



Derleme

www.ziraat.selcuk.edu.tr/ojs  
Selçuk Üniversitesi  
Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi  
24 (2): (2010) 54-61  
ISSN:1309-0550



## HERBİSİTLERİN TOPRAKTA PARÇALANMASI

Mustafa Selçuk BAŞARAN<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Zirai Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Ankara/Türkiye

Ahmet Tansel SERİM<sup>2</sup>

<sup>2</sup>Tarım Alet ve Makinaları Test Merkezi Müdürlüğü, Ankara/Türkiye

(Geliş Tarihi: 18.07.2009, Kabul Tarihi: 10.11.2009)

### ÖZET

Herbisitlerin toprakta bozulması oldukça karmaşık bir dizi işlem ile gerçekleşmektedir. Bu parçalanma toprak yapısı, herbisit kimyasal yapısı ve iklim şartlarına bağlıdır. Topraktaki bir herbisit bozulması, biyotik parçalanma ve abiyotik parçalanma olmak üzere iki şekilde değerlendirilir. Biyotik parçalanma bitki tarafından metabolize olma ve mikrobiyal parçalanma yoluyla olmaktadır. Abiyotik parçalanma buharlaşma, ışıktan parçalanma, toprakta tutunma, yıkanma ve kimyasal parçalanma ile olmaktadır. Topraktaki herbisitlerin bitki tarafından alınma, buharlaşma, ışık yoluyla parçalanması az sayıda herbisit için sınırlıdır. Herbisitlerin mikrobiyal parçalanma, toprakta tutunma, yıkanma ve kimyasal parçalanma yoluyla bozulması ise çok önemlidir. Toprak yüzeyinde çözünmemiş halde bulunan herbisit molekülleri yoğun yağmura maruz kalınca nadiren toprak yüzeyinden yıkanabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Herbisit, Parçalanma, Yıkanma, Tutunma, Işıktan bozulma

### DEGRADATION OF HERBICIDE IN THE SOIL

#### ABSTRACT

Degradation of herbicides in soil is occurred by a rather complex process. This degradation is depend upon soil structure, chemical structure of herbicide and climatic conditions. Destruction of the herbicide in the soil are classified in 2 groups as biological decomposition and abiotic decomposition. Biological decomposition happen in two forms: Plant uptake and microbial decomposition. Abiotic decomposition is composed of volatilization, photodecomposition, soil adsorption, leaching and chemical decomposition. Degradation of herbicides in the soil with plant uptake, volatilization and photodecomposition is only limited with a few herbicides. Destruction of herbicides with microbial decomposition, soil adsorption, leaching and chemical decomposition is the more important. Dissolved herbicide molecules on the soil surface can runoff from soil surface in the event of heavy rain.

**Key Words:** Herbicide, Degradation, Leaching, Adsorption, Photodecomposition

### GİRİŞ

Kültür bitkisi yetiştirilen bütün alanlarda yabancı otlar daima sorun olmaktadır. Yabancı otlarla mücadelede birçok yöntem kullanılmakla beraber en yaygın kullanılan ve ekonomik yöntem kimyasal mücadeledir. Kimyasal mücadelede kullanılan herbisitler sağladıkları yararların yanında yan etkileri ile de pek çok soruna neden olabilmektedir. Herbisitler uygulanmaları esnasında oluşan drift ile hedef alan dışındaki bitkilere zarar verebilecekleri gibi toprağa uygulandıktan sonra veya bitkiye uygulandıktan sonra çeşitli şekillerde toprağa karıştıklarında toprakta uzun süre kalarak münavebe bitkilerinde çok ciddi kayıplara sebep olmaktadır.

Toprağa uygulanan herbisitler parçalanmadan belirli bir süre toprakta kalabilmektedir. Bu süre yabancı ot kontrolü bakımından oldukça önemlidir. Sürenin kısa olması yetersiz yabancı ot kontrolüne neden olacağı gibi uzun olması da çevresel bulaşmalar açısından sorun oluşturabilmektedir. Çıkış sonrası bitki yüzeyine uygulanan herbisitlerin bir kısmı yapraklardan alınabileceği gibi, toprağa düşen ilaç kökleri tarafından da alınabilmektedir. Bu durum herbisit uygulamasından

sonra olabilecek çıkışlar dikkate alındığında yabancı ot kontrolü yönünden yararlıdır. Fakat topraktaki herbisit kalıntısı bir sonraki sezona kadar kalıyor ve özellikle o herbisite hassas kültür bitkileri ürün münavebesine giriyorsa fitotoksositeye sebep olabilmektedir.

Herbisitin topraktaki kalma süresi (residual life) o toprakta aktif halde bulunduğu süre olarak değerlendirilir. Toprakta kalıcılığı olan herbisitlerin kalıcılık sürelerini belirlemede yarı-ömür (DT<sub>50</sub>) değeri kullanılır. Bu değer herbisit topraktaki konsantrasyonunun başlangıç konsantrasyonunun yarısına inmesi için geçen süreyi ifade etmektedir. Herbisitlerin yarı ömürleri standart laboratuvar koşullarında belirlenmektedir. Herbisitin yarı ömrünü etkileyen ana faktörler 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 (Anonim, 2003).

Kültür bitkisi yetiştirilecek alanlarda kullanılacak herbisitler oldukça dikkatli seçilmelidir. Herbisit seçimi yaparken sadece kültür bitkisinde sorun olan

<sup>3</sup>Sorumlu Yazar: [msbasaran32@hotmail.com](mailto:msbasaran32@hotmail.com)

yabancı otlar dikkate alınmamalı; herbisit uygulaması yapılacak alanın toprak özellikleri, iklim koşulları, münavebe sistemi, yer altı su kaynaklarına yakınlığı, herbisit yapısı da dikkate alınmalıdır. Uygun olmayan herbisit seçimi bir süre sonra telafisi mümkün olmayan zararlar oluşmasına neden olabilmektedir.

Monokültür tarım yapılan alanlarda seçim yapmak polikültür tarım yapılan alanlarla karşılaştırıldığında daha kolaydır. Üst üste buğday ekilen bir alanda toprakta uzun süre kalıcılığı olan bir herbisit kullanmak avantaj sağlar gibi görünse de bu çeşit bir uygulama aslında pek çok dezavantajı da beraberinde getirir. Toprakta uzun süre kalıcılığı olan Imidazoline ve Sulphonylurea grubu herbisitlerin sürekli arka arkaya kullanılması ile bu herbisitlere karşı dayanıklılığın ortaya çıkma süresi çok kısalmaktadır. Tablo 1'de bazı herbisitlerin toprakta yarılanma süreleri ve toprakta kalıcılık süreleri verilmiştir. Bu Tablo dikkate alındığında bazı herbisitlerin çok uzun süre toprakta kalıcılığının olduğu görülebilmektedir.

Herbisitlerin uygulandıkları andan itibaren değişime uğraması kaçınılmazdır. Gerek herbisitler gerekse herbisitlerin dönüşüm ürünlerinin topraktaki miktarının azalma hızını etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bitki tarafından alınma, buharlaşma, ışıktaki bozunma, adsorpsiyon, süzülme, mikrobiyal parçalanma ve kimyasal parçalanma herbisitlerin topraktaki rezidüsünü azaltan ana faktörlerdir. Herbisitlerin doğadaki bozulmasının şematik gösterimi Şekil 1'de verilmiştir.

Şekil 1'de de gösterilen herbisitlerin yıkanıp sürüklenmesi 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.

#### **Bitki tarafından alınma**

Uygulanan herbisit önemli bir kısmı kültür bitkisi tarafından metabolize edilirken bir kısmı da yabancı otlar tarafından alınır. Örneğin Atrazin mısır, Chlorsulfuron buğday tarafından çok hızlı metabolize edilirken yabancı otlar tarafından metabolize edilememektedir (Griffin, 2005). Bitki hasat edildikten sonra kalan bitki artıkları ve ölen yabancı otların tekrar toprağa karıştırılmasıyla bir miktar herbisit daha toprağa karışabilir. Bitki tarafından alınarak metabolize edilen herbisit miktarı topraktaki konsantrasyon dikkate alındığında oldukça düşüktür.

#### **Sürüklenme**

Toprak yüzeyinde çözünmemiş halde bulunan herbisit moleküllerinin yoğun yağmur veya sulama gibi bir faktörün etkisiyle suda çözünerek taşınmasıdır (Devlin et al, 1992). Herbisit topraktan kayıp yollarından biri olarak değerlendirilen yüzey sürüklenmesi çevresel kirliliğe neden olması açısından oldukça önemlidir (Griffin, 2005).

Krutz et al (2005) ABD'de 2000 yılında 1.8x10<sup>8</sup> kg aktif madde içeren herbisit kullanıldığını, bu değeri dikkate alarak 9.1x10<sup>5</sup> kg aktif maddenin yüzeysel sürüklenme potansiyelinde olduğunu bildirmiştir.

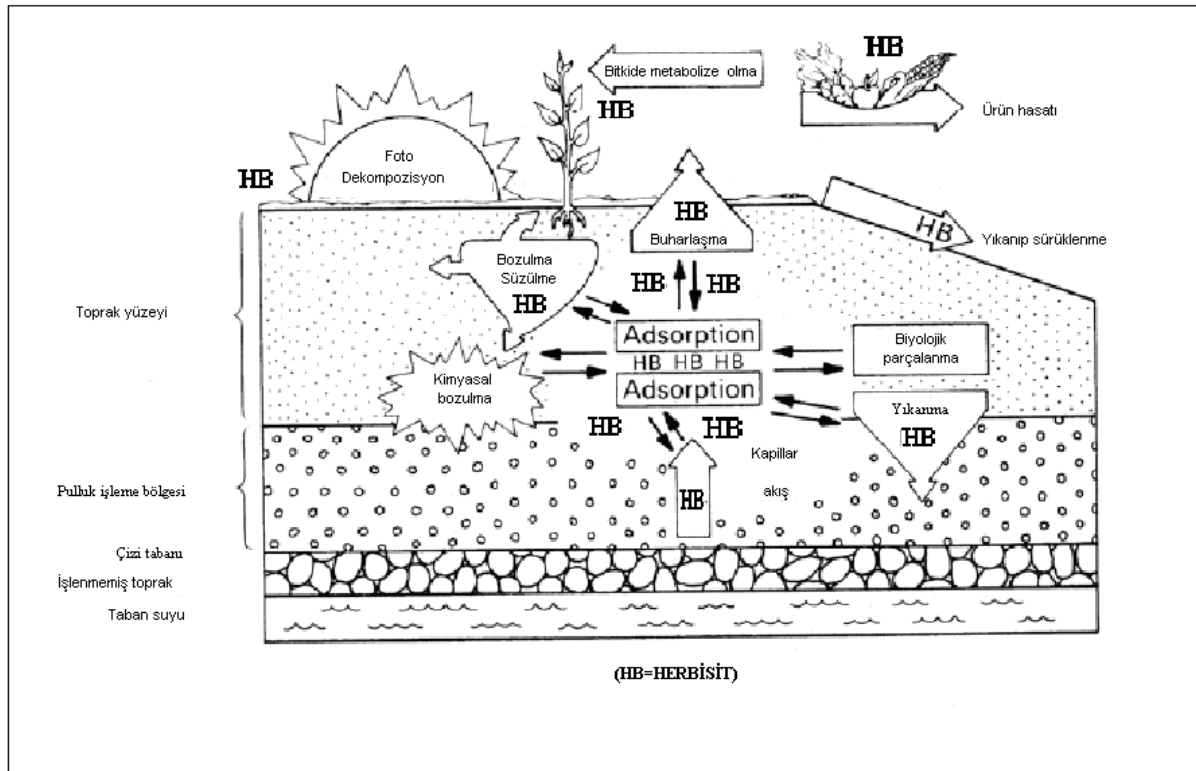
Tablo 1. Bazı herbisitlerin toprakta yarılanma ve kalıcılık süreleri (Griffin, 2005)

Herbisit	Yarılanma Süresi (gün)	Toprakta Kalma Süresi (Sezon)
Dicamba	5	
EPTC	6-30	<b>Kalıcı herbisitler</b>
2,4-D	10	Bir sezondan kısa
Butachlor	12	sürede topraktan
Cyanazine	14	
Monilate	21	kaybolur
Cycloate	20-30	
Clomazone	30	
Metolachlor	30-50	
Benefin	40	
Chlorsulfuron	40	
Pendimethalin	44	<b>Orta Derecede</b>
Trifluralin	45	<b>Kalıcı Herbisitler</b>
Atrazine	60	Bir veya 2 sezon
Linuron	60	
Simazine	60	toprakta kalır
Imazethapyr	60-90	
Triallate	82	
Diuron	90	
Hexazinone	90	
Bensulide	120	<b>Yüksek Oranda</b>
Prodiamine	120	<b>Kalıcı Herbisitler</b>
Triasulfuron	139	
Imazapyr	142	İki sezon veya
Terbacil	180	daha fazla toprak-
Picloram	300	
Tebuthiuron	300	ta kalır

#### **Buharlaşma**

Buharlaşma herbisit form değiştirerek buhar haline geçmesidir. Bir kimyasalın buharlaşmaya eğilimi buhar basıncı (mmHg) ile ifade edilir. Buhar basıncı 20°C'de 1x10<sup>-5</sup> mmHg'dan yüksek olan herbisitler uçucu olarak sınıflandırılmakta olup formülasyona buharlaşmayı önleyen katkıların katılması gerekmektedir (Griffin, 2005). Herbisitlerin gerek topraktan gerekse bitki yüzeyinden buharlaşması; o herbisit buharlaşma basıncına, yoğunluğuna, toprakta adsorpsiyonuna, suda eriyebilmesine, hava sıcaklığına, rüzgar hızına, bağlı neme, toprak sıcaklığı ve toprak nemine bağlıdır.

Thiocarbamate ve Phenoxy grubundaki herbisitlerin birçoğu topraktan buharlaşma ile kaybolma eğilimindedir. EPTC, Butylate, Tri-allate, Clomazone, 2,4-D ester gibi herbisitler oldukça yüksek buharlaşma riskine sahiptir. 2,4-D terkipli herbisitlerden ester formülasyonlular amin terkiplilerden daha fazla buharlaşma eğilimindedir (Griffin, 2005). Tablo 2'de bazı herbisitlerin buharlaşma basınçları verilmiştir.



Şekil 1. Herbisitlerin doğada parçalanması (Weber et al, 1973'e atfen Griffin, 2005'den türkçeleştirilmiştir.)

Tablo 2. Bazı herbisitlerin 25°C'de buhar basınçları (Griffin, 2005)

Herbisit	Buhar Basıncı (mm Hg)
EPTC	$3.4 \times 10^{-2}$ (0.034)
Vernolate	$1 \times 10^{-2}$ (0.01)
Clomazone	$1.4 \times 10^{-4}$ (0.00014)
Trifluralin	$1.1 \times 10^{-4}$ (0.00011)
Atrazine	$2.9 \times 10^{-7}$ (0.00000029)
Paraquat	Listelenemeyecek kadar küçük

### Işıktaki parçalanma

Herbisit moleküllerinin güneş ışınlarını absorbe etmesiyle kazandığı enerjinin kimyasal reaksiyona neden olması ve herbistin inaktif hale gelmesi olayına ışıkta parçalanma denir (Devlin et al, 1992). Kimyasal maddelerin ışığa maruz kalır kalmaz absorbe ettikleri ışık enerjisi ile bazı kimyasal bağların kırılmaya meyilli olması olayı ışığa hassaslaşma olarak adlandırılır. Hassaslaşma herbisitlerin ışıkta parçalanmasında oldukça önemli bir süreçtir (Harrison and Wax, 1986).

Pek çok herbisitinin aktif maddesi beyaz veya beyaza yakın renkte olup ışık absorpsiyonları 220-324 nm arasındadır. Dinitroanilin grubundaki herbisitlerin ise aktif maddeleri sarı renkte ve ışık absorpsiyonları yaklaşık 376 nm'dir. Buradan da anlaşılacağı üzere sarı renkli herbisitler ışıkta bozulmaya daha hassastır.

Işık şiddeti, yoğunluğu ve ortam pH'sı ışıkla bozulmayı etkileyen diğer faktörlerdir (Griffin, 2005).

Işıktaki bozulmaya en hassas herbisitler dinitroanilinler (trifluralin, benfluralin, ethalfluralin, isopropalin), s-triazinler (simazine) ve urea (diuron, monolinuron, linuron) grubu herbisitlerdir (Rao, 1999). Letis ve Crospy (1974)'e atfen Rao (1999) yaptıkları çalışmada Trifluralin'in güneş ışığı dalga boylarında kolaylıkla birçok yan ürüne dönüştüğünü bildirmiştir. Jordan et al (1965) diuron, monuron ve fenuron'un 240-260 nm dalga boyunda kimyasal yapılarında değişim olduğunu, bu değişimin 253,7 nm dalga boyunda en yükseğe çıktığını bildirmiştir.

Curran et al (1992) Imidazoline grubu herbisitlerin bozulmasında mikrobiyal parçalanmanın çok önemli olduğunu, bazı durumlarda ışıkla bozunmanın da bu gruptan herbisitlerin parçalanmasında etkili olabileceğini belirtmiştir.

Vulliet et al. (2004) Quantum etkinlik ve kinetik ölçümleri kullanarak yaptığı çalışmada, cinosulfuron ve triasulfuron'un ionic formda bulduklarında ışıkta parçalanmalarının asidik ortamda daha hızlı, fakat bazik ortamda ise daha etkili olduğunu bildirmişlerdir. Aynı araştırmacılara göre; ışıkta parçalanma ürünleri karbon-kükürt bağlarının kırılması, azot-kükürt bağlarının kırılması ve sülfonylure köprüsünün fotohidrolizi ile oluşmaktadır.

Cinosulfuron ve triasulfuron'un nötr pH'da ışıktan parçalanmasının kimyasal parçalanmadan daha önemli olduğu bildirilmiştir (Vulliet et al., 2002).

Brigante et al. (2005) Iodosulfuron'un nötr ve hafif alkali pH koşullarında, karanlık ortamda oldukça stabil bir herbisit molekülü olmakla birlikte; normal çevre koşullarında iodosulfuron-methyl-ester'in ışıktan doğrudan dönüşüme uğramasının mümkün olduğunu ve ışıktan parçalanmanın herbisitinin doğal parçalanma süreçlerinden biri olduğunu bildirmişlerdir. Aynı çalışmada iodosulfuronun ışıktan parçalanması ile oluşan ana ürünlerin hidroksil gruplarının iodide atomlarının yerine geçmesi, üre köprüsünün foto-hidroli ve sulfonyleurea köprüsünde bulunan azot-kükürt bağlarının ışıktan parçalanması ile meydana geldiğini belirtmiştir (Şekil 2).

IUPAC Adı	Bileşik
<b>IODOSULFURON</b> methyl 4-iodo-2-[[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl] benzoate	
<b>ürün a</b> 4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-amine	
<b>ürün b</b> N-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)urea	
<b>ürün c</b> methyl 2-[[[[(acetylamino)carbonyl]amino]carbonyl]amino]carbonyl]amino]sulfonyl]-4-iodobenzoate	
<b>ürün d</b> 4-iodo-2-[[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoic acid	
<b>ürün e</b> methyl 4-hydroxy-2-[[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoate	

Şekil 2. Iodosulfuron'un hidroliz ve ışıktan parçalanma yoluyla oluşan dönüşüm ürünleri

### Toprakta tutunma

Toprak olarak adlandırdığımız yapı; toprak agregatları, hava ve sudan oluşmaktadır. Herbisit

moleküllerinin toprakta bitki tarafından alınamayacak halde toprak partiküllerine bağlanması olarak tanımlanabilecek toprakta tutunma (Adsorption) önemli herbisit kayıplarından biridir. Toprakta tutunma (Adsorption)'nın aksine toprağa salınma (Desorption) toprak partiküllerine bağlı herbisit moleküllerinin serbest hale geçip bitkinin alımına uygun hale gelmesidir (Rao, 1999). Herbisit moleküllerinin toprakta tutunma ve toprağa salınma durumu sürekli değişir. Toprak tarafından tutulan herbisit molekülleri bitkiler tarafından alınmayacağı gibi kimyasal bozunmaya da maruz kalmazlar. Herbisit molekülleri tutundukları kil kolloitleri veya organik madde tarafından salındıktan sonra bitki tarafından alınabilir veya yıkıma uğrayabilir.

Herbisitlerin toprakta tutunması hidrofonik ayrılma, London-Van Der Walls kuvvetleri, hidrojen bağı, kation ve su köprüsü, anyon değişimi, ligand değişimi, kation değişimi ve kovalent bağlar gibi birçok fizikokimyasal mekanizmaya bağlıdır (Rao, 1999).

Herbisitlerin toprakta tutunması kil kolloitlerinin tipine, toprak organik maddesine, toprak pH'sına, toprak nemine ve herbisitinin kimyasal yapısına bağlıdır. Tablo 3' de toprakta yaygın olan bazı kolloitlerin özellikleri verilmiştir.

Tablo3. Yaygın kolloit türlerinin bazı özellikleri (Monaco et al, 2002)

Kolloid Tipi	CEC (meq/100g)	Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)
Montmorillonite	80–120	700–750
Vermiculite	120–200	500–700
Illite	15–40	75–125
Kaolinite	2–10	25–50

Birim aralıkta kuru toprağın adsorbe edileceği kation miktarına "Kation Değişim Kapasitesi" (CEC) denir. Kil kolloitlerinin CEC'i yüksek olursa herbisiti çok daha güçlü tutabilir. Topraklarda yaygın bulunan kil kolloitlerinden montmorillonite tipi kolloitler gerek sahip oldukları yüksek Kation Değişim Kapasitesi gerekse geniş yüzey alanı ile pek çok herbisiti adsorbe edebilirler. Kil kolloitleri ve topraktaki organik maddeler negatif yüklüdür. Bu kolloitler ve organik maddeler pozitif yüklü herbisit moleküllerini kendi yüzeylerine doğru çekip bağlama eğilimi gösterirler. Paraquat ve Diquat pozitif yüklü (kationik) herbisitler oldukları için montmorillonite tipi kolloitlerce kolaylıkla tutulabilirler (Rao, 1999). Nitekim Weber and Scott (1966)'a atfen Rao (1999) yapılan çalışmada paraquatın montmorillonite tipi kolloitlere bağlandığında daha düşük fitotoksitate gösterirken, vermiculite ve kaolinite tipi kolloitlere bağlandığında daha yüksek fitotoksitate gösterdiklerini bildirmiştir.

Herbisitlerin hidrojen iyonu yoğunluğundan bahsederken pKa terimi kullanılır. Bu terim moleküllerin yarısının nötr ve diğer yarısının negatif veya pozitif

yüklü olduğu pH derecesini ifade etmektedir. Tablo 4'de yaygın olarak kullanılan bazı herbisitlerin pKa değerleri verilmiştir (Shea, 2006).

Tablo 4. Bazı herbisitlerin pKa değerleri (Shea, 2006)

Herbisit	pKa değeri	Asidik-Alkali
Atrazine	1.7	Bazik
Metribuzine	1.0	Bazik
Nicosulfuron	4.3	Asidik
Dicamba	1.9	Asidik
Imazethapyr	3.9	Asidik
2,4-D	2.8	Asidik

Asidik karakterdeki herbisitlerin toprakta tutunması oldukça sınırlıdır.

Thirunarayanan et al (1985) chlorsulfuron ile yapmış oldukları çalışmada 4 farklı toprak türünde adsorbsiyonun oldukça düşük olduğunu, toprakta tutunmanın diğer asidik herbisitlerde, örneğin picloramda olduğu gibi herbisit konsantrasyonuna bağlı olarak arttığını bildirmiştir. Araştırmacılar toprak pH'sının yüksek olması durumunda bile toprakta tutunmanın sınırlı kaldığını, toprakta adsorbe edilen ilacın, uygulanan ilaç miktarının %14'ünü geçmediğini bildirmişlerdir.

Stougaard et al. (1990) laboratuvar ve serada yapmış oldukları çalışmada imazaquin ve imazethapyr'in düşük pH'lı topraklarda iyi tutunduğunu ve daha az taşınabildiğini bildirmiştir. Aynı araştırmacılara göre killi-tınlı-milli toprakta herbisitlerin tutunması kumlu tınlı topraklardan daha fazla olmakta ve toprakta imazethapyr imazaquin'den daha iyi tutunmaktadır.

#### Yıkanma

Suda çözülmüş herbisitlerin toprağın alt kısımlarına doğru hareket etmesi yıkanma (leaching) olarak adlandırılmaktadır. Bazen herbisitlerin yatay veya yukarı doğru hareket etmeleri de görülebilir (Devlin, 1992). Bir herbisitlerin yıkanma ile toprağın alt kısmına doğru hareket etmesi ile toprağın üst kısmındaki miktarı azalır. Bu azalma birim hacim topraktaki herbisit miktarının azalmasını sağlayacağı için toprakta uzun süre kalıcılığı olan herbisitlerin topraktaki rezidülerinin münavebe ürünlerine zarar vermeyecek düzeye inmesini sağlar. Yıkanma topraktaki herbisit kalıntısının azalması yönünden faydalı olarak görülebile de yıkanma ile bazı herbisitler yer altı su kaynaklarına karışarak ciddi çevre sorunlarına yol açabilmektedir.

Yıkanmaya etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Bu faktörlerden, toprak yapısı, toprak hacmi, yağış, adsorbsiyon ve herbisitlerin yapısı en önemli faktörlerdendir (Griffin, 2005). Kumlu topraklardaki yıkanma killi topraklardan daha fazladır. Aynı şekilde aşırı geçirgen topraklarda yıkanma daha fazla olmaktadır. Yağış yıkanmayı artırırken, toprakta tutunmayı azaltır.

Herbisitin suda çözünme kapasitesi arttıkça yıkanma da daha fazla olmaktadır (Rao, 1999).

Van-Wyk and Reinhardt (2001) Imazethapyr'in kaba yapılı, kil oranı düşük ve organik maddece zayıf topraklarda yıkanma ile kolaylıkla taşınabildiğini bildirmişlerdir. Imazethapyr ve imazaquin'in kaba yapılı ve yüksek pH'lı topraklarda daha hareketli olduğu bulunmuştur (Stougaard et al, 1990).

Herbisitlerin yıkanmalarının değerlendirilmesinde; herbisitlerin suda çözünme miktarı (Sw ppm) ve Toprak organik karbon tutma katsayısı ( $K_{oc}$  ml/g) kullanılır (Anonim, 1992; Rao, 1999). Toprağın organik karbonu tutma katsayısı, adsorpsiyon bölme katsayısı (Kd) kullanılarak hesaplanabilir (Shea, 2006). Bu iki parametre birbiri ile ters orantılıdır. Toprağa uygulanan bazı herbisitlerin suda çözünme miktarı ve  $K_{oc}$  değerleri Tablo 5' de verilmiştir.

Toprak formasyonu da herbisitlerin yıkanmasında oldukça önemlidir. Toprakta bulunan çatlaklar, yarıklar ve toprak porozitesi yıkanma üzerinde oldukça etkilidir (Carter, 2000).

$$Sw = \frac{\text{Çözünebile n herbisit miktarı (kg)}}{1000 \text{ litre su}}$$

$$Kd = \frac{\text{Herbisitin topraktaki konsantrasyonu}}{\text{Herbisitin solüsyondaki konsantrasyonu}}$$

$$Koc = \frac{Kd}{\text{Toprak organik karbon yüzdesi}} \times 100$$

Toprakta güçlü şekilde tutulan herbisitler suyla beraber kolaylıkla süzünemezler. Örneğin Paraquat ve Glyphosate toprakta kuvvetli tutundukları için yıkanma ile taşınmaları yok denecek kadar azdır (Devlin et al, 1992).

Tablo 5. Toprağa uygulanan bazı herbisitlerin suda çözünme miktarı ve  $K_{oc}$  değerleri (Griffin, 2005)

Herbisit	Suda Çözünebilirlik miktarı (ppm)	Ortalama $K_{oc}$ (ml/g)
Dicamba	720.000	2
Picloram	200.000	16
Chlorsulfuron	31.800	40
Metribuzin	1.100	60
2,4-D	796	20
EPTC	370	200
Linuron	75	400
Diuron	42	480
Atrazine	33	100
Simazine	6.2	130
Trifluralin	0.3	7.000
Oxyfluorfen	0.1	9.000
Benefin	0.1	100.000

### Mikrobiyal parçalanma

Topraktaki herbisitlerin parçalanmasından en önemli faktörlerden biri de mikrobiyal parçalanmadır. Toprak içerisinde büyük bir kısmı algler, funguslar ve bakterilerden oluşan pek çok çeşit mikroorganizma bulunmaktadır. Toprak içerisindeki mikroorganizmalar toprağa uygulanan bazı herbisitleri genellikle besin kaynağı olarak kullandıklarından topraktaki herbisitler kısa sürede parçalanır.

Herbisitler toprakta mikroorganizmaların faaliyetleri ile dehalojenizasyon, dealkilasyon, amide hidrolizi, ester hidrolizi, beta-oksidasyon, hidroksilasyon, parçalanma ve indirgenme reaksiyonlarına maruz kalırlar (Griffin, 2005). Bu reaksiyonların bazıları mikroorganizmanın bünyesinde gerçekleşebileceği gibi bazıları da bünyesi dışında gerçekleşebilir.

Herbisitlerin mikrobiyel parçalanmasında, toprak nemi, toprak hava kapasitesi, toprak sıcaklığı, pH ve organik madde miktarı oldukça önemlidir. Toprak neminin tarla kapasitesi veya yarısı düzeyinde olması, toprak sıcaklığının 25-35°C'de olması, bakterilerce zengin topraklarda pH'nın 5.5'den yüksek olması ve funguslarca zengin topraklarda pH'nın 5.5'den düşük olması oldukça elverişli koşullar olarak görülebilir (Devlin, 1992). Sarı (2002) Dicamba'nın *Pseudomonas maltophilia* tarafından bir enerji kaynağı olarak kullanıldığını, *P. maltophilia*'nin dicambayı 30°C'de metabolize ettiğini bildirmiş ve exponent olarak büyüyen *P. maltophilia* hücrelerinin dicamba'yı büyük bir oranda metabolize ettikleri saptamıştır.

Kearney and Kaufman (1988) chlorsulfuron'un parçalanması ile ilgili olarak laboratuarda killi-tınlı topraklar kullanılarak yapılan bir denemede farklı topraklarda herbisitinin yarılanma sürelerini vermişlerdir (Tablo 6).

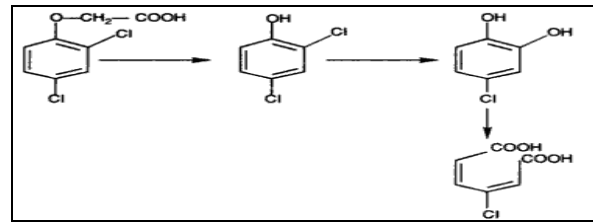
Tablo 6. Chlorsulfuron'un farklı topraklardaki yarılanma süreleri-hafta (Kearney and Kaufman, 1988)

Sıcaklık (°C)	Deneme 1 (pH:5.7; om:%4.9)		Deneme 2 (pH:7.5; om:%5.7)	
	Steril	Non-Steril	Steril	Non-Steril
40	1	0.4	8	1.1
35	2.4	0.65	14	2
30	4.3	1.2	33	7.8
20	14	4	69	32

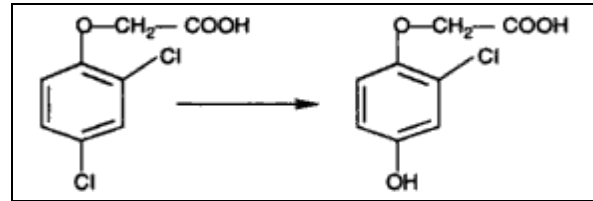
Tablo 6 incelendiğinde steril topraklarda herbisitinin parçalanmasının steril olmayan topraklara göre çok daha uzun zaman aldığı açıkça görülmektedir. Tablodan da görüleceği üzere sıcaklık arttıkça chlorsulfuron'un parçalanması hızlanmaktadır. Sarmah et al. (1998) topraktaki chlorsulfuron ve triasulfuron'un parçalanmasında toprak pH'sı ve tipi ile mikroorganizmaların önemli rolleri olduğunu; chlorsulfuron'un toprak derinliğine bağlı olarak kalıcı-

lığının arttığını ve bunun nedeninin de mikrobiyal biomass azalması olduğunu bildirmişlerdir.

2,4-D'nin farklı mikroorganizmalar tarafından parçalanması (degradasyonu) Şekil 3 ve Şekil 4'de gösterilmiştir. Şekil 3'de 2,4-D'nin *Agrobacterium* ve *Pseudomonas* tarafından parçalanması görülmektedir. Bu parçalanma esnasında 2,4-D molekülü önce 2,4-Dichlorophenol, sonra 4,6-Dichlorocatechol ve son olarak da herbisit özelliği olmayan  $\alpha$ -chloromuconic asit oluşur (Rao, 1999). Şekil 4'de ise 2,4-D'nin *Pseudomonas* tarafından yıkımı görülmektedir. *Pseudomonas* faaliyeti sonucunda 2,4-D molekülü dehalojenleşerek 2-chloro-4-hidroxyphenoxyasetik asite dönüşür (Rao, 1999).

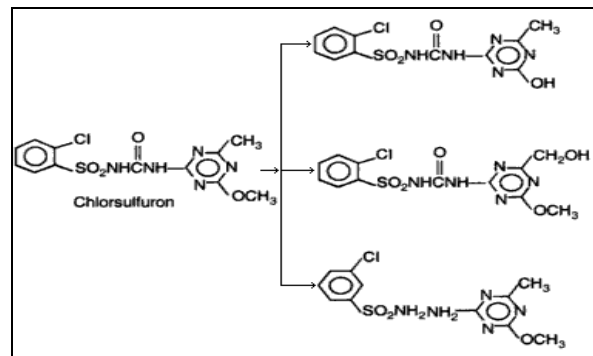


Şekil 3. 2,4-D'nin *Agrobacterium* ve *Pseudomonas* tarafından parçalanması



Şekil 4. 2,4-D'nin *Pseudomonas* tarafından parçalanması

Rao (1999) *Streptomyces griseolus*'un chlorsulfuron molekülünde methoxy grubunu hydroxy grubuna çevirerek ve metil gruplarının hidroksilasyonunu sağlayarak metabolize ettiğini bildirmiştir (Şekil 5).

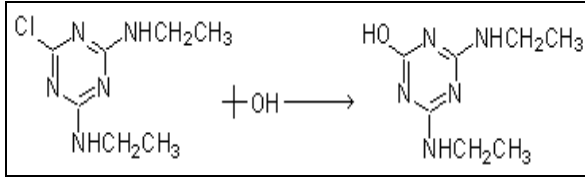


Şekil 5. Chlorsulfuron'un *Streptomyces griseolus* tarafından parçalanması

### Kimyasal parçalanma

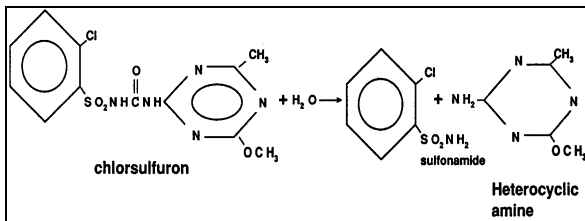
Herbisitlerin toprakta parçalanma şekillerinden biri olan kimyasal parçalanma birçok herbisit grubunda önemlidir. Sülfonilyurea, triazine ve dinitroanilin grubundan bazı herbisitlerin topraktaki yıkımı önemli ölçüde kimyasal parçalanma ile olmaktadır.

Toprakta herbisitlerin kimyasal parçalanmasında oksidasyon, indirgenme ve hidroliz reaksiyonları ile olur. Hidroliz en önemli reaksiyon tipidir. Hidroliz, su molekülündeki hidroksil kökünün herbisit molekülünün kırılan zincirine bağlanması ile herbisit inaktif hale gelmesi reaksiyonudur (Devlin et al, 1992). Griffin (2005) simazin molekülündeki klor'un sudan gelen bir hidroksil ile yer değiştirerek simazinden 1000 kat daha az fitotoksik olan hydroxysimazin'e dönüştüğü bildirmiştir (Şekil 6).



Şekil 6. Simazin'in Hydroxysimazin'e dönüşümü

Kimyasal parçalanmadan en çok etkilenen herbisit guruplarından biri de sülfonilyurea'dır. Bu grup herbisitlerin kimyasal parçalanması, sülfonilyurea köprüsünün pH'ya bağlı hidrolizi ile olmaktadır (Sarmah and Sabadie, 2002). Devlin et al. (1992) chlorsulfuron'un toprakta, su ile reaksiyona girince herbisit molekülündeki zincirin kırılarak sülfonamide ve heterosiklik amin meydana geldiğini bildirmektedir (Şekil 7).



Şekil 7. Chlorsulfuron'un hidrolizi

Sabadie (1996) bensulfuron-methyl'in 30°C'de hidrolize olmasıyla herbisit inaktif hale gelme süresinin; pH'sı 3 olan toprakta 7 gün, pH'sı 8 olan toprakta ise 460 gün olduğunu bildirmiştir.

Özellikle Chlorsulfuron'un toprakta yıkımı esnasında iklim ve çevre koşullarının olumsuz olduğu durumlarda (Yüksek toprak pH'sı, düşük sıcaklık, düşük toprak nemi, yağışın az olması gibi) herbisit inaktif hale kalma süresi uzamakta, bazen münavebe ürünlerine ciddi zarar vermesi söz konusu olmaktadır. Bu nedenle birçok ülke de bu aktif maddenin kullanımı sınırlandırılmıştır. Ülkemizde de bu aktif maddenin

kullanımı Marmara Bölgesinde kullanmaya izin verilecek şekilde sınırlandırılmıştır.

Tablo 7. Bazı herbisitlerin toprakta kaybolma mekanizmaları (Devlin et al, 1992)

Herbisit	MP	KP	IPP	BP	YP
2,4-D amine	AF	DEF	D	O	O
2,4-D ester	AF	DEF	D	O-Y	D
2,4-DB amine	AF	DEF	D	O	O
Acifluorfen-sodium	AF	DEF	Y	D	O
Alachlor	AF	DEF	D	D	O
Amidosulfuron	AF	DEF	D	D	O
Atrazine	OF	AF	D	D	Y
Benfluralin	DEF	AF	Y	D	D
Benoxacor	AF	DEF	D	O	O
Bentazone	AF	DEF	D	D	O
Bromoxynil	-	-	-	D	D
Butylate	AF	DEF	D	Y	D
Chlorimuron-ethyl	DEF	AF	D	D	Y
Chlorsulfuron	DEF	AF	D	D	Y
Clethodim	AF	DEF	D	D	D
Clopyralid	AF	DEF	D	D	Y
Cyanazine	AF	DEF	D	D	O
Dicamba	AF	DEF	D	D	Y
Diclofop	AF	ÖF	D	D	D
Diuron	AF	DEF	D	D	O
EPTC	AF	DEF	D	Y	O
Ethalfuralin	OF	OF	O	D	D
Fenoxaprop-P	OF	ÖF	D	D	D
Fenoxaprop-P-ethyl	OF	DEF	D	D	D
Fluazifop	ÖF	ÖF	D	D	D
Glyphosate	AF	DEF	D	D	D
Imazaquin	AF	DEF	D	Y	Y
Lactofen	AF	DEF	O	D	D
Linuron	AF	DEF	D	D	O
MCPA amine	AF	DEF	D	Y	Y
Metribuzine	AF	DEF	D	D	Y
Metsulfuron-methyl	DEF	AF	D	D	Y
Nicosulfuron	DEF	AF	D	D	O
Paraquat dichloride	DEF	DEF	O	D	D
Pendimethalin	DEF	AF	O	D	D
Picloram	DEF	AF	O	D	Y
Primisulfuron-methyl	DEF	AF	D	D	O
Propachlor	AF	DEF	D	D	D
Quizalofop-P	AF	DEF	D	D	D
Sethoxydim	AF	DEF	Y	D	D
Thifensulfuron-methyl	DEF	AF	D	D	D
Tri-allate	AF	DEF	D	Y	D
Tribenuron-methyl	OF	OF	D	D	O
Trifluralin	OF	OF	Y	O	D

MP: Mikrobiyal parçalanma, KP: Kimyasal parçalanma, IPP: Işıklı parçalanma potansiyeli, BP: Buharlaşıma potansiyeli, YP: Yıkınma potansiyeli, AF: Ana faktör, ÖF: Önemli faktör, DEF: Düşük önemli faktör, D: Düşük, O: Orta, Y: Yüksek

### SONUÇ

Herbisitlerin planlanmadan ve bilinçsiz uygulanması, herbisit kullanımı ile sağlanan yararlardan daha fazla zarara yol açabilmektedir. Herbisit uygulaması

yapılmadan önce; uygulanacak herbisitinin ve kültür bitkisinin yetiştirildiği toprağın özellikleri iyi bilinmeli, uygulama yapılacak alanın iklim koşulları ve münavebe sistemi dikkate alınarak herbisit seçilmelidir (Tablo 7). Gerek herbisitinin seçiminin gerekse uygulamasının konuya hâkim uzman kişilerce yapılması önemlidir. Unutmamak gerekir ki; toprakta herbisit kalıntısı mevcut ise bu rezidünün topraktan temizlenmesi pratikte pek mümkün değildir. Yapılacak yanlış bir herbisit uygulaması ile sadece tarladaki ürün zarar görmeye kalmaz, yer altı su kaynaklarında da ciddi şekilde kirlenme olur.

#### KAYNAKLAR

- Anonim 1992. Water Solubility. ecb.jrc.ec.europa.eu/ documents/Testing-Methods/ANNEXV/ A06web1992.pdf (Son erişim tarihi:06.01.2009)
- Anonim, 2003. The e-Pesticide Manual. Ver 3.0, 13. Edition (British Crop Protection Council) ISBN 1901396347
- Brigante, M., Emmelin, C., Previtera, L., Baudot, R. and J. M. Chovelon, J.M. 2005. Abiotic Degradation of Iodosulfuron-methyl-ester in Aqueous Solution. J. Agric. Food Chem., **53**, 5347-5352
- Carter, A.D. 2000. Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. Weed Research **40**, 113-122
- Curran, W.S., Loux, M.M., Liebl, R.A. and f. William, F. 1992. Photolysis of Imidazolinone Herbicides in Aqueous Solution and on Soil Weed Science. Vol **40**:143-148
- Devlin, D.L., Peterson, D.E. and Regehr, D.L. 1992. Residual Herbicides, Degradation, and Recropping Intervals. Kansas State University Agricultural Experiment Station and Cooperative Extension Service. File code: Crops and Soils—5-2 (Herbicides)
- Griffin, J.L. 2005. Herbicide/Soil Interactions. <http://www.lsuagcenter.com/MCMS/RelatedFiles/%7BC5E3E644-A39F-4A5F-9B39-066D5C915E12%7D/Griffin.WeedCourse.Chapter4.2005.pdf> (Son erişim tarihi:06.01.2009)
- Harrison, S.K. and Wax, L. M. 1986. The Effect of Adjuvants and Oil Carriers on Photodecomposition of 2,4-D, Bentazon, and Haloxypop Weed Science, Vol. **34**: 81-87
- Jordan, L.S., Mann, J.D. and Day, B.E. 1965. Effects of ultraviolet light on herbicides. Weeds **13**:43-46
- Kearney, P.C. and Kaufman, D.D. 1988. Herbicides chemistry, degradation and mode of action. Vol. 3 Marcel Dekker inc. /New York- basel ISBN 0824778049
- Krutz, L.J., Senseman, S.A., Zablutowicz, R.M. and Matocha, M.A. 2005. Reducing herbicide runoff from agricultural fields with vegetative filter strips: a review. Weed Science, **53**:353-367.
- Monaco, T.J., Weller, S.C. and Ashton, F.M. 2002. Weed Science Principles and Practices 4. edition. John Wiley & Sons, Inc. ISBN 9780471274964
- Rao, W.S. 1999. Principles of Weed Science. 2. edition. Science Pub Inc. ISBN157808069X
- Sabadie, J. 1996. Alcoolysis and chemical hydrolysis of bensulfuronmethyl. Weed Res., **36**, 441-448.
- Sarı, M. 2002. Dicamba ((3,6-dichloro-2-metoxibenzoic acid) Degradation By *Pseudomonas maltophilia* C.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi Cilt **23** Sayı 1, pp 73-80
- Sarmah, A.K. and Sabadie, J. 2002. Hydrolysis of Sulfonurea Herbicides in Soils and Aqueous Solutions: a Review J. Agric. Food Chem., **50**, 6253-6265
- Sarmah, A.K., Kokana, R.S. and Alston, A.M. 1998. Degradation of chlorsulfuron and triasulfuron in alkaline soils under laboratory conditions. Weed Research **39**; 83-94.
- Shea, P.J. 2006. Understanding Pesticide Leaching and Runoff <http://www.ksre.ksu.edu/waterquality/Pest%20Workshop/Presentations/Shea.pdf> (Son erişim tarihi: 06.12.2009)
- Stougaard, R.N., P. J. Shea, P.J. and A. R. Martin, A.R. 1990. Effect of Soil Type and pH on Adsorption, Mobility, and Efficacy of Imazaquin and Imazethapyr Weed Science, Vol. **38**:67-73
- Thirunarayanan, K., Zimdahl, R. L. and Smika, D.E. 1985. Chlorsulfuron Adsorption and Degradation in Soil Weed Science Vol. **33**: 558-563.
- Van-Wyk, L.J. and Reinhardt, C.F. 2001. Bioassay Technique Detects Imazethapyr Leaching and Liming-Dependent Activity. Weed Technology Vol: **15**:1-6
- Vulliet, E., Emmelin, C. and Chovelon, J.M. 2004. Influence of pH and irradiation wavelength on the photochemical degradation of sulfonureas Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **163**, 69-75
- Vulliet, E., Emmelin, C., Grenier-Loustalot, M. F., Paise, O. and Chovelon, J.M. 2002. Simulated Sunlight-Induced Photodegradations of Triasulfuron and Cinosulfuron in Aqueous Solutions J. Agric. Food Chem. **50**, 1081-1088.