

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

PROJE BAŞLIĞI

KONYA-KARAPINAR OVASINDA TRİFLURALİN UYGULAMASI SONRASINDA
RÜZGAR EROZYONU İLE HERBİSİT TAŞINMASININ ARAŞTIRILMASI

Proje No:

FBA-10-2886

Proje Türü

Bilimsel Araştırma Projesi

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:

Adı Soyadı: **Prof. Dr. Osman TİRYAKİ**

Birimi/Bölümü: Seyrani Ziraat Fakültesi /Bitki Koruma Bölümü

Araştırmacının Adı Soyadı: **Doç.Dr. Mustafa Başaran**

Birimi/Bölümü: Seyrani Ziraat Fakültesi / Toprak Bölümü

Araştırmacının Adı Soyadı: **Arş. Gör. Oğuzhan UZUN**

Birimi/Bölümü: Seyrani Ziraat Fakültesi / Toprak Toprak Bölümü

Araştırmacının Adı Soyadı: **Arş. Gör. Cemile TEMUR**

Birimi/Bölümü: Seyrani Ziraat Fakültesi / Bitki Koruma Bölümü

Araştırmacının Adı Soyadı: **Arş. Gör. Sümer HORUZ**

Birimi/Bölümü: Seyrani Ziraat Fakültesi / Bitki Koruma Bölümü

Mayıs 2012

KAYSERİ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	4
ABSTRACT	4
1.GİRİŞ / AMAÇ VE KAPSAM	5
2. LİTERATÜR ÖZETİ	6
3. MATERYAL VE METOT	13
3.1. Materyal	13
3.2. Metot	13
3.2.1. Denemenin Kurulması ve Sediment Ölçümleri	14
3.2.2. Herbisit Uygulaması	14
3.2.3. Analiz Metodu	14
3.2.4. Standart Solüsyonların Hazırlanması	15
3.2.5. Geri Alım Çalışmaları (Metod validasyonu işlemleri)	15
3.2.6. Ekstraksiyon ve Cleanup İşlemi	15
3.2.7. Kromatografi Koşulları	17
4. BULGULAR	18
4.1. Metot Performansı ve metot validasyonu	18
4.1.1. Doğrusallık (Linearity)	18
4.1.2. Kromatografi tekrar edilebilirliği	18
4.1.3. Tesbit limiti (Limit of detection, LOD) ve hesaplama limiti (Limit of quantification, LOQ)	19
4.1.4. Matris Etkisi	19
4.1.5. Geri alım ve ölçümlerin kesinliği (Recovery and precision)	20
4.2. Trifluralin Kayıplarının Hesaplanması	20
4.3. Rüzgar erozyonu ile taşınan sedimentlerde trifluralin miktarı	21
4.4. Toprak kayıplarının ölçülmesi	22
4.4.1. Jeostatistik Analiz	25
4.4.2. Konumsal Analiz	26
4.4.2. Toplam toprak kayıpları	28
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	29
6. KAYNAKLAR	29

ÖZET

Rüzgarla taşınan trifluralin miktarlarını belirlemek amacıyla deneme kurulmuş ve taşınan sediment miktarları BEST tuzaklarıyla ölçülmüştür. Rüzgar erozyonu denemesi için kurulan parselde 4 olay için ölçüm alınmıştır. Her bir olayda örnekleme yapılan her nokta için sediment akışı (SA) (kg/m) üstel modelle belirlenmiştir. Toplam 4 olay için sediment akış oranlarının jeostatistik analizleri yapılmıştır. Araziden taşınan toplam sediment miktarları, kriging haritalarının gösterdiği rüzgar yönüne göre hesaplanmıştır. Birinci olayda toplamda 53.840 kg/2,7da, ikinci olayda 21.566 kg/2.7da, üçüncü olayda 79.391 kg/2.7dave dördüncü olayda ise 26.888 kg/2.7da toprak erozyonla uzaklaşmıştır. 4 olay sonunda deneme alanından toplamda 181.685 kg/2.7da (672.9 kg/ha) toprak taşınmıştır. Analizlerde kullanılan QuEChERS analiz metodu toprakta trifluralin analizi için alternatif bir metottur. Metot, geri alım, LOD ve LOQ tekrar edilebilirlik, ve ölçüm kesinliği gibi validasyon parametreleriyle valide edilmiş ve olması gereken limitler içinde bulunmuştur. Araştırma sonucuna göre sedimentlerle taşınan toplam trifluralin miktarları taşınan sedimentlerin miktarlarının trifluralin konsantrasyonları (450.08 µg/kg) ile çarpılarak hesaplanmıştır. Buna göre toplamda deneme alanından 81.775 mg/2.7da (300.3 mg/ha) trifluralin taşınmıştır.

Anahtar Kelimeler: BEST sediment tuzağı, rüzgar erozyonu, rüzgarla herbisit taşınması, trifluralin analizleri, QuEChERS metodu

ABSTRACT

Experiments were set up to determine the amount of trifluralin transported by wind and amount of transported sediment was measured by using BEST sediment traps. Measurements were made for 4 erosion cases. Sediment flux in each case was modeled (SA) (kg7m) with exponential model for each locations. Geostatistical analyses were performed sediment flow rates in four cases. Total transported sediment was calculated based on wind direction indicated in krigging maps. Total soil loss was 53.840 kg/2.7da in the fist case, 21.566 kg/2.7da in second, 79.391 kg/2.7da in third and 26.888 kg/2.7da in the forth case. The total soil loss after for cases was 181.685 kg/2.7da (672.9 kg/ha). QuEChERS method, which was used in this study, is an alternative method for trifluralin analysis in soils. The method was validated by using validation parameters such as recovery, LOD and LOQ repeatability and measurement precision. All the parameters were within the expectable limits. Amount of total trifluralin transported by sediment was calculated by multiplying amount of sediment with trifluralin concentrations (450.08 µg/kg). Result revealed that a total of 81.775 mg/2.7da (300.3 mg/ha) trifluralin was transported from the research side.

Key Words: BEST sediment traps, wind erosion, herbicide transport by wind, trifluralin analysis, QuEChERS method

1. GİRİŞ / AMAÇ VE KAPSAM

Toprak pestisit gibi kimyasalları içerebilen önemli bir tarımsal kaynaktır. Pestisitlerin direk toprağa uygulanması ile kaza sonucu dökülmeyle, bitki yüzeylerinden yıkanma ile pestisitlerle bulaşık bitki materyallerinin toprağa karıştırılması yollarıyla toprak pestisitlere maruz kalabilir (Getenga, et al., 2004; E.C., 2000). Toprağa pestisitler bir şekilde girdikten sonra, adsorbsiyon, süzülme ve degradasyon yoluyla yeraltına geçebilirler. Adsorbsiyon olayını pestisit ve toprağın fiziko-kimyasal özelliklerini etkiler (Belmonte Vega, et al., 2005). Genel olarak pestisitlerin toprakta adsorbsiyonu, meyve ve sebzelerdeki adsorbsiyona göre daha güçlüdür (Rashid et al., 2010).

Pestisitler maalesef yoğun ve uygunsuz kullanımları sonucu çevreyi kirletebilirler (Getenga, et al., 2004). Organik klorlu insektisitler, mutajenik, kanserojenik ve endokrin sistemine zararları nedeniyle yıllar önce yasaklanmasına rağmen, kalıcılık özellikleri nedeniyle çevre örneklerinde hala bulunabilmektedirler. Organik fosforlu insektisitler ve triazin herbisitleri Dünyada en çok kullanılan pestisitlerdir. Bu sınıflardan birçok pestisit yıllar önce yasaklanmasına rağmen kendileri veya metabolitleri çevre örneklerinde bulunmuştur (Rashid et al., 2010). Pestisitler içinde herbisitler en fazla toprağı kirleten gruptur.

Pestisitlerin uygulamadan sonra, uygulandıkları agro-ekosistemde durağan olmayıp hareketlidirler. Bu hareketlilik taşınma olarak bilinir. Rüzgar erozyonu ile toprak partikülleri ile bitki besin maddelerinin ve herbisitlerin taşınması önemli bir konudur. Hareketlilik aynı zamanda hava, topoğrafya, kanopi, bitki örtüsü gibi çevre ve bölgesel karakterler ve toprak organik maddesi, tekstürü ve yapısı gibi faktörlerden etkilenir (Kanrar et al., 2010).

Pestisitler uygulandığı tarımsal alanlardan atmosferik taşınma ve su yoluyla çok geniş alanlara hareket edebilirler. Atmosfere; uygulamadan sonra sürüklenme, uygulama sonrası buharlaşma kayıpları ve rüzgarla taşınan toprak parçacıkları yoluyla karışırlar. Pestisitler atmosfere bu 3 yoldan biri ile girdikten sonra, pestisit kendisi ve/veya fotodegradasyon ürünleri yağ (presipitasyon) ve kuru (partikül) birikme ile tekrar yeryüzüne dönerler ve uygulanmamış tarım alanlarını ve yüzey sularını kontamine edebilirler (Cessna and Allan, 2009).

Bu araştırmada Develi Ovasında yoğun olarak kullanılan trifluralin herbisitinin rüzgar erozyonu ile taşınma riskleri bu proje kapsamında belirlenmesi hedeflenirken Develi Ovasında yeterli rüzgar erozyonu olmaması nedeniyle deneme Konya Toprak Su Kaynakları Araştırma Enstitüsü Karapınar Araştırma İstasyonunun uygulama arazisinde kurulmuştur. Proje kapsamında toprağa karıştırılarak uygulama sonunda herbisit rüzgar erozyonu ile toplam taşınan herbisit miktarı en fazla taşındığı yükseklik ve en fazla taşındığı sediment boyutları belirlenmiştir.

Yöntem kısmında ayrıntılı olarak açıklandığı şekilde ilkbahar aylarında yörede uygulanan geleneksel toprak işleme yöntemleri kullanılarak deneme parseli işlenerek ve herbisit

uygulanması yapıldıktan sonra rüzgar erozyonu ile taşınan sedimentlerde herbisit, kalıntılarına bakılacaktır. Elde edilen temel bilgiler rüzgar erozyonun önlenmesi, insan ve çevre sağlığı açısından risk oluşturan herbisit kirliliğinin önüne geçilmesi veya azaltılması konusunda yapılacak çalışmalara temel bilgiler sağlayacaktır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Rüzgar ile taşınan sedimentlerin ilk örnekleme Olsson-Sefer (1908) tarafından yapılmıştır. Araştırmada toplam yüksekliği 8 cm olan ve 2 cm aralıklarla yerleştirilmiş oluklu saçtan ve demir çerçeveden yapılmış tuzaklar kullanılarak rüzgarın taşıma kapasitesi belirlenmiştir. Bu gün Zobeck et al. (2003) tarafından ayrıntılı olarak incelenmiş olan sürüklenme, sıçrama ve süspansiyon halinde taşınan sediment miktarının ölçülmesi için geliştirilmiş ve verimlilikleri test edilmiş çeşitli tuzaklar bulunmaktadır. Son yıllarda bu tuzaklar kullanılarak rüzgar erozyonunun doğrudan ölçümünün yapıldığı farklı bölgelerde yürütülmüş birçok çalışma vardır.

Sterk et al. (1999), Kuzey İspanya'da ciero olarak bilinen erozif rüzgarların oluşturduğu rüzgar erozyonunun tarım alanlarına etkisini belirlemek için 135x185 m ölçülerinde iki parselde 2 yıl süre ile ölçüm yapmışlardır. Araştırmada geleneksel toprak işleme ve azaltılmış toprak işleme tekniklerinin rüzgar erozyonu üzerine etkilerini belirlemek için MWAC tuzaklar kullanarak sediment ölçümleri yapmışlardır. Rüzgar erozyonun başlama zamanı, şiddetini ve sayısını belirlemek için her iki parselde saltphone yerleştirmişlerdir. Araştırma sonunda geleneksel toprak işleme yönteminin uygulandığı parselde daha fazla rüzgar erozyonu belirlenmiştir.

Bielders et al. (2002), Batı Afrika'da geleneksel yöntemlerle işlenen tarım alanlarından ve çalılık doğal alandan toprak ve besin maddesi kayıplarını belirlemek için Big Spring Number Eight (BSNE) tuzaklar kullanarak direk rüzgar erozyonu ölçümleri yapmışlardır. Araştırma sonunda tarım alanını temsil eden parselde 76 m uzaklığa kadar sediment taşınımının doğrusal olarak arttığını belirlemişlerdir. Doğal alanı temsil eden parselde ise 47 m uzaklığa kadar sediment birikimi olduğunu belirlemişlerdir. Rüzgarla taşınan sedimentlerde uzaklığa bağlı olarak besin elementi miktarının azaldığı doğal alanda ise uzaklığa bağlı olarak besin elementi taşınımının arttığı belirlenmiştir. Doğal alanda doğal vejetasyonun etkisi ile kısa mesafe içinde sediment birikimi olduğu belirtilmiştir.

Li et al. (2003), Kuzey Çin'de yaptıkları çalışmada farklı düzeyde çölleşmiş meralarda kum taşınım oranını belirlemek için Çin Bilimler Akademisi Çöl Araştırma Enstitüsü tarafından geliştirilmiş sediment tuzağı kullanmışlardır. Merada vejetasyon yüksekliği ve yoğunluğunu ölçerek sediment taşınımını üzerini etkilerini araştırmışlardır. Araştırmada rüzgarla birlikte çoğunlukla 0.25 mm ve 0.1 mm boyutundaki partiküllerin taşındığı belirlenmiştir.

Zobeck and Van Pelt (2006), Batı Teksasta ince kumlu tın tekstüre sahip çıplak bir alanda üç kuvvetli rüzgar olayı esnasında taşınan kum ve PM10 miktarını belirlemişlerdir. Kum miktarını belirlemek için BSNE tuzaklar ve süspansiyon şeklinde taşınan partikül miktarını belirlemek içinse Dusttrak kullanmışlardır. Araştırmacılar saltastonla kumların taşınmaya başlaması ile süspansiyon şeklinde tozlarında taşınmaya başladığını bildirmişlerdir.

Buschiazio et al. (2007), Arjantin’de yürüttükleri çalışmada geleneksel toprak işleme, dikey toprak işleme, toprak işlemez tarım teknikleri uygulamaları sonunda rüzgar erozyonu ile taşınan sediment ve besin elementi kayıplarını incelemişlerdir. Sekiz hektarlık bir alanda BSNE tuzaklar kullanarak sediment ölçümleri yapmışlar taşınan ve biriken sediment miktarını hesaplamışlardır. Taşınan sediment miktarının 4-900 kg /ha ve biriken sediment miktarının ise 3-580 kg/ha olduğunu bildirmişlerdir. Sedimentlerdeki azot yoğunluğunun artan rüzgar hızı ile arttığını fosfor miktarının ise azaldığını belirlemişlerdir.

Hoffmann et al. (2008), Çin’de meralardan rüzgar erozyonu ile organik karbon ve azot kayıplarını incelemişler ve mera topraklarının C/N oranı ile sedimentlerin C/N oranına bakmışlardır. Araştırma sonunda rüzgarla taşınan sedimentde toprağa göre daha yüksek karbon ve azot miktarı belirlemişlerdir. Son yıllarda atmosferde süspansiyon halinde taşınan toz partiküllerin miktarı, nedenleri, boyutları, orijinleri ve bu partiküllerin insan ve çevre sağlığı üzerine etkileri üzerine yapılmış birçok çalışmalar vardır. Atmosferik tozların çöller, kuru göl yatakları, tarım alanları, açık maden ocakları, stabilize yollar ve inşaat alanları gibi bir çok kaynağı olmasına rağmen bu alanlarda aynı mekanizma ile erozyona duyarlı partiküller taşınmakta ve atmosfere karışmaktadır. Rüzgar gücü ile dönerek sıçrayan iri partiküllerin toprak yüzeyine çarpması ile ince tozlar atmosfere yayılmakta ve rüzgar ile taşınan partiküller 1 mm boyutuna kadar ulaşabilmektedir fakat, uzak mesafelere sadece 100 µm’den daha küçük partiküller taşınabilmektedir (Zobeck and Van Pelt, 2006).

Atmosferik tozlar üzerine birçok farklı disiplin araştırmalar yürütmektedir. Jickells et. al. (2005), atmosferik tozlarla okyanuslara çökelen demir miktarı üzerine, Schulz (1992), Pelig-Ba et al. (2001) ve Arimoto et al. (2005), kirletici ve toksik partiküllerin su ve toprak kirliliği, Herut and Krom (1996) ve Gao et al. (2003), kıtalara ve okyanuslara taşınan besin maddesi miktarı, McFadden et al. (1987) ve Reynolds et al. (2001), atmosferik tozların toprak oluşum prosesleri üzerine etkileri, Farmer (1993), vejetasyon miktarı ve kalitesi, Erell and Tsoar (1999), binalar üzerindeki etkilerini, Lefevre and Ausset (2002), tozların inşaat materyalleri, El-Shobokshy and Hussein (1993), ise güneş kolektörlerinin fonksiyonu üzerine atmosferik tozların etkilerini incelemişlerdir.

Rüzgar erozyonu ile pestisitlerin özellikle de herbisitlerin taşınması konusunda Kanada’da pek çok çalışma yapılmıştır. Ontario’da yapılan bir çalışmada rüzgar erozyonu ile simazin herbisidinin uygulanmış olduğu alanlardan % 43’ü hiç uygulanmamış alanlara taşındığı bulunmuştur (Gaynor and MacTavish, 1981). Başka bir çalışmada da, atrazin, simazin ve alachlor ‘un rüzgar erozyonu ile uygulanmamış alanlara taşındığı tespit edilmiştir (Larney et al., 1997).

Allberta-Kanada'da yapılan bir rüzgar erozyonu çalışmasında trifluralin 1400 g a.i./ha dozda 10 cm toprak derinliğine karıştırma ve 2,4-D 1129 g a.i/ha dozda yüzey uygulaması olarak toprağa uygulanmıştır. Toprak yüzeyinden 10, 25, 50 ve 100 cm yüksekliklere kollektör yerleştirilerek rüzgar erozyonu ile taşınan topraklar tuzaklanmıştır. Uygulamadan 5 ve 5.5 ay sonraki kuvvetli rüzgar erozyonunda toprak sedimentleri 4 farklı yükseklikteki kollektörde tuzaklanmıştır. Toprak sedimentlerindeki herbisitler analiz edilerek konsantrasyonları belirlenmiştir. Uygulamadan 3 farklı zamanda 0 dan 2.5 cm derinliğe kadar toprak örnekleri alınarak analiz edilmişler ve 21 Mart 1994 (yaklaşık 145 gün) ve 13 Nisan 1994 (yaklaşık 167 gün) tarihlerindeki iki kuvvetli rüzgar erozyonunda tuzaklanan toprak sedimentlerindeki herbisit konsantrasyonları ile karşılaştırılmışlardır. Her iki kuvvetli rüzgar erozyonunda tuzaklanan örneklerdeki trifluralin konsantrasyonu, yukarıda açıklanan 6, 146 ve 174 gün sonra yüzeyden alınan örneklerinkinden daha az olmuştur. Bunun nedeni trifluralinin 10 cm derinliğe karıştırılarak uygulanması ve rüzgar erozyonuna sadece yüzey sedimentlerinin maruz kalmasıdır. Yüzey örneklerindeki trifluralin konsantrasyonu da uygulamadan sonra geçen süre (6 günden 174 güne doğru) arttıkça azalma eğilimi göstermiştir. Buda herbisitinin atmosfere buharlaşmasına bağlanmıştır. Yüzeğe uygulanan 2,4-D herbisitinde durum farklı olmuştur. 21 Mart 1994 deki fırtınada tuzaklanan sedimentlerdeki herbisit konsantrasyonu, yüzey uygulamasından 2 ve 142 gün sonra 0 dan 2.5 cm derinliğe kadar alınan örneklerdeki konsantrasyondan daha fazla olmuştur. 13 Nisan 1994 deki rüzgarda tuzaklanan örneklerdeki 2,4-D konsantrasyonu 168 gün sonraki yüzey örneklerinden daha fazla olmuştur. Tüm 4 farklı yükseklikte 21 Mart 1994 deki rüzgarda tuzaklanan örneklerdeki 2,4-D konsantrasyonu, 13 Nisan 1994 deki rüzgarda tuzaklanan örneklerden fazla olmuştur. Ayrıca, 10 ila 25 cm yükseklikte, 50 ila 100 cm e göre daha fazla 2,4-D konsantrasyonu bulunmuştur. Bu çalışma göstermiştir ki rüzgar erozyonuna maruz kalan sedimentlerle taşınan herbisitler hava ve su kalitesini etkilemesiyle çevresel anlamda potansiyel bir tehlikedir. Rüzgar erozyonu hava kalitesini etkiler. Pestisit içeren toz solunması ile vücuda alınırsa, insan sağlığını etkileyebilir. Eğer pestisit içeren taşınan toz su yollarına bulaşırsa suyun kalitesi ve sağlığı üzerine çok zararlı etkisi olur. Bu çalışma ayrıca toprağa karıştırılarak uygulanan herbisitlerin rüzgar erozyonu taşınmasının az olduğunu, toprak yüzeyine uygulanan herbisitlerin yüzeydeki toprak partikülleri tarafından adsorbe edildiğinden ilk olarak rüzgar erozyonu ile bunların taşındığını ortaya çıkarmıştır. Bundan dolayı yüzeye uygulanan kimyasalların taşınma potansiyeli daha yüksektir. Herbisitlerin rüzgarla taşınmasını azaltmak için; ilk olarak doğru ve mantıksal kalıntı yönetimi ile erozyon riskini azaltacak her türlü önlem alınmalıdır, ikinci olarak da erozyona eğilimli topraklara yüksek oranlarda herbisit uygulanmamalıdır (Larney et al., 1997).

Rüzgar erozyonu ile pestisitlerin taşınması; pestisitlerin tarımsal ve hayvansal üretimde kullanımları sonucu, pestisitler genellikle tarımsal toprak yüzeylerinde bulunur. Toprak yüzeyindeki pestisitler toprağın rüzgar erozyonu ile taşınabilirler. Burada 3 proses geçerlidir. Büyük toprak partikülleri rüzgarın etkisinde kalarak toprağın yüzeyinde yuvarlanabilirler, bu hareket yüzey sürüklenmesi olarak bilinir. Küçük partiküller havada kısa bir süre için askıda kalabilirler, daha sonra rüzgarla yatay olarak taşınabilirler. Bu da sıçrama olarak bilinir. Daha da küçük partiküller havada asılı kalırlar ve lateral olarak hareket ederler. Her 3 proses de

pestisit adsorbe etmiş toprak partikülü içerebileceği için, önemli miktarda pestisit toprak yüzeyinden rüzgar erozyonuna uğramış sedimentlerle taşınabilir (Belmonte Vega, et al., 2005).

Güney Alberta-Canada'da yapılan bir çalışmada, toprağa karıştırılarak uygulanan trifluralin ve triallate herbisitlerinde, 3 adet kış mevsimi rüzgar erozyonunda, toplam kayıp, başlangıçta uygulananın % 1.5 i kadar olmuştur. Oysa çıkış sonrası uygulanan 4 herbisit (2,4-D, mecoprop, bromoxynil, diclofop) bu kayıplar ortalama % 4.5 olmuştur. Bu ve diğer bazı çalışmalar rüzgar erozyonuna uğramış sedimentlerde pestisitlerin çevresel taşınması potansiyeli olduğunu böylece hava ve yüzey suyunun kalitesini bozduğunu göstermiştir (Belmonte Vega, et al., 2005).

Pestisitler atmosfere yukarıda belirtilen 3 yoldan herhangi birisi ile girdikten sonra, çok uzaklıklara taşınabilirler. Daha sonra yağ (presipitasyon) ve kuru (partikül) birikinti olayı olur. Bunların her ikisinde yüzey sularını kontamine eder. Yağ birikintide pestisitler kar ve dolu ile tuzaklanabilir veya yağmurda çözünebilirler. Kuru birikimde ise rüzgar erozyonuna maruz kalan toprak partikülleri tarafından tutulurlar, yerçekimi etkisiyle yeryüzüne ulaşırlar. Yeryüzünde birikmeden önce bu atmosferik taşınmanın mesafesi çok değişiktir. Mesafe lokal (1-10 km den az olabilir), bölgesel (yüzlerce km) veya uzak-mesafe (binlerce km) olabilir. Çok yakın geçmişte yapılan bir çalışmada, hava örneklerinde Saskatchewan and Manitoba'da triallate, trifluralin, 2,4-D, MCPA, dichlorprop, dicamba, bromoxynil, diclofop, chlorpyrifos, chlorthal-dimethyl and pentachlorophenol konsantrasyonları, Ontario'da da trifluralin ve endosulfan konsantrasyonları ölçülmüştür. Bu pestisitlerin çoğu atmosferde buhar fazında, bir kısımda atmosferik partiküllerde bulunmuştur. Ortam havası pestisit konsantrasyonu genellikle 100 ng/m^3 bulunmuştur (Belmonte Vega, et al., 2005).

Rüzgar erozyonu ile toprak kaybı herbisitlerin hedef olamayan alanlara taşınmasına neden olur. Yüzeysel karıştırma yüzey toprağında herbisit konsantrasyonunun azalmasına yol açar ve rüzgarla taşınan sedimentlerde (1 mm den daha küçük partikül ve agregatlarda) daha az kayıba sebep olur. Atrazine, alachlor ve acetochlor ile yapılan bir çalışmada uygulamadan sonra hiç karıştırılmamış ve 5 cm derinlikte karıştırılmış iki çeşit topraktan, rüzgar erozyonuyla taşınan sediment ve daha geniş toprak fraksiyonlardaki herbisit konsantrasyonları ve kaybolma oranları karşılaştırılmıştır. Uygulamadan 1, 7 ve 21 gün sonra (DAT) 1 cm lik yüzey toprak katmanı vakumlanmıştır. Toprak kuru olarak 6 farklı büyüklükte fraksiyona (rüzgarla taşınabilir 4 fraksiyon, ve 2 daha büyük çap) ayrılmış ve her bir fraksiyondaki herbisit konsantrasyonları belirlenmiştir. Analizler sonucu geri alınan konsantrasyonun % 50 si rüzgarla taşınan sedimentlerden elde edilmiştir. Toprağa karıştırma ile bütün toprak fraksiyonlarında herbisit konsantrasyonlarında azalma görülmüş ve sonuçlar toprak tiplerinde benzer bulunmuştur. Uygulamadan 1 gün sonra, hiç karıştırılmamış ve karıştırılmış topraktan rüzgar ile taşınan sedimentlerde sırasıyla başlangıçta uygulanan herbisitlerin % 65 ve % 8'i bulunmuştur. Uygulamadan 7 ve 21 gün sonra, fraksiyonlar arasındaki herbisit konsantrasyonları benzer bulunmuştur; ancak karıştırma, karıştırılmadan uygulananlara göre %50-80 arasında konsantrasyonu azaltmıştır. Rüzgarla taşınabilen

sedimentlerde % 50 kaybolma zamanı (DT50) 15 gün, büyüklüğü ≥ 1.68 mm olan fraksiyonlarda ise bu zaman 30- 55 gün arasında değişmiştir (Clay et al., 2001).

Pestisitler, komşu ülkelerden Pasifik okyanusu kıyısı boyunca Cascade Range- Oregon da yapılan ölçümlerde havada tesbit edilmiştir. Ölçümler pestisitlerin şu anki ve geçmişteki local kullanımlarından taşınma ile sorun yarattığını ortaya çıkarmıştır. Çevreciler, bilim adamları ve tarımcılar pestisitlerin akıntı ve su yolları ile etrafa sızdıklarından dolayı uzun süreli uygulamalarının etkisinin farkındadırlar. Pestisitler bir kere doğal su kaynaklarına girdikten sonra akarsular ile yüzlerce mil uzağa taşınabilirler komşu bölge ve ülkeleri etkisi altına alabilirler. Pestisitler atmosfere girerek büyük mesafeler katederek uzaktaki ülkeleri kontamine edebilirler. Yakın geçmişte, Arctic bölgede pestisit tespit edilmesi bu tür taşınmanın bir delilidir. Pestisitler uygulama sürecinde, topraktan buharlaşma ve pestisitlerin yapıştığı toprak partiküllerinin rüzgar erozyonu yoluyla havada-taşınma özelliğine sahip olurlar. Organik maddenin tamamlanmamış yanma ürünleri olan Polycyclic aromatik hidrokarbonlar, yakıtlar ve polychlorobiphenyl gibi endüstri kimyasal atıkları ve tüketici-tabanlı fluoroalcohol gibi benzerleri Batı ABD de tespit edilmiştir. Bunların çoğu Asya orijinlidir ve Pasifik okyanusu boyunca seyahat eden kalıntılardır. 2004 yılında Oregon 'da üniversite ve araştırma kuruluşları tarafından ortaklaşa bu konuda geniş bir çalışma yapılmış ve hexachlorobenzene (HCB) and alpha-hexachlorocyclohexane (alpha-HCH) tespit edilmiştir. Oysa bu iki pestisit Kuzey Amerika'da 20 yıl önce yasaklanmıştır. Oregon'da havada bunların varlığı büyük olasılıkla Asya orijinlidir. Bunların olası kaynağı 2004 yılına kadar kapatılmayan Çin'deki Alpha-HCH fabrikasıdır. Ancak burada ABD ve Kanada'daki bölgesel yangınların pestisitleri tekrar buharlaştırmasının da rolü vardır. Bu sonuçlar, Batı ABD bölgesinin, Asya kaynaklı trans-pasifik kirleticilerle kontamine olduğunu gösterir. Bu uzun mesafelere taşınma Kuzey Amerika'da hava kalitesini etkilemekte ve lokal tarımsal alanları da etkisi altına almaktadır (Primbs et al., 2008).

Pestisitler, uygulama ile sürüklenme, uygulama sonrası buharlaşma kayıpları ve uygulanmış topraklardan rüzgar erozyonu ile havaya karışırlar ve çok uzak alanları kontamine edebilirler. Toprak, bitki örtüsü ve su kaynakları yağ (presipitasyon) ve kuru (partikül) atmosferik birikme ile ve pestisit uygulanmış alanlardan yüzey akışı yolu (kar erimesi ve yağış) ile kontamine olur. Hassas bitkiler ve hayvanlar, su kaynaklarının kalitesi direkt yada dolaylı olarak bu kontaminasyondan etkilenir. Örneğin, granül insektisitleri yiyen kuşlar akut olarak etkilenirler. Herbisitlerin bitki çeşitliliğini azaltması kuşların besin (arthropod ve tohumlar) temin edebilmesini azaltabilir. Pestisitlerin tarımsal amaçlı kullanılmasının çevreye olumsuz etkileri; uygun aletlerin en iyi şekilde (düşük-sürükleyici özellikteki memelerin kullanılması) kullanılması, uygun pestisit seçimi (düşük buhar basıncı, düşük suda çözünürlük), uygun toprak işleme, toprağın yeterli bir şekilde örtülmesi, tampon bölgelerin oluşturulması ile azaltılabilir yada hafifletilebilir (Cessna et al., 2005).

Rüzgar erozyonu çok önemli bir toprak degradasyonu problemidir. Erozyon ile çevrede herbisit transportasyonu konusunda bir çok araştırma yapılmıştır. Lehigh'de killi-tınlı toprakta yapılan bir çalışmada iki toprakla karıştırılabilen herbisit [trifluralin (2,6-dinitro-*N,N*-

dipropyl-4-trifluoromethylaniline) ve triallate (S-2,3,3-trichloroallyl diisopropylthiocarbamate)] ve 4 adet yüzeysel uygulanan herbisit [diclofop {(±)-2-[4-(2,4-dichlorophenoxy)phenoxy]propanoic acid), bromoxynil (3,5-dibromo-4-hydroxybenzonitrile), mecoprop {(±)-2-(4-chloro-2-methylphenoxy)propanoic acid}, ve 2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid)] taşınma mekanizması üzerine çalışılmıştır. Sedimentlerdeki diclofop ve bromoxynil herbisit konsantrasyonu, tuzaklama yüksekliği arttıkça azalmıştır. 100 cm diclofop 627 µg/kg; bromoxynil 70 µg/kg) yükseklikte 10 cm (diclofop 132 µg/kg ; bromoxynil 231 µg/kg) yüksekliğe göre daha az konsantrasyonlar saptanmıştır. Bunun nedeni toprak yüzeyine daha yakın olan geniş toprak partiküllerine herbisitlerin yapışmasıdır. Toprağa karıştırılan herbisitlerde yüzey toprağındaki (0-2.5 cm) herbisit konsantrasyonu, rüzgarla taşınan sedimentlerdekinden daha fazladır. Oysa, yüzeye uygulanan herbisitlerde genellikle rüzgarla taşınan sedimentlerdeki konsantrasyon toprak yüzeyindekinden daha fazladır. Toprağa karıştırılan 2 adet herbisit için rüzgar erozyonu kayıpları (%1.5) yüzeye uygulanan 4 adet herbisit kayıplarından (ortalama kayıp % 45) 3 kat daha azdır (Larney et al., 1999).

Ülkemizde yapılan bir çalışmada Sofuoğlu et al. (2004), 14-23 Mayıs 2004 tarihleri arasında İzmir hava örneklerinde 23 organik klorlu (OCPs) pestisit araştırılmışlar ve ortalama konsantrasyonları (partikül ve gaz fazında) 5 (p,p0-dichlorodiphenyldichloroethane) ten 391 (chlorpyrifos) pg m⁻³ arasında bulmuşlardır.

Bazen uygulandıkları yerden çok uzaklarda olmak üzere pestisitler, atmosferde pek çok yerde tesbit edilebilmiştir. Bu kimyasalların atmosfere kaçıışı, kullanıcılar için; ekonomik kayıptır, etkisiz pest kontrol yöntemidir ve çevresel bulaşmaya neden olurlar. Atmosferdeki kalıntı olgusuna pek çok faktör etki etmektedir. Pestisitler sıcaklık ve hava hareketine bağlı olarak, bitkiden ve toprak yüzeyinden buharlaşabilirler. Rüzgar erozyonu toz içinde pestisitleri atmosfere taşır, çok uzak mesafelere yayılmasına neden olur. Ancak pestisitler havada atmosferde kalmayıp; konsantrasyonları, aerosol partiküllerin oranı ve turbulent değişim katsayısına bağlı olarak yeryüzüne dönerler. Ayrıca buhar ve katı fazda ki pestisitler güneş ışığı ile dekompoze olup, degradasyona maruz kalırlar. Trifluralin herbisiti için oksidasyon sonucu oluşan ürün gündeme gelmektedir. Bu yönleriyle de pestisitlerin atmosferik hareketi ve transformasyonu pestisitlerin çevresel bozulmasını oluşturur. Daha güvenli ve daha etkin pestisit kullanımı için bu konuya önem verilmelidir (Duttweiler and Malakhov, 2008).

Toprağa yüzey uygulaması yapılmış atrazine, simazine, alachlor ve toxaphene'un rüzgar erozyonu ve buharlaşması konusunda ABD-Maryland'da bir çalışma yapılmıştır. Triazine'ler 1.68 kg/ha dozda WP olarak, alachlor ve toxaphene ise EC formülasyonu ile sırasıyla 2.24 ve 2.52 kg/ha dozda uygulanmıştır. Atrazine ve simazine WP formülasyonları toprak kuru olduğunda rüzgar erozyonuna hassas bulunmuştur. Uygulamadan 21 gün sonra, yüzey uygulaması yapılmış toxaphene ve alachlor'da buharlaşma kaybı sırasıyla 780 g/ha (% 31)ve 420 g/ha (% 19) olmuştur. Atrazine ve simazine de ise her iki buharlaşma ve rüzgar erozyonu kayıpları 40 g/ha (% 2.4) ve 20 g/ha (% 1.3) olarak bulunmuş, ancak bu kayıplar herbisit etkinliğini azaltacak kadar önemli kaydedilmemiştir. Toprak yüzeyi nemli ise WP

formülasyonu ile uygulanan atrazine ve simazine buharlaşma ile atmosfere karışmış; eğer toprak kuru ise WP formülasyonu rüzgar erozyonuna maruz kalır ve yine herbisitler atmosfere karışır (Glotfelty et al., 1989).

Pestisit kalıntı analizlerinde gelişen modern teknoloji paralelinde son yıllarda sadece GC yada HPLC kullanılmamakta, bunlar MS ile combine edilmektedir. GC ve GC/MS in büyük gelişmeler ve etkinliğine rağmen fenoksi asitler gibi sistemde buharlaşamayan bazı pestisitler analiz edilemezler. Analiz edilmelerinden önce buharlaşabilen türevlerine dönüştürülmeleri gerekir. Örn: Trifluralin herbisitinin TR-21 degradasyon ürünü diazomethane ile türevlendirildikten sonra, TR-21M olarak GC de analiz edilebilmektedir. Ancak bu derivatizasyon işlemi örneğe uygulanan ilave bir kimyasal işlemdir ve zaman kaybedici bir süreçtir. Ayrıca bu türevlendirme de kullanılan kimyasallar oldukça toksiktir. Bunlardan dolayı HPLC, LC-MS, LC-MS/MS buharlaşmayan pestisitler için önerilmektedir (Anastassiades et al.,2003, Koesukwiwat et al. 2008).

Trifluralin ile yapılan herbisitinin topraktaki hareketi ile ilgili çalışmalarda çoğunlukla herbisit karıştırma derinliğinde, özellikle de 0-15 cm lik katmanda, kaldığı bulunmuştur. Ayrıca Harran ovasının 3 ayrı toprak çeşitinde trifluralinin laboratuvar koşullarında biyodegradasyonu konusunda bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışma sonunda 350 gün sonra başlangıçta uygulanan ¹⁴C-trifluralinin % 39.0-41.6 sı ekstrakte edilebilir, %18.5-29.2 si de bağlı kalıntı olarak bulunmuştur (Zobeck et al., 2003).

Kalıntı analizlerinde diğer bir önemli basamak da ekstraksiyondur. Toprak örneği ekstraksiyonu için geleneksel olarak; organik çözücü ekstraksiyonu, karıştırma ekstraksiyonu (Shake flask), Soxhlet ekstraksiyonu, superkritik akışkan ekstraksiyonu (SFE) (Koesukwiwat et al., 2008) kullanılmaktadır. Değişik çalışmalarda, Soxhlet ekstraksiyonund a çok fazla zaman ve solvent gerektiği, USE metodunun çevre dostu bir prosedür olduğu, SFE nin ekstraksiyon verimi çok yüksek olduğu, ancak istenmeyen materyallerin de çözücüye geçmesinden çok iyi bir cleanup gerektiği belirtilmiştir (Koesukwiwat et al., 2008; Lesueur et al., 2008)

Yapılan bir çalışmada, ultrasonic solvent ekstraksiyonu (USE), GPC cleanup da içeren European Norm DIN 12393 metodu., basınçlı sıvı ekstraksiyonu (PLE) ve 1 QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe*) metodu karşılaştırılmıştır. Çalışmanın sonunda QuEChERS metodu QA/QC başında güvenilir olması ile en iyi ve kabul edilebilir (%70-110)geri alımları vermiştir. LOD, LOQ ve tekrara edilebilirlik değerleri istenen rangelerde bulunmuştur. PLE metodunun çok yüksek geri alım vermesinin nedeni örnek matrisi etkisi olarak açıklanmıştır (Lesueur et al., 2008).

Son yıllarda yaş sebze ve meyvelerde kalıntı analizlerinde çok başarılı bir şekilde kullanılan Anastassiades et al. (2003), Lehotay et al., (2005) tarafından ilk defa uygulanan QuEChERS metodunun, topraktaki pestisit analizlerine adaptasyonu Lesueur et al. (2008) tarafından yapılmıştır. Fazla solvent harcanmayan, çabuk sonuç veren, kolay, etkin ve güvenli bir metod

olan QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe*) analiz yöntemi bir çok laboratuvarlarda kullanılmaktadır. Bu metot tanımındaki faydaları yanında birçok analitik basamağı da ortadan kaldırarak kısa sürede sonuca ulaşılmasını sağlar.

Kalıntı analizlerinde ekstraktın istenmeyen bileşiklerden arındırılması ve temizlenmesi (clean-up) gerekmektedir. Çok etkin clean-up prosedürü analitte kayıplara neden olduğu gibi işgücü ve maliyeti de arttırmaktadır. Fakat uygun yada yeterli olmayan bir clean-up prosedürü de verilerin kalitesi açısından olumsuz etkiye sebep olabilir: (i) analit pikleri matrisden birlikte gelen bileşenler tarafından maskelenebilir, (ii) pozitif hatalara neden olabilir, (iii) gerçek dışı kantitatif hesaplamaya neden olabilir. Tüm bu etkiler matris etkisi olarak bilinir. Matris etkisi özellikle düşük konsantrasyonlarda ve özellikle de GC-ECD analizlerinde çok önem arz etmektedir. Bazı bileşiklerde bu etki geri alım değerlerini gerçekten çok uzak şekilde arttırmaktadır (Jickells et al., 2005). Matris etkisini elimine etmenin bazı yolları olmakla birlikte, en çok uygulananları matrisli kalibrasyon yapmak ve analit koruyucu kullanmaktır (Patel et al., 2003).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Kimyasallar ve Reagent'ler: Trifluralin (% 97.5 saflıkta) Dr. Ehrenstorfer Laboratuvarı'ndan (GmbH, Germany) temin edildi. Susuz magnezyum sülfat (% 98), NaCl (% 99.5), tri-Sodium citrate dehydrate (%99), petroleum benzine (75%), asetonitrile (MeCN, % 99.8), ethlyacetate (EtOAc, % 99.5), analitik saflıkta Merck şirketinden sağlandı. Bondesil- PSA, (Primary Secondary Amine) Varian şirketinden, sodium hydrogencitrate sesquihydrate (>99 %) ise Aldrich şirketinden temin edildi.

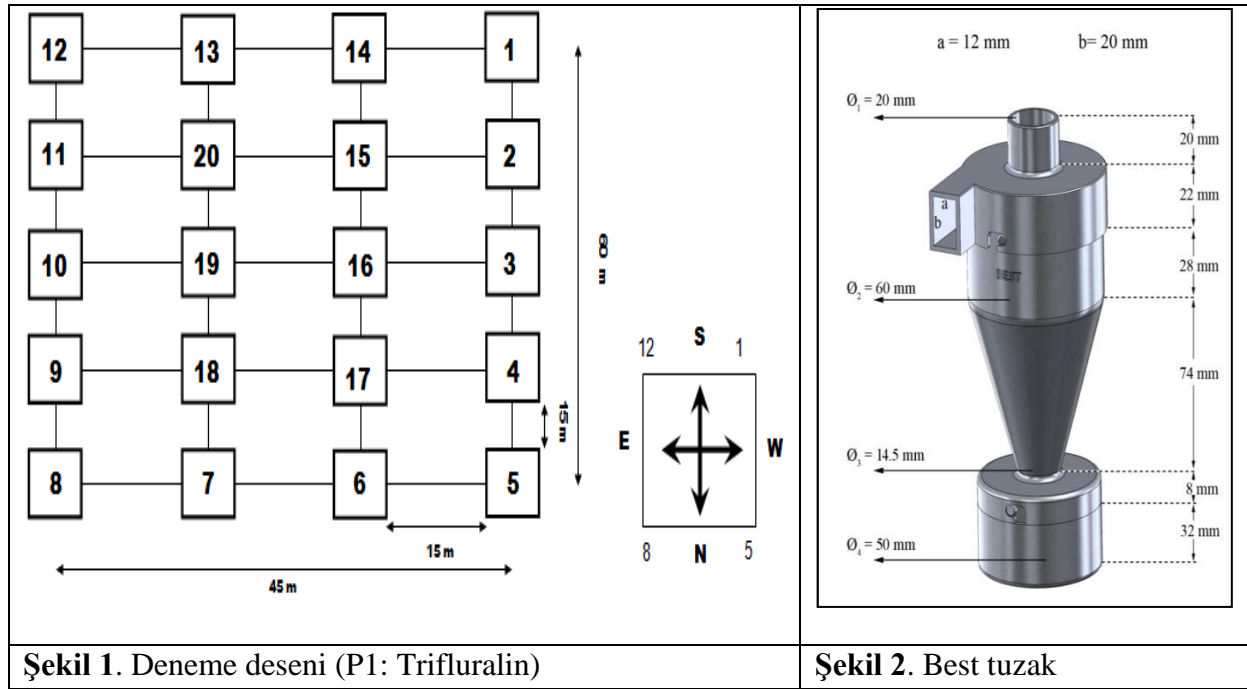
Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi için şu ekipmanlar kullanılmıştır: Santrifuj (Hettich Rotina 420 Centrifuge), 50 mL kapasiteli santrifuj tüpü, 0.0001 g basamaklı hassas terazi, Vorteks karıştırıcı (VELP scientifica), otomatik örnekleyicisi (7683 B Series) ve NPD detektörüne bağlı kılcal kolonu (HP-5 MS, 30 m X 0.25 mm id X 0.25 µm nominal film thickness) olan Agilent 6890 GC model gaz kromatografisi, cam GC viyal (Agilent technologies, 1.5 ml) N₂ gazı ve diğer ölçü silindiri, ölçülü balonlar ve Hamilton şırınga gibi bazı temel cam malzemeler. Bu araştırmada Başaran et al. (2011) tarafından geliştirilen Best tuzakları kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Denemenin kurulması ve sediment ölçümleri

Toprak örnekleri 20 cm aralıklarla direklere yerleştirilen Best tuzaklarından (0-100 cm) toplandı. Çalışma alanı ve Best tuzaklarının görünümü Şekil 1 ve 2 de gösterilmiştir. 4 farklı fırtınada toprak örnekleri toplandı, aynı yükseklikten toplanan sedimentler birleştirildi. Sürüklenen topraklar her bir direğin dibine pet şişe gömülmesiyle toplandı. Rüzgar yönünde parsel dışına çıkan sedimentler de 20-100 m mesafeden toplandı. Blank ve zero time toprak örnekleri de toplandı. Toprak örnekleri oda koşullarında hava kuru hale getirildi, karıştırıldı, 2 mm lik elekten geçirildi ve oda sıcaklığında saklandı. Toprakların temel fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1’de verilmiştir.

Konya Toprak ve Su Kaynakları Araştırma Enstitüsü Karapınar Araştırma İstasyonu deneme alanına ait toprağın bazı fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları Tablo 1’ de verilmiştir. Yapılan analizler sonucunda söz konusu toprağın Kum miktarı “%74.85”, silt miktarı “%12.09” ve kil miktarı ise “%13.06” bulunmuş olup. toprak tepkimesi “7.67” ve elektrik iletkenliği 1:2.5 sulandırmada “0.26”dir. Kireç miktarı “%66.38” ve organik madde miktarı ise “%1.01” dir.



Tablo 1. Toprakların fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Özellik	Ortalama	Standart Sapma
pH (1:2.5)	7.67	0.08
EC (1:2.5)(dS m ⁻¹)	0.26	0.04
Organik Madde (%)	1.01	0.10
CaCO ₃ (%)	66.38	0.80
Kil (%)	13.06	2.33
Silt (%)	12.09	1.17
Kum (%)	74.85	3.50
Nem(%)	3.22	0.07

Deneme alanlarının yakınına yerleştirilecek meteoroloji istasyonu ile toprak yüzeyinden 2 m yüksekliğe kadar rüzgar hızı ve ayrıca yağış ve nem ölçümleri de yapılacaktır.

Her erozif rüzgardan sonra tuzaklar tarafından yakalanan sediment analitik terazide tartılarak kimyasal analizi için saklanacaktır.

Erozif rüzgardan sonra deneme tuzakların temsil ettiği noktadaki sediment ve herbisit akışı (kg m^{-2} saat, mg m^{-2} saat) tuzakların yerleştirildiği 5 farklı yükseklik (20, 40, 60, 80, 100 cm) ve sürüklenme ile taşınan sedimentlerin ölçümünün yapıldığı 0 cm için Eşitlik 1 ve 2 ile hesaplanacaktır.

(1)

Formülde q_0 ; $z=0$ yüksekliğindeki horizontal sediment akışını (kg m^{-2} saat), α ise kurvenin eğim faktörünü göstermektedir (m^{-1}).

—

(2)

Formülde a, b, c, d modelin regresyon katsayılarını göstermektedir.

Toplam sediment ve herbisit taşınımı Q_z (g m^{-1}) ise $q(z)$ 'in 0 dan 1.5 m metreye kadar integrasyonu ile hesaplanacaktır. Aslında tuzaklar ile 1 m ye kadar ölçüm alınmasına rağmen 1 m den sonra taşınan ve ölçülmeyen kayıpları da hesaplamaya dahil edebilmek için maksimum saltasyon yüksekliği integrasyonda 1.5 m alınacaktır (Eşitlik 3):

(3)

Ayrıca deneme parsellerinin bünye, toprak reaksiyonu, organik madde miktarı, kireç miktarı, elektriksel iletkenlik gibi tanımlayıcı toprak özellikleri de belirlenecektir.

3.2.2. Herbisit uygulaması

Deneme alanı 45×60 m (2700 m^2) olarak ölçüldü ve belirlendi. Üretici koşullarına paralel olarak sürüldü. Bütün deneme alanına temsil edecek şekilde 12 farkı noktadan background toprak örneği alındı. Örnekler karıştırıldı ve B1, B2 ve B3 kodu ile alt örnekleme yapıldı. Trifluralin herbisiti parsele uygulandı ve hemen 10 cm derinliğinde toprağa karıştırıldı. Tavsiye edilen 1 kg/ha e.m dozun 2 katı uygulandı. Sonuçlar başlangıçta uygulananın % si olarak verildi. Herbisit uygulanmasından hemen sonra, 0-10 cm derinlikten başlangıç örnekleri (zero time) alındı. Başlangıçta uygulanan trifluralin miktarı zero time örnekleri analiz edilerek belirlendi.

3.2.3. Analiz metodu

Yukarıda detayları açıklanan yöntemle tuzaklarda toplanan sediment ve yüzey örnekleme ile alınan toprak örneklerinde herbisit analizleri 2 tekerrürlü olarak yapılmıştır. Sedimentlerdeki

pestisit analizleri Anastassiades et al. (2003), Lehotay et al. (2005) ve Lesueur et al. (2008), tarafından uygulanan QuEChERS metodu ile yapıldı. Trifluralin herbisitinin GC-ECD analizleri Rauf Mamun et al. (2009) tarafından kullanılan kromatografik koşullarında analiz edildi.

3.2.4. Standart solüsyonların hazırlanması

Standartların stok solüsyonları trifluralin standardından 10 + 0.01 mg hassas terazide tartılıp 25 ml EtOAc çözülerek hazırlandı. Bu solüsyon 4 °C de karanlıkta saklandı. Bundan 10 µg/ml konsantrasyonda ara solüsyon hazırlandı. Ara solüsyondan da 1.0 µg/ml konsantrasyonda çalışma solüsyonu hazırlandı. Daha sonra da EtOAc içinde 12.5–150 ng/ml arasında kalibrasyon solüsyonları hazırlandı. Geri alım çalışması için 0.5 µg/ml konsantrasyonunda petrolium ether içinde trifluralin zenginleştirme solüsyonu hazırlandı.

3.2.5. Geri alım çalışmaları (Metod validasyonu işlemleri)

Pestisitlerden arı toprak örneği (blank) Lesueur et al. (2008) tarafından tanımlandığı gibi trifluralin ile zenginleştirildi. 500 g toprak 500 ml hacminde 0.5 µg ml⁻¹ (petrolium ether) trifluralin standart solüsyonu ile zenginleştirildi. 7 gün süre ile hava kurutuldu. Daha sonra 7 analitik porsiyon olarak örnekler analiz edildi. SANCO European Guideline (SANCO, 2009) ye göre metod validasyonu kriterleri değerlendirildi. Metodun linearitesi 12.5–150 ng/mL arasında değerlendirildi. LOD ve LOQ belirlendi.

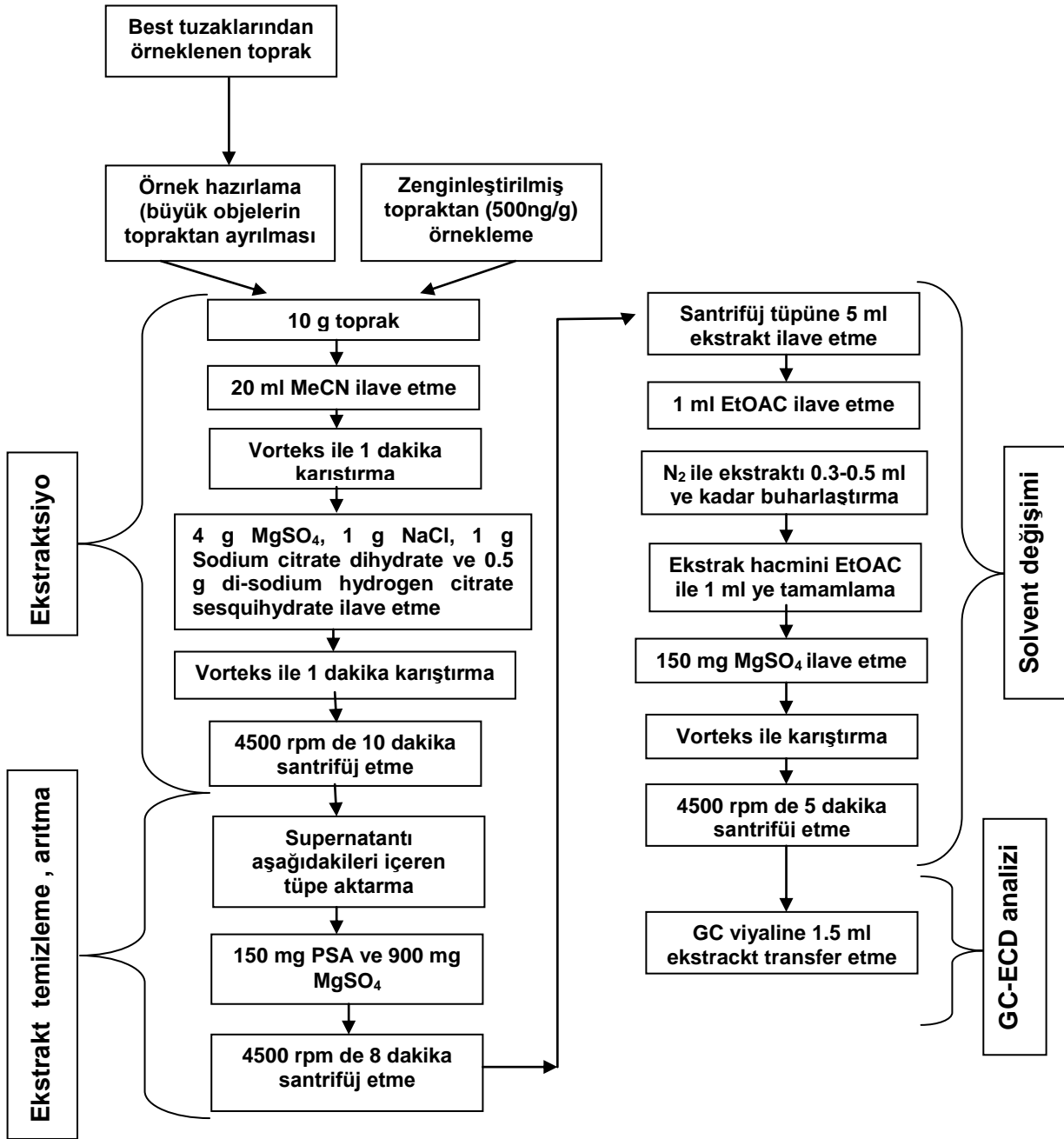
3.2.6. Ekstraksiyon ve cleanup işlemi

Bu çalışmada, Anastassiades et al. (2003) tarafından geliştirilen ve Lesueur et al. (2008) tarafından toprak örneklerinin analizi için modifiye edilen QuEChERS metodu kullanıldı. 40 ml lik santrifüj tüpüne 10 g toprak örneği tartıldı. 20 ml acetonitrile ilave edildi ve 1 dak. Vorteks ile maximum hızda karıştırıldı. İçerisine 4 g MgSO₄. 1 g NaCl. 1 g sodium citrate dihydrate and 0.5 g di-sodium hydrogen citrate sesquihydrate ilave edildi. Sonra karışımın MgSO₄ ın topaklanmasını engellemek için tekrar Vorteks ile 1 dak. karıştırıldı. Ekstrakt 4500 rpm de 10 dak santrifüj edildi.

Örneklerin clean-up basamağı için tüpün üstteki MeCN fazı, içerisinde 150 mg PSA sorbent ve 900 mg MgSO₄ [(25 mg PSA sorbent and 150 mg anhydrous MgSO₄/ml extract] bulunan 15 mL lik santrifüj tüpüne aktarılır. Kapağı kapatılarak, Vorteks ile 30 sn karıştırıldı. Daha sonra karışım 4500 rpm de 10 dak santrifüj edildi.

Trifluralin standardı GC sistemine EtOAc içerisinde enjekte edildiği için (Mamun et al.2009), toprak örneğinin solventi de EtOAc içerisinde olmalıdır. Bu amaçla 5 ml ekstrakt 15 ml lik başka bir santrifüj tüpüne aktarıldı ve 1 ml EtOAc ilave edildi. Daha sonra 7.5 psi de N₂ ile 0.3-0.5 ml ye kadar evapore edildi sonra hacim tekrar 1ml ye EtOAc ile tamamlandı. Karışıma 150 mg susuz MgSO₄ ilave edildi. Tüp tekrar sıvı 6 ml işaretine kadar çıkacak

şekilde Vorteks ile karıştırıldı sonra da 4500 rpm de 5 dak santrifüj edildi. Son olarak GC-ECD analizi için 1.5 ml ekstrakt GC viyaline aktarıldı. Şekil 3 tüm analitik metodun basamak basamak işlem akış şemasını göstermektedir.



Şekil 3. Toprak örneklerinde QuEChERS metodu ile trifluralin analizinin işlem basamakları.

3.2.7. Kromatografi koşulları

Toprak örneklerinde trifluralin analiz için elektron yakalama detektörü (ECD) ve Agilent Technology 7683 B otomatik enjektörü bağlı olan Agilent Technology 6890 gaz

kromatografisi kullanıldı. Kromatografik ayrıştırma HP-5 kılcal kolonu ile (30 m X 0.25 mm id X 0.25 µm nominal film thickness, J&W Scientific Products, Santa Clara, USA) şu koşullarda yapıldı: fırın sıcaklığı 60°C de 2 dakika tutuldu, 20°C/dak artış hızıyla 120°C çıkarıldı ve 5 dak tutuldu. Daha sonra 5°C/dak artış hızıyla 270°C arttırıldı ve 10 dak tutuldu. Enjektör bloğunun sıcaklığı 250°C, dedektör bloğunun sıcaklığı ise 280°C olarak ayarlandı. Taşıyıcı gaz olarak 1 mL/dak akış oranında N₂ gazı kullanıldı. Split oranı ise 30:1 olarak ayarlandı.

4. BULGULAR

4.1. Metot Performansı ve metot validasyonu

4.1.1. Doğrusallık (Linearity)

Solvent kalibrasyonu ve matrisli kalibrasyonun doğrusallığı Tablo 2.' de verilen konsantrasyon (12.5–150 ng/ml)sınırları, korelasyon katsayısı, relatif kalıntisal standart sapma ile değerlendirilmiştir. Bütün kalibrasyonlarda $r > 0.99$ bulunmuş ve Eşitlik 4 ile hesaplanan $S_{\Delta y/\hat{y}}$, değeri olması gereken limiti ($S_{\Delta y/\hat{y}} \leq 0.1$) aşmamıştır (Huber, 2004; Miller and Ambrus, 2005; Tiryaki, 2006).

$$S_{\Delta y/\hat{y}} = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}{n - 2}} \quad (4)$$

Eşitlikteki y_i enjekte edilen analitik standardın tepkisini, \hat{y}_i aynı standardın regresyon denklemleri ile elde edilen değerini, \bar{Y} ise Y_i değerlerinin ortalamasını ve n değeri toplam standart enjeksiyonu sayılarını gösterir, örneğin 5 noktalı kalibrasyonda, iki tekrarlı enjeksiyon yapılmış ise $n = 10$ olur.

4.1.2. Kromatografi tekrar edilebilirliği

Matris kalibrasyonundaki kromatografik piklerin alıkonma zamanının tekrar edilebilirliği Rashid et. al. (2010) 'ın belirttiği gibi hesaplanmıştır. Trifluralinin alıkonma zamanı % 0.49 relatif standart sapma (% RSD) ile 24.164 - 24.168 arasında olmuştur ($n = 20$).

Tablo 2. Solvent kalibrasyonu ve farklı örnek matrisi eşdeğeri (sample equivalent, seq) seviyelerinde matris kalibrasyonu ile trifluralinin GC-ECD analizlerinde elde edilen kalibrasyon parametreleri.

Doğrusal limit, ng mL ⁻¹	Kalibrasyon denklemi ve/veya analitik fonksiyon, ^a $y=a+bx$	Korelasyon katsayısı, R	Relatif kalıntısız standart sapma, $S_{\Delta y/\bar{y}}$
<i>Calibration in solvent</i>			
12.5–150	$y = 9.831851 + 3.86661x$	0.999626	0.091683
<i>Calibration in sample matrix (0.45 g /mL seq)</i>			
12.5–150	$y = 21.52954 + 3.025933x$	0.994962	0.098509
<i>Calibration in sample matrix (0.91 g/mL seq)</i>			
12.5–150	$y = 36.25894 + 2.693023x$	0.996094	0.097912
<i>Calibration in sample matrix (3.64 g/mL seq)</i>			
12.5–150	$y = 39.89038 + 2.338246x$	0.994809	0.095984
<i>Calibration in sample matrix (10 g/mL seq)</i>			
12.5–150	$y = 28.83885 + 1.580462x$	0.998475	0.099325

^a x= GC 'ye enjekte edilen miktar, y= Alan olarak ECD tepkisi.

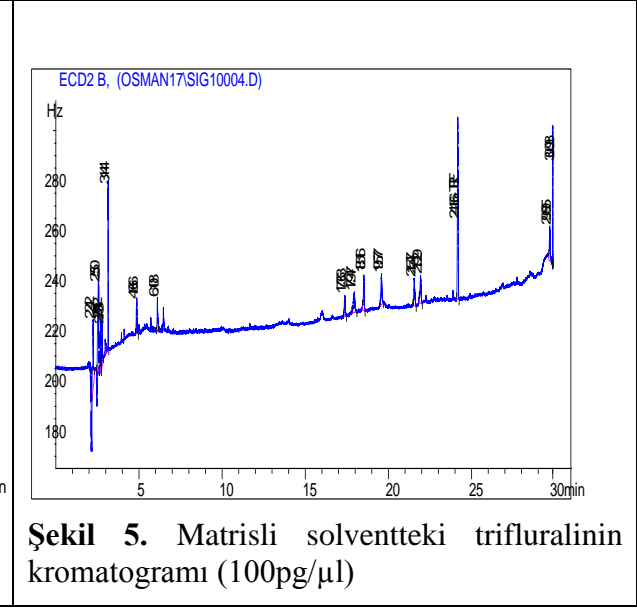
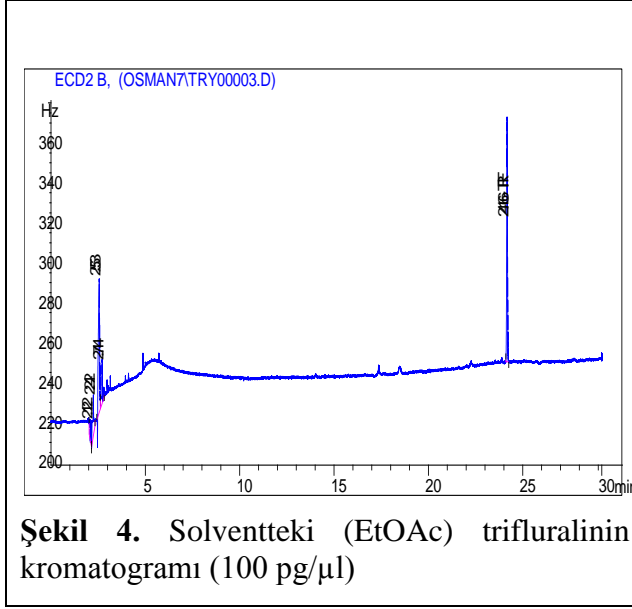
4.1.3. Tesbit limiti (Limits of detection, LOD) ve hesaplama limiti (Limit of quantification, LOQ)

Pestisit kalıntı analizlerinde genellikle cihazdan elde edilen sinyal: gürültü oranı 3 olarak bulunan konsantrasyon LOD olarak kabul edilmekte, sinyal: gürültü oranı 10 olarak bulunan konsantrasyon ise LOQ olarak kabul edilmektedir. Oysa bu yaklaşım Singh et al. (2004 and 2007) 'ın belirttiği üzere hatalıdır. Çünkü LOD ve LOQ değerleri sonuçta işimize maksimum kalıntı limiti (maximum residue limit, MRL) ile karşılaşma yapmamıza yarayacaktır ve LOD ve /veya $LOQ \leq MRL$ olmalıdır. Yani dedeksiyon limitimiz kalıntı limitinden küçük olmalıdır. Bu durumda tüm analitik metodun tesbit limiti sadece bir cihazın, GC nin tesbit limitine (Instrument dedection limit, IDL) indirgenemez. MRL tüm metodun dedeksiyon limitiyle (Estimated Detection Limit, EMDL) karşılaştırılmalıdır. Çalışmamızda, Singh et al. (2004 and 2007) tarafından ortaya konulan formüllerle, IDL değeri 9.47 µg/ml ve EMDL değeri de 11.41 µg/g olarak bulunmuştur.

4.1.4. Matris Etkisi

Matris etkisi (ME%) Eşitlik 5 (Kanrar et al., 2010) kullanılarak hesaplanmış ve %25.49 olarak bulunmuştur. Şekil 4 ve 5 de GC-ECD sisteminde aynı miktar trifluralin standardının solventteki pik tepkisi ile örnek matrisi içindeki tepkisinin farkı görülmektedir.

(5)



4.1.5. Geri alım ve ölçümlerin kesinliği (Recovery and precision)

Trifluralin ile 1 g toprağa 500 ng seviyesinde zenginleştirilen (fortification, spiking) topraktan 7 tekrarlı analitik porsiyon alınmış, yukarıda açıklanan metot ile analiz edilmişlerdir. Değerlendirilmesi de 0.91 g/ml örnek eşdeğer miktarında örnek matrisi kalibrasyonu kullanılarak yapılmıştır. $y = 36.25894 + 2.693023x$ eşitliği de analitik fonksiyon olarak kullanılmıştır (Tablo 2). Trifluralin geri alımları % 87.18 ile % 93.94 arasında (ortalama % 91.32) olmuştur. Tekrar edilebilirlik olarak da % 3.15 değeri bulunmuştur. SANCO (2009) dökümanında bunların limitleri, konsantrasyona, yani bizim çalışmamızdaki fortifikasyon seviyesine, bağlı kalmaksızın geri alım için % 70–120, tekrar edilebilirlik için ise $RSD \leq 20\%$ şeklindedir.

4.2. Trifluralin Kayıplarının Hesaplanması

Rüzgar erozyonu ile taşınan sedimentlerdeki trifluralin konsantrasyonu tüm tuzak yükseklikleri için $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak hesaplanmıştır. Başlangıçta uygulanan trifluralin miktarını bulmak için, herbisit uygulamadan hemen sonra 10 cm derinlikten toprak örnekleri (zero-time sample) alınmış, ve analiz edilmişlerdir. Bu değer 1313.39 ng/g olarak bulunmuştur. Oysa 2 kg a.i. /ha trifluralin uygulamasıyla, deneme alanına 540 g herbisit uygulanmış, dolayısıyla uygulanan herbisit miktarı 1563 ng/g beklenir. Buradan da herbisit uygulama performansı % 84.03 olarak bulunmuştur.

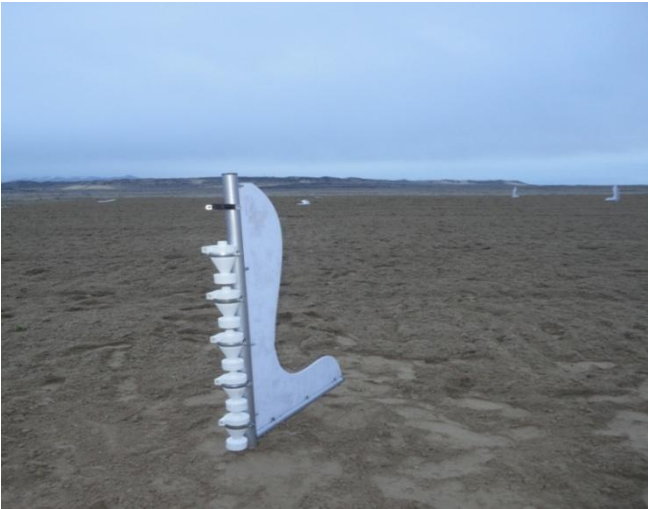
Taşınan herbisit miktarı da başlangıçta uygulananın % si olarak hesaplanmıştır. Ortalama taşınan trifluralin miktarı 450.08 ng/g olarak bulunmuştur. Bu da başlangıçta uygulananın % 34.27 sine karşılık gelmektedir.

4.3. Rüzgar erozyonu ile taşınan sedimentlerde trifluralin miktarı

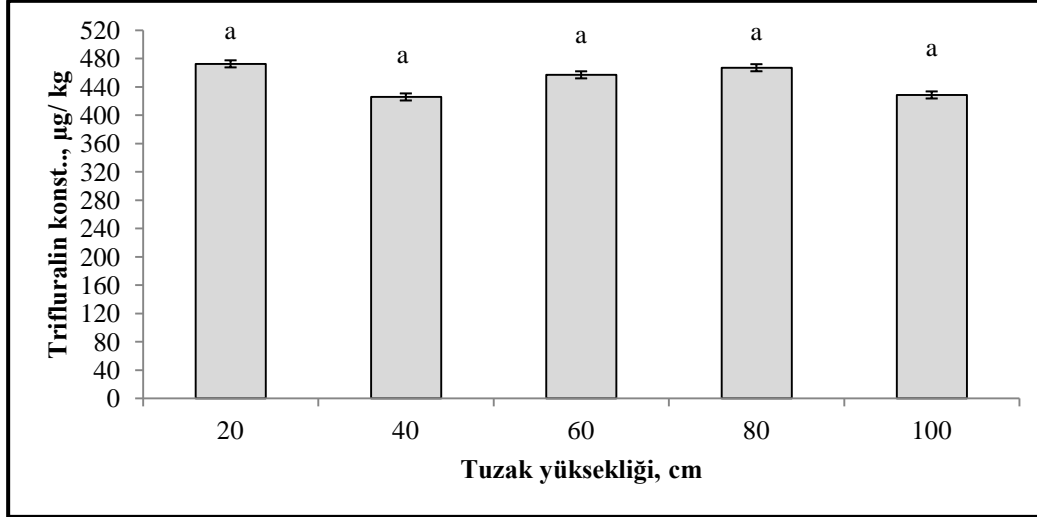
18 Mart – 21 Mayıs 2011 tarihleri arasında 4 rüzgar erozyonu olmuş, toplam toprak kaybı 0.672 t/ha (Tiryaki ve ark., 2012) olarak bulunmuştur. Bu da 0.302 g trifluralin/ha değerine eşdeğerdir. Tuzak yüksekliğine (Şekil 6) bağlı kalmaksızın trifluralin bütün tuzaklarda tesbit edilmiştir. Şekil 7 da beş farklı yükseklikte trifluralin konsantrasyonu görülmektedir. Trifluralin konsantrasyonu 425.66-472.41 µg/kg arasında değişmiştir. Tuzak yüksekliğinin trifluralin yüksekliğine etkisi olmamıştır. Benzeri şekilde erozyon olayları arasında konsantrasyonda bir fark bulunamamıştır. Bu konuda Larney et al. (1999) tuzak yüksekliği ile herbisit konsantrasyonu arasında hiçbir ilişki bulmazken, Cessna et al. (2006) tuzak yüksekliği ve uygulamadan sonraki erozyon olaylarının trifluralin konsantrasyonunu farklı etkilediğini belirtmişlerdir. Bu yorum ve bulgularda meteorolojik koşulların, toprak tipi, fotodegradasyon ve buharlaşma kayıplarının etkisi olabileceğini araştırmacılar belirtmişlerdir.

Dört erozyon olayından sonra yüzey topraklarında bulunan trifluralin konsantrasyonu (626.05 µg/kg), rüzgarla taşınandan (450.08 µg/kg) fazla bulunmuştur. Benzeri sonuçları Cessna et al. (2006) da rapor etmişlerdir. Tuzak yüksekliği arttıkça, taşınan sediment miktarı, dolayısıyla trifluralin miktarı da azalmıştır. Best direklerinin 20, 40, 60, 80, ve 100 cm yükseklikteki tuzaklarından toplanan trifluralin miktarları, sırasıyla, 3.35, 0.81, 0.44, 0.42 and 0.33 µg olarak bulunmuştur.

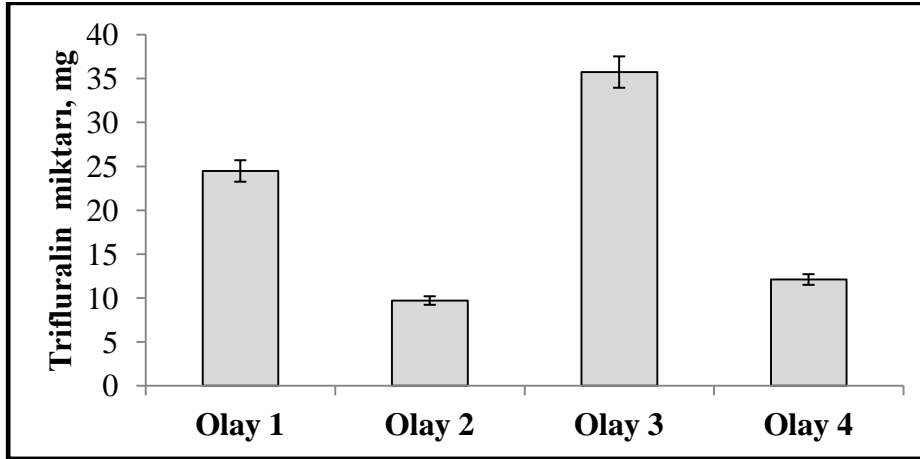
Deneme alanında rüzgarla taşınan bütün trifluralin kayıpları da hesaplanmıştır. Her bir tuzak yüksekliğindeki toprak kayıplarının birleştirilmesi ile Olay 1, Olay 2, Olay 3 ve Olay 4 hesaplanan trifluralin kayıpları da, sırasıyla, 24.23, 9.71, 35.73 ve 12.10 mg olarak bulunmuştur. Toplam kayıp değeri de 81.77 mg (Şekil 8) olmuştur. Bu da başlangıçta uygulananın % 0.018'idir. Bu bulgular Larney et al. (1999) and Cessna et al. (2006) bulguları ile farklılık gösterse de, yağış miktarı, toprak tipi, fotodegradasyon, buharlaşma kayıpları ve mikroorganizmaların oluşturduğu degradasyon bu konuda etkin birer faktördür.



Şekil 6. Toprak yüzeyinden 20, 45, 60, 80 and 100 cm yüksekliklere monte edilmiş olan Best tuzakları



Şekil 7. Beş farklı tuzak yüksekliğinde trifluralin konsantrasyonları. Aynı harfli değerler arasında ($P = 0.05$) önemli bir fark yoktur. Bar çubukları ortalamanın standart hatasını gösterir.

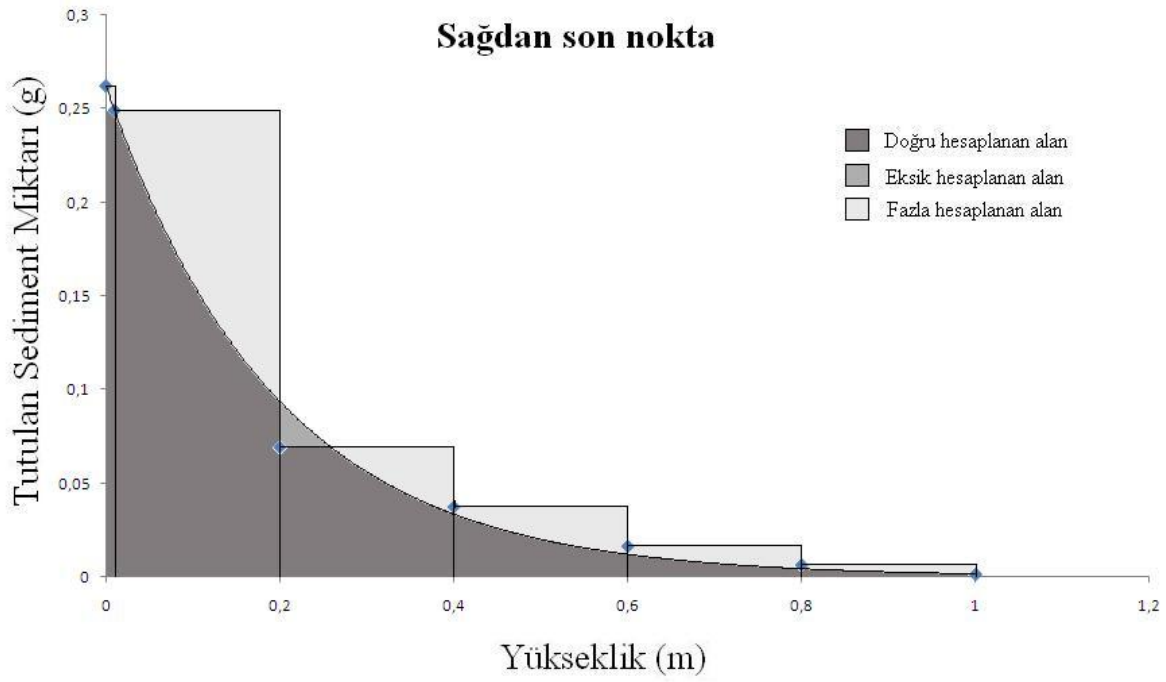


Şekil 8. Farklı erozyon olaylarında trifluralin kayıpları. Bar çubukları ortalamanın standart hatasını gösterir.

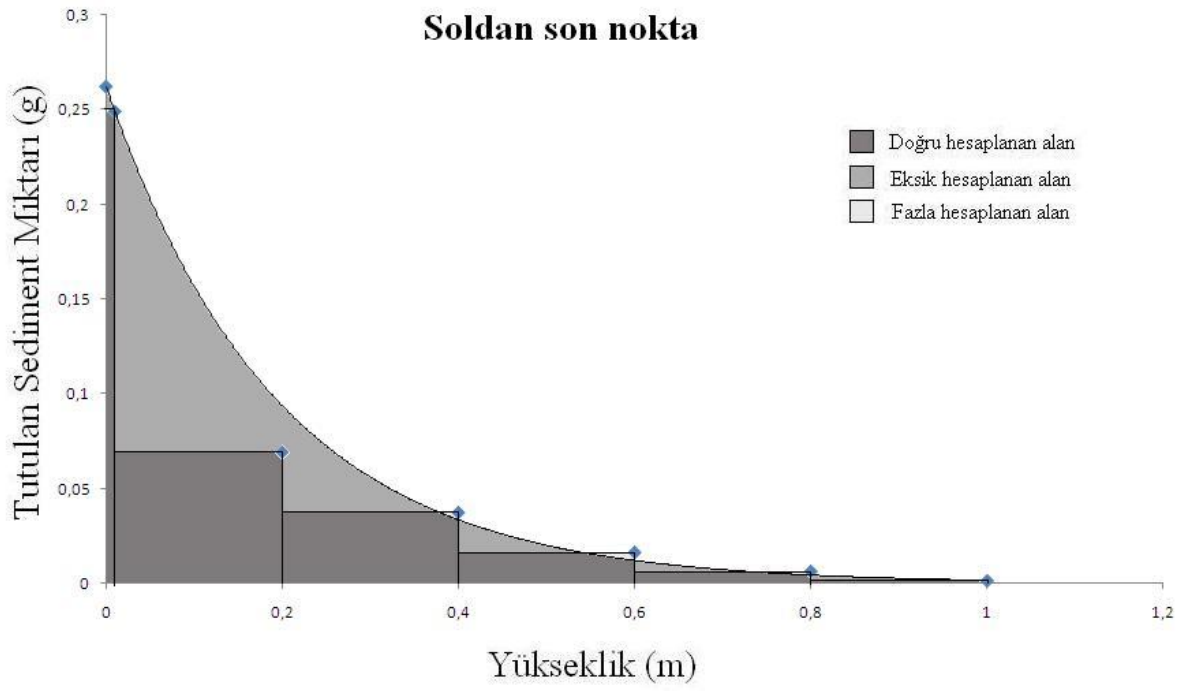
4.4. Toprak Kayıplarının Ölçülmesi

Rüzgar erozyonu denemesi için kurulan parselde 4 olay için ölçüm alınmıştır. Her bir olayda örnekleme yapılan her nokta için sediment akışı (SA) (kg/m^2) üstel modelle modellenmiş, toplam 4 rüzgar erozyonu olayı için 80 adet modelleme yapılmıştır. Toprak yüzeyinden (0 cm) sediment akışı model parametrelerinden belirlenerek ortadan son nokta yöntemine göre SA (kg/m^2) integrasyonla belirlenmiştir. Saltiphone ile her bir olayın süresi ölçülmüş ve her noktadan 1 m'lik mesafeden sediment akış oranı ($\text{kg m}^{-1}\text{h}$) hesaplanmıştır.

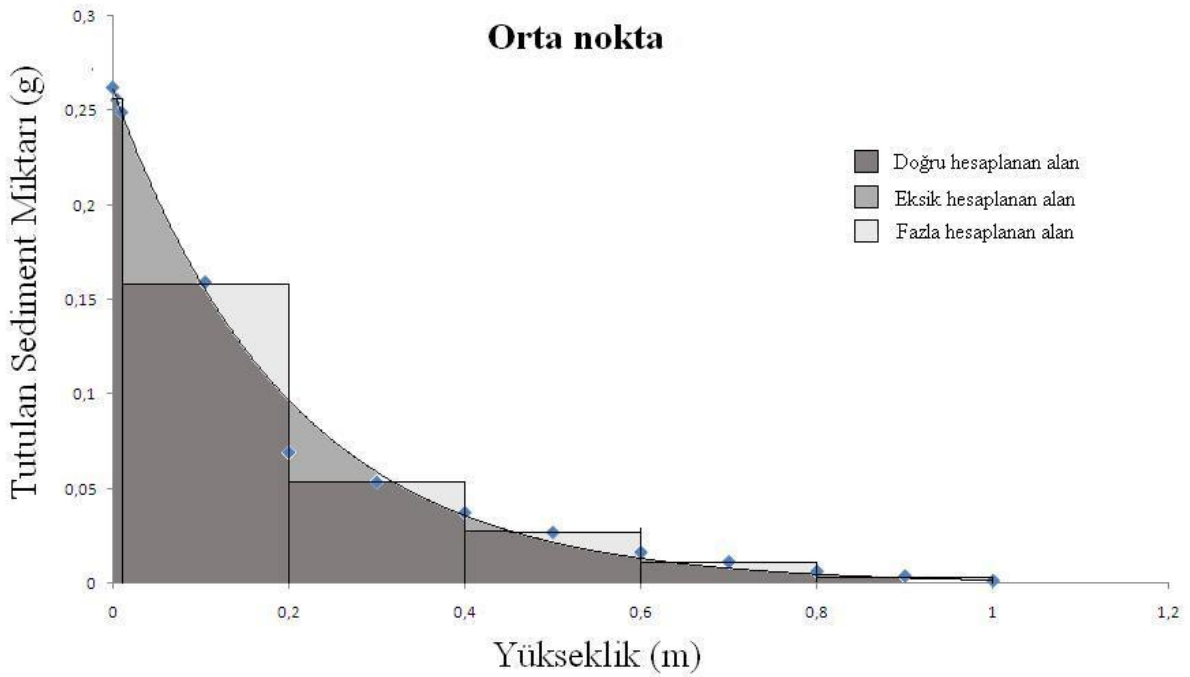
Tuzakların tuttukları sediment miktarının integrasyon hesaplaması değerleri Üstel grafiğe alınmış ve Riemann Sum'ın soldan son nokta, sağdan son nokta ve orta nokta metoduna göre belirlenmiştir. Soldan son nokta ve sağdan son nokta fonksiyonlarında hataların çok yüksek olması nedeni ile hesaplamalar orta nokta metoduna göre yapılmıştır. Şekil 9, 10 ve 11'de Riemann Sum metodlarının hata oranları gerçek değerler için ayrı ayrı grafiksel olarak gösterilmiştir. Grafiklerde noktalar gerçek değerleri, eğim çizgisi Üstel modeli ifade etmektedir.



Şekil 9. Riemann Sum'ın sağdan son nokta metoduna göre grafiksel olarak görünüm.



Şekil 10. Riemann Sum'ın soldan son nokta metoduna göre grafiksel olarak görünüm.



Şekil 11. Riemann Sum'ın orta nokta metoduna göre grafiksel olarak görünüm.

Tablo 3’de olay bazında gerçekleşen olaylara ait SAO ve tanımlayıcı istatistikleri verilmiştir. SAO’nun normal dağılım gösterip göstermediği Komogorov Smirnov testi ile değerlendirilmiştir ($p<0.05$). 2. ve 3. olaylarda SAO normal dağılım göstermemiştir. Karekök veri düzenleme yöntemi ile verilerin normal dağılımı sağlanmıştır. En yüksek SAO 3. parselin 1. olayında ($0.191 \text{ kg m}^{-1} \text{ h}^{-1}$) en düşük SAO ise 2. parselin 3. olayında belirlenmiştir ($0.077 \text{ kg m}^{-1} \text{ h}^{-1}$). SAO tüm olaylar için orta düzeyde değişim katsayısına (DK) sahiptir. Olaylar için DK % 68 ile 39 arasında değişim göstermektedir. Parseller ve olaylar arasında farklı SAO belirlenmesi parsellerin organik madde kapsamı, bünye özellikleri, agregat büyüklüğü dağılımı, nem içeriği gibi toprak özellikleri, yüzey pürüzlülüğündeki farklılıklar, zamanla parsel içerisindeki bitki örtüsünün boyu ve kapalılığındaki değişimler, toprak yüzeyindeki gevşek materyalin miktarı ve olay esnasında oluşan ortalama ve maksimum rüzgar hızları ile yakından ilişkilidir.

Tablo 3. Sediment Akış Oranına ait tanımlayıcı istatistikler

	SAO ($\text{kg m}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	SD	DK (%)	Min ($\text{kg m}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	Max ($\text{kg m}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	Skewness	Kurtosis
Olay 1	0,102	0,060	60	0,041	0,229	0,77	-0,75
Olay 2	0,0248	0,017	68	0,012	0,09	3,42	11,05
Olay 2*	0,152	0,039	26	0,112	0,030	2,85	8,37
Olay 3	0,077	0,03	39	0,024	0,193	1,21	1,79
Olay 3*	0,27	0,06	22	0,156	0,440	0,50	0,22
Olay 4	0,178	0,084	47	0,061	0,422	1,32	1,55

4.4.1. Jeoistatistik analiz

Sediment akış oranınının toplam 4 olay için jeoistatistik analizleri yapılmıştır. İncelenen rüzgar erozyonu olaylarında yöne bağlı olarak bir değişim gözlenmediği için 4 farklı yön için oluşturulan varyogram ortalamaları esas alınmıştır. Rüzgar erozyonu olaylarına ait varyogram model ve parametreleri Tablo 4 de, Şekil 12 de ise toplam 4 olaya ait varyogram grafikleri verilmiştir. Tüm olaylarda küresel model en uygun model olarak belirlenmiştir. Gerçekleşen tüm olaylarda SAO farklı düzeylerde konumsal ilişki göstermiştir. En yüksek uzaklığa bağlı ilişki 2. olayda (202 m) en düşük uzaklığa bağlı ilişki ise 1. olayda belirlenmiştir (38 m).

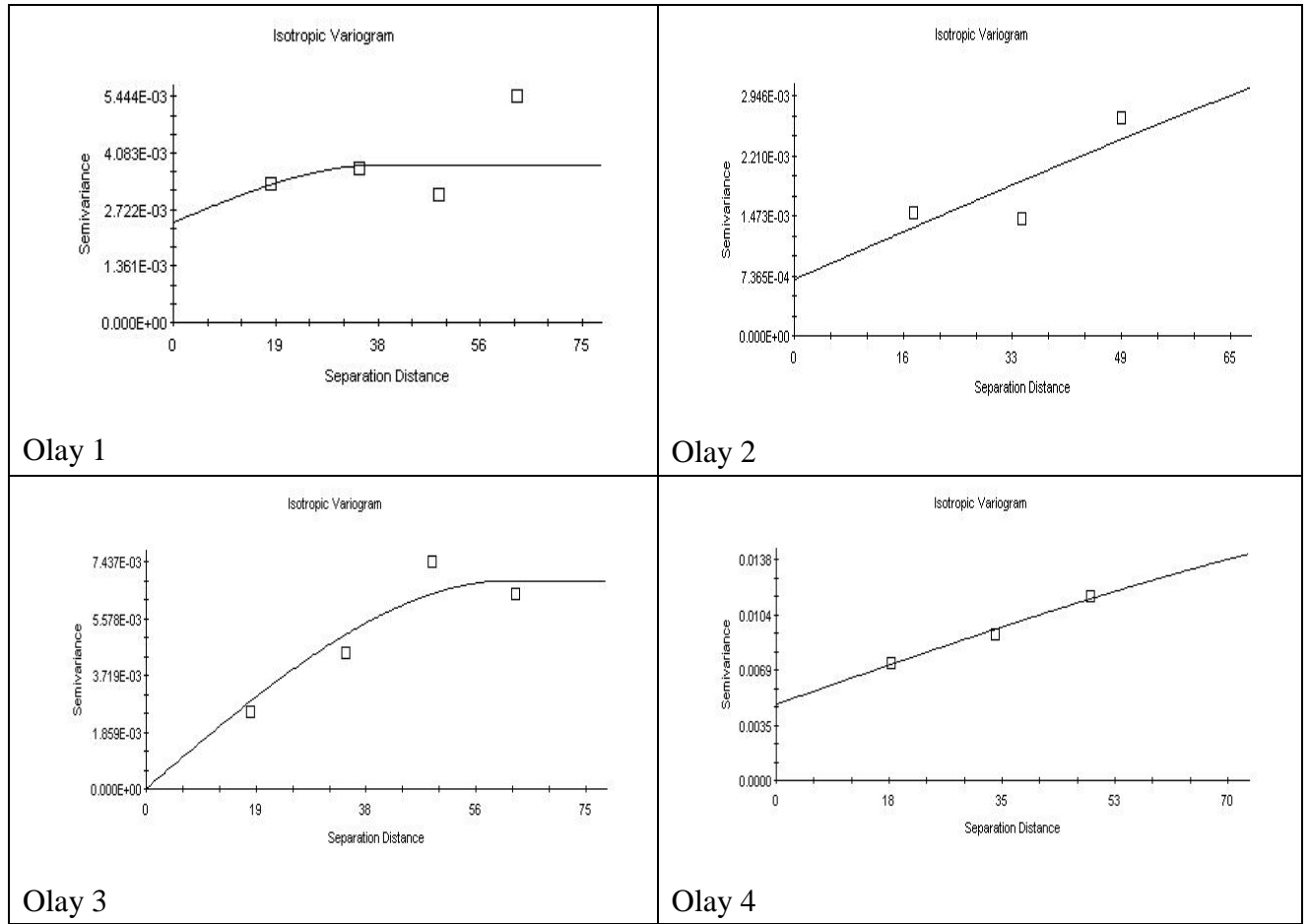
Tablo 4. Sediment akış oranlarına ait varyogram model ve parametreleri

Değişken	Model	Külçe Etkisi (Co)	Sill (Co+C)	Co/Co+C (%)	Uzaklık (m)
Olay 1	Küresel	0,0024	0,0033	80	38
Olay 2*	Küresel	0,000069	0,00055	13	202
Olay 3*	Küresel	0,00001	0,00068	1	62
Olay 4	Küresel	0,0047	0,018	26	142

Konumsal istatistikte külçe etkisinin sill değerine oranı örnekleme noktaları arasındaki ilişkinin gücünü göstermektedir. En yüksek bağımlılık 3. olayda (% 1), en düşük bağımlılık

ise % 80 ile 1. olayda belirlenmiştir. Sonuç olarak incelenen tüm jeostatistik parametrelerde aynı parselde gerçekleşen farklı olaylarda dahi yüksek oranda değişim gözlenmiştir. Bu durum rüzgar erozyonunun olay esaslı değerlendirilmesi gereken bir olgu olduğunu ortaya koymaktadır.

Zamana ve konuma bağlı olarak SAO değerinde gerçekleşen değişim; bir önceki olayla ilişkili olarak yüzey koşullarının ve toprak neminin farklılık göstermesi, zamanla mevcut bitki örtüsünün boy ve kapalılığının artması, iklim özelliklerine bağlı olarak toprak nemindeki değişimler, olay esnasında gerçekleşen ortalama ve en yüksek rüzgar hızları ile açıklanabilir.

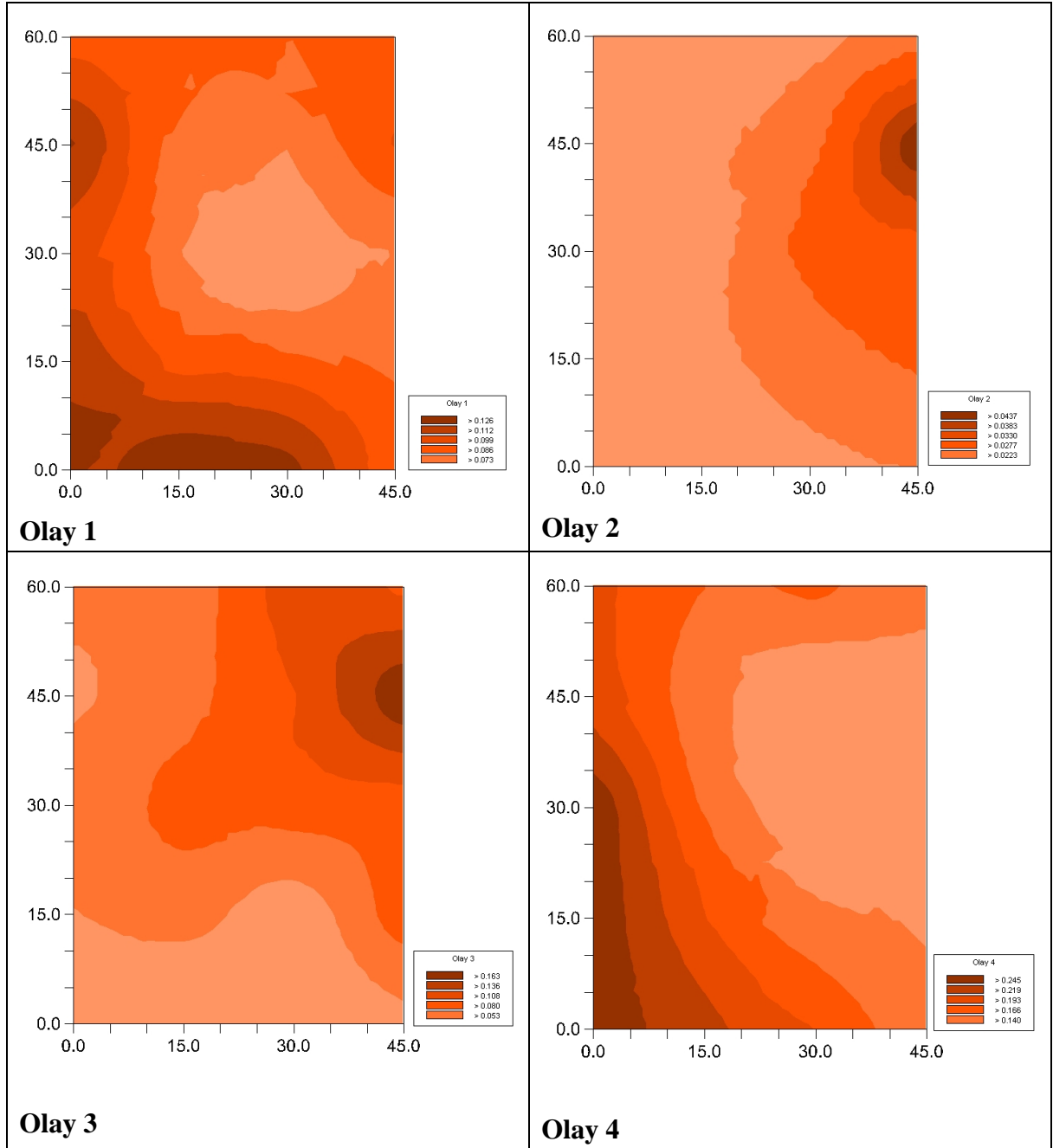


Şekil 12. Sediment Akış Oranlarına ait variogram model ve parametreleri.

4.4.2. Konumsal analiz

Jeostatistik analizleri ile varyogram model ve parametreleri belirlenmiş 4 olayın kriging haritaları oluşturulmuş ve ölçüm mevkilerinde SAO'nun olay esaslı konumsal deseni belirlenmiştir (Şekil 13). İncelenen tüm kestirim (kriging) haritalarında SAO, olay esnasındaki rüzgar yönüne bağlı olarak farklı konumsal dağılım göstermiştir. 4 olayda ortalama rüzgar hızları sırasıyla 6.7, 7.0, 6.9 ve 6.3 m s⁻¹ ölçülmüştür. Tüm olaylarda ortalama rüzgar hızları çok farklı değilken, olay süreleri açısından önemli farklılıklar vardır. 4. olay

yaklaşık 1 saat sürmüşken, 1. olay 3, 2. olay 8 ve 3. olay ise yaklaşık 7 saat sürmüştür. Ortalama rüzgar hızı ve süresi en düşük 4. olayda belirlenmesine rağmen SAO en yüksek değerlerle bu parselde dağılım göstermiştir. 2. olay ise en yüksek ortalama rüzgar hızı ve süresine sahip olup SAO en düşük değerlerle dağılım göstermiştir. Kriging haritalarından da anlaşıldığı üzere hakim rüzgar 1. olayda kuzeydoğu-güneybatı, 2. olayda batı-doğu, 3. olayda güneybatı-kuzeydoğu ve 4. olayda ise kuzeybatı-güneydoğu doğrultularında esmiştir.



Şekil 13. Deneme alanına ait SAO'nun konumsal dağılımı

4.4.3. Toplam toprak kayıpları

Toprak yüzeyinden (0 cm) toplam sediment taşınımı model parametrelerinden belirlenerek ortadan son nokta yöntemine göre Q_z (kg/m) integrasyonla belirlenmiştir (Tablo 5). Denemede kurulan 20 direkte her bir direk için taşınan toplam sediment miktarları ayrı ayrı verilmiştir. Ayrıca direk arası mesafe olan 15 m taşınan sediment miktarları da verilmiştir.

Araziden taşınan toplam sediment miktarları, kriging haritalarının gösterdiği rüzgar yönüne göre hesaplanmıştır (Tablo 6). Birinci olayda hakim rüzgar kuzydoğudan-güneybatı yönüne doğru gerçekleştiğinden 1, 2, 3, 4, 5, 12, 13 ve 14 nolu direklerde, ikinci olayda batıdan doğu yönüne doğru gerçekleştiğinden 8, 9, 10, 11 ve 12 nolu direklerde, üçüncü olayda güneybatıdan kuzeydoğu yönüne doğru gerçekleştiğinden 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ve nolu direklerde ve dördüncü olayda ise güneybatıdan kuzeydoğu yönüne doğu gerçekleştiğinden 1, 2, 3, 4, 5, 12, 13 ve 14 nolu direklerde tutulan sediment miktarlarından deneme alanından geçen toplam sediment miktarları hesaplanmıştır. Deneme alanından birinci olayda toplamda 53.840 kg/2,7 da, ikinci olayda 21.566 kg/2,7 da, üçüncü olayda 79.391 kg/2.7 da ve dördüncü olayda ise 26.888 kg/2.7 da toprak erozyonla uzaklaşmıştır. 4 olay sonunda deneme alanından toplamda 181.685 kg/2.7 da (672.9 kg/ha) toprak taşınmıştır.

Tablo 5. Dört olay için direk bazında taşınan sediment miktarları Q_z .

Direk No	Olay 1		Olay 2		Olay 3		Olay 4	
	kg/m	kg/15m	kg/m	kg/15m	kg/m	kg/15m	kg/m	kg/15m
1	0,552	8,280	0,193	2,892	0,128	1,919	0,347	5,209
2	0,455	6,821	0,141	2,115	0,346	5,184	0,241	3,610
3	0,316	4,745	0,193	2,890	0,440	6,602	0,352	5,273
4	0,713	10,697	0,100	1,496	0,321	4,811	0,158	2,369
5	0,168	2,513	0,146	2,197	0,400	6,002	0,179	2,687
6	0,296	4,445	0,193	2,890	0,427	6,402	0,122	1,831
7	0,299	4,483	0,115	1,730	0,857	12,850	0,221	3,310
8	0,289	4,342	0,139	2,078	0,681	10,215	0,115	1,730
9	0,494	7,411	0,730	10,952	1,309	19,636	0,102	1,535
10	0,164	2,456	0,164	2,458	0,620	9,294	0,121	1,821
11	0,248	3,719	0,234	3,517	0,697	10,456	0,107	1,607
12	0,144	2,165	0,171	2,561	0,302	4,536	0,102	1,535
13	0,637	9,554	0,158	2,367	0,253	3,800	0,198	2,973
14	0,604	9,065	0,129	1,936	0,164	2,454	0,215	3,232
15	0,129	1,929	0,153	2,301	0,464	6,966	0,134	2,014
16	0,147	2,204	0,147	2,204	0,609	9,141	0,116	1,747
17	0,157	2,355	0,169	2,528	0,491	7,358	0,092	1,384
18	0,169	2,528	0,163	2,439	0,714	10,715	0,051	0,769
19	0,129	1,936	0,262	3,935	0,650	9,756	0,097	1,450
20	0,282	4,223	0,237	3,548	0,214	3,211	0,102	1,535

Tablo 6. Dört olay için taşınan toplam sediment miktarları Q_t .

1. Olay			2. Olay			3. Olay			4. Olay		
Direk No	Q_z kg/15m	TRF mg	Direk No	Q_z kg/15m	TRF mg	Direk No	Q_z kg/15m	TRF mg	Direk No	Q_z kg/15m	TRF mg
1	8,280	3,726	8	2,078	0,935	5	6,002	2,701	1	5,209	2,345
2	6,821	3,070	9	10,952	4,929	6	6,402	2,882	2	3,610	1,625
3	4,745	2,136	10	2,458	1,107	7	12,850	5,784	3	5,273	2,373
4	10,697	4,814	11	3,517	1,583	8	10,215	4,598	4	2,369	1,066
5	2,513	1,131	12	2,561	1,153	9	19,636	8,838	5	2,687	1,209
12	2,165	0,974				10	9,294	4,183	12	1,535	0,691
13	9,554	4,300				11	10,456	4,706	13	2,973	1,338
14	9,065	4,080				12	4,536	2,042	14	3,232	1,455
Top.	53.840	24,233		21.566	9,707		79.391	35,733		26.888	12,102

Sedimentlerle taşınan toplam trifluralin miktarları taşınan sedimentlerin miktarlarının trifluralin konsantrasyonları ($450.08 \mu\text{g/kg}$) ile çarpılarak hesaplanmıştır. Buna göre birinci olayda toplam $24.233 \text{ mg}/2.7\text{da}$, ikinci olayda $9.707 \text{ mg}/2.7 \text{ da}$, üçüncü olayda $35.733 \text{ mg}/2.7 \text{ da}$ ve dördüncü olayda ise $12.102 \text{ mg } 2.7\text{da}^{-1}$ trifluralin rüzgar erozyonu ile taşınmıştır. Toplamda deneme alanından $81.775 \text{ mg}/2.7 \text{ da}$ (300.3 mg/ha) trifluralin taşınmıştır.

5. SONUÇ

Bu çalışmanın amacını kalıntı analizlerinin ekstraksiyon, clean-up, konsantrasyon ve basamaklarını içeren QuEChERS metodu karşılamıştır. Bu çalışmada trifluralin kumlu-tınlı topraklara karıştırılarak uygulanmıştır. Rüzgarla taşınan sedimentlerde tesbit edilen trifluralin konsantrasyonu trifluralin yüksekliğine bağlı olarak artmamıştır. Trifluralin toprağa karıştırılarak uygulanan bir herbisit olduğu için, uygulama ile erozyon arasındaki geçen süreye bağlı kalmaksızın sedimentlerde trifluralinin bulunuşu trifluralinin toprak yüzeyinden aşağı doğru hareketine bağlı olabilir. Ayrıca toprak yüzeyine uygulanan herbisitlerin rüzgarla taşınması daha kolay olmaktadır. Bu tür çalışmalarda herbisit konsantrasyonu yüzey toprağında rüzgarla taşınandan daha az olmaktadır.

6. KAYNAKLAR

Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Štajnbaher, D. and Schenck, F.J. 2003. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and Dispersive Solid-Phase Extraction for the Determination of Pesticide Residues in Produce. Journal of AOAC International, 86 (2): 412-431.

Arimoto, R., Webb, J.L. and Conley, M. 2005. Radioactive contamination of atmospheric dust over Southeastern New Mexico. Atmospheric Environment. 39: 4745-4754.

Belmonte Vega, A., Garrido Frenich, A. and Martinez Vidal, J.L. 2005. *Anal. Chim. Acta.* 538, 117.

Biielders, C.L., Rajot, J.L. and Amadou, M. 2002. Transport of soil and nutrients by wind in bush fallow land and traditional managed cultivated fields in the Sahel. *Geoderma*, 109: 19-39.

Buschiazzo, D.E., Zobeck, T.M. and Abascal, A. 2007. Wind erosion quantity and quality of an Entich Haplustoll of the semi-arid pampas of Argentina. *Journal of Arid Environmental*, 69, 29-39.

Cessna, A.J., Wolf, T.M., Stephenson, G.R. and Brown, R.B. 2005. Pesticide movement to field margins: routes, impacts and mitigation. *Field boundary habitats: implications for weed, insect and disease management*, 1: 69-112.

Cessna, A.J. and Allan, J. 2009. Pesticides in the environment: Real or Imagined. Agriculture and Agri-food Canada, Research Centre, Lethbridge, AB. <http://www.ssca.ca/conference/conference2005/Cessna.pdf>. Erişim tarihi 04.01.2012.

Commission of the European Communities, (2000). Directive 2000/60/EC, EU Water Framework Directive, Brussels, Belgium.

Clay, S.A., DeSutter, T.M. and Clay, D.E. 2001. Herbicide concentration and dissipation from surface wind-erodible soil. *Weed science*, 49 (3): 431-436.

Duttweiler, D.W. and Malakhov, S.G. 2008. USA-USSR Symposium on environmental transport and transformation of pesticides. *J. Agric. Food Chem.* 25 (5): 975-978.

El-Shoboksy, M.S. and Hussein, F.M. 1993. Effects of dust with different physical properties on the performance of photovoltaic cells. *Solar Energy*. 51: 505-511.

Erell, E. and Tsoar, H. 1999. Spatial variations in the aeolian deposition of dust-the effect of a city: a case study in Be'er-Sheva, Israel. *Atmospheric Environment*. 33: 4049-4055.

Farmer, A.M. 1993. The effects of dust on vegetation: a review. *Environmental Pollution*. 79: 63-75.

Gao, Y., Fan, S. and Sariento, J.L. 2003. Aeolian iron input to the ocean through precipitation scavenging: a modelling perspective and its implications for natural iron fertilization in the ocean. *Journal of Geophysical Research*, 108 (D7): 4221.

Gaynor, J.D. and MacTavish, D.C. 1981. Movement of granular simazine by wind erosion. *HortScience*, 16: 756-757.

Getenga, Z.M., Keng'ara, F.O. and Wandiga, S.O. 2004. Determination of organochlorine pesticide residues in soil and water from river nyando drainage system within Lake Victoria Basin, Kenya. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 72, 335-343.

Glotfelty, D.E., Leech, M.M., Jersey, J. and Taylor, A.W. 1989. Volatilization and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlor and toxaphene. *J. Agric. Chem.* 37: 546-551.

Herut, B. and Krom, M. 1996. Atmosphere input of nutrients and dust into the SE Mediterranean. In Guerzoni, S., Chester, R., (Eds), *The Input of Desert Dust across The Mediterranean*. Kluwer Academic, Dordrecht, pp. 349-368.

Huber, W. 2004. On the use of the correlation coefficient r for testing the linearity of calibration functions. *Accred Qual Assur.* 9, 726.

Hoffmann, C., Funk, R., Li, Y. and Sommer, M. 2008. Effect of grazing on wind driven carbon and nitrogen ratios in the grasslands of Mongolia. *Catena*, 75: 182-190.

Jickells, T.D., An, Z.S., Andersen, K.K., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J.J., Boyd, P.W., Duce, R.A., Hunter, K.A., Kawahata, H., Kubilay, N., LaRoche, J., Liss, P.S., Mahowald, N., Prospero, J.M., Ridgwell, A.J., Tegen, R. and Torres, R. 2005. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science*, 308: 67-71.

Kanrar, B., Mandal, S. and Bhattacharyya, A. 2010. Validation and uncertainty analysis of a multiresidue method for 42 pesticides in made tea. tea infusion and spent leaves using ethyl acetate extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A.*, 1217, 1926–1933.

Koesukwiwat, O., Sanguankaew, K. and Leepipatpiboon, N. 2008. Rapid determination of phenoxy acid residues in rice by modified QuEChERS extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 626: 10-20.

Larney, F.J., Cessna, A.J. and Bullock, M.S. 1997. Herbicide Residues in Windblown Sediment. Soil Quality Program Research Factsheet CSQ06. Agriculture and Agri-Food Canada, 107 Science Cres., Saskatoon, SK S7N 0X2.

Larney, Francis J., Cessna, Allan J. and Bullock M.S. 1999. Herbicide Transport on Wind-Eroded Sediment. *J Environ Qual.* 28 (5): 1412-1421.

Lefevre, R.A. and Ausset, P. 2002. Atmospheric pollution and building materials: stone and glass. In: Siegesmund, S., Vollbrecht, A., Weiss, T. (Eds.) *Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies: Geological Society Special Publications*, 205: 329-345.

Lesueur, C., Gartner, M., Mentler, A. and Fuerhacker, M. 2008. Comparison of four extraction methods for the analysis of 24 pesticides in soil samples with gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-ion trap-mass spectrometry. *Talanta* 75: 284-293.

Lehotay, S. J., Maštovská, K. and Lightfield, A. R. 2005. Use of Buffering and Other Means to Improve Results of Problematic Pesticides in a Fast and Easy Method for Residue Analysis of Fruits and Vegetables. *Journal of AOAC International*, Vol. 88, No. 2: 615-629.

McFadden, L.D., Wells, S.G. and Jercinovich, M.J. 1987. Influences of eolian and pedogenic processes on the origin and evolution of desert pavements. *Geology* 15: 504-508.

Li, F.R., Zhang, H., Zhang, T.H. and Shirato, Y. 2003. Variation of sand transportation rate in sandy grassland along a desertification gradient in northern China. *Catena*, 53: 255-272.

Miller, J.N. and Ambrus, A. 2005. Significance Test 1, Statistics in Calibration Analysis, I and II. Manual on Basic Statistics. In Lectures Database FAO/IAEA Workshop on Introduction to QC/QA Measures in Pesticide Residue Analytical Laboratories, Seibersdorf, Vienna Austria, September 12– October 7.

Olsson-Seffer, P. 1908. Relation of wind to topography of coastal drift sands. *Journal of Geology*, 16: 549-564.

Patel, K., Fussell, R.J., Goodall, D.M. and Keely B.J. 2003 Analysis of pesticide residues in lettuce by large volume-difficult matrix introduction-gas chromatography-time of flight-mass spectrometry (LV-DMI-GC-TOF-MS). *Analyst*, 128: 1228-1231.

Peligi-Ba, K.B., Parker, A. and Price, M. 2001. Elemental contamination of rainwater by airborne dust in Tamale township area of the northern region of Ghana. *Environmental Geochemistry and Health*: 329-342.

Primbs, T., Wilson, G., Schmedding, D., Higgingbotham, C. and Simonich, S.M. 2008. Influence of Asian and Western United States agricultural areas and fires on the atmospheric transport of pesticides in the Western United States. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6519–6525

Rashid, A., Nawaz, S., Barker, H., Ahmad, I. and Ashraf, M. 2010. Development of a simple extraction and clean-up procedure for determination of organochlorine pesticides in soil using gas chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1217, 2933–2939.

Reynolds, R., Belnap, J., Reheis, M., Lamothe, P. and Luiszer, F. 2001. Aeolian dust in Colorado Plateau soils: nutrient inputs and recent change in source. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 98: 7123-7127.

Rouf Mamun Md. Iqbal, Park Jong Hyouk, Choi Jeong-Heui, Hee Kwon Kim, Woo Jung Choi, Seong-Soo Han, Kyungsup Hwang, Nam-IK Jang, Mohamed Ezzat Assayed, Mohamed Anwer El-Dib, Ho-Chul Shin, A. M. Abd El-Aty, Jae-Han Shim. 2009. Development and validation of a multiresidue method for determination of 82 pesticides in water using GC J. Sep. Sci., 32, 559 – 574.

SANCO, 2009. Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed. Document No. SANCO/10684.

Schulz, D. 1992. Obergrenze für den Dioxingehalt von Ackerböden. Zeitschrift der Umweltchemie und Ökotoxikologie 4: 207-209.

Singh, S.B., Foster, G.D. and Khan, S.U. 2004. Microwave-assisted extraction for the simultaneous determination of thiamethoxam, imidacloprid, and carbendazim residues in fresh and cooked vegetable samples. J. Agric. Food Chem. 52, 105-109.

Singh, S.B., Foster, G.D. and Khan, S.U. 2007. Determination of thiophanate methyl and carbendazim residues in vegetable samples using microwave-assisted extraction. Journal of Chromatography A. 1148, 152–157.

Sofuoglu, A., Cetin, E. and Bozacioglu, S.S. 2004. Short-term variation in ambient concentrations and gas/particle partitioning of organochlorine pesticides in Izmir, Turkey. Atmospheric Environment 38: 4483-4493.

Sterk, G., Lopez, M.V. and Arrue, J.L. 1999. Saltation transport on a silt loam soil in northeast Spain. Land Degradation and Development, 10: 545-554.

Tiryaki, O. 2006. Method validation for the analysis of pesticide residues in grain by thin-layer chromatography. Accreditation and Quality Assurance., 11, 10, 506-514.

Zobeck, T.M., Sterk, G., Funk, R., Rajot, J.L., Stout, J.E. and Van Pelt, R.S. 2003. Measurement and data analysis methods for field-scale wind erosion studies and model validation. Earth Surface Processes and Landforms, 28: 1163-1188.

Zobeck, T.M. and Van Pelt, R.S. 2006. Wind induced dust generation and transport mechanics on a bare agricultural field. Journal of Hazardous Materials, 132: 26-38.