

**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
TOPRAK BİLİMİ VE BİTKİ BESLEME ANABİLİM DALI**

**ÇEŞİTLİ TOPRAK ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI ORGANİK  
KİRLETİCİLERİN KROMATOĞRAFİK TAYİNLERİ**

**Hazırlayan  
Mustafa YAŞILAK**

**Danışman  
Doç. Dr. Serkan ŞAHAN**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Temmuz 2019  
KAYSERİ**

**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
TOPRAK BİLİMİ VE BİTKİ BESLEME ANABİLİM DALI**

**ÇEŞİTLİ TOPRAK ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI ORGANİK  
KİRLETİCİLERİN KROMATOĞRAFİK TAYİNLERİ**

**(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan  
Mustafa YAŞILAK**

**Danışman  
Doç. Dr. Serkan ŞAHAN**

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi  
Tarafından FYL-2017-7382 Kod ile desteklenmiştir.**

**Temmuz 2019  
KAYSERİ**

## BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Mustafa YAŞILAK

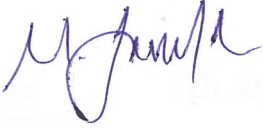


## YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI

**‘Çeşitli toprak örneklerindeki bazı organik kirleticilerin kromatografik tayinleri’**  
adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma  
Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

### Tezi Hazırlayan

Mustafa YAŞILAK



### Danışman

Doç. Dr. Serkan ŞAHAN



### Toprak Bilimi ve Bitki Besleme A.B.D.

Prof. Dr. Osman SÖNMEZ



**Doç.Dr Serkan ŞAHAN** danışmanlığında **Mustafa YAŞILAK** tarafından hazırlanan “**Çeşitli Toprak Örneklerindeki Bazı Organik Kirleticilerin Kromatografik Tayinleri**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

16/07 /2019

**JÜRİ:**

Danışman : Doç. Dr. Serkan ŞAHAN



Üye : Prof. Dr. Osman SÖNMEZ



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ali DURAN

**ONAY:**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 20.08.2019 tarih ve 2019/48-04 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bu günlere gelmemde en büyük katkı sahibi olan sayın hocam Doç.Dr. Serkan ŞAHAN' a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımcı olan Dr. Öğr.Üyesi Oğuzhan UZUN' a teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarımda bana destek veren Kamil GÜRMEN' e teşekkür ederim.

Mustafa YAŞILAK

Kayseri, Temmuz 2019

## **ÇEŞİTLİ TOPRAK ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI ORGANİK KİRLETİCİLERİN KROMATOĞRAFİK TAYİNLERİ**

**Mustafa YAŞILAK**

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2019  
Danışman: Doç. Dr. Serkan ŞAHAN**

### **ÖZET**

Bu çalışmada susuz tarımda yaygın bir şekilde 2,4-D herbisitinin toprakta parçalanma süresi incelenmiştir. Bunun için üç farklı toprak tipinde (killi, kumlu, tınlı) toprak numuneleri alınarak laboratuvara getirilmiş ve hazırlanan herbisit çözelti toprak numunelerine uygulanmıştır. Daha sonra her hafta toprak numunelerinden laboratuvar numunesi alınarak 2,4-D herbisit ve herbisit ana metaboliti olan 2,4-DF analizi için metanol ekstraktları alınmış ve iki analit HPLC ile analiz edilmiştir.

Killi toprakta 2,4-D için 1.haftada %71,6-82,6 arasında, 5. Haftada sonunda ise %3-20 arasında kalıntı tespit edilmiştir. 2,4-D herbisitinin parçalanma ürünü olan 2,4-DF'nin analizinde ise 1. haftada %1,6-7,6 arasında, 5. haftada ise %0,4-1,8 arasında kalıntı tespit edilmiştir. Kumlu toprakta 2,4-D için 1.Hafta da %42,6-65,6 arasında, 5.hafta sonunda ise %1-5 arasında kalıntı tespit edilmiştir. 2,4-DF için ise 1. hafta da %0,2-1,9 arasında, 5. haftanın sonunda %0,2' ye kadar tespit edilmiştir. Tınlı toprakta 2,4-D için 1.haftada %50,5-71,5 arasında, 5. hafta sonunda ise %2,1-10 arasında kalıntı tespit edilmiştir. 2,4-DF için ise 1. haftada %0,4-2,8 arasında, 5. haftanın sonunda %0,1' e kadar tespit edilmiştir

Elde edilen sonuçlara göre susuz tarımda kullanılan 2,4-D herbisitinin toprakta bir miktar kalıntı bıraktığı ancak topraktaki nemin düşük olduğu koşullarda 2,4-DF kalıntısının çok az olması herbisitte parçalanma süresi yerine uçucu hale gelme sürecinin etkin olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Toprak, Kalıntı, Degredasyon, HPLC

## **CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF SOME ORGANIC POLLUTANTS IN VARIOUS SOIL EXAMPLES**

**Mustafa YAŞILAK**

**Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**M.Sc. Thesis, July 2019**

**Supervisor: Doç. Dr. Serkan ŞAHAN**

### **ABSTRACT**

In this study, degradation time of 2,4-D herbicide in soil was investigated. For this purpose, soil samples of three different soil types (clay, sandy and loam) were taken to the laboratory and the prepared herbicide solution was applied to soil samples. Then, laboratory samples were weekly taken from soil samples and methanol extracts of two analytes were analyzed 2,4-D herbicide and 2,4-DF main metabolite of herbicide by HPLC.

In the clay soil, residues were determined between 71,6-82,6% in the first week for 2,4-D and between 3-20% at the end of the 5th week. In the analysis of 2,4-D which is the decomposition product of 2,4-DF herbicide, residues were found between 1,6-7,6% in 1st week and between 0,4-1,8% in 5th week. In the sandy soil, residues were determined between 42.6-65.6% in the first week and between 1-5% at the end of the 5th week. For 2,4-DF, it was determined between 0,2-1,9% in the first week and up to 0,2% at the end of the 5th week. In loamy soil, residues were determined between 50,5-71,5% in the first week and between 2,1-10% at the end of the 5th week. For 2,4-DF, it was determined between 0,4-2,8% in 1st week and up to 0,1% at the end of 5th week.

According to the results, it was found that 2,4-D herbicide used in anhydrous agriculture leaves some residue in the soil, but under the conditions where the moisture in the soil is low, 2,4-DF residue is very low and the volatilization process is effective instead of degradation time.

**Key words:** Soil, Residue, Degredation, HPLC

## İÇİNDEKİLER

### ÇEŞİTLİ TOPRAK ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI ORGANİK KİRLETİCİLERİN KROMATOĞRAFİK TAYİNLERİ

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK .....    | i   |
| YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI ..... | ii  |
| KABUL ONAY .....                 | iii |
| TEŞEKKÜR .....                   | iv  |
| ÖZET .....                       | v   |
| ABSTRACT .....                   | vi  |
| TABLolar LİSTESİ .....           | ix  |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....           | x   |

## 1. BÖLÜM

|                                                         |    |
|---------------------------------------------------------|----|
| 1.1. Pestisitler .....                                  | 1  |
| 1.1.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması .....            | 1  |
| 1.1.2. Herbisitler .....                                | 2  |
| 1.1.3. Kalıntı Çalışmaları .....                        | 5  |
| 1.2. Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi (HPLC) .....   | 7  |
| 1.2.1. Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi .....        | 8  |
| 1.2.1.1. Çözücü Haznesi .....                           | 9  |
| 1.2.1.2. Pompa Sistemi .....                            | 10 |
| 1.2.1.3. Enjeksiyon Sistemi .....                       | 12 |
| 1.2.1.4. Kolon Sistemi .....                            | 13 |
| 1.2.1.4.1. Kolon Dolgu Maddesi .....                    | 13 |
| 1.2.1.5. Dedektörler .....                              | 14 |
| 1.2.1.5.1. UV/GB Absorbans Dedektörleri .....           | 15 |
| 1.2.1.5.2. Fotodiyot Dizisi Dedektörü (PDA) .....       | 15 |
| 1.2.1.5.3. Floresans Dedektörleri .....                 | 16 |
| 1.2.1.5.4. Kırılma İndisi Dedektörleri .....            | 16 |
| 1.2.1.5.5. Elektrokimyasal Dedektörler .....            | 16 |
| 1.2.1.5.6. Evaporatif Işık Saçma Dedektörü (ELSD) ..... | 17 |

## 2. BÖLÜM

### GEREÇ VE YÖNTEM

|                                                                |           |
|----------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>2.1. Kullanılan Cihazlar.....</b>                           | <b>18</b> |
| <b>2.1.1. Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC).....</b> | <b>18</b> |
| <b>2.1.2. Analitik Terazî.....</b>                             | <b>18</b> |
| <b>2.1.3. Ultrasonik Karıştırıcı .....</b>                     | <b>18</b> |
| <b>2.2. Kullanılan Kimyasallar ve Hazırlanışı.....</b>         | <b>18</b> |
| <b>2.2.1. Metanol.....</b>                                     | <b>18</b> |
| <b>2.3. Toprak Numunelerinin Hazırlanması.....</b>             | <b>18</b> |
| <b>2.4. Toprak Numunelerinin Analize Hazırlanması.....</b>     | <b>19</b> |
| <b>2.5. HPLC Çalışma Koşulları.....</b>                        | <b>19</b> |
| <b>2.6. Ekstraksiyon .....</b>                                 | <b>19</b> |

## 3. BÖLÜM

### BULGULAR

|                                                             |           |
|-------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3.1. Killi Toprakta 2,4-D Kalıntı Çalışmaları.....</b>   | <b>21</b> |
| <b>3.2. Killi Toprakta 2,4-DF Kalıntı Çalışmaları .....</b> | <b>22</b> |
| <b>3.3. Kumlu Toprakta 2,4-D Kalıntı Çalışmaları .....</b>  | <b>23</b> |
| <b>3.5. Tınlı Toprakta 2,4-D Kalıntı Çalışmaları .....</b>  | <b>25</b> |
| <b>3.6. Tınlı Toprakta 2,4-DF Kalıntı Çalışmaları.....</b>  | <b>26</b> |

## 4. BÖLÜM

|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| <b>TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b> | <b>27</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>        | <b>29</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>          | <b>31</b> |

## TABLÖLAR LİSTESİ

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 1.1. Bazı herbisitlerin toprakta yarılanma ve kalıcılık süreleri..... | 4  |
| Tablo 1.2. Gazların Sudaki Çözünürlükleri .....                             | 9  |
| Tablo 1.3. Kolonlar için akış hızları .....                                 | 11 |
| Tablo 1.4. Yaygın HPLC dedektörleri ve özellikleri .....                    | 14 |
| Tablo 2.1. Toprak özellikleri.....                                          | 20 |
| Tablo 3.1. Killi toprakta 2,4-D kalıntı miktarları.....                     | 21 |
| Tablo 3.2. Killi toprakta 2,4-DF kalıntı miktarları.....                    | 22 |
| Tablo 3.3. Kumlu toprakta 2,4-D kalıntı miktarları .....                    | 23 |
| Tablo 3.4. Kumlu toprakta 2,4-DF kalıntı miktarları.....                    | 24 |
| Tablo 3.5. Tınlı toprakta 2,4-D kalıntı miktarları .....                    | 25 |
| Tablo 3.6. Tınlı toprakta 2,4-DF kalıntı miktarları .....                   | 26 |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. Pestisitlerin Şematik Gösterimi.....                                                            | 2  |
| Şekil 1.2. Herbisitlerin doğada parçalanması .....                                                         | 5  |
| Şekil 1.3. HPLC Cihazı .....                                                                               | 8  |
| Şekil 1.4. Online solvent vakum degazörünün şematik gösterimi .....                                        | 9  |
| Şekil 1.5. Gradient programlama sisteminin şematik gösterimi .....                                         | 10 |
| Şekil 1.6. HPLC sisteminde kullanılan şırınga tipi (A) ve pistonlu pompanın (B)<br>şematik diyagramı ..... | 12 |
| Şekil 1.7. Lupa örnek yüklenmesi ve mobil faz akışıyla pompadan kolona<br>gönderilmesi .....               | 12 |
| Şekil 1.8. HPLC’ de UV dedektörlerdeki sıvı akış hücresi .....                                             | 15 |
| Şekil 1.9. PDA’nın şematik gösterimi .....                                                                 | 16 |
| Şekil 1.10. Evaporatif ışık saçma dedektörünün şematik gösterimi.....                                      | 17 |
| Şekil 3.1. Killi toprakta 2,4-D Kalıntı grafiği .....                                                      | 21 |
| Şekil 3.2. Killi toprakta 2,4-DF kalıntı grafiği .....                                                     | 22 |
| Şekil 3.3. Kumlu toprakta 2,4-D kalıntı grafiği.....                                                       | 23 |
| Şekil 3.4. Kumlu toprakta 2,4-DF kalıntı grafiği .....                                                     | 24 |
| Şekil 3.5. Tınlı toprakta 2,4-D kalıntı grafiği.....                                                       | 25 |
| Şekil 3.6. Tınlı toprakta 2,4-DF kalıntı grafiği.....                                                      | 26 |

## 1. BÖLÜM

### 1.1. Pestisitler

Zirai ürünlerin verimini artırmak ve daha iyi kaliteye getirmek için girdilerin ve çağdaş tarım tekniklerinin kullanılması gerekmektedir. Pestisit kullanımı bitki koruma ürünleri arasında yer alıp, çağdaş tarımın bitirici bir bileşenidir. Pestisit kullanımı, zirai ürünü hastalık, zarar veren yabancı otların zararından savunabilmek, kaliteli üretimi güvence altına alabilmek için kullanılan bir zirai mücadele şeklidir. 1940' lı senelerden beri üretimi arttıran en önemli bileşendir. Kullanımın kolay olması ve kısa sürede tesir göstermesi nedeniyle en çok tercih edilen uygulamadır.

%95' in üzerinde bir paya sahip olan pestisit kullanımı, yabancı otlara karşı farklı zirai mücadele yöntemleri arasında olup, bugün de geçerliliğini koruyan en büyük kimyasal mücadeledir. Pestisitlerin kullanılmadığı durumlarda ise ürünlerde % 60' lara varan oranlarda kalitesinin ve veriminin düşüklüğü bilinmektedir. Bu nedenle, zarara uğrayan ve ürün kaybına neden olan organizmaları kontrol etmek amacıyla tüm dünya ülkelerinde kullanıldığı gibi ülkemizde de bitki koruma ürünlerinin kullanılması kaçınılmazdır [1].

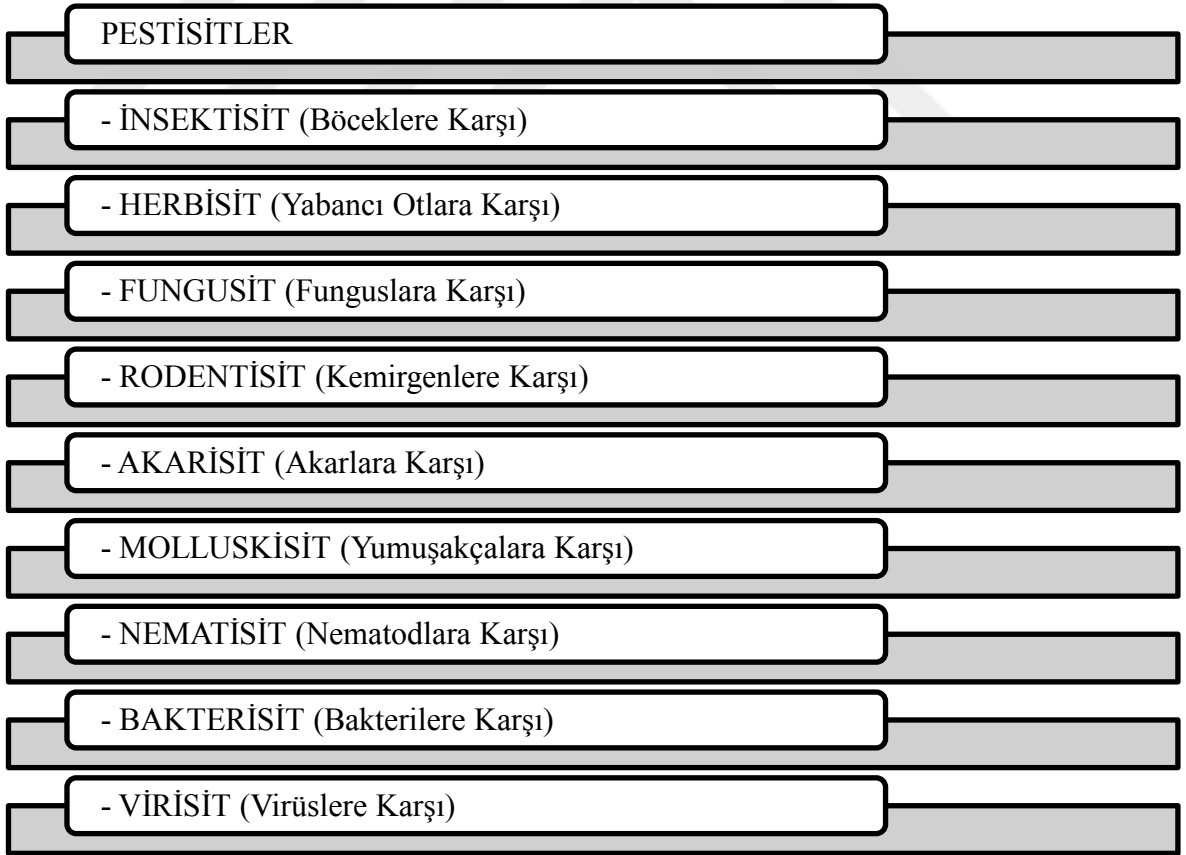
#### 1.1.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler, görünüşleri, fiziksel yapılarına ve formülasyon şekillerine göre, etkiledikleri zarar veren ve hastalık grubu ile bunların biyolojik dönemine göre, içerdikleri aktif maddenin cins ve grubuna göre, kullanım tekniğine ve zehirlilik derecesine göre çok farklı şekillerde sınıflandırılırlar. En çok kullanılan sınıflandırma şekilleri ise yapısındaki aktif madde grubuna ve kullanıldıkları zarar veren gruplarına göre yapılan sınıflandırmalardır. Hedef alınan organizmaya veya kullanıldıkları zarar veren gruplarına göre yapılan sınıflandırma şu şekildedir; en önemli pestisit grupları, insektisit, fungisit ve herbisitlerdir [2,3].

Şekil 1.1' de pestisitlerin hedef gösterilen organizmalara göre sınıflandırılması şema ile gösterilmiştir. Kimyasal yapılarına göre pestisit sınıflandırılmasında ise en önemlileri, organik klorlu pestisitler, karbamatlar, fosforlular, sentetik ve doğal pretroidlerdir.

### 1.1.2. Herbisitler

Kültür bitkisi yetiştiriciliğinde tüm alanlarda yabancı ot kontrolü her zaman sorun olmaktadır. Yabancı otlarla mücadelede birçok yöntem kullanılmaktadır. En yaygını ve ucuz yöntemi kimyasal mücadeledir. Kullanılan herbisitler kimyasal mücadeleye sağladıkları faydaların yanında yan tesirleri ile de sorunlara yol açar. Herbisitler uygulanmaları sırasında oluşan sürüklenme ile hedef alanın dışındaki bitkilere de zarar verebilirler. Toprağa uygulandıklarında ya da bitkiye uygulandıktan sonra farklı şekillerde toprağa karıştıktan sonra uzun süre toprakta kalarak münavebe bitkilerinde ciddi kayıplara neden olmaktadır.



Şekil 1.1. Pestisitlerin Şematik Gösterimi

Herbisitler toprağa uygulandıktan sonra belirli bir süre parçalanmadan toprakta kalabilmektedir. Yabancı ot kontrolü bakımından bu süre çok önemlidir. Sürenin uzun olması yan etkiler açısından sorun oluşturacağı gibi sürenin kısa olması da yabancı ot kontrolünün sağlanamayacağını göstergesidir. Çıkış sonrası toprağa düşen herbisit kökler tarafından alınacağı gibi bitki yüzeyine uygulanan herbisitlerin bir bölümü yapraktan alır. Bu durumun önemi herbisiti uyguladıktan sonra olabilecek çıkışları dikkate almamız gerekir. Yabancı ot kontrolü yönünden faydalıdır. Eğer topraktaki herbisit kalıntısı diğer sezona kadar kalıyor ve özellikle o herbisit hassas kültür bitkileri ürün rotasyonuna sokuyorsa fitotoksositeye neden olabilmektedir.

Herbisitin aktif halde bulunduğu süre topraktaki kalma süresi olarak değerlendirilir. Toprakta kalıcılığı olan herbisitlerin kalıcılık sürelerini belirlemede yarı-ömür (DT50) değeri kullanılır. Bu değer herbisitin topraktaki konsantrasyonunun başlangıç konsantrasyonunun yarısına inmesi için geçen süreyi ifade etmektedir. Herbisitlerin yarı ömürleri standart laboratuvar koşullarında belirlenmektedir. Herbisitin yarı ömrünü etkileyen ana etkenler çevre koşulları ve toprak yapısıdır.

Örneğin sulfosulfuron'un yarı ömrünün killi-tınlı toprakta (pH: 7.6, o.m.: %0.8) 32 gün, kumlu tınlı toprakta (pH: 6.8, o.m.: %1.6) 35 gün ve tınlı kumlu toprakta (pH: 5.8, o.m.: 3.9) 52 gün olduğu bulunmuştur

Kültür bitkisi yetiştirilecek ise bu alanlarda kullanacağımız herbisitler özenle seçilmelidir. Herbisit uygulaması yapılacak bölgenin iklim koşulları, toprak özellikleri, münavebe sistemi, herbisitin yapısı, yeraltı su kaynaklarına yakınlığı dikkate alınmalıdır. Yine herbisit seçimi yaparken kültür bitkisinde sorun olan yabancı otlar dikkate alınmamalıdır. Eğer seçilen herbisit uygun değilse bir süre sonra değiştirilmesi mümkün olmayan zararlar oluşumuna sebep olabilmektedir.

Monokültür tarım yapılacak alanlarda seçim yapmak polikültür tarım yapılan alanlar ile karşılaştırıldığında daha basittir. Üst üste buğday ekilen alanda uzun müddet kalıcılığı olan herbisit kullanmak avantajlı görünse de böyle bir uygulama daha fazla dezavantajı beraberinde getirir. İmidazol ve Sülfonilüre grubu herbisitlerin toprakta uzun süre kalıcılığı vardır. Bu herbisitlerin artarda kullanılması dayanıklılık süresi kısalabilir. Tablo 1.1.' de bazı herbisitlerin toprakta kalıcılık süreleri ve yarılanma süreleri

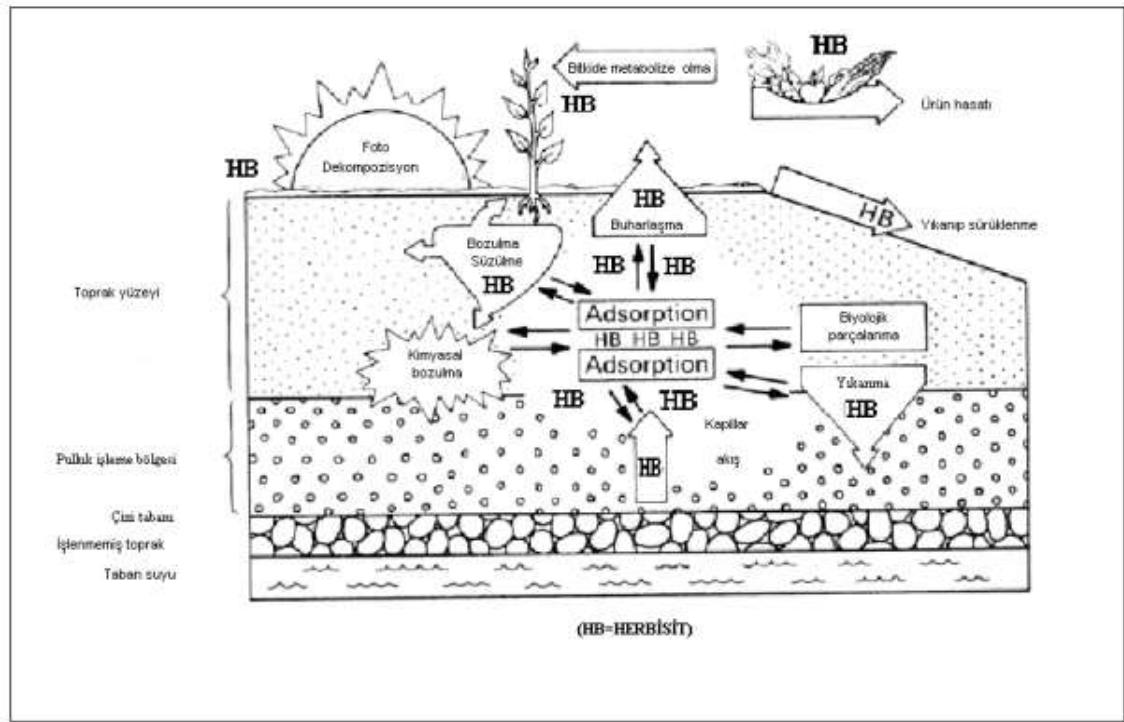
verilmiştir. Bu tabloyu dikkate aldığımızda bazı herbisitlerin uzun müddet toprakta kalıcı olduğu görülmektedir.

Tablo 1.1. Bazı herbisitlerin toprakta yarılanma ve kalıcılık süreleri [4].

| Herbisit      | Yarılanma süresi (gün) | Toprakta kalma süresi (Sezon)                                                           |
|---------------|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| Dicamba       | 5                      | <b>Kalıcı Herbisitler</b><br>Bir sezondan kısa sürede<br>Topraktan kaybolur.            |
| EPTC          | 6-30                   |                                                                                         |
| 2.4-D         | 10                     |                                                                                         |
| Butachlor     | 12                     |                                                                                         |
| Cyanazine     | 14                     |                                                                                         |
| Monilate      | 21                     |                                                                                         |
| Cycloate      | 20-30                  |                                                                                         |
| Clomazone     | 30                     | <b>Orta Derecede Kalıcı Herbisitler</b><br>Bir veya 2 sezon<br>Toprakta kalır.          |
| Metolachlor   | 30-50                  |                                                                                         |
| Benefin       | 40                     |                                                                                         |
| Chlorsulfuron | 40                     |                                                                                         |
| Pendimethalin | 44                     |                                                                                         |
| Trifluralin   | 45                     |                                                                                         |
| Atrazine      | 60                     |                                                                                         |
| Linuron       | 60                     |                                                                                         |
| Simazine      | 60                     |                                                                                         |
| İmazethapyr   | 60-90                  |                                                                                         |
| Triallate     | 82                     |                                                                                         |
| Diuron        | 90                     |                                                                                         |
| Hexazinone    | 90                     |                                                                                         |
| Bensulide     | 120                    | <b>Yüksek Oranda Kalıcı Herbisitler</b><br>İki sezon veya daha fazla<br>Toprakta kalır. |
| Prodiamine    | 120                    |                                                                                         |
| Triasulfuron  | 139                    |                                                                                         |
| İmzapyr       | 142                    |                                                                                         |
| Terbacil      | 180                    |                                                                                         |
| Picloram      | 300                    |                                                                                         |
| Tebuthiuron   | 300                    |                                                                                         |

Herbisitler toprağa uygulandıkları andan itibaren hemen değişime uğrarlar. Herbisitler ve herbisitlerin dönüşüm ürünlerinin topraktaki miktarının azalma hızını etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Işıktaki bozunma, bitki tarafından alınma, adsorpsiyon, süzülme, buharlaşma, kimyasal parçalanma ve mikrobiyal parçalanma herbisitlerin topraktaki rezidüsünü azaltan başlıca faktörlerdir. Herbisitlerin doğadaki bozulmasının şematik gösterimi Şekil 1.2.'de verilmiştir.

Şekil 1.2.'de de gösterilen herbisitlerin yıkanıp sürüklenmesi ile yüzey sularının herbisitlerle kontamine olmasını sağlayan en önemli yoldur. Özellikle yağışların ve yağışlara bağlı olarak yüzey sularının azaldığı bir süreci yaşadığımız düşünülünce mevcut yüzey sularının güvenliği ve korunması daha da büyük önem taşımaktadır [4].



Şekil 1.2. Herbisitlerin doğada parçalanması [4].

### 1.1.3. Kalıntı Çalışmaları

Rıfat Battaloğlu'nun yaptığı çalışmada Niğde ili geneli tarım arazilerinden toplanan pekmez toprağı örneklerinde pestisit kalıntılarının araştırılması yapılmıştır. İl geneli tarım arazilerinden 17 adet pekmez toprağı örneği toplanmıştır. Toprak örneklerinde; azoxystrobin, procymidone, deltamethrin, cypermethrin, lambdacyhalothrin türü pestisitler seçilmiştir. Toprak örneklerinin hiç birinde araştırılan türde gözlenebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır [4].

Ülviye Kanburoğlu Çebi ve arkadaşlarının yaptığı bir araştırmada 2014 ve 2015 yıllarında, Trakya Bölgesinin Kırklareli İlinde yapılmıştır. Bu çalışmada, bölgede ayçiçeği üretiminde en çok tercih edilen herbisit olan imazamox ana maddenin ve türevlerinin (imazapyr, imazapic, imazethapyr, imazaquin) topraktaki kalıntı miktarı

araştırılmıştır. Toprağın üst katmanlarında tespit edilen imazamox kalıntı miktarları, alt katlara oranla daha yüksek olarak belirlenmiştir [6].

Nafize Nalbant' ın yaptığı çalışmada, Tekirdağ il sınırları içinde yoğunluk arz eden Alüviyal ve Kahverengi Orman topraklarında ağırlıklı olarak tarımı yapılan buğday (Flamura 85, Pehlivan) ve ayçiçeği (Sanay, Pioner 42-23) bitkilerin yetiştirilmesi esnasında yabancı otlarla mücadelede bölgesel olarak kullanılan trifluralin ve florkloridon etki maddesi içeren herbisitlerin çimlenme üzerine etkilerinin araştırılması amacıyla laboratuvar koşullarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında, ayçiçeği tohumu için toprak tipi ile kullanılan ilaç dozlarının florkloridon etkili herbisitinin çıkış yüzdesine engelleyici etkisinin olduğu bulunmuştur. Trifluralin etki maddeli herbisitte toprak tipi ve ilaç dozunun birlikte ayçiçeği tohumu çıkış yüzdesini engelleyici etkisi olduğu bulunmuştur [7].

Ahmet Tansel Serim ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada laboratuvar koşullarında ayçiçeği fide bioassayı ile sulfosulfuron ve mesosulfuron + iodosulfuron'un topraktaki kalıntılarının test bitkisine nasıl etki ettiğine bakılmıştır. Her iki herbisit için kök parametrelerinin sürgün parametrelerinden daha hassas olduğu görülmüştür. Kök uzunluğunun herbisitlerin topraktaki kalıntılara en hassas biyolojik parametre olduğu belirlenmiştir [8].

Ziya Dağlı' nın yaptığı çalışmada, Türkiye'nin en geniş ve önemli tahıl üretim alanı olan Konya bölgesindeki buğdaylarda organik klorlu pestisit kontaminasyonu gaz kromatografik yöntemle belirlenmiştir. Sonuçlar Avrupa Birliği (EC) Direktifleri ve WHO/FAO'ya göre değerlendirilmiştir. Çalışmada kullanılan toplam 36 numune bu bölgedeki çiftçilerden temin edilmiştir. Sis-klordan ve metoksiklor kalıntıları bütün buğday numunelerinde tespit edilmiştir. Klordan izomerleri, metoksiklor, DDT ve metabolitleri, aldrin, beta HCH ve heptaklor en yüksek kalıntı düzeyine sahip organik klorlu pestisitlerdir. Bu numunelerde çeşitli organik klorlu pestisitler EC ve WHO/FAO maksimum residual limitlerinden (MRLs) yüksek bulunmuştur. Aldrin, trans-klordan ve metoksiklor 1'er numunede, oksiklordan ise 8 numunede EC veya WHO/FAO MRL'lerini aşmıştır [9].

## 1.2. Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Klasik sıvı kromatografisinde numune ve hareketli faz kolonun üstünden ilave edilir. Hareketli fazın kolondan aşağıya inmesi sırasında, numunedeki bileşenler bantlar halinde ayrılır. Eğer bantlar iyi ayrılmıyorsa daha uzun kolonlar kullanılması uygundur. Böyle durumlarda ise uzun süre beklemek gerekir. Kolondaki dolgu maddesi daha ince duruma getirilmelidir. Bu yapıldığı zaman da yine çok uzun süre beklemek gerekir. Bilim adamları kolonu uygun büyüklükte dolgu maddesiyle doldurmuşlar ve kolonun üstünden yüksek basınç uygulamışlardır. Böylece daha iyi sonuçlar almışlardır. Böyle, küçük dolgu maddeleriyle doldurulup yüksek basınç altında bir kolonda yapılan kromatografi türlerine yüksek basınçlı sıvı kromatografisi denir.

Yüksek performans sıvı kromatografisi, bütün analitik ayırma metotları arasında en çok kullanılanıdır. Bunun nedeni bu metodun:

1. Hassas olması,
2. Doğruluk dereceleri ve kesinlikleri yüksek sonuçlar vermesi
3. Sıcaklığa hassas olan maddelere bile uygulanabilmesidir.

Metodun uygulanabildiği başlıca alanlar şöyledir:

- ⇒ Nükleik asitler
- ⇒ Terpenoitler
- ⇒ Antibiyotikler
- ⇒ Pestisitler
- ⇒ Proteinler
- ⇒ Steroitler
- ⇒ Aminoasitler
- ⇒ Karbonhidratlar
- ⇒ Hidrokarbonlar
- ⇒ Metal organik bileşikler
- ⇒ Bazı inorganik maddelerdir [11].

### 1.2.1. Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi

HPLC sistemi aşağıdaki bileşenlerden oluşur:

1. Çözücü haznesi
2. Pompa
3. Enjektör
4. Kolon
5. Dedektör

Sistemin çalışma prensibi, pompa çözücüyü kolon boyunca belli bir hızda iter. Örnek enjeksiyonu esnasında çözücü enjeksiyon bloğundan gerçek örneği kolona taşır. Kolonda örnek bileşenleri ayrılır ve ayrılan bileşenler dedektörde tayin edilir.

Çoğu cihazda, elüent ve kolonun sıcaklığını kontrol etmek mümkündür. Pik genişlemesini azaltmak için, özellikle enjeksiyon sistemi ve dedektördeki ölü hacim küçük tutulmalıdır [11].



Şekil 1.3. HPLC Cihazı

### 1.2.1.1. Çözücü Haznesi

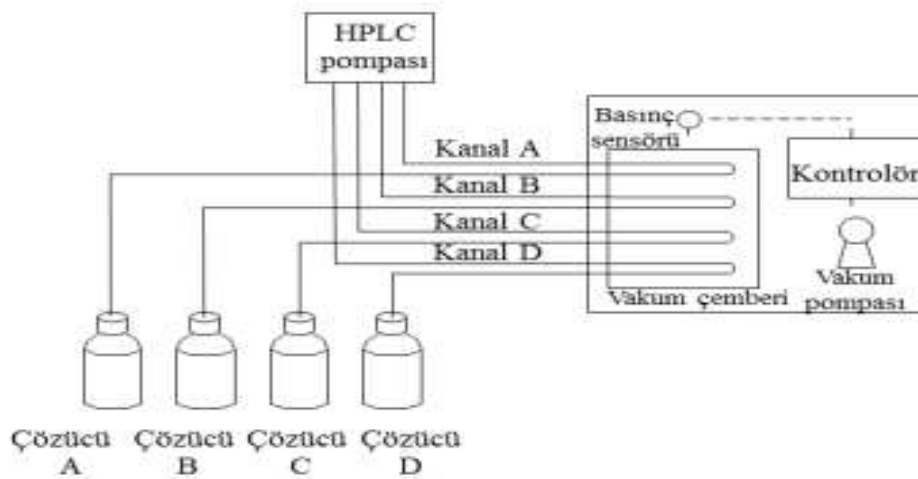
Çözücü haznesi olarak cam veya paslanmaz çelik kullanılır. HPLC’ de mobil faz olarak kullanılan tüm çözücüler, haznelere konmadan önce, LC sistemini kolaylıkla tıkayabilecek asılı partikülleri uzaklaştırmak için süzülmalıdır.

HPLC’ de karşılaşılan problemlerin biri, mobil faz içinde çözünmüş havadır. Oluşan hava kabarcıkları, kolonun içine yayılabilir. Bu kabarcıklar, dedektörden geçtiklerinde, büyük bir gürültüye sebep olup ve akış hızında ise azalmaya neden olurlar. Bu yüzden çözünmüş gazlar azot veya helyum gazıyla veya ultrasonik banyoda uzaklaştırılmalıdır. Tabloda oksijen gazının sudaki çözünürlüğünün helyum ve azotla karşılaştırıldığında en yüksek olduğu görülmektedir [12].

Tablo 1.2. Gazların Sudaki Çözünürlükleri

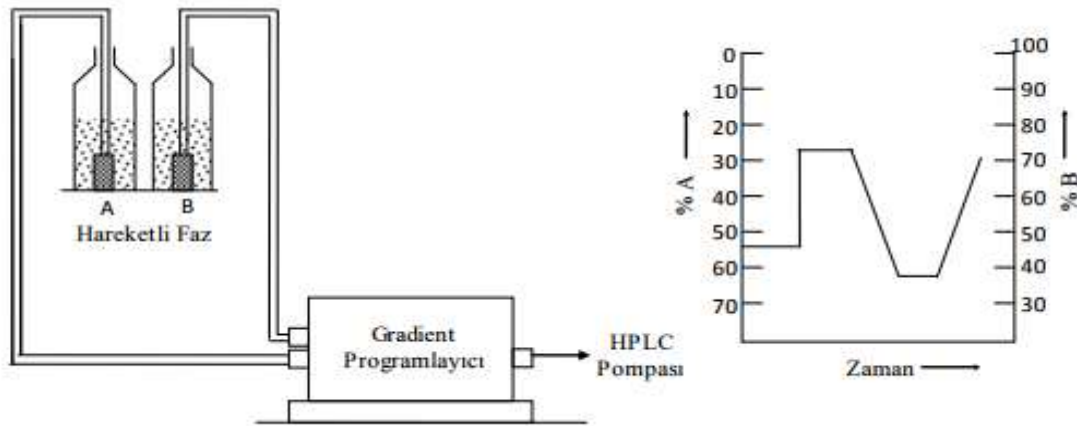
| Gaz            | Çözünürlük<br>(mL/100 mL Su) 15°C |
|----------------|-----------------------------------|
| He             | 0.94                              |
| N <sub>2</sub> | 2.37                              |
| O <sub>2</sub> | 4.89                              |

Helyum gazı kullanmak külfetli ve pahalıdır. Online vakum degazörlerinin kullanımı daha pratik ve etkilidir. Şekil 1.4.’ te vakum degazörü şematik olarak gösterilmektedir. Degazörün içindeki solvent, yarı geçirgen polimer membranlar yoluyla, havası boşaltılmış çemberin içine geçer. Burada daha küçük gaz molekülleri elimine edilir. Günümüzde vakum degazörleri çoğu HPLC sisteminde bulunmaktadır [13].



Şekil 1.4. Online solvent vakum degazörünün şematik gösterimi [13].

HPLC’ de, ayırma ya gradient ya da izokratik elüsyonla gerçekleştirilebilir. İzokratik metotta solvent bileşimi ayırma boyunca değişmez. Analizin kısa sürede olması daha iyi ayırma, genellikle elüent bileşiminin analiz süresince aşamalı olarak değiştiği gradient elüsyon kullanılarak elde edilir. Gradient elüsyonda, polaritede farklılık gösteren iki veya daha fazla solvent sistemi kullanılır [11].



Şekil 1.5. Gradient programlama sisteminin şematik gösterimi [14].

İki tür solvent programlayıcı vardır:

1. Düşük basınç gradient programlayıcı
2. Yüksek basınç gradient programlayıcı

**1. Düşük basınç gradient programlayıcı:** Düşük basınç gradient programlayıcı, haznelerden çözücüyü atmosfer basıncında alır gerekli oranlarda karıştırır ve sonra bu karışım, örnek valfini ve kolonu besleyen uygun bir yüksek basınç pompasına geçer.

**2. Yüksek basınç gradient programlayıcı:** Bu programlayıcıda, çözücü hazneden doğrudan bir pompayla çekilir. Bu, her bir solvent için bir pompa demektir. Örnek valfine ve kolona dağılan solvent karışımı yüksek basınçta oluşturulur [12].

#### 1.2.1.2. Pompa Sistemi

LC sistemlerinde üç önemli kısım vardır. Bunların en önemlisi ayırmanın gerçekleştiği kolondur. İkincisi, ayrılmanın izlendiği ve her ayrılan maddenin kantitatif tayinini sağlayan dedektördür. Üçüncüsü, yüksek kolon verimi ve yüksek çözünürlük sağlamak

için, çok küçük partiküllerden oluşan kolon yatağından, hareketli fazı akış için zorlayan pompadır. HPLC kolonlarından iyi performans almak, dolgu maddesi olarak küçük partiküllerin kullanılması ve bu yüzden de yüksek basınç pompaları kullanılması sonucunda olur.

Sıvı kromatografisi pompaları için belli kritik özellikler vardır. Bunlar;

1. Pompa 6000 psi a kadar basınçta (en yüksek 10.000 psi ) sürekli olarak çalışma yeteneğine sahip olmalıdır.
2. Akış hızı aralığı uygun olmalıdır. Tablo 1.3' da farklı tipte kolon çalışmaları için gerekli akış hızı aralıkları gösterilmektedir.
3. Doğru kalitatif ve kantitatif analiz için, akış hızı doğruluğu  $\pm 1\%$  ve akış hızı kesinliği  $\pm 0,1\%$  olması tavsiye edilir.
4. Pompadan gelen akış pulssuz (vurusuz) olmalıdır. Tamamen vurusuz akış, diyagram ve piston tipi pompalarda hemen hemen imkansızdır. Bununla birlikte pompa böyle vuruları azaltacak şekilde tasarlanmalıdır [12].
5. Korozyona karşı dayanıklı olmalıdır [11,15].

Tablo 1.3. Kolonlar için akış hızları

| Kolon tipi                             | Pompa akış hızı aralığı (mL/dk) |
|----------------------------------------|---------------------------------|
| Küçük kolonlar<br>(çap: 0.25-2 mm)     | 0.002-2.00                      |
| Normal analitik kolon (çap: 1.5-10 mm) | 0.2-10.0                        |

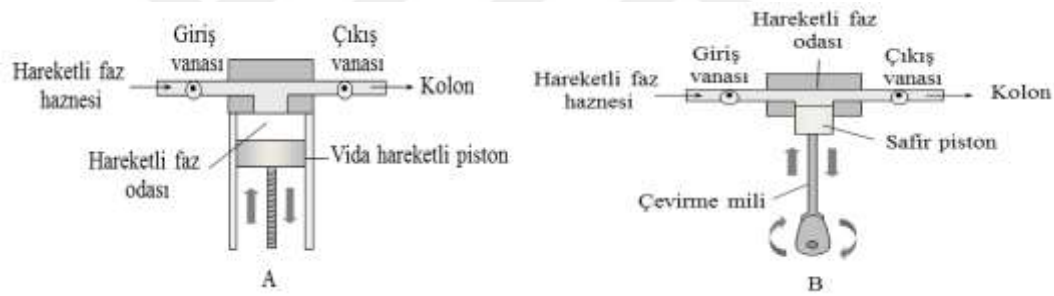
LC sisteminde başlıca iki tip pompa kullanılır:

1. Sürgülü pompalar (Şırınga tipi pompalar)
2. Pistonlu pompalar.

**1. Sürgülü pompalar:** Sürgülü pompalar bir motor yardımıyla elektriksel olarak çalışan şırınga tipi bir pistondan oluşur [12]. Yaklaşık 200 mL hacmi içine çeker ve sonra vurusuz olarak HPLC sistemine verir [11]. Bu pompalar da, viskozite ve geri basınçtan bağımsız bir akış üretir. Avantajı vurusuz çıktı vermesidir. Dezavantajı sınırlı solvent

kapasitesidir. Bu tip pompalar, ayırım için küçük mobil faz hacimleri gerektiren, mikro gözenekli kolonlara mobil faz sağlamak için kullanılır [12,15].

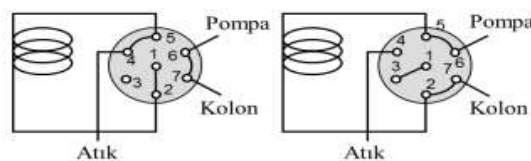
**2. Pistonlu pompalar:** Pistonlu pompalar, genellikle motor kontrollü bir pistonun ileri geri hareketle çözücüü pompaladığı küçük bir hazneden meydana gelmiştir. Sırasıyla açılıp kapanan iki küresel kontrol valfi, silindirin içine ve dışına çözücü akışını kontrol eder. Çözücü doğrudan piston ile temas halindedir. Pistonlu pompaların dezavantajı vurulu bir akış üretmeleridir. Vurular kromatogramda zemin çizgisinde gürültü olarak görüleceğinden, sönümlenmesi gereklidir. Modern LC cihazları, bu vuruları azaltmak için, çift yönlü pompa başlıkları kullanırlar. Pistonlu pompaların avantajları, küçük iç hacimleri (35-400  $\mu\text{L}$ ), yüksek çıkış basınçları (10000 psi'a kadar), gradient elüsyona uyumlulukları, büyük solvent kapasitesi, kolon geri basıncı ve solvent viskozitesinden büyük ölçüde bağımsız sabit akış hızlarıdır [15].



Şekil 1.6. HPLC sisteminde kullanılan şırınga tipi (A) ve pistonlu pompanın (B) şematik diyagramı [16].

### 1.2.1.3. Enjeksiyon Sistemi

Örnek enjeksiyon sistemi  $1\mu\text{L}$ - $500\mu\text{L}$  aralıktaki hacimlere olanak vermelidir. Mikro HPLC' de, örnek hacimleri çok daha düşüktür ( $<1\mu\text{L}$ ). Sistemde enjeksiyon boyunca basınç sabit tutulmalıdır. En çok kullanılan enjeksiyon sistemi Şekilde gösterilmektedir.



Şekil 1.7. Lupa örnek yüklenmesi ve mobil faz akışıyla pompadan kolona gönderilmesi [14].

Enjeksiyon sistemi, örnek halkasına bağlı altı yollu bir valf' tan oluşur. Yükleme pozisyonunda, örnek bir şırıngayla halkanın içine enjekte edilir. Bu sırada mobil fazın pompadan kolona akışı devam etmektedir. Valfin enjeksiyon pozisyonuna çevrilmesiyle, mobil faz akışı örnek halkasının içinden geçerek örneği kolona taşır. Otomatik örnek enjeksiyon sistemleri, yüksek kesinlikle örnek verilmesi için tercih edilir [11]. Çok sayıda örneğin kısa sürede analizine imkan sağlar.

#### **1.2.1.4. Kolon Sistemi**

Çoğu HPLC kolonları, paslanmaz çelikten veya metal bir tüpün içine yerleştirilmiş kalın duvarlı cam tüpten oluşmuştur. Kolon materyali olarak PEEK (polieter eter keton) da kullanılabilir. Kolon iç çapı 2.1 ile 7.6 mm arasında değişirken, kolon uzunluğu genellikle 1cm'den yaklaşık 30 cm' ye kadar değişir. Sıvı kromatografi kolonları 3-10  $\mu\text{m}$  partikül boyutunda dolgu maddesi ile doldurulur. Standart bir kolon, 250 mm uzunluğunda, 4.6 mm iç çapındadır ve 5  $\mu\text{m}$ ' lik partiküllerle doldurulmuştur. Böylece, yaklaşık olarak metre başına 50000 teorik tabaka sayısı elde edilebilir.

Daha uzun ve daha ince bir kolon ve daha küçük partikül boyutu daha iyi ayırım demektir. Bununla birlikte, kolonun geri basıncı artar. Bir pompanın kapasitesi, kolon boyutlarını ve partikül boyutunu belirler [11].

##### **1.2.1.4.1. Kolon Dolgu Maddesi**

Sıvı kromatografisinde kabuklu ve gözenekli partiküller olmak üzere iki tür dolgu maddesi kullanılır. Kabuklu, gözenekli 30-40  $\mu\text{m}$  çapında küresel, gözeneksiz, cam veya polimerik taneciklerdir. İnce, gözenekli silika, alümina, polistiren divinilbenzen sentetik reçinesi veya iyon değiştirici bir reçine tabakası bu taneciklerin yüzeyine yerleştirilir. Küçük gözenekli mikropartiküller, bu büyük kabuklu partiküllerin yerini almıştır.

LC için gözenekli dolgu maddeleri, 3-10  $\mu\text{m}$  çapında, gözenekli mikropartiküllerden meydana gelir. Bu partiküller, silika, alumina, sentetik reçine polistiren-divinilbenzen veya iyon değiştirici bir reçineden oluşur. Silika sıvı kromatografide en yaygın olan dolgu maddesidir [15].

**1. Silika:** Silika-bazlı malzemeler yüksek kolon verimi sağlar ve bunlar yüksek mekanik güce sahiptirler. Bir silika partikülün yüzeyi uygun kimyasal reaksiyonlarla kolaylıkla modifiye edilebilen siyanol ( $\text{SiOH}$ ) gruplarıyla kaplıdır. Bir silika partikülün

en önemli özellikleri, şekli, boyutu, gözenekliliği, gözenek boyutu ve yüzey alanıdır. Bu özellikler, üretim süreçlerine bağlıdır. Farklı üreticilerin partikülleri, oldukça farklı karakteristik ve performans gösterebilirler [11].

**2. Polimerik Partiküller:** Son zamanlarda polimerik malzemelerin HPLC’de kullanımı artmıştır. Bunun bir nedeni polimer partiküllerin pH kararlılığının iyi olmasıdır. Tüm pH aralığında kullanılabilirler. Silika ile karşılaştırıldığında bu maddelerin dezavantajı düşük kolon etkinliğidir. Buna ek olarak; bazı polimerik malzemeler çok yüksek basınca dayanamazlar veya solvent tarafından şişebilirler. En sık kullanılan polimerik maddeler polistiren-divinilbenzen ve metakrilattır. Polimerik dolgu maddeleri özellikle iyon kromatografisinde yaygın olarak kullanılır [11].

#### 1.2.1.5. Dedektörler

Sıvı kromatografide dedektörler iki gruba ayrılırlar:

- 1. Maddeye Yönelik (Spesifik) Dedektörler:** Hareketli faz içindeki maddenin özelliklerini tayin ederler (Maddenin absorpsiyonu, floresansı veya difüzyon akımı gibi)
- 2. Çözeltiliye Yönelik (Genel) Dedektörler:** Mobil fazın genel bir özelliğinin tayin ederler (kırılma indisi veya iletkenliği gibi). Burada madde, hareketli fazın özelliklerindeki değişimle dolaylı olarak belirlenir [11,15].

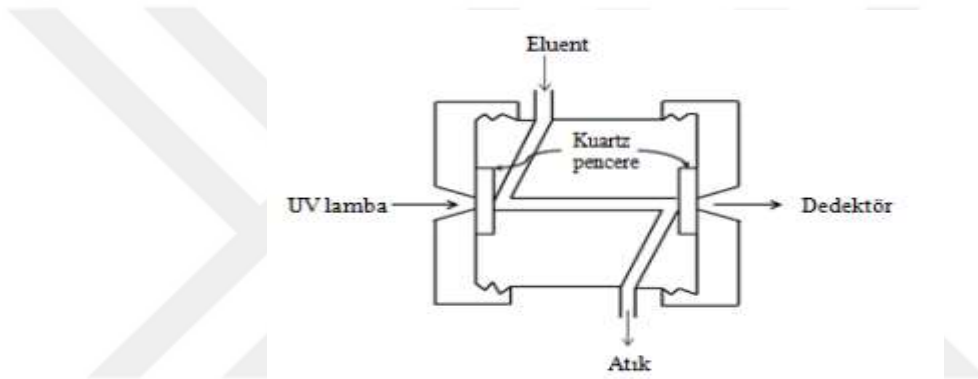
Tablo 1.4. Yaygın HPLC dedektörleri ve özellikleri [13].

| Dedektör              | Analit/Özellikler                                                        | Duyarlılık     |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------|
| UV/GB absorbans       | Spesifik: UV kromofor gruplu bileşikler                                  | ng             |
| Diyot dizisi          | Spesifik: UV/GB dedektörleriyle aynı, UV spektrumu da sağlar             | ng             |
| Floresans             | Spesifik: Doğal floresans maddeler veya floresan etiketli bileşikler     | fg-ng          |
| Kırılma indisi        | Genel: Polimerler, şekerler, trigliseritler, organik asitler, ekşiyanlar | 0.1-10 µg      |
| Evaporatif ışık-saçma | Genel: Uçucu olmayan veya yarı uçucu bileşikler, gradiente uyumludur     | ng’dan düşük   |
| Elektrokimyasal       | Spesifik: Elektro-aktif bileşikler                                       | pg             |
| İletkenlik            | Spesifik: Anyonlar ve katyonlar, organik asitler, yüzey aktif maddeler   | ng<br>ppm-ppb  |
| Radyoaktivite         | Spesifik: Radyoaktif-etiketlenmiş bileşikler                             | Düşük düzeyler |
| Kütle spektrometre    | Hem genel hem spesifik: Kesin tespit                                     | fg-pg-ng       |

#### 1.2.1.5.1. UV/GB Absorbans Dedektörleri

En fazla kullanılan dedektörlerdir. Tipik bir UV/GB absorbans dedektörü, döteryum lambası ve küçük bir akış hücresine ışığı odaklamak için bir monokromatörden oluşur [13].

Şekil 1.8.' de Z şeklinde sıvı akış hücresi şekli görülmektedir. Bu hücre kromatografik kolon çıkışında elüentin absorpsiyonu ölçmek için kullanılır. Pik genişlemesini önlemek için küvet hacmi azaltılır ve 1-10  $\mu\text{L}$  arasında tutulur. Hücrenin yol uzunluğu 2 ile 10 mm arasında değişir. UV bölgede ölçümler için hücre pencereleri kuartz olmalıdır.

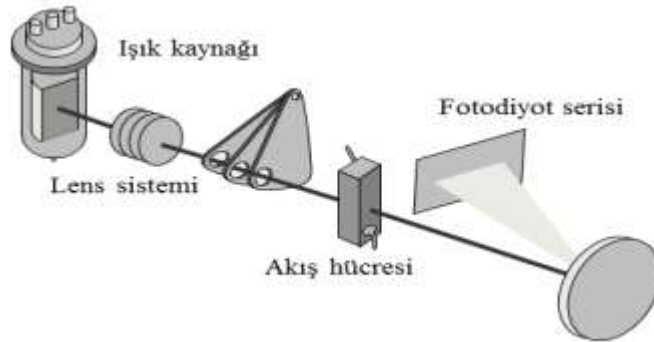


Şekil 1.8. HPLC' de UV dedektörlerdeki sıvı akış hücresi [11].

UV/GB absorbans dedektörlerinin önemli performans karakteristikleri, duyarlılıkları ve doğrusal aralığının geniş olmasıdır [13].

#### 1.2.1.5.2. Fotodiyot Dizisi Dedektörü (PDA)

Fotodiyot serisi dedektörü, çok kanallı bir dedektördür. UV kaynağından çıkan ışık akış hücresinden geçene kadar dalgaboyu bileşenlerine ayrılmaz [14]. Akış hücresinden geçtikten sonra her bir dalgaboyunda ışığın şiddetini ölçen diyod dizisi üzerinde dağılır (Şekil 1.9.) PDA'nın sahip olduğu 512 ila 1024 diyot bütün dalgaboylarında tarama yaparak sürekli spektral bilgi verir [13]. Fotodiyot serisi dedektörü tek bir analizle farklı dalgaboylarında eşzamanlı kromatogramların toplanmasına imkan sağlar [17]. Bilgi absorbansın alıkonma zamanı ve dalgaboyuna bağlı olarak kaydedilmesiyle üç boyutlu gösterim şeklinde elde edilir [11].



Şekil 1.9. PDA' nın şematik gösterimi [16].

#### 1.2.1.5.3. Floresans Dedektörleri

UV dedektörlerle karşılaştırıldığında 1000 kat daha yüksek hassasiyete sahiptirler [11]. Bir floresans dedektörü, civa buhar lambası veya ksenon yüksek basınç lambası, uyarma ve emisyon dalgaboylarını seçmek için, uyarma ve emisyon monokromatörü, kare akış hücresi ve yayılan ışımayı güçlendirmek için bir fotoçoğaltıcıdan oluşur [13].

#### 1.2.1.5.4. Kırılma İndisi Dedektörleri

Bir kırılma indisi dedektörü, saf eluent ile örnek bileşenini içeren eluent arasındaki kırılma indisi farkını ölçer. Hemen hemen bütün maddelere cevap verir. Fakat bu dedektörler diğer dedektörlere göre daha düşük hassasiyete sahiptirler. Sıcaklığa büyük ölçüde bağımlıdır ve bu yüzden sabit sıcaklık sağlanmalıdır ( $\pm 0.001^\circ\text{C}$ ). Mobil faz içindeki değişimlere duyarlı olduğundan, gradient elüsyon için uygun değildir. Kırılma indisi tayini, şeker, trigliserit, organik asit, farmasötik katkı maddeleri ve polimerler gibi düşük kromoforik aktivite gösteren bileşikler için kullanılır [11,13,15].

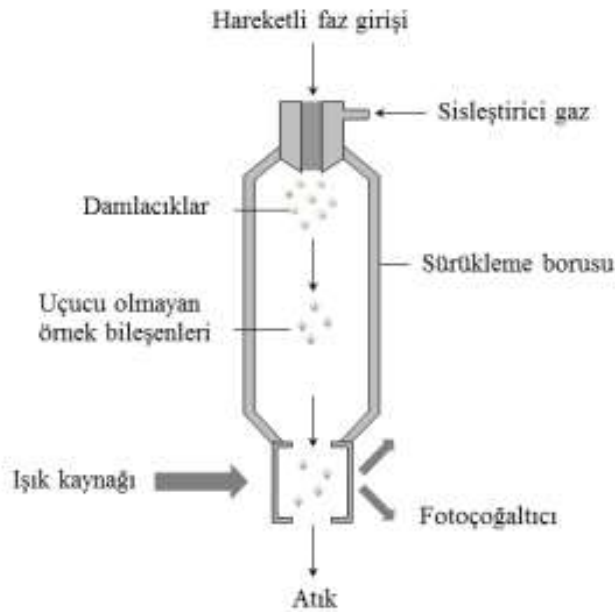
#### 1.2.1.5.5. Elektrokimyasal Dedektörler

Elektrokimyasal dedektörler, en hassas dedektörlerden birisidir. Bu dedektör, indirgenebilen ve yükseltgenebilen maddelere cevap verir. Elektriksel çıktısı, elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların neden olduğu elektron akışından kaynaklanır [12]. Elektrokimyasal tayin için amperometri, voltametri, klorimetri ve iletkenlikten yararlanılabilir [11]. Elektroanalitik prosedürler henüz optik dedektörler kadar kapsamlı kullanılmasa da, yüksek hassasiyet, kolaylık ve yaygın uygulanabilirlik gibi pek çok

avantaja sahiptir. Elektrokimyasal dedektörlerin başlıca kısıtlaması, gradient elüsyona uyumlu olmamasıdır [15].

#### 1.2.1.5.6. Evaporatif Işık Saçma Dedektörü (ELSD)

HPLC için yeni tip dedektörlerden biridir. Bu dedektörde, kolondan çıkan elüent sisleştiriciye geçer. Burada azot veya hava akışıyla ince bir sise dönüştürülür. Daha sonra bu ince zerrecikler, mobil fazın buharlaştığı ve ince analit partiküllerinin oluştuğu, sıcaklık kontrollü bir sürüklenme borusuna taşınır. Bir lazer veya polikromatik ışın, analit partikül bulutunun içinden geçer [15]. Saçılan ışımada bir fotoçoğaltıcıyla tayin edilir [13]. Bu yüzden ELS dedektörleri, uçucu olmayan analit ve uçucu mobil fazla sınırlandırılmıştır. Bununla beraber, gradient elüsyonla kullanıma uygundur [17]. Ayrıca, kırılma indisi dedektöründen önemli ölçüde daha hassastır (gözlenebilme limiti  $0.2 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$ ) [15].



Şekil 1.10. Evaporatif ışık saçma dedektörünün şematik gösterimi [16].

## **2. BÖLÜM**

### **GEREÇ VE YÖNTEM**

#### **2.1. Kullanılan Cihazlar**

##### **2.1.1. Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC)**

Bu çalışmada 2,4-Diklorofenoksiasetik asit (2,4-D) ve 2,4-Diklorofenol (2,4-DF) maddelerinin tayini Agilent marka 1260 İfinity model HPLC ile gerçekleştirildi.

##### **2.1.2. Analitik Terazı**

Kullanacak toprakların tartımları 0,1 mg duyarlılıktaki Ohaus Explorer Pro tipi analitik terazide yapılmıştır.

##### **2.1.3. Ultrasonik Karıştırıcı**

Analizi yapılacak toprakların ekstraksiyon işlemi için Bandelin Sonorex marka ultrasonik karıştırıcı kullanıldı.

#### **2.2. Kullanılan Kimyasallar ve Hazırlanışı**

##### **2.2.1. Metanol**

Analiz için Merck marka analitik saflıkta metanol kullanılmıştır.

#### **2.3. Toprak Numunelerinin Hazırlanması**

Analizi yapılacak Killi, Kumlu ve Tınlı toprak türleri Kayseri ilinin Erket bölgesi ve Erciyes Üniversitesi Tarımsal Araştırma ve Uygulama Merkezi (ERUTAM) arazisinden alınmıştır. Bu topraklar laboratuvara getirilerek gözenek aralığı 2 cm olan elek ile elenmiştir. 3 farklı toprak türü için minimum, optimum, maksimum ve kontrol grubu olmak üzere 4 farklı numune için 3 kg tartılarak eşit hacimdeki kaplara konulmuştur. Kontrol grubu için sadece saf su püskürtülmüştür. Minimum grubu için 5 ppm,

optimum grubu için 10 ppm, maksimum grubu için 20 ppm 2,4-Diklorofenoksi asetik asit içeren pestisit numunelerinden püskürtülmüştür. Her bir kaptaki toprak 5 eşit parçaya ayrılarak 5 hafta boyunca her bir parça alınıp poşetlenerek analiz için dondurucuda bekletilmiştir.

#### **2.4. Toprak Numunelerinin Analize Hazırlanması**

Uygun sıcaklıkta bekletilen toprak numuneleri analitik terazi ile tartılarak kaydedildi. Kaydedilen bu toprak numunelerinin her birinin % 10'luk ağırlıkları 50 mL'lik beher içerisine alınmıştır. Bu topraklardan daha sonra analitler ekstrakte edilmiştir.

#### **2.5. HPLC Çalışma Koşulları**

HPLC Cihazı: Agilent Technologies 1200 Series

Dedektör: Diyot Array Dedektör

Kolon: ACE C18 ( 3,9 mm x 300 mm x 10  $\mu$ m )

Akış Hızı: 1,5 ml/dk

Mobil Faz: %49 Su – %50 Asetonitril – %1 Asetik asit [18]

#### **2.6. Ekstraksiyon**

Her bir toprak örneği için, toprak örnekleri 100 mL' lik beherlere alınıp üzerine 50 mL metanol eklenerek ultrasonik karıştırıcıda 10 dk. süresince karıştırılarak ekstraksiyon işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra süzme düzeneği kurularak ekstrakte edilen topraklar ayrı ayrı mavi bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntüler 50 mL' lik balon jojelere alındıktan sonra metanol eklenerek 50 mL' ye tamamlandı. HPLC ile analizler yapıldı [19].

#### **2.7. Toprak Özellikleri**

Aşağıda deneyde kullanılan toprak numunelerinin analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 2.1. Toprak özellikleri

| Toprak Türü | pH   | Kireç(%) | Organik Madde (%) | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> kg/da | EC mmhos/cm | Tekstür |
|-------------|------|----------|-------------------|-------------------------------------|-------------|---------|
| Killi       | 7,91 | 10,69    | 4,49              | 38,71                               | 0,522       | Killi   |
| Kumlu       | 7,43 | 1,89     | 1,10              | 8,368                               | 0,514       | Kumlu   |
| Tınlı       | 7,36 | 4,88     | 1,21              | 11,298                              | 0,112       | Tınlı   |

### 3. BÖLÜM

#### BULGULAR

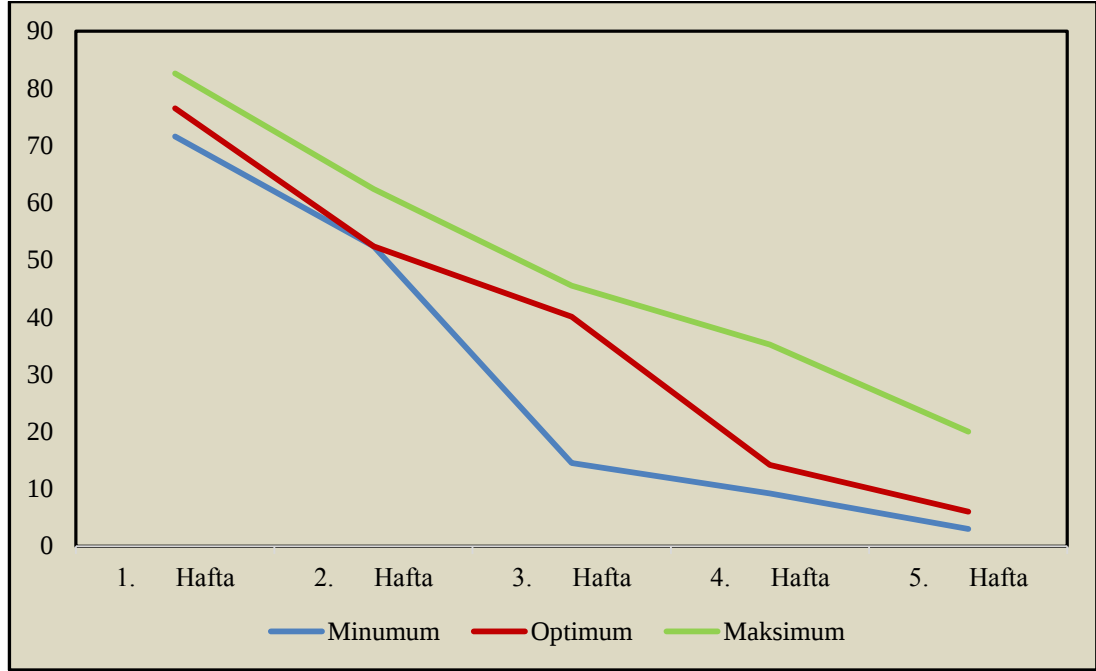
##### 3.1. Killi Toprakta 2,4-D Kalıntı Çalışmaları

Killi toprakta 2,4-D kalıntısının tespit edildiği çalışmanın sonuçları Tablo 3.1.'de ve Şekil 3.1.'de verilmiştir. Burada ilk hafta %71,6 – 82,6 aralığında kalıntı tespit edilirken bu miktar 5. haftada % 3-20 aralığında bulunmuştur.

Tablo 3.1. Killi toprakta 2,4-D kalıntı miktarları (N=3)

|    |       | Minimum (%) | Optimum (%) | Maksimum (%) |
|----|-------|-------------|-------------|--------------|
| 1. | Hafta | 71,6± 3,4*  | 76,5± 3,1   | 82,6± 3,9    |
| 2. | Hafta | 52,4± 2,2   | 52,4± 2,1   | 62,4± 2,8    |
| 3. | Hafta | 14,5± 0,6   | 40,1± 1,5   | 45,5± 1,9    |
| 4. | Hafta | 9,2± 0,4    | 14,2± 0,8   | 35,2± 1,4    |
| 5. | Hafta | 3± 0,1      | 6± 0,3      | 20± 1,0      |

\* :  $\bar{X} \pm s$



Şekil 3.1. Killi toprakta 2,4-D Kalıntı grafiği

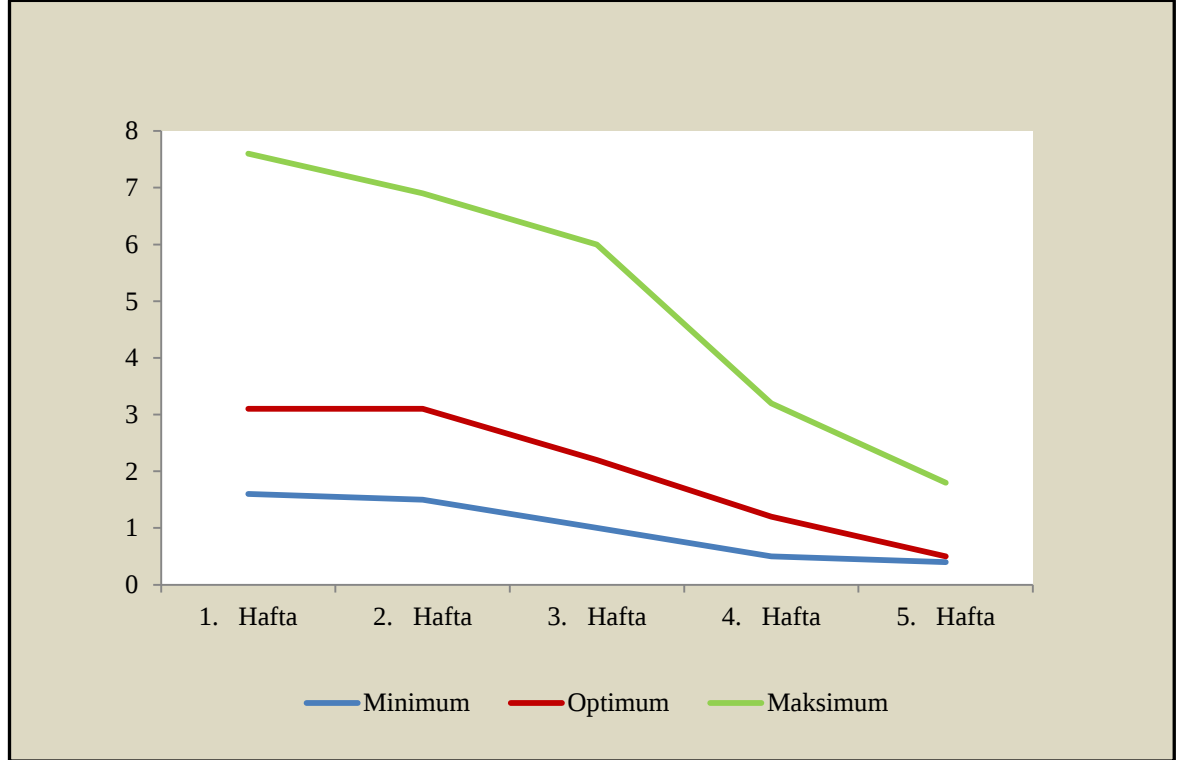
### 3.2. Killi Toprakta 2,4-DF Kalıntı Çalışmaları

Killi toprakta 2,4-DF kalıntısının tespit edildiği çalışmanın sonuçları Tablo 3.2.' da ve Şekil 3.2.' da verilmiştir. Burada ilk hafta %1,6 – 7,6 aralığında kalıntı tespit edilirken bu miktar 5. haftada % 0,4 - 1,8 aralığında bulunmuştur.

Tablo 3.2. Killi toprakta 2,4-DF kalıntı miktarları (N=3)

|          | Minimum (%) | Optimum (%) | Maksimum (%) |
|----------|-------------|-------------|--------------|
| 1. Hafta | 1,6± 0,1    | 3,1± 0,2    | 7,6± 0,4     |
| 2. Hafta | 1,5± 0,2    | 3,1± 0,2    | 6,9± 0,4     |
| 3. Hafta | 1± 0,1      | 2,2± 0,3    | 6± 0,2       |
| 4. Hafta | 0,5± 0,1    | 1,2± 0,1    | 3,2± 0,1     |
| 5. Hafta | 0,4± 0,1    | 0,5± 0,1    | 1,8± 0,1     |

\* :  $\bar{x} \pm s$



Şekil 3.2. Killi toprakta 2,4-DF kalıntı grafiği

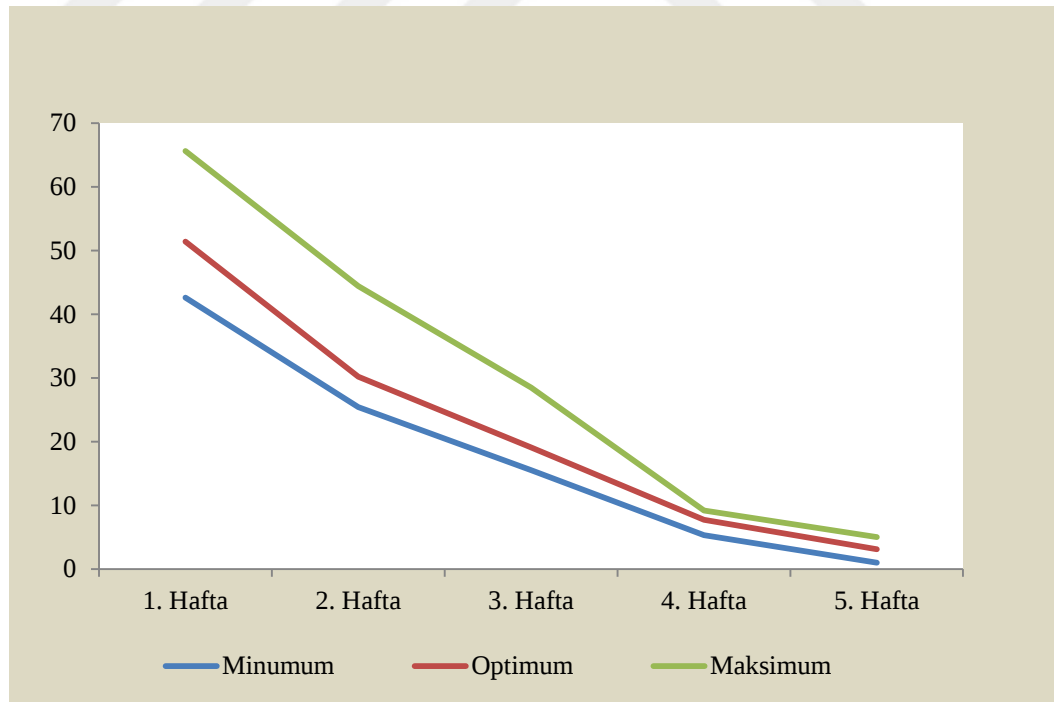
### 3.3. Kumlu Toprakta 2,4-D Kalıntı Çalışmaları

Kumlu toprakta 2,4-D kalıntısının tespit edildiği çalışmanın sonuçları Tablo 3.3.' da ve Şekil 3.3.' da verilmiştir. Burada ilk hafta %42,6 – 65,6 aralığında kalıntı tespit edilirken bu miktar 5. haftada % 1-5 aralığında bulunmuştur.

Tablo 3.3. Kumlu toprakta 2,4-D kalıntı miktarları (N=3)

|          | Minimum (%) | Optimum (%) | Maksimum (%) |
|----------|-------------|-------------|--------------|
| 1. Hafta | 42,6± 1,4*  | 51,4± 2,1   | 65,6± 2,5    |
| 2. Hafta | 25,4± 1,3   | 30,2± 1,8   | 44,4± 2,0    |
| 3. Hafta | 15,5± 0,9   | 19,1± 1,1   | 28,5± 1,2    |
| 4. Hafta | 5,3± 0,2    | 7,7± 0,4    | 9,2± 0,3     |
| 5. Hafta | 1± 0,1      | 3,1± 0,1    | 5± 0,2       |

\* :  $\bar{x} \pm s$



Şekil 3.3. Kumlu toprakta 2,4-D kalıntı grafiği

### 3.4. Kumlu Toprakta 2,4-DF Kalıntı Çalışmaları

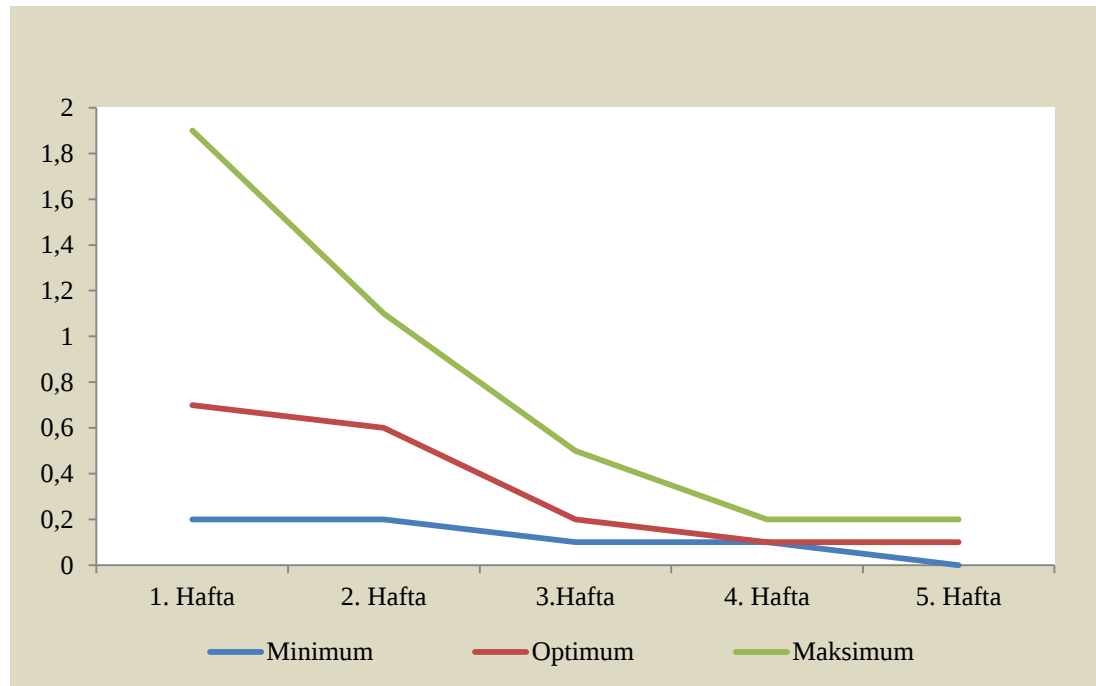
Kumlu toprakta 2,4-DF kalıntısının tespit edildiği çalışmanın sonuçları Tablo 3.4.' da ve Şekil 3.4.' da verilmiştir. Burada ilk hafta %0,2 – 1,9 aralığında kalıntı tespit edilirken bu miktar 5. haftada gözlenebilme sınırı altından %0,2' ye kadar kalıntı tespit edilmiştir.

Tablo 3.4. Kumlu toprakta 2,4-DF kalıntı miktarları (N=3)

|          | Minimum (%) | Optimum (%) | Maksimum (%) |
|----------|-------------|-------------|--------------|
| 1. Hafta | 0,2± 0,1    | 0,7± 0,1    | 1,9± 0,4     |
| 2. Hafta | 0,2± 0,1    | 0,6± 0,1    | 1,1± 0,3     |
| 3.Hafta  | 0,1± 0,0    | 0,2± 0,1    | 0,5± 0,1     |
| 4. Hafta | 0,1± 0,0    | 0,1± 0,1    | 0,2± 0,1     |
| 5. Hafta | GSA**       | 0,1± 0,1    | 0,2± 0,1     |

\* :  $\bar{x} \pm s$

\*\* : Gözlenebilme sınırının altında



Şekil 3.4. Kumlu toprakta 2,4-DF kalıntı grafiği

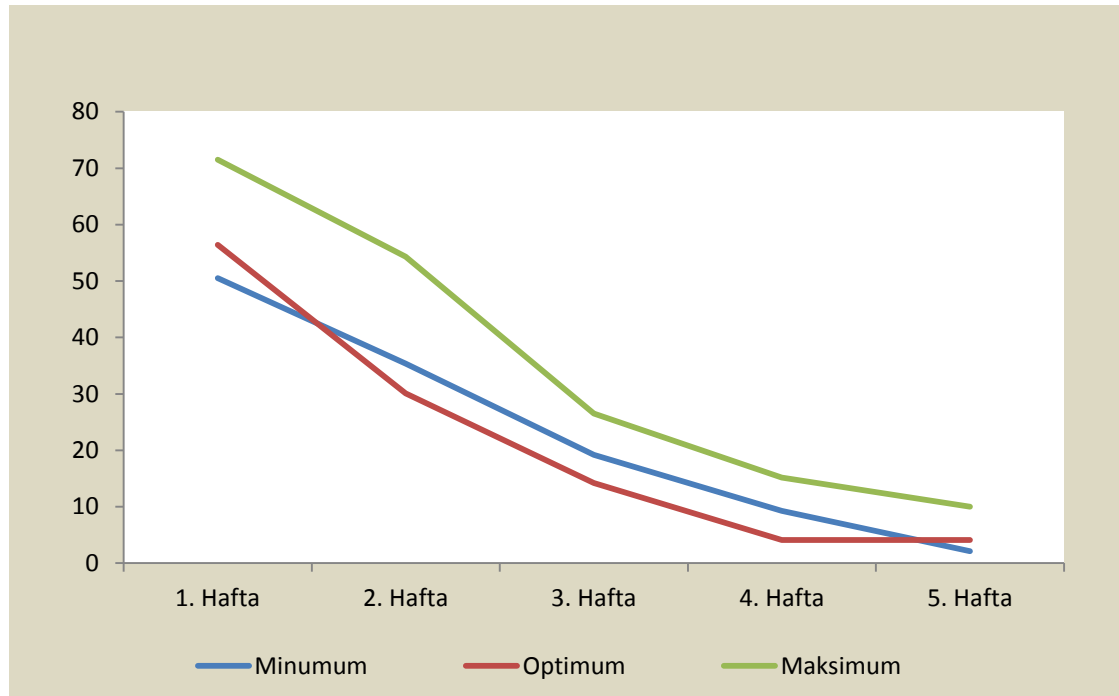
### 3.5. Tınlı Toprakta 2,4-D Kalıntı Çalışmaları

Tınlı toprakta 2,4-D kalıntısının tespit edildiği çalışmanın sonuçları Tablo 3.5.'de ve Şekil 3.5.' da verilmiştir. Burada ilk hafta %50,5 – 71,5 aralığında kalıntı tespit edilirken bu miktar 5. haftada % 2,1-10 aralığında bulunmuştur.

Tablo 3.5. Tınlı toprakta 2,4-D kalıntı miktarları (N=3)

|          | Minimum (%) | Optimum (%) | Maksimum (%) |
|----------|-------------|-------------|--------------|
| 1. Hafta | 50,5±1,5*   | 56,4± 2,2   | 71,5± 2,8    |
| 2. Hafta | 35,4± 1,0   | 30,1± 1,2   | 54,3± 2,0    |
| 3. Hafta | 19,2± 0,5   | 14,2± 0,7   | 26,5± 0,7    |
| 4. Hafta | 9,3± 0,3    | 4,1± 0,2    | 15,2± 0,4    |
| 5. Hafta | 2,1± 0,1    | 4,1± 0,1    | 10± 0,3      |

\* :  $\bar{x} \pm s$



Şekil 3.5. Tınlı toprakta 2,4-D kalıntı grafiği

### 3.6. Tınlı Toprakta 2,4-DF Kalıntı Çalışmaları

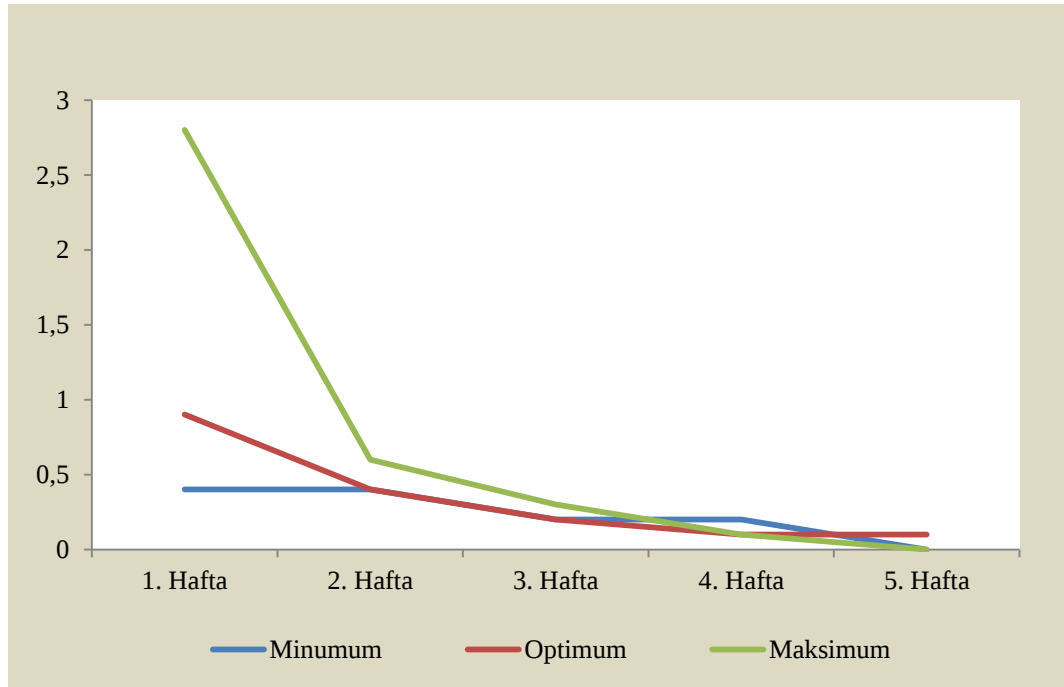
Tınlı toprakta 2,4-D kalıntısının tespit edildiği çalışmanın sonuçları Tablo 3.6.' da ve Şekil 3.6.' da verilmiştir. Burada ilk hafta %0,4 – 2,8 aralığında kalıntı tespit edilirken bu miktar 5.Haftada gözlenebilme sınırı altında seyrederken %0,1 e kadar çıkmış yeniden gözlenebilme sınırı altına düşmüştür.

Tablo 3.6. Tınlı toprakta 2,4-DF kalıntı miktarları (N=3)

|          | Minimum (%) | Optimum (%) | Maksimum (%) |
|----------|-------------|-------------|--------------|
| 1. Hafta | 0,4± 0,1    | 0,9± 0,1    | 2,8± 0,3     |
| 2. Hafta | 0,4± 0,1    | 0,4± 0,1    | 0,6± 0,3     |
| 3. Hafta | 0,2± 0,0    | 0,2± 0,1    | 0,3± 0,1     |
| 4. Hafta | 0,2± 0,0    | 0,1± 0,1    | 0,1± 0,1     |
| 5. Hafta | GSA**       | 0,1± 0,1    | GSA**        |

\* :  $\bar{x} \pm s$

\*\* : Gözlenebilme sınırının altında



Şekil 3.6. Tınlı toprakta 2,4-DF kalıntı grafiği

## 4. BÖLÜM

### TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada susuz tarımda yaygın bir şekilde 2,4-D herbisitinin toprakta parçalanma süresi incelenmiştir. Bunun için üç farklı toprak tipinde (killi, kumlu, tınlı) toprak numuneleri alınarak laboratuvara getirilmiş ve hazırlanan herbisit çözeltisi toprak numunelerine uygulanmıştır. Daha sonra her hafta toprak numunelerinden laboratuvar numunesi alınarak 2,4-D herbisit ve herbisit ana metaboliti olan 2,4-DF analizi için metanol ekstraktları alınmış ve iki analit HPLC ile analiz edilmiştir.

Üç farklı toprak türünden killi toprakta 2,4-D için 1. hafta da %71,6-82,6 arasında, 5. hafta da sonunda ise %3-20 arasında kalıntı tespit edilmiştir. 2,4-D herbisitinin parçalanma ürünü olan 2,4-DF'nin analizinde ise 1. haftada %1,6-7,6 arasında, 5. haftada ise %0,4-1,8 arasında kalıntı tespit edilmiştir.

Kumlu toprakta 2,4-D için 1. hafta da %42,6-65,6 arasında, 5. hafta sonunda ise %1-5 arasında kalıntı tespit edilmiştir. 2,4-DF için ise 1. hafta da %0,2-1,9 arasında, 5. haftanın sonunda %0,2' ye kadar tespit edilmiştir.

Tınlı toprakta 2,4-D için 1. haftada %50,5-71,5 arasında, 5. hafta sonunda ise %2,1-10 arasında kalıntı tespit edilmiştir. 2,4-DF için ise 1. haftada %0,4-2,8 arasında, 5. haftanın sonunda %0,1' e kadar tespit edilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre susuz tarımda kullanılan 2,4-D herbisitinin toprakta bir miktar kalıntı bıraktığı, yarılanma süresinin literatürde belirtilen değer ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Ancak topraktaki nemin düşük olduğu koşullarda 2,4-DF kalıntısının çok az olması herbisitte parçalanma süresi yerine uçucu hale gelme sürecinin etkin olduğu tespit edilmiştir. Uçuculaşma sıcaklığın etkisiyle maddelerin buhar basınçlarının artması nedeniyle artmakta ve böylece herbisit toprağı terk ederek

atmosfere karışmaktadır. Bu durum en az killi toprakta görülmekte bunun sebebi de killi topraktaki kil minerallarının yüzey alanının geniş olması sebebiyle adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması ile ilişkilidir. En hızlı herbisit azalmasının kumlu toprakta olduğu, bunda kumlu toprakta tutunmanın zayıf olması ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir.

2,4-D herbisitinin toprakta parçalanma süresinin düşük nem koşullarında zayıf olması, buna karşın uçuculuğun yüksek olması atmosferin kirlenmesiyle sonuçlanır. Bu kirlenme ise istenmeyen bir durum olduğu için 2,4-D herbisitinin parçalanma sürecini hızlandırmak için sulu koşullarda kullanım daha uygundur. Su, toprak bakterilerinin aktivasyonunu arttırdığından bakteriyolojik olarak parçalanma sürecini hızlandırır. Bu yüzden bakteri aktivasyonunu artıracak nem, organik madde ve kil içerikli topraklarda bu herbisit kullanımı daha yerinde olacaktır.

## KAYNAKLAR

1. Turabi, M.S., 2007. Bitki Koruma Ürünlerinin Ruhsatlandırılması. *Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi*, TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası ve TMMOB Kimya Mühendisler Odası, 25-26 Ekim 2007, Bildiriler Kitabı, s:50-61
2. Öncüer, C., 1995. Tarımsal Zararlılarla Savaş Yöntemleri ve İlaçları. Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 333 s.
3. Toros S., Maden S., Sözeri S., 1999. Tarım Savaş Yöntem ve İlaçları. Genişletilmiş III. Baskı, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları: 1508, Ders Kitabı: 462, Ankara.
4. Başaran M.S., Serim A.T. , 2010. **Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi**. **24(2)**: 54-61
5. Battaloğlu R., 2009. Niğde ilinde toplanan pekmez toprağı örneklerinde pestisit kalıntıları ve polisiklik aromatik hidrokarbon aranması. 207-213. *30 Ekim–1 Kasım 2009 Tıbbi jeoloji çalıştayı*. Nevşehir.
6. Kanburoğlu Çebi Ü., Özcan C., Gürbüz M.A., Özer S., 2017. Trakya bölgesi'nde ayçiçeğı tarımında kullanılan imazamox herbisit'inin toprak ortamında kalıntı düzeylerinin izlenmesi ve değerlendirilmesi. **Toprak Su Dergisi**, **6(2)**:32-39.
7. Nalbant, H., 2007. Trifluralın ve Fluorochloridone İçerikli Herbisitlerin İki Farklı Büyük Toprak Grubunda Buğday ve Ayçiçeğı Bitkilerinin Çimlenme Yüzdeleri Üzerine Etkileri. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 62 s.
8. Serim, A., Maden, S., 2011 Sulfosulfuron ve Mesosulfuron + Iodosulfuron' un topraktaki kalıntılarının ayçiçeğı fide bioassay ile belirlenmesi. **Bitki Koruma Bülteni**, **51(1)**: 77-90.
9. Dağlı, Z.. 2008 Konya Bölgesindeki Buğdaylarda Organik Klorlu Pestisit Seviyelerinin Araştırılması. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 35 s.
10. Gündüz, T. 2007. İstrümental Analiz. (10. bs). Ankara: Gazi Kitabevi.
11. Mermet, M., Otto, M. V. 2004. Analytical Chemistry: A modern Approach to Analytical Science (2.bs.). Germany: Wiley-Vch. 1209 pp.

12. Cazes, J. 2005. Ewing's Analytical Instrumentation Handbook (3.bs.). New York, U.S.A: Marcel Dekker. 1038 pp.
13. Ahuja, S., Dong, M. W., 2005. Handbook of Pharmaceutical Analysis by HPLC. (6. Bs.). New York, North Carolina: Elsevier, Academic Press. 600 pp.
14. Kenkel, J. 1994. Analytical Chemistry for Technicians (2.bs.) Washington, D.C: Lewis Publishers. 576 pp.
15. Skoog, D. A., Holler E. J., Crouch, S. R. 2007. Principles of Instrumental Analysis (6.bs.). Kanada: Thomson Brooks / Cole. 1039 pp.
16. David S. Hage, James D. Carr 2011. Analytical Chemistry and Quantitative Analysis. (International Edition.). New Jersey: Pearson. 720 pp.
17. Snyder, L. R., Kirkland, J. J., Glajch, J. L. 1997. Practical HPLC Method Development (2.Bs.), Kanada: A Wiley-Interscience Publication. 765 pp.
18. Connick, W., Simoneaux, J., 1982. Determination of (2,4-dichlorophenoxy)acetic acid and of 2,6-dichlorobenzonitrile in water by high-performance liquid chromatography. **J. Agrie. Food Chem**, **30**(2): 258-260
19. Voos, G., Groffman, P., Pfeil, M., 1994. Laboratory analysis of 2,4-D and Dicamba Residues in Soil. **J. Agrie. Food Chem**, **42**(11): 2502-2507

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı- Soyadı: Mustafa YAŞILAK

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 2 Mart 1991, Kayseri

Medeni Durumu: Bekar

Tel: 0(506) 881 37 28

e-mail: mustafayesilak@gmail.com

### EĞİTİM

| Derece | Kurum                                             | Mezuniyet Tarihi |
|--------|---------------------------------------------------|------------------|
| Lisans | Erciyes Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü | 2014             |
| Lise   | Fevzi Çakmak Lisesi, Kayseri                      | 2009             |

### YABANCI DİL

İngilizce