Tarım İl Müdürlüğü tarafından belirtilen İstanbul tarımının en yoğun olarak yapıldığı yörelerinde yabancı otlara karşı kullanılan herbisit ilaçlardan en çok kullanılmakta olan 2,4-Diklorofenoksiasetik asit (2,4-D) ve Klorsulfuron'un topraktaki ve toprak solucanlarındaki kalıntıları Yüksek Basıncı Likit Kromatografi (HPLC) ile incelenmiştir.

Klorofenoksi herbisitler ve benzeri bileşiklerin biyolojik örneklerde saptanmasına ilişkin seçici metodların kullanılması, genellikle birlikte formüle edilmeleri açısından önemlidir. Bu tip herbisitlerin saptanmasında Gaz-Likit Kromatografi (GLC), Gaz Kromatografi (GC), Yüksek Basıncı Likit Kromatografi (HPLC), Kapillar Elektforez ve Elisa yöntemleri kullanılabilir. GLC ve GC rezidü analizlerinde son derece hassas olmakla birlikte metilasyon ve etilasyon gibi derivatizasyon sonucunda oluşan ürünlerden ötürü oldukça uzun süre alabilmektedir. HPLC, polar ve sıcaklıkla değişebilen klorofenoksi herbisitlerin saptanmasında oldukça etkin, kolay ve hızlı olması bakımından birçok avantajlara sahiptir. UV dedektörlü HPLC metodu, klorofenoksi herbisitlerin analizinde oldukça yaygın biçimde kullanılmaktadır (19, 21, 37, 41, 67, 71).

Çalışmamızda ilk olarak İ.Ü. Veteriner Fakültesi çiftliğinin buğday yetiştirilmekte olan tarlasından 2,4-D ilaçlamasını takiben 4 hafta boyunca 0-5 cm ve 5-15 cm olmak üzere arazinin 5 farklı yerinden 2 şer numune olmak üzere toprak numuneleri alındı ve numunelerin analizi HPLC metoduyla yapıldı. Bu analizlerde uygulamayı takiben 1 hafta sonra alınan toprak numunesinde başlangıçtaki konsantrasyon 0,5 ppm iken sonraki haftalar giderek azaldı ve 4. hafta sonunda 2,4-D herbisitinin saptama limitinin (50 ppb) altına düştüğü ve yarılanma ömrünün bu arazi için 21 gün olduğu saptandı. Bu konuya ilişkin araştırmalarda 2,4-D' nin topraktaki degradasyonu, Stearman ve Wells (58) tarafından 1-4 hafta olarak belirtilmiş olup, uygulanan miktarın parçalanma süresi (DT) bakımından bizim çalışmamızla benzerlik göstermiştir. Starrett ve ark. (57), yarılanma ömrünün toprak ve iklim karakteristiklerine bağlı olarak değiştiğini bildirmiş, 2,4-D' nin yarılanma ömrüne ilişkin yaptıkları

çalışmada tarla yarılanma ömrünü 5 gün olarak saptamışlardır. Ayrıca yaptıkları çalışmada 2,4-D'nin 28 günlük tarla test periyodundan sonra toplam rekooverinin uygulanan miktarın %3,12 si kadar olduğunu, bu miktarın da toprak filtratına ve tabakalarına geçtiğini, nadiren yıkama rejiminin olduğu kısımlarda sık sık yıkamanın olduğu toprak kısımlarına göre rekooverinin 13 kat daha fazla olduğunu, kuru iklim koşullarının biyolojik parçalanmayı sınırlı kılacağını bildirmişlerdir. Yaptıkları çalışmaya göre 2,4-D'nin iklim ve toprak karakteristiklerine bağlı olarak hızlı bir şekilde parçalanma gösterdiğini, 28 günün sonunda uygulanan miktarın çoğunun parçalandığını bildirmişlerdir. 2,4-D'nin amin ve ester formlarının ayrı ayrı uygulanarak kalıntılarının gaz kromatografi metoduyla saptanmasına yönelik olarak Wilson ve ark.(70) tarafından yapılan bir çalışmada da 1,40 kg/ha olarak uygulanan herbisitinin topraktaki ilk konsantrasyonu 0,585 ppm olarak saptanırken, bu değer 7. gün 0,322 ppm, 14. Gün 0.045 ppm ve 30.gün saptanmamış olup, herbisitinin parçalanma süresi konusunda çalışmamızla benzerlik göstermiştir.

Sülfonilüre grubu herbisitlerin analizlerinde hem kimyasal metodlar hem de biyolojik testler kullanılabilir. Ancak biyolojik testlerde toprak tipine ve toprak profiline uygun kalibrasyona gereksinim duyulmaktadır. Ayrıca bu grup herbisitlerin uçucu olmamaları ve ısıya dayanıksızlıkları nedeniyle gaz kromatografi metoduyla direkt analizleri yapılamamakta, derivatizasyon gerekliliği doğmaktadır. Derivatizasyon sonucunda monometil ve dimetil deriveleri gibi birçok ürün oluşabildiği gibi alkilasyonu sağlayan kimyasal maddelerin potansiyel kanserojen olmaları nedeniyle de rutin kullanıma uygun olmadıkları bildirilmektedir. Buna karşılık UV dedektörlü HPLC metodu yeterince hassas, seçici ve pratik olması nedeniyle bu grup herbisitlerin rutin analizlerinde oldukça uygun ve tercih edilen bir metod olmuştur(54). Bizim çalışmamızda da Klorsulfuron'a ilişkin toprak analizlerinde Meier ve ark.(37) tarafından kullanılan UV dedektörlü HPLC metodunun modifikasyonu kullanılmıştır. Modifiye ettiğimiz metodda HPLC cihazında kullandığımız hareketli faz ve kolon değiştirilmiş, hareketli faz olarak %4 lük asetik asit:asetonitril (60:40) karışımı kolon olarak da C₁₈ µ Bondapak (250 x 4,6 mm) kullanılmıştır. Modifikasyon sonucunda hem 2,4-D herbisitinin hem de Klorsulfuron herbisitinin birlikte saptanması olanaklı hale gelmiştir.

Çalışmamızda araştırma bölgemizde bulunan tarım arazilerinden toplanan toprak örneklerinde 0,2-0,8 ppm arasında saptanan 2,4-D ve 0,1-1,3 ppm arasında saptanan klorsulfuron herbisitlerinin kalıntıları 3 hafta sonraki toprak örneklerinde saptanamamıştır. Bu sonucun iklim ve toprak yapısı özelliklerine bağlı olduğu düşünülmüştür. Ancak çeşitli araştırmalarda klorsulfuron herbisitinin bitkilerde fitotoksositeye neden olabileceği ve bir sonraki yıl ekilen ürünlerde verim ve kalite düşüklüğünün olabileceği bildirilmiş olup, araştırma bölgemizde de bu herbisit kullanımına yönelik olarak çiftçilerce, ayçiçeği-buğday şeklinde ekilen tarlalarda kullanılan klorsulfuronun bir sonraki yıl ekilen ürünlerden yeterli verim ve kalitenin alınmadığı belirtilmiştir(7, 16, 22, 42, 51, 65).

2,4-D ve pikloram herbisitlerinin toprak ve sudaki hareketliliğini ve rezidülerini incelemek amacıyla yapılan bir çalışmada(39), 2,4-D'nin uygulandığı topraklardan toplanan örneklerin 85'inden sadece 3'ünde düşük miktarda 2,4-D rezidüsüne rastlandığı, su örneklerinin ise 56' sından 11'inde bu herbisit rezidüsüyle kontamine olduğu bildirilmiştir. 2,4-D ve poliklorlu dioksinlerin kullanıldığı tarımsal alanlarda bu pestisitlerin yarattığı kirliliği araştırmak amacıyla yapılan bir çalışmada da(33), 2,4-D ve Dioksin'in toprağın 1 m derinliğine göç edebilme(penetrasyon) yeteneğinde olduğu bildirilmiştir. Saha örneklerimizde de 2,4-D ile ilaçlandığı bildirilen tarım arazilerindeki topraklarda bu herbisit kısa süre içinde parçalanmış olması, toprak ve iklim koşulları ile herbisit penetrasyon yeteneği ile ilgili olabileceğini akla getirmektedir.

Çalışmamızın diğer bölümünü oluşturan toprak solucanlarında saptanan 2,4-D ve Klorsulfuron için Keller ve ark.(32) tarafından 2,4-D nin dokularda saptanmasına ilişkin yöntemin modifikasyonu uygulanmış, modifikasyon sonucunda yine her iki herbisit de saptanması sağlanmıştır. Tarla analizlerimiz sonucunda 2,4-D ile ilaçlamayı takiben solucanlarda bu herbisit 3.haftada topraktakinin 3 katı, bu süreyi takiben 3 ay sonunda ise topraktaki başlangıç konsantrasyonuna oranla 5 katı oranında birikimi saptanmıştır. Çevresel kirleticiler arasında yeralan pestisitlerin solucanlara etkileri üzerinde çalışan Viswanathan (66), toprak solucanlarının kimyasal kirliliğin değerlendirilmesinde kullanılan en uygun ve temsil edici toprak hayvanları olarak dünyaca kabul edildiğini bildirmiş, terbütiazin ve karbofuranın subletal

konsantrasyonlarının reproduktif prosesler ile respirasyon ve ekskresyon üzerine etkilerini araştırmıştır. Sonuçta pestisit dūřuk ve orta konsantrasyonda dahi ölçülebilir fizyolojik etkiler oluşturabildiğini bildirmiştir.

Toprak solucanlarının ekotoksikolojik açıdan değerlendirilmesine yönelik bir çalışmada(40), solucanlardaki Cd, Cu, Pb, Zn ve Ca metallerinin birikimi atomik absorpsiyon cihazıyla incelenmiştir. Bu çalışmada metal konsantrasyonları solucanların doku ve mide içeriklerinde araştırılmış, farklı solucan türlerinin organik rezidlere ve metallere farklı hassasiyet gösterdiği ve buna göre akmlasyonun da farklı olduğu bildirilmiştir. Ayrıca akmlasyonda farklı tarla koşullarının da etkili olduğu, topraktaki maruziyet boyunca solucanların normal aktivitelerine metal kontaminasyonunun toksikolojik etkilerinin bulunduğu belirtilmiştir.

Toprak solucanlarının analizlerinde 2,4-D ve Klorsulfuron herbisitleri, topraktaki değerlerinden yüksek oranda saptanmış ve belirtilen herbisitlerin bu organizmalarda akümüle olabildiği grlmştir. Bentazon herbisitinin rezidülerinin toprak solucanlarında TLC (Thin Layer Chromatoraphy) ile saptanmasına yönelik bir araştırmada da (17), solucanın dokularında topraktaki konsantrasyondan daha fazla oranda rezidü saptanmıştır. Ayrıca bu çalışmada sindirim kanalı dokularının, canlının diğer dokularından(kas, sinir ve üreme sistemi) daha fazla oranda bu bileşiği akümüle edebildiği belirtilmiştir. Solucanlarda herbisit ve rezidülerinin birikiminde toprak tipinin önemli olduğuna dair teoriler bulunduğunu belirten araştırmacılar, kendi çalışmalarında da bentazon rezidülerinin killi-kumlu topraklarda kumlu-killi topraklara oranla daha çok tutulduğunu, bunun da solucanda daha fazla birikime neden olduğu belirtilmiştir(17).

Toprak solucanlarındaki pestisit birikimine ilişkin olarak yapılan bir çalışmada (24), 2-6 haftalık solucanlarda (¹⁴C-metil)paration pestisitine ait akümülasyon incelenmiş, bu pestisite ait topraktaki bağlı rezidülerinin ölçülebilir miktarda solucanlar tarafından alınabildiği ve bu canlılarda akümüle olduğu bildirilmiştir(24).

Wintersteiger ve ark.(71), fenoksiasit herbisitlerin su ve toprak canlılarında akümüle olabileceğini bildirmişlerdir. Delgado ve ark(15) ise fenoksi asit herbisitlerin toprakta yeterli hızda parçalanmadıkları takdirde toprak mikroflorasına zarar verebileceklerini bildirmişlerdir. Bu herbisit bakteriyel degradasyonuna ilişkin olarak yapılan bir çalışmada (47), metaboliti olarak oluşan 2,4-diklorofenol (2.4-DCP)'e bağlı olarak toksisitesinde bir artış olabileceği belirtilmiştir.

Fenoksiasit herbisitlerin amin ve ester formlarının suda yüksek derecede çözünebilmesi, penetrasyon ve filtrasyon yeteneklerinin güçlü olması nedeniyle içme sularına kontaminasyonları sözkonusu olabilmektedir. Buna ilişkin olarak Goss ve ark. (25) tarafından Ontario' da pestisit ve ağır metal saptanmasına yönelik olarak içme suyu kuyularında yapılan bir araştırmada herbisitlerden kaynaklanan kontaminasyonda kuyuların %16,3ünün 2,4-D , %18 inin atrazin, %5,7 sinin pentaklorofenol(PCP), %4,2 sinin 2,4,5 triklorofenoksiasetik asit (2,4,5-T), %3,2 sinin dikamba, %2,9 unun mekoprop, %2,5 unun simazin ve diğer herbisitler ile olduğu saptanmıştır.

2,4-D' nin bazı yabancı otlarda lezzetlilik ve nitrat içeriğini artırabileceği bilinmektedir. Çiftlik hayvanlarında siyanürle zehirlenmenin en önemli kaynağı olan bu bitkilerde siyanhidrik asit (HCN) içeriğini artırarak hayvanlarda meydana gelen zehirlenmeleri indirekt olarak etkilemektedirler (3, 10, 69). Ayrıca herbisit laboratuvar hayvanlarında toksik ve kanserojen olduğu, ayrıca insanlarda da kansere neden olabileceği bildirilmektedir (2, 52). Bu herbisite ilişkin olarak gebe ratlarda yapılan bir araştırmada dişteki mineralizasyonu bozarak normal diş oluşumunu engellediği kanıtlanmıştır (4). Tarlalarda çalışan gebe annelerde inhalasyon yoluyla alındıktan sonra plasenta bariyerini aşarak yavruyu diş anomalilerine neden olduğu bildirilmiştir. Arbuckle ve ark (5) tarafından yapılan bir araştırmada ise 2,4-D nin sperm kalitesini ve reproduktif faaliyetleri olumsuz etkileyebildiği bildirilmiştir.

Tüm bu zararlar dikkate alındığında hedef olmayan canlıların da yok edilmesi, yeterince bilinçlendirilmeyen çiftçilerin bu ilaçları gelişigüzel kullanması sonucu çevre kirliliğinde önemli boyutlara ulaşılması , insan ve hayvan sağlığı açısından risk taşıması

nedeniyle çevreye yönelik analizlerin düzenli bir şekilde yapılması ve entegre mücadeleye önem verilmesi gerekmektedir.

Çalışmamızda kullanılan toprak solucanlarının çevre kirliliğinin saptanmasında kullanılacak bir indikatör olabileceğini düşünmekte, ekotoksikolojik analizlerin gerek tek boyutlu gerekse çalışmamızda olduğu gibi karşılaştırmalı şekilde incelenmesi üzerine yapılacak araştırmalar ve geleceğe yönelik alınacak önlemler konusunda ışık tutacağı kanısındayız.



6. ÖZET :

Artan nüfusa paralel olarak ortaya çıkan gıda ihtiyacını karşılamak üzere tarımsal ürünlerde verim ve kaliteyi artırmak amacıyla özellikle son 30 yılda dünyada olduğu gibi ülkemizde de kullanımı artan pestisitler aynı zamanda çevre kirliliğine neden olarak doğal dengeyi bozmakta ve çevre sağlığını tehdit etmektedir.

Bu konuya ilişkin olarak çalışmamızda da İstanbul ve çevresindeki tarım arazilerinde yaygın olarak kullanılmakta olan 2,4-D, Klorsulfuron ve Propanil herbisitlerinin kalıntılarının toprakta ve ekotoksikolojik çalışmalarda indikatör organizma olarak belirtilen toprak solucanlarında HPLC metodu ile analizi gerçekleştirildi.

Saha taramalarında ilk olarak İ.Ü. Veteriner Fakültesi çiftliğinde buğday tarımı yapılan bir tarım arazisinin 2000 yılı Mart ayı başlangıcında 200 cc/da dozunda 2,4-D herbisiti ile ilaçlamayı takiben birer hafta aralıklarla herbisitinin topraktaki parçalanmasını saptamak amacıyla toprak numuneleri toplandı ve yarılanma ömrünün 21 gün olduğu, 4. haftanın sonunda da herbisitinin saptama limitinin(50 ppb) altına düştüğü görülmüştür.

Sonraki saha örnekleri Hadımköy, Büyükçekmece Karaağaç, Büyükçekmece Tepecik, Çatalca ve Çatalca İnceğiz köylerinden toprak ve toprak solucanları olmak üzere toplandı. Toprak ve solucan örnekleri için 2 ayrı metod kullanıldı ve seçilen metodların her ikisinin de modifikasyonu sonucunda iki herbisitinin de birlikte saptanmasına olanak sağlandı.

Toprak örneklerinde ilaçlamayı takiben bir ay sonra alınan örneklerde 0-5 cm derinlikte ortalama $0,51 \pm 0,27$ ppm (n=3) ve 5-15 cm derinlikte ortalama $0,31 \pm 0,16$ ppm (n=3) 2,4-D saptandı. Bunu takiben üç ay sonunda alınan örneklerde topraktaki kalıntısının saptama düzeyinin altına düştüğü görüldü. Buna karşılık toprak numunelerine eşzamanlı olarak toplanan solucan örneklerinin ilk analizinde bu herbisitinin konsantrasyonu ortalama $0,93 \pm 0,15$ ppm(n=3) ve üç ay sonraki analizde

ortalama $1,13 \pm 0,37$ ppm (n=3) olarak saptandı. Aynı herbisitinin İ.Ü. Veteriner Fakültesi çiftliğindeki ilaçlamayı takiben üçüncü haftada toplanan solucan numunelerindeki konsantrasyonu topraktaki konsantrasyonunun 3,6 katı ve ilaçlamayı takiben üç ay sonra toplanan solucan örneklerinde ise üçüncü haftadaki toprak konsantrasyonunun 5,2 katı oranında biriktiği saptanmıştır.

Klorsulfuron herbisitinin saha araştırmasında topraktaki konsantrasyonları ilaçlamayı takiben bir ay sonra 0-5 cm derinlikte $0,76 \pm 0,46$ ppm (n=3) ve 5-15 cm derinlikte $0,46 \pm 0,49$ ppm (n=2) olarak saptanmış olup, sonraki 1 ay sonunda toprakta rezidüsüne rastlanmamıştır. Klorsulfuron'un solucanlardaki konsantrasyonu ilaçlamayı takiben 2 ay sonunda $0,76 \pm 0,40$ ppm (n=8) olarak saptanmış olup, her iki herbisitinin de toprak solucanlarında birikim yaptığı görülmüştür.



7. SUMMARY

INVESTIGATION OF HERBICIDE GROUP DRUGS RESIDUES USED IN THE AGRICULTURAL FIELD IN SOIL AND *OLIGOCHAETA* GROUP EARTHWORMS.

Pesticides have been used increasingly, especially in the last 30 years, in our country and in the world, in order to raise production and for getting high quality of agricultural commodities aiming to meet the food requirement arising from the increasing population. Pesticides also disrupt ecological balance by creating pollution and are a threat to environmental health.

In our study, residues of 2,4-D, Klorsulfuron and Propanil herbicides, that are widely used in agricultural areas in and around Istanbul, were analysed in soil and earthworms, which are described in ecotoxicological studies as indicator organisms, using the HPLC method.

In the field investigations, a wheat field in the I.U. Veterinary Faculty Farm was treated with the 2,4-D herbicide at a dose of 200 cc/da at the beginning of March of 2000. Following this application, soil samples were collected at 1-week intervals in order to determine degradation time of herbicide in the soil. It was seen that the half-life of the herbicide was 21 days and that by the end of the 4th week, the herbicide dropped beneath the detection limit (50 ppb).

Subsequent field samples were collected in the form of soil and earthworm from the villages of Hadımköy, Büyükçekmece Karaağaç, Büyükçekmece Tepecik, Çatalca and Çatalca İnceğiz. Two different methods were used for soil and earthworms. With the modification of these two selected methods, detection of both herbicides together was achieved.

In the soil samples obtained 1 month after herbicide application a mean of $0,51 \pm 0,27$ ppm (n=3) 2,4-D was found at a depth of 0-5 cm, and a mean of

0,31 ± 0,16 ppm (n=3) 2,4-D was found at a depth of 5-15 cm. In samples collected 3 months after this reading, it was seen that residue in the soil had dropped beneath detection level. On the other hand, in the earthworm samples collected at the same time as soil samples, concentration of this herbicide was determined as a mean of 0,93 ± 0,15 ppm (n=3) in the first analysis and as a mean of 1,13 ± 0,37 ppm (n=3) in the analysis 3 months later. In the third week following application of this herbicide in the I.U. veterinary Faculty Farm, herbicide concentration in earthworm samples collected from the farm was determined to be 3,6 times the soil concentration. Also, herbicide concentration in earthworm samples obtained 3 months after application was determined as accumulating at a rate of 5,2 times the soil concentration at 3 weeks.

Soil concentrations of the herbicide Chlorsulfuron in field studies 1 month after application was determined as 0,76 ± 0,46 ppm (n=3) at a depth of 0-5 cm and as 0,45 ± 0,49 ppm (n=2) at a depth of 5-15 cm. There was no residue by the end of the following month. Concentration of chlorsulfuron in earthworms, at the end of 2 months after herbicide application, was determined to be 0,76 ± 0,40 ppm (n=8) and it was observed that both herbicides accumulated in earthworms.

8. KAYNAKLAR

1. Anonim: Ruhsatlı zirai mücadele ilaçları. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü. 1999, Ankara.
2. Abbott IM, Bonsall JL, Chester G, Hart TB, Turnbull GJ.: Worker exposure to a herbicide applied with ground sprayers in the United Kingdom. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1987;48(2):167-175
3. Aiello SE, B.S., D.V.M., E.L.S.: The Merck Veterinary Manual. Eighth edition. Merck and CO.ABD, 1997:2042-2061.
4. Alpöz AR, Tosun N, Eronat C, Delen N, Şen BH.: Effects of 2,4 Dichlorophenoxy acetic acid dimethyl amine salt(2,4-D DMA) on dental hard tissue formation in rats. Antalya,1998; International Conference on Ecotox. Environ. Safe. (Secotox 98).
5. Arbuckle TE, Schrader SM, Cole D, Hall JC, Bancej CM, Turner LA, Claman P.: 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid residues in semen of Ontario farmers. Reprod. Toxicol. 1999;13:421-429.
6. Bakirel T.: Veteriner toksikoloji yönünden Trakya bölgesinin zehirli bitkileri üzerine çalışmalar. Sağlık Bilimleri Enstitüsü. Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı. Doktora tezi. İstanbul,1998.
7. Bernal JL, Jiménez JJ, Herguedas A, Atienza J.: Determination of chlorsulfuron and tribenuron-methyl residues in agricultural soils. J. Chromatogr.A. 1997;778:119-125.
8. Borggaard OK, Streibig JC.: Chlorsulfuron adsorption by selected soil samples. Acta-Agr. Scand. 1989;39(4):351-360.
9. Charles JF, Bond DM, Jeffries TK, Yano BL, Stott WT, Johnson KA, Cunny HC, Wilson RD, Bus JS.: Chronic dietary toxicity/oncogenicity studies on 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in rodents. Fund. Appl. Toxicol. 1996;33:166-172
10. Clarke EGC, Clarke ML.: Veterinary Toxicology. Williams and Wilkins Company. London,1975:185-192
11. Corcia AD, Crescenzi C, Samperi R, Scappaticcio.: Trace analysis of sulfonylurea herbicides in water: Extraction and purification by a carbograph 4 cartridge,

- followed by liquid chromatography with UV detection, and confirmatory analysis by an electrospray/mass detector. *Anal.Chem.* 1997;69:2819-2826.
12. Cottèrill EG.: Determination of sulfonylurea herbicides chlorsulfuron and metsulfuron-methyl in soil, water and plant material by gas chromatography and their pentafluorbenzyl derivatives. *Pestic.Sci.* 1992;34(3):291-296.
 13. Craven A.: Bound residues of organic compounds in the soil: the significance of pesticide persistence in soil and water: a European regulatory view. *Environ. Pollut.* 2000;108:15-18.
 14. Dağ SS, Aykaç VT, Gündüz A, Kantarcı M, Şişman N.: Türkiye’de tarım ilaçları endüstrisi ve Geleceği. Türkiye Ziraat Mühendisliği Kongresi, 2000.
 15. Delgado MJS, Corral EC, Polo-Diez LM.: Determination of herbicides in soil samples by gas chromatography: optimisation by the simplex method. *Talanta.* 2000;53:367-377.
 16. Dinelli G, Vicari A, Brandolini V.: Detection and quantitation of sulfonylurea herbicides in soil at the ppb level by capillary electrophoresis. *J. Chromatogr.A.* 1995;700:201-207.
 17. Doris E.: Differences in uptake of bound residues of Bentazon, a herbicide, by two different earthworm species, *Eisenia Foetida* (sav.) and *Lumbricus Rubellus* (hoffm.). *Soil Biol.Biochem.* 1992;24(12):1715-1718.
 18. Dubus IG, Hollis JM, Brown CD.: Pesticides in rainfall in Europe. *Environ. Pollut.* 2000;110:331-344.
 19. Drinkwine AD, Bristol DW, Fleeker JR.: Separation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its phenolic derivatives by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *J.Chromatogr.* 1979;174:264-268.
 20. Edwards CA, Lofty JR.: *Biology of earthworms.* Chapman and Hall, 2.ed. London,1977:333.
 21. Flanagan RJ, Ruprah M.: HPLC measurement of chlorophenoxy herbicides, bromoxynil, and ioxynil, in biological specimens to aid diagnosis of acute poisoning. *Clin. Chem.* 1989 Jul;35(7):1342-1347.

22. Font N, Hernandez F, Hogendoorn EA, Baumann RA, Van Zoonen P.: Microwave-assisted solvent extraction and reversed-phase liquid chromatography-UV detection screening soils for sulfonylurea herbicides. *J.Chromatogr.A.* 1998;798:179-186.
23. Fredricksen DR, Shea PJ.: Chlorsulfuron. *Weed Sci.* 1986;34:328-332.
24. Gevao B, Semple KT, Jones KC.: Bound pesticide residues in soils: a review. *Environ. Pollut.* 2000;108:3-14.
25. Goss MJ, Barry DAJ, Rudolph DL.: Contamination in Ontario farmstead domestic wells and its association with agriculture: 1. Results from drinking water wells. *J. Contam. Hydr.*1998;32:267-293.
26. Gönen O, Uygur NF, Üremiş İ.: Çukurova'da herbisit kullanımının boyutları ve geleceğe yönelik görüşler. 2. Ulusal Zirai Mücadele İlaçları Sempozyumu. Ankara 1996.
27. Guth JA.: The study of transformations. In: Hance RJ(ed.). *Interactions Between Herbicides and the Soil.* Academic Press INC, London. 1980;123-157.
28. Haktanır K, Arcak S.: Çevre Kirliliği. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları. Ankara ,1999.
29. Hammond LE.: New perspectives on an essential product. *Down to Earth.* 1995;50(2):1-5
30. Hurlle K, Walker A.: Persistence and its prediction. In: Hance RJ(ed.). *Interactions Between Herbicides and the Soil.* Academic Press INC, London. 1980;83-122.
31. Ibrahim MA, Bond GG, Burke TA, Cole P, Dost FN, Enterline PE, Gough M, Greenberg RS, Halperin WE, McConnell E, Munro IC, Swenberg JA, Zahm SH, Graham JD.: Weight of evidence on the human carcinogenicity of 2,4-D. *Environ. Health Persp.*1991;96:213-222.
32. Keller T, Skopp G, Moutian W, Aderjan R.: Fatal overdose of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). *Forensic Sci.Int.* 1994;65:13-18.
33. Khizbullin FF, Estrina G, Mavrodieva NN, Khaziev FS, Kruglov E, Amirova ZK.: Pollution of the agricultural lands of Bashkortostan by the herbicide 2,4-D and dioxins. *Med.Tr. Prom.Ecol.* 1997;8(abst):26-31.

34. Kladvikco EJ, Akhoury NM, Weesies G.: Earthworm populations and species distributions under no-till and conventional tillage in Indiana and Illinois. *Soil Biol. Biochem.* 1997;29(3-4):613-615.
35. Kolpin DW, Thurman EM, Linhart SM.: The environmental occurrence of herbicides: the importance of degradates in ground water. *Arch. Environ. Con. Tox.* 1998;35(3)(abst):385-90.
36. Leistra M.: Transport in solution. In:Hance RJ(ed.). *Interactions Between Herbicides and the Soil.* Academic Press INC, London. 1980;31-58.
37. Meier M, Hamann R, Kettrup A.: Determination of phenoxy acid herbicides by high-performance liquid chromatography and on-line enrichment. *Fresen J.Anal. Chem.* 1989;334:235-237.
38. Mele PM, Carter MR.: Impact of crop management factors in conservation tillage farming on earthworm density, age structure and species abundance in south-eastern Australia. *Soil Till. Res.* 1999;50:1-10.
39. Meru S, Liber K, Stonefield K, Solomon K, Stephenson G.: Persistence and lateral movement of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and picloram on power line rights-of-way. *Arch. Environ. Con. Tox.* 1990 Jul-Aug; 19(4)(abst.):572-7
40. Morgan JE, Morgan AJ.: The accumulation of metals(Cd, Cu, Pb, Zn and Ca) by two ecologically contrasting earthworm species (*Lumbricus rubellus* and *Aporrectodea caliginosa*): implication for ecotoxicological testing. *Applied Soil Ecology.* 1999;13:9-20.
41. Morrissey MA, Hill Jr HH.: Selective Detection of underivatized 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in soil by supercritical fluid chromatography with ion mobility detection. *J. Chromatogr. Sci.* 1989;27:529-533.
42. Moyer JR, Esau R, Kozub GC.: Chlorsulfuron persistence and response of nine rotational crops in alkaline soils of Southern Alberta. *Weed Technol.* 1990;4(3):543-548.
43. Munro IC, Carlo GL, Orr JC, Sund KG, Wilson RM, Kennepohl E, Lynch BS, Jablinske M, Lee NL.: A comprehensive, integrated review and evaluation of the scientific evidence relating to the safety of the herbicide 2,4-D. *J.Am.Coll.Toxicol.* 1992;(11):559-664.

44. Nemli Y.: Yabancı Ot Bilimi. Ziraat fakültesi bitki koruma bölümü ders notları. Bornova 1983.
45. Nicholis PH, Evans AA.: The behaviour of chlorsulfuron and metsulfuron in soils in relation to incident of injury to sugarbeet. Proceeding of Brighton Crop Protection Conference.1987:549-712
46. Nizamlıoğlu F, Ağaçdelen HH, Kamburgil K.: Konya ve çevresinde bulunan göllerde (Eğirdir, Beyşehir, Akşehir ve Çavuşcu) avlanan tatlı su balıklarında organik klorlu insektisit rezidülerinin araştırılması. Veterinarium. Aralık-Ocak 1996; 7(1-2):56-59.
47. Oh KH, Tuovinen OH.: Detection and identification of substituted phenols as intermediates of concurrent bacterial degradation of the phenoxy herbicides MCPP and 2,4-D. FEMS Microbiology Letters. 1991;79:141-146.
48. Öztürk S.: Tarım İlaçları. İstanbul, 1990.
49. Paoletti MG.: The role earthworms for assessment of sustainability and as bioindicators. Agriculture, Ecosystems and Environment. 1999;74:137-155.
50. Pothuluri JV, Moorman TB, Obenhuber DC, Wauchope RD.: Aerobic and anaerobic degradation of alachlor in samples from surface to groundwater profile. J.Environ.Qual.1990;19:525-530.
51. Ravelli A, Calamai L, Pantani O, Fusi P.: Dissipation of chlorsulfuron in river water. Fresenius Environmental Bulletin. 1998;7(1-2):104-111.
52. Reuber MD.: Carcinogenicity and toxicity of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Sci.Total Environ. 1983;31(3):203-218.
53. Ross MA, Childs DJ.: Herbicide mode-action summary. Plant Pathology. Indiana, 1996:1-8.
54. Sarmah AK, Kookana RS,: Simultaneous analysis of triasulfuron, metsulfuron-methyl and chlorsulfuron in water and soils by high-performance liquid chromatography. J. Environ. Sci. Health. 1999;34(3):363-380.
55. Smith AE.: Use of acetonitrile for the extraction of herbicide residues from soils. J. Chromatogr. 1976;129:309-314.

56. Sözeri S.: Tahıllarda geniş yapraklı otlara karşı kullanılan bazı herbisitlerin topraktaki kalıntılarının kavun bitkisine etkisi. Türkiye Herboloji Dergisi.1999;2(1):25-31.
57. Starret SK, Christians NE, Austin TA.: Movement of herbicides under two irrigation regimes applied to turfgrass. *Advances in Environmental Research*.2000;4:169-176.
58. Stearman K, Wells MJM.: Leaching and runoff of simazine, 2,4-D and bromide from nursery plots. *J. Soil Water Conserv.* 1997;52(2):p137,8p,4 charts,6 graph.
59. Streck HJ.: Fate of chlorsulfuron in the environment. 1. Laboratory evaluations. *Pestic. Sci.* 1998;53(1)(abst.),29-51.
60. Şanlı Y, Kaya S.: Veteriner Klinik Toksikoloji. Medisan Yayınevi. Ankara,1992.
61. Şener S, Yıldırım M.: Veteriner Toksikoloji. Teknik Yayıncılık. İstanbul, 2000:182-191
62. Tomlin C.: The Pesticide Manual. Incorporating Agrochemical Handbook, Tenth Edition. England,1994.1257-1265.
63. Türkalp I, Türkmen G, Mengi A, Fırat A, Özkazanç D, Öztabak K.: 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid'in (2,4-D) ratlarda biyokimyasal parametrelere etkisinin araştırılması. *Haydarpaşa Numune Hastanesi Dergisi*.1992;35:61-64.
64. Türker L.: AMI treatment of some phenoxyacetic acid herbicides. *Turk J. Biol.* 2000;24:291-298.
65. Vicari A, Catizone P, Zimdahl RL.: Persistence and mobility of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl under different soil and climatic conditions. *Weed Res.* 1994;34(3):147-155.
66. Viswanathan R.: Physiological basis in the assessment of ecotoxicity of pesticides to soil organisms. *Chemosphere.* 1997 Jul;35(1-2):323-334.
67. Wells MJM, Yu LZ.: Solid-phase extraction of acidic herbicides. *J. Chromatogr.A.* 2000;885:237-250
68. WHO. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid. guidelines for drinking-water quality, 2.ed. Geneva, 1998:20-21.
69. Williams MC, James LF.: Effects of herbicides on the concentration of poisonous compounds in plants. A review. *Am.J. Vet. Res.* 1983;44(12):2420-2422.

70. Wilson RD, Geronima J, Armbruster JA.: 2,4-D dissipation in field soils after applications of 2,4-D dimethylamine salt and 2,4-D 2-ethylhexyl ester. Environ. Toxicol.Chem. 1997;16(6):1239-1246.
71. Wintersteiger R, Goger B, Krautgartner H.: Quantitation of chlorophenoxy acid herbicides by high-performance liquid chromatography with coulometric detection. J.Chromatogr.A.1999;846:349-357.
72. Wong PK.: Effects of 2,4-D, glyphosate and paraquat on growth, photosynthesis and chloropyll-a synthesis of Scenedesmus quadricauda Berb 614. Chemosphere. 2000;41:177-182.
73. Zeren Y.: Tarımsal Savaş Mekanizasyonu. Çukurova Üniversitesi Ders Kitapları. Adana,1999:40-46



9. ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Niğde’de doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Ankara’da, lise öğrenimimi Elazığ’da tamamladım. 1989 yılında girdiğim İstanbul Üniversitesi Veteriner Fakültesi’nden 1994 yılında mezun oldum. 1995 yılında doktora öğrenimime başladığım İ.Ü. Veteriner Fakültesi Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı’na 1997 yılında araştırma görevlisi olarak atandım. Halen araştırma görevlisi olarak görevime devam etmekteyim.

