

Pestisitlerin bitki bünyesine girişi ve değişimleri

Sevil AÇAR*

Seval TOROS**

Summary

Entry of pesticides into the plant tissue and its metabolism

In this study, pesticides entries into plant tissues and ways of translocations with the reactions via some enzym activities take place within the tissues are evaluated.

Giriş

Bitki yüzeylerinin tabiatı, birçok pestisidin etkinliği, penetrasyonu ve translokasyonunu etkilediği gibi, bitki parçalarının içinde ve üzerindeki residünün miktar ve tabiatını, kalıcılığını da etkilemektedir. Bazı pestisitler buharlaşırlar, bazıları bitki yüzeylerinde absorbe edilmiş residüler halinde kalırlar, bazıları penetre olup ve bitki içinde metabolize olurlar, bazıları ise bitkilerde stabil olarak kalabilirler.

Uygulanan ilacın bir müddet bitki yüzeyinde kaldıktan sonra bitki bünyesine emilmesi olarak tanımlanan "Absorbsiyon" olayını, ışık, sıcaklık ve nisbi nem gibi çevre faktörlerinin etkilediği Hull (1970) tarafından belirtilmektedir. Ayrıca absorbsiyonu, etkili madde ve formülasyon (molekül yapısı, fiziksel ve kimyasal özellikleri, konsantrasyon etkileşimleri v.b.) ile katkı maddeleri olarak ilaç faktörünün de etkileyebildiği ifade edilmektedir (Hull, 1970; Wain, 1961). Absorbsiyonu etkileyen bitki faktörlerinin ise yaprağın yaşı ve gelişimi, ko-

* Ziraî Mücadele Araştırma Enstitüsü, 06200, Ankara

** Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, 06110, Ankara
Alınış (Received) : 31.8.1989

tiledonlar ve diğer yapraklar, yaprağın alt veya üst yüzeyi ve stomanın rolü, kutikulanın fizyolojisi, protoplazmik membran ve ektodesmata şeklinde olduğu bildirilmektedir (Ashton and Crafts, 1973).

Burada, belirtilen bu faktörlerin etkisi altında pestisitlerin absorpsiyonunun ne ölçüde gerçekleştiği, bitkiye hangi yollarla girip ne şekilde transloke olduğu ve sonuçta bitki bünyesindeki değişiminde ne gibi reaksiyonların meydana geldiği özet halinde verilmeye çalışılmıştır.

A. Pestisitlerin bitkiye giriş yolları

1. Yaprak absorpsiyonu : Yaprğa uygulanan birçok maddenin yaprak dokusuna stomalarla gaz halinde difüzyonla, stomalarla sıvı halde kütle hareketiyle, kutikula ve epidermal dokular yoluyla difüzyonla girebildiği saptanmıştır (Crafts, 1961). Stomalarla penetrasyon, gaz halinde bulunan maddeler ile yağ ve uygun surfaktant içeren solüsyonlar için söz konusudur.

Kutikula yoluyla giriş: Bitki yüzeyine erişmiş olan etkili madde, elektrostatik ve absorbtif kuvvetlerle bitkiye bağlanabilmekte ve kimyasal sebatlılığına bağlı olarak bitki yüzeyinde uzun veya kısa süre kalabilmektedir. Pestisitlerin penetrasyonu, kutikulanın yüzeyi ile kimyasal bileşiğın molekülleri arasındaki adhezyon kuvvetiyle kontrol edilmektedir. Kutikula yoluyla, kimyasal maddelerin girişinde iki yol mevcuttur :

- a) Polar veya sıvı yol
- b) Polar olmayan veya lipoid yol

Sıvı yol: Suda çözülenebilir moleküller kitin mumlarının lipofilik olması nedeniyle düşük oranda bitki yapraklarına girebilirler. Ancak, bu tür moleküller yapraklardaki çatlak, yarık ve böceklerin açtığı deliklerden girebilirler. Daha sonra, mum parçacıklarından sakınarak kitinin hidrofilik kısmında yol alırlar. Pektin ve selülozun bulunduğu kısma ulaştığında, sıvının hareketi, hidrofilik yapıda olan bu maddeler nedeniyle daha da kolaylaşabilmektedir.

Lipoid yol : Kitinin kendisi lipoidal bir yol oluşturur ve yağlar ile yağda çözünebilir pestisitler mumlu engeli kolayca geçerek yaprak içinde hareket edebilirler (Crafts, 1961).

2. Kök absorpsiyonu : Maddelerin kökler tarafından alınışı, hidrofil saçak köklerin ince cidarlarıyla olmaktadır. Kök tüyü bölgesinden alınan ilaç, epidermis hücrelerinden sonra, korteks ve endodermis hücrelerini geçerek perisaykıl içerisinde kısa bir ilerleme ile kök sisteminin trakeid ve iletim demetlerinin lüminaları içerisine girer. Ksillem dokularına girdikten sonra yukarı doğru taşınır, taşınma kısmen de floem ile gerçekleşir (Kacar, 1979).

3. Gövde absorpsiyonu : Epidermal tabakadaki hücrelerin kutikulasına penetrasyon, yapraklarda olduğu gibi difüzyonla gerçekleşir. Hatta çok yıllık bitkilerde, kutikula bariyeri kabuktaki çatlak şeklindeki yapılarla azaltılmıştır (Finlayson and Mac Carthy, 1965).

4. Tohum absorpsiyonu: böcekler ve hastalıklara karşı uzun yıllardan beri tohumluklar ilaçlanmaktadır. Toz haldeki ilaçlar, tohum kabuğuna çok iyi yapışma gösterebilmekte ve hatta bitkinin büyümesi halinde kotiledonlara kadar absorbe olabilmekte ve büyüyen bitkide toksik hale dönüşebilmektedir (Finlayson and Mac Carthy, 1965).

5. Meyve absorpsiyonu: Meyve absorpsiyonu meyvenin cins ve yapısına bağlı olarak değişen oranlarda meydana gelmektedir. Örneğin, fosfor içeren preparatların limon kabuğuna penetrasyonu kısıtlı iken, şeftalilerde meyve etinin tamamına ve çekirdeğe penetrasyon gerçekleşebilmektedir (Finlayson and Mac Carthy, 1965).

B. Pestisitlerin translokasyonu

Translokasyon, sıvıların özel iletim demetleri içerisindeki hareketini ifade etmektedir. Yanal olan, hücreden hücreye hareket ise difüzyon olarak adlandırılmaktadır.

Bitki içinde bir sistemik molekülün trasloke olabilmesinde de lipofilik özellikler önem taşır. Bunun için de, molekül polar olmalı, transpirasyon akımı içinde hareket edebilmesi için yeterli suda çözünabilirliğe sahip olmalı veya bitki içindeki solüsyonlarda onu taşıyabilecek bazı çözünbilir bitki maddelerine bağlanma gücüne sahip olmalıdır (Wain, 1961).

Kimyasal maddelerin bitkilerdeki hareketi 3 safhada düşünülmektedir (Marsh, 1972).

1. Dokular içindeki boş yerlere giriş (Interselüler taşınma): Köklerle veya bitkinin yüzeysel kısımlarıyla giren su ve suda erir maddeler, öncelikle dış çevreyle difüzyon yoluyla temasta olan bitki kısımları olarak tanımlanan boş yerlere geçerler. Boş yerlere geçiş, difüzyon iledir fakat kütle hareketi de bu geçişte yardımcı olur. Boş yerlere alınıp üç safhada düşünülmektedir. İlk safha, boş yerlerdeki suya difüzyon, ikincisi boş yerlerin sıvı fazından fiziksel işlemlerle materyalin taşınması ve üçüncü safha, ilk fazdan metabolik olarak aktif taşınma şeklindedir (Cremlyn, 1978).

2. Apoplastda hareket: Bu hareket, hücrenin canlı olmayan kısımlarında protoplazmanın dışında, ölü damarların boşluğunda ve uzun mesafeli taşınmanın olduğu ksilemin trakeidlerinde mevcuttur. Apoplastik hareket, pasif olup, metabolik enerji sarfiyatını gerektirmez. Gerçek apoplastik hareket kök tüyü bölgesinin hücre duvarında başlayıp, hücre duvarlarında birikir ve kök korteksindeki interselüler boşluklara taşınır fakat, hücre duvarı yolu, endodermal hücrelerde bulunan daha ileri hareketi engelleyen, su geçirmez suberinli bir bantla (Casparian şeridi) kapatılır. Bu noktada ise, hücre duvarında hareket etmekte olan solüsyonlar endodermal hücreye saptırılırlar ve Casparian şeridine sıkıca bitişik durumda olan protoplastı geçmek zorunda kalırlar. Protoplasta geçişten sonra, solüsyon iletim silindirindeki hücre duvarlarına yeniden döner ve duvarların odunlaşmamış kısımları yardımıyla ksilemin trakeidlerine geçiş yapar (Marsh, 1972).

3. Symplastda hareket: Hücrenin canlı kısımlarında mevcut bir harekettir. Bu hareket aktiftir ve metabolik enerji sarfiyatını gerektirir. Symplast sistemindeki uzun mesafeli taşınma floemdeki özel

hücrelerde olur. Apoplastla yapraklara kadar erişen kimyasal maddeler, aynı sistemle bitkide yeniden dağıtılamazlar. Yapraklardan bitkinin diğer kısımlarına olan hareketi ise symplast sistemiyle olur. Bu sistemde, boş yerlerden hücrenin canlı kısımlarına materyalin transferi ve symplastik yol boyunca materyalin hareketi için metabolik enerji gereklidir. Apoplasttan symplasta hareket, özel transfer hücreleriyle gerçekleşir. Bu hücrelerle symplast ve apoplast arasındaki protoplazmanın yüzeyi genişler.

Floem ile ilaç translokasyonu, yapraklardan köklere besin maddelerinin taşınması ile birlikte olur. Yaprakta fotosentez sonucu oluşan karbonhidratlar, metabolizmada kullanılmak veya depolanmak üzere bitkinin diğer organlarına taşınır. Yaprğa uygulanan pestisitlerde, onlarla birlikte bitki içinde hareket eder.

Pestisitlerin bitkilerdeki taşınması, apoplastik, symplastik veya ambimobile şeklinde de tanımlanmaktadır (Peterson and Edgington, 1976). Apoplastik pestisitler, ksilem içinde uzun mesafelere transpirasyon akımı yönünden taşınan pestisitler; symplastik pestisitler ise floem içinde uzun mesafelere asimilasyon hareketi yönünden taşınan pestisitler şeklinde karakterize edilirler. Birçok pestisit de, her iki sistemle taşınabilir ki bunlara da Ambimobile pestisitler denir. Apoplastik taşınma şeklinde; pestisit symplastın yarı geçirgen olan plasmalemmasına penetre olma gücüne sahip değildir ve bu yüzden de apoplastla sınırlandırılır. Fakat, bazı kimyasal apoplastik maddeler plasmalemmaya penetre olurlar ve sınırlı miktarlarda da symplasta geçebilirler. Ancak, symplasta geçen apoplastik kimyasal maddeler transpirasyon akımı içinde bir taşınma sistemine maruz kalırlar. Çünkü, apoplastdaki transpirasyon akımındaki taşınma, ters yönde oluşan symplastdaki taşınmaya göre çok daha hızlı olur ve bu maddeler symplast tarafından tutulmaz, transpirasyon akımı içinde bir harekete yönelirler.

Bir ilacın sistemik etki gösterebilmesi için, yapraklar ve gövde için yağda çözünürlük, kökler için suda çözünürlük; yağda çözünürlüğün suda çözünürlüğe oranı; yağ/su karışım katsayısı gibi özellikler önem taşımaktadır (O'Brien, 1960). Pestisidin yaprğa uygulanmasından sonra, etkili olabilmesi için uygun bir hidrofilik-lipofilik dengeye sahip olması gerekir. Eğer madde çok lipofilikse kutikular mum tabakasında tutulacak, çok hidrofilikse kutikulaya asla penetre olamayacaktır. Pestisitlerin bazısı değişmeden transloke olabilirken (örneğin, Mevinphos), bazılarının aktif metabolitleri (örneğin, Schradan) transloke olabilir (Cremlyn, 1978).

Ksilemde, acrópetal (Aşağıdan yukarıya doğru) yönde transloke olmuş bir pestisit son noktalarda tekrar kendini gösterir. Yani pestisit hücre duvarları içinde ya kutikulanın yönünde (transcuticular) veya ona paralel (translaminar) olarak kısa mesafeli translokasyonuna yeniden başlar. Böylece, transpirasyon cereyan eder ve birikim noktaları oluşur. Sonuç olarak, monokotiledonlarda pestisit birikimi yaprak uçlarında; dikotiledonlarda ise yaprak kenarlarında olur. Bu alanlardaki birikim o kadar kuvvetli olabilir ki, gözle görülebilir fitotoksik

simptomlar ortaya çıkabilir. Diğer taraftan, yaprağın ana yüzeyinde sadece taşınırken kısa bir süre pestisit bulunur, yani bu kısımlarda birikim olmaz. Transpirasyonun az veya hiç olmadığı yerlerde (örneğin, meyvelerde) ya yetersiz birikme olur veya hiç birikim olmaz. Ksilemden hareketli pestisitlerin, birikimden sonra yeniden dağılımları söz konusu değildir. Yani, yaşlı dokulardan genç olanlara; yaprak kenarlarından yaprak merkezlerine veya bir yapraktan diğerine gidemezler. Bu şekilde, bitkinin yeni çıkan kısımlarında pestisit bulunmaz. Ancak, toprakta ve esas bitki kısımlarında pestisit olduğu sürece, yeni çıkan kısımlara ulaşma söz konusudur (Grünzel et al., 1978).

C. Pestisitlerin bitki bünyesindeki değişimleri ve değişimdeki başlıca reaksiyon tipleri

Bir pestisidin kayboluşu, ışık, sıcaklık, nem, bitki çeşidi, formülasyon tipi ve pH değeri gibi faktörler yanında esas olarak yaprak yüzeyi üzerinde oluşan kimyasal reaksiyonlara bağlıdır (Stamper et al., 1979).

Lipoidlerde çözünen veya uygun çözücüler mevcudiyetinde çözünen kimyasal maddeler, kutikulanın mum tabakasından içeri girer ve burada uzun sürede hava oksijeninin etkisi ile okside olarak veya hidrolize olarak veya fermentlerle karşılaşarak değişime uğrarlar. Yüksek bitkiler, çok değişik kimyasal reaksiyonlarla pestisitlerin moleküler görünümünü değiştirirler. Bu değişikliklerin çoğu, spesifik enzimler yardımıyla olur. Bitki dokularının boş yerlerinde oluşan enzimler hücre duvarlarının biosentezinde ve apoplast sisteminde taşınabilen dışarıdan gelen organik ve inorganik maddelerin taşınması üzerinde direkt veya indirekt etkiye bulunurlar. Genellikle enzimler protein veya proteid yapısındadırlar ve canlı hücrelerde oluşan reaksiyonları katalizleyen özel katalizörlerdir (Hull, 1970).

Bitki bünyesinde pestisitler üç halde bulunmaktadır (O'brien, 1967).

- a) Stabil : Metabolize veya dekompoze olmayan,
- b) Endolitik : Dekompoze oluncaya kadar orjinal formunda kalan
- c) Endometatoksik : Orjinal formunu kaybeden fakat toksik metabolikler şeklinde kalan maddelerdir.

Değişim metabolizması ise aktive edici metabolizma (Activative) ve etkiyi azaltıcı metabolizma (Degradative) olmak üzere iki bölüme ayrılmaktadır. Aktive edici metabolizmada zayıf bir maddenin daha kuvvetli bir maddeye; diğerinde ise toksik bir maddenin zararsız bir maddeye dönüşümü gerçekleşir. Aktive edici reaksiyonların başlıcaları; Oksidasyon, Thioether oksidasyonu, Hidroksilasyon ve Epoksidasyon; etkiyi azaltıcı reaksiyonların başlıcaları ise Hidroliz, Redüksiyon ve Konjugasyon'dur.

1. Oksidasyon: En yaygın aktivasyonlardan birisidir. Phosphorothionate'ın (P=S maddelerinin), phosphate'a (P=O maddelerine) dönüşümüdür.

Örneğin, parathionun paraoxona, malathionun da malaoxona dönüşmesi gibi. Oksidasyonun nedeni, elektrofilik faktörlerdir. Çünkü, S, O'ne kıyasla daha az elektrofilitir ve sonuçta birçok P=S maddelerindeki P hızlı bir reaksiyona giremez. Yaşayan organizmalardaki pestisitlerin oksidasyonu, karışık fonksiyonlara sahip olan Oksidase'larla sağlanır (Metcalf, 1966).

2. Thioether oksidasyonu : Thioetherler, thioether sülfürün daha polar olan sulfoksid ve sonra da sulfona oksidasyonu ile aktif hale geçerler. Bu oksidasyonda, oksidase enzimleri önemli rol oynarlar. Örneğin, syston'un thiole ve thiona isomerlerinin oksidasyonla önce sulfoksid ve daha sonra sulfona dönüşümü gibi. Thiol-isomer metabolitleri, thionaya kıyasla 5 - 10 kez daha hızlı şekilde bitkilerde toplanmakta olup, daha da kalıcıdır (Fukuta et al., 1956).

3. Hidroksilasyon : Sadece bazı phosphoramidate'lerde meydana gelen aktivasyon şeklidir. Burada, N-methyl gruplarından birinin hidroksilasyonu söz konusudur. Örneğin, nisbeten inert bir madde olan schradan, bitkiden oksidasyona uğrayarak hydroxymethyl schradan'a dönüşür. Bu tip oksidasyon şekli methyl karbamatlı insektisitlerden Carbaryl'de de gözlenmiştir. Herbisitlerde özellikle benzoik, fenoksi ve triazine sınıfı türevlerinde, herbisit molekül halkasının hidroksilasyonu şeklinde meydana gelir (Klein, 1972).

4. Epoksidasyon : Aldrin veya Heptachlor gibi Cyclo diene insektisitlerinin metabolik dönüşüm olayıdır. Aldrin bitkide birkaç saat içinde epoksida olarak Dieldrin; Heptachlor ise benzer şekilde Heptachlor epoksire'i meydana getirir ve bu dönüşüm ürünleri halinde yapraklarda, gövdede birikirler (Metcalf, 1966).

5. Hidroliz: Hidroliz oranı, doğrudan alkaliniteyle ilgilidir. Çünkü, Hidrolize neden olan $(OH)^-$ iyonunun P üzerine etkisini içerir ve buna nükleofilik etki denir. Negatif yüklü OH, P'un pozitif yüklü tarafını etkiler. Daha fazla pozitif yüklü kısımlar, daha çok bu etkiye maruz kalırlar. Phosphatase enzimleri, en yaygın hidroliz işlemi yürüten enzimler olup P-O-C, P-S-C, P-F ve diğerleri gibi anhidrit bağlarını veya fosfor esterlerini hidrolize ederler. Herbisitlerin bitkilerde hidrolizle değişime uğramaları çok yaygın bir olaydır. Phenoxy esterler, karbamatlılar, thiokarbamatlılar, triazine ve üre sınıfındaki herbisitlerde hidroliz sonucu iki adet fitotoksik olmayan madde meydana gelir.

6. Redüksiyon: Bileşiklere elektronların ilavesidir. Bu metabolik işlem, aromatik nitro gruplarına sahip olan bileşiklerde meydana gelir ve bu bileşikler aminlere indirgenirler. Örneğin, DNOC'un bitki ve toprakta nitro grubunun, amino grubuna indirgenmesi gibi.

7. Konjugasyon: Bir herbisit veya onun parçalanma ürünlerinin, endojen bitki unsurlarıyla birleşmesi şeklinde bir reaksiyondur. Yaygın bileşim şekilleri, şekerler veya aminoasitler ile daha az olarak protein veya lignin gibi makromoleküllerle birleşim şeklindedir. Örneğin,

Amitrole'ün serine'le birleşimi sonunda daha az toksik olan 3-ATAL mad-
desinin oluşumu gibi.

Belirtilen bu reaksiyon tiplerinden başka, daha az ölçüde önemli
olan reaksiyonlar da mevcuttur. Örneğin, İsoimerizasyon, Dekarboksilas-
yon, Deaminasyon, Dehalojenasyon, Detiyozasyon, Dealkiloksilasyon ve
Dealkiltiyolasyon gibi.

Buraya kadar verilmiş olan açıklamalardan anlaşılacağı gibi pesti-
sitler bitkilerde değişik bariyerleri aşarak iletim demetlerine
ulaşp, bu kanalla bitkinin bütün kısımlarında dolaşabilmekte ve
hatta birikime neden olmakta, ayrıca değişik enzimler ve bazı
faktörlerin etkisiyle bitki bünyesinde zararlı veya zararsız hale
dönüşebilmektedir. Pestisitlerin bitki bünyesindeki akibetleri konusun-
daki çalışmalar geniş kapsamlı ve komplike çalışmalar olup, günümüzde
halen devam etmektedir.

Özet

Bu çalışmada, pestisitlerin bitkilere giriş yolları, bitkideki dolaşım
şekilleri ve bitki bünyesinde cereyan eden reaksiyon şekillerinden bahsedil-
miştir.

Literatür

- Ashton, M. F. and A. S. Crafts, 1973. Mode of action of herbicides. A Wi-
ley-Interscience Publication, USA, 504 s.
- Crafts, A. S., 1961. The chemistry and mode of action of Herbicides. Intersci-
ence Publishers, New York, 269 s.
- Cremlyn, R., 1978. Pesticides preparation and mode of action. The Gresham Press,
New York, 240 s.
- Finlayson, D. G. and H. R. Mac Charty, 1965. The movemet and persistence of in-
secticides in plant tissue. Res. Rev., 9 : 114-153.
- Fukuta, T. R., R. L. Metcalf and J. P. Walf, 1956. Identification of the sul-
fone plant metabolites of the thiol isomer of Systox. J. econ. Ent., 49
(1) : 147.
- Grünzel, H., H. Lehmann and E. Neubert, 1978. Training course on formulation and
application of pesticides. GDR, 3: 75-125.
- Hull, M. H., 1970. Leaf structure as related to absorption of pesticides and
other compounds. Res. Rev., 31: 1-151.
- Kacar, B., 1979. Genel Bitki Fizyolojisi, A. Ü. Basımevi, Ankara 288 s.
- Klein, W., 1972. Metabolism of pesticides in higher plants. Enviromental Quality
and Safety. Academic Press, New York, 164 s.
- Marsh, R. W., 1972. Systemic fungicides. Great Britain, 321 s.
- Metcalf, L. R., 1966. Scientific aspects of pest control. National Academy of
Sciences, Washington, 470 s.

- O'brien, D. R., 1967. Insecticides action and metabolism. Academic press, New York, 332 S.
- Peterson, A. C. and V. L. Edgington, 1976. Entry of pesticides into the plant symplast as measured by their loss from an ambient solution. Pestic. Sci., 7 : 483-491.
- Stamper, H. J., N.H. Nigg and C. J. Allen, 1979. Organophosphate insecticide disappearance from Leaf surfaces. Envir. Sci. Technology, 13 (11) : 1402-1405.
- Wain, R. L., 1961. Systemic action of chemicals in plant. Span, 4 (4) : 177-179.