

**GÖKSU DELTASI SUCUL EKOSİSTEMİNDE  
ENDOSÜLFAN VE METHAMİDOPHOS  
PESTİSİTLERİNİN KALINTI DÜZEYLERİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**MUTLU YALVAÇ**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ  
ANA BİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

**MERSİN**

**HAZİRAN-2005**

**GÖKSU DELTASI SUCUL EKOSİSTEMİNDE  
ENDOSÜLFAN VE METHAMİDOPHOS PESTİSİTLERİNİN  
KALINTI DÜZEYLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**MUTLU YALVAÇ**

**Mersin Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği  
Ana Bilim Dalı**

**DOKTORA TEZİ**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. FADİME TANER**

**MERSİN  
HAZİRAN-2005**

Bu tezin gerek bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan ve aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy birliği ile Doktora Tezi olarak kabul ediyoruz.

İmza  
Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Fadime TANER

İmza  
Jüri Üyesi  
Prof. Dr. Kemal GÜR

İmza  
Jüri Üyesi  
Prof. Dr. Özden BAŞTÜRK

İmza  
Jüri Üyesi  
Doç. Dr. Mustafa ÖZYURT

İmza  
Jüri Üyesi  
Yrd.Doç.Dr.Fulya Yücesoy ERYILMAZ

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun ...../...../.....tarih ve ...../..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mahir TURHAN  
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Kanunu hükümlerine tabidir  
Tez çalışması 2002K120460CB kodlu DPT Projesince desteklenmiştir.

## ÖZ

Göksu Deltası uluslararası sözleşmeler ve kanunlarla koruma altına alınmış doğal bir sulak alandır. Verimli tarım alanları ile çevrili Göksu Deltası'nda etiket ve tavsiye dışı pestisit yaygın kullanılmaktadır. Çalışmada, Göksu Deltası sucul ekosisteminde yaygın olarak kullanılan pestisitlerden organik klorlu (OC),  $\alpha$ -Endosülfan ( $\alpha$ -ES),  $\beta$ -Endosülfan ( $\beta$ -ES), Endosülfansülfat (ESS) ve organik fosforlu Methamidophos (MP) derişimleri, su, çökel ve dört farklı balık türünün karaciğer ve kas dokusunda araştırılmıştır.

Göksu Deltası'nda belirlenen dört farklı istasyondan iki yıl arayla su, çökel ve balık örnekleri bahar ve sonbahar aylarında alınmış ve derin dondurucuda analiz edilinceye kadar korunmuşlardır. Örnekler modifiye edilen standart yöntemlere göre OC ve OP pestisit kalıntıları için sırasıyla, GC/ECD ve GC/NPD ile analiz edilmiştir.

Araştırma sonucunda su örneklerinde:  $\alpha$ -ES 0,21-246,60ng/L;  $\beta$ -ES 0,24-57,70 ng/L; ESS 3,81-466,20 ng/L; MP 0,44-29,66 ng/L derişim aralığında olduğu saptanmıştır.

Çökel örneklerinde ise,  $\alpha$ -ES 0,09-0,90 ng/L;  $\beta$ -ES 0,03-0,43 ng/L; ESS 0,001-0,32 ng/kg; MP 2,15-13,36  $\mu$ g/kg derişim aralığında değişmektedir.

Balık örneklerinin kas dokusunda;  $\alpha$ -ES 0,38-78,00  $\mu$ g/kg;  $\beta$ -ES 0,17-8,64  $\mu$ g/kg; ESS 0,09-34,49  $\mu$ g/kg; MP 0,02-2,33 mg/kg aralığında pestisit kalıntısına rastlanırken, aynı bu seviyeler balık örneklerinin karaciğerlerinde;  $\alpha$ -ES için 2,13-400,75  $\mu$ g/kg;  $\beta$ -ES için 0,61-42,75  $\mu$ g/kg; ESS için 1,24-45,25  $\mu$ g/kg ve MP için 0,02-0,66 mg/kg aralığında değiştiği saptanmıştır.

Bu çalışmadan elde edilen bulgular, OC ve OP türü pestisitlerin sudaki derişimlerinin tolere edilebilen değerlerin altında olmakla beraber zamanla arttığını göstermektedir. Balık kasında ve karaciğerinde MP'nin  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES ve ESS'a göre

daha yüksek derişimlerde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, bulgular, pestisitlerin sudaki derişimlerinin çökellerden daha yüksek olduğunu ve su ile alıcı ortamlara taşınacağını göstermektedir. Göksu Deltası sucul ekosisteminde pestisit derişiminin zamanla arttığı ve bu artışın tolere edilen derişimlerin üstüne çıkmaması ve bölgenin şu andaki doğal yapısının korunması için önlemlerin alınması gerektiği sonucuna varılmaktadır.

## ABSTRACT

The Göksu Delta is one of the wetlands, which is protected in the frame of some international agreement and Turkish laws.

In this study  $\alpha$ -Endosulfan ( $\alpha$ -ES),  $\beta$ -Endosulfan ( $\beta$ -ES), Endosulfan sulphate (ESS) and Methamidophos (MP) concentrations in water, sediment and liver and muscles of some different fish samples, collected at determined stations in the Göksu Delta, have been investigated. The sampling was made in two periods; in July and December in a year and repeated for two years.

Samples were preserved in deep freeze until analyses. Water, sediment and fish samples were analyzed according to the modified standard methods by using GC/ECD for OC and GC/NPD for OP.

In the water samples, the  $\alpha$ -ES concentration was between 0,21-246,60 ng/L, the  $\beta$ -ES concentration was between 0,24-57,70 ng/L, the ESS concentration was between 3,81-466,20 ng/L, the MP concentration was between 0,44-29,66 ng/L.

In the sediment samples, the  $\alpha$ -ES concentration was between 0,09-0,90 ng/kg, the  $\beta$ -ES concentration was between 0,03-0,43 ng/kg, the ESS concentration was between 0,001-0,32 ng/kg, the MP concentration was between 2,15-13,36  $\mu$ g/kg.

The  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES, ESS and MP have been investigated in the muscular and liver tissues of four different fish species. In the muscular tissues, the  $\alpha$ -ES concentration was between 0,38-78,00  $\mu$ g/kg, the  $\beta$ -ES concentration was between 0,17-8,64  $\mu$ g/kg, the ESS concentration was between 0,09-34,49  $\mu$ g/kg and the MP concentration was between 0,02-2,33 mg/kg.

In the liver tissues, the  $\alpha$ -ES concentration was between 2,13-400,75  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , the  $\beta$ -ES concentration between 0,61-42,75  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , the ESS concentration was between 1,24- 45,25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and the MP concentration was between 0,02-0,66  $\text{mg}/\text{kg}$ .

The results showed that the pesticide concentration in the muscular tissue was higher than the liver tissues in the fish samples.

Methamidophos was determined in the higher concentration than  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES, ESS in fish samples. Generally the pesticide concentrations in the water samples were higher than sediment samples.

It was found that the concentrations of all kinds of the pesticide (OC-OP) did not exceed the tolerated concentration, and there was an increase in the pesticide concentrations with the year. From findings it can be concluded that the Göksu Delta has to be protected to prevent an increase of pesticides above tolerated concentration.

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmasına birlikte başladığımız merhum hocam Prof. Dr. Oya ZEREN'i saygı ve sevgiyle anıyorum.

Danışmanım Prof. Dr. Fadime TANER'e tez çalışmamda vermiş olduğu destek ve bilimsel katkılarından dolayı, ayrıca göstermiş olduğu anlayış ve hoş görüden dolayı teşekkür ederim.

ME.Ü. Çevre Müh. Bölüm Başkanlığına ve tüm elemanlarına teşekkür ederim. ODTÜ Deniz Bilimleri Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Süleyman TUĞRUL'a bana sağlamış oldukları laboratuvar olanakları için, Pestisit Laboratuvarı Teknisyeni Uz. Kimya Müh. Kubilay YILMAZ'a laboratuvar çalışmalarında vermiş olduğu destek ve yardımları için teşekkür ederim. Silifke Tarım İlçe Müdürlüğü'ne ve Ziraat Müh. Abit DÖLEK'e arazi çalışmalarımı yürütmemde sağlamış oldukları destekten dolayı teşekkür ederim. Prof. Dr. Özden BAŞTÜRK'e bilimsel katkılarından dolayı teşekkür ederim. Doç. Dr. Zeynel A. DEMİREL'e örnekleme istasyonlarının koordinatlarını çıkarmam konusundaki yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında destek ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Arş. Gör. Hüdaverdi ARSLAN, Arş. Gör. Dr. Ergün PEHLİVAN, Arş. Gör. Ece Ü. DEVECİ'ye, Şeniz AKTAN'a ve Rukiye ÖZTÜRK'e teşekkür ederim. Arazi çalışmalarımındaki yardım ve destekleri için Çağlar AYKUL'a ve Erdem ÇAVUŞ'a teşekkür ederim. Doç. Dr. Türkan ÖZSOY'a tez çalışmam süresince vermiş olduğu destekten dolayı teşekkür ederim.

Sevgili anneme, babama ve tüm aileme bütün tez çalışması boyunca göstermiş oldukları sabır ve anlayıştan dolayı teşekkür ederim. Canım kardeşim M. Mete YALVAÇ'a burada sayamadığım bir çok neden ve sabrından dolayı teşekkür ederim.



# İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA</u>
<b>ÖZ</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	iii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	v
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	vi
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	x
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	xiii
<b>SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	xviii
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI</b> .....	4
<b>2.1. TARIMSAL KİMYASALLAR</b> .....	4
2.1.1. Pestisitler.....	4
2.1.1.1 Pestisitlerin sınıflandırılması.....	4
<b>2.2. ORGANİK KLORLU PESTİSİTLER</b> .....	6
2.2.1. Endosülfan Stereoizomerleri ve Metabolitleri.....	15
2.2.2. Endosülfanın İnsan Sağlığına Etkileri.....	17
2.2.3. Endosülfanın Zararlı Etkilerinden Korunma Yolları.....	18
2.2.4. Endosülfanın Metabolizması.....	19
2.2.4.1. Endosülfanın biyolojik parçalanması.....	19
2.2.4.2. Endosülfanın kimyasal parçalanması.....	20
2.2.5. Endosülfanın Türevleri ve Metabolitlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	23
2.2.6. Endosülfan İçin Analitik Metotlar.....	32
2.2.6.1. Biyolojik örnekler.....	32
2.2.6.2. Çevresel örnekler.....	34

2.2.7. Endosülfan ile İlgili Zehirlilik Sınıflandırmaları.....	41
2.3. ORGANİK FOSFORLU PESTİSİTLER.....	44
2.3.1. Methamidophosun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	46
2.3.2. MP İçin Analitik Metotlar.....	48
2.3.3. MP'nin Kullanımı.....	48
2.3.4. MP'nin Çevredeki Dağılımı.....	48
2.3.5. MP'nin Kinetiği, Metabolizması ve Zehirliliği.....	48
2.3.6. MP'nin Çevreye Etkisi.....	50
2.4. TÜRKİYE'DE TARIM İLAÇLARININ KULLANIMI.....	51
2.4.1. Mersin İlinde Kullanılan Tarım İlaçları.....	53
2.5. SULAK ALANLAR.....	59
2.5.1. Sulak Alanların Özellikleri ve Sorunları.....	59
2.5.2. Sulak Alanlara İlişkin Uluslararası Düzenlemeler.....	60
2.5.2.1. Ramsar Sözleşmesi.....	61
2.6. GÖKSU DELTASI VE ÖZELLİKLERİ.....	63
2.6.1. Göksu Nehri.....	63
2.6.2. Göksu Deltası.....	64
2.6.2.1. Göksu Deltasında canlı yaşam.....	66
2.6.2.2. Göksu Deltasının ekolojik önemi.....	67
2.6.2.3. Göksu Deltasında insan kaynaklı faaliyetler.....	68
2.6.2.4. Göksu Deltasının korunması ve yönetimi.....	69
2.6.2.5. Göksu Deltası ile ilgili yapılan araştırmalar.....	70

<b>3. MATERYAL ve METOT</b> .....	71
3.1. MATERYAL.....	71
3.1.1. Çalışma Alanı.....	71
3.1.2. Göksu Deltasından Alınan Su, Çökel, Balık Örneklerinin Özellikleri.....	72
3.1.3. Örneklerin Alınma Şekli ve Korunma Yöntemleri .....	73
3.2. METOT.....	74
3.2.1. Pestisit Kalıntı Analizinde Kullanılan Kimyasal Madde, Sarf Malzeme ve Cihazlar.....	74
3.2.1.1. Kimyasal maddeler.....	74
3.2.1.2. Sarf malzemeler.....	75
3.2.1.3. Cihaz ve ekipmanlar.....	76
3.2.2. Pestisit Analizi İçin Uygulanan Metotlar.....	77
3.2.3. Suda Organik Klorlu ve Organik Fosforlu Pestisit Analizi.....	78
3.2.4. Çökelerde Pestisit Analiz Yöntemi.....	79
3.2.4.1. Organik klorlu pestisit analizi işlem basamakları.....	79
3.2.4.2. Çökelerde organik fosforlu pestisit analizi işlem basamakları.....	81
3.2.5. Balıkta Pestisit Kalıntısı Analiz Yöntemleri .....	82
3.2.5.1. Organik klorlu pestisit analizi işlem basamakları.....	82
3.2.5.2. Organik fosforlu pestisit analizi işlem basamakları.....	84
3.2.6. Analizlerde Kullanılan Sarf Malzemelerin Temizlenmesi.....	86

<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA</b> .....	89
4.1. BULGULAR.....	89
4.1.1. Çalışmada Kullanılan Pestisit Standartlarının Kalibrasyonları.....	89
4.1.2. Gaz Kromatografisi Çalışma Koşulları.....	92
4.1.3. Su Örneklerinin Fizikokimyasal Özellikleri MP, $\alpha$ -ES, $\beta$ -ES ve ESS Derişimleri.....	95
4.1.4. Göksu Deltası Örnekleme İstasyonlarından Alınan Çökel Örneklerinin MP, $\alpha$ -EES, $\beta$ -ES ve ESS Derişimleri.....	97
4.1.5. Göksu Deltası'ndan Alınan Balık Örneklerinin Boy, Kütle, Cinsiyet, Yaş, Tür Verileri, Yağ, $\alpha$ -EES, $\beta$ -ES ve EES Derişimleri.....	98
4.1.6. Göksu Deltası'ndan Alınan Balık Örneklerinin Boy, Kütle, Cinsiyet, Tür, Yaş Verileri, Yağ ve MP Derişimleri.....	99
4.2. TARTIŞMA.....	108
4.2.1. Endosülfan ve ESS Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	108
4.2.1.1. Su ve çökel örneklerinde Endosülfan ve ESS.....	108
4.2.1.2. Göksu Deltası'ndan toplanan balık örneklerinde Endosülfan ve ESS.....	126
4.2.2. MP Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	136
4.2.2.1. Su ve çökel örneklerinde MP.....	136
4.2.2.2. Balık örneklerinde MP.....	140
<b>5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER</b> .....	143
5.1. SONUÇLAR.....	143
5.2. ÖNERİLER.....	148
<b>KAYNAKLAR</b> .....	150
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	168

## ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE		<u>SAYFA</u>
Çizelge 2.1	Klorlu hidrokarbon bileşiklerinin tatlı suda ve tatlı su balıklarındaki derişimleri .....	13
Çizelge 2.2	Endosülfanın kimyasal yapısı.....	24
Çizelge 2.3	$\alpha$ -ES'in kimyasal yapısı.....	25
Çizelge 2.4	$\beta$ -ES'in kimyasal yapısı.....	26
Çizelge 2.5	ESS'in kimyasal yapısı.....	27
Çizelge 2.6	Endosülfanın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	28
Çizelge 2.7	$\alpha$ -ES'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	30
Çizelge 2.8	$\beta$ -ES'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	30
Çizelge 2.9	ESS'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	31
Çizelge 2.10	Endosülfan tayininde kullanılan analitik metotlar (biyolojik örneklerde).....	36
Çizelge 2.11	Endosülfan tayininde kullanılan analitik metotlar (çevresel örneklerde).....	37
Çizelge 2.12	Endosülfanın zehirlilik sınıflandırması.....	41
Çizelge 2.13	Uluslararası çeşitli kurum ve ajanslar tarafından verilen Endosülfan ve metabolitlerinin derişim düzeyleri ile ilgili sınır değerler.....	42
Çizelge 2.14	MP'nin ve metabolitlerinin kimyasal yapısı.....	46
Çizelge 2.15	Fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	47
Çizelge 2.16	Methamidophosun CODEX'de yer alan bazı ürünlerdeki maksimum derişimleri (MRL).....	50
Çizelge 2.17	Türkiye'de zirai ilaç sektöründe faaliyet gösteren firmaların dağılımı.....	52
Çizelge 2.18	Türkiye'de yıllara göre ilaç tüketimleri.....	52
Çizelge 2.19	Türkiye'de tüketimi yıllık ortalama 100 tonun üzerinde (%100 etkili madde olarak) olan pestisitler.....	53

<b>ÇİZELGE</b>		<b><u>SAYFA</u></b>
Çizelge 2.20	2002 yılında Mersin İli'nde meyve ve sebzelerde kullanılan Endosülfan.....	54
Çizelge 2.21	2003 yılında Mersin İli'nde meyve ve sebzelerde kullanılan Endosülfan.....	54
Çizelge 2.22	2004 yılında Mersin İli'nde meyve ve sebzelerde kullanılan Endosülfan.....	55
Çizelge 2.23	Mersin Tarım İl Müdürlüğü, “Yönetimli Çiftçi Mücadelesi” çalışmaları (2001-2004).....	56
Çizelge 2.24	Mersin İlinde yıllara göre kullanılan pestisit türü ve miktarı.....	56
Çizelge 2.25	1995-2003 Yılları Arasında Mersin'de Kullanılan Tarımsal İlaç Türleri ve Miktarları.....	57
Çizelge 2.26	Bazı ülkelerin toplam pestisit tüketimleri (aktif madde olarak, ton) (OECD, 1999).....	58
Çizelge 2.27	Türkiye'de Ramsar Sözleşmesi uyarınca koruma altına alınan sulak alanlar.....	62
Çizelge 3.1	Göksu Deltasından ağ atma yöntemi ile yakalanan balık örneklerinin cinsi, beslenme şekli ve yaşam alanları.....	73
Çizelge 3.2	Örneklerin alınması ve saklanması ile ilgili olarak uygulanan işlemler.....	73
Çizelge 3.3	Analizlerde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.....	74
Çizelge 3.4	Analizlerde kullanılan standart ve iç standartlar ve özellikleri.....	75
Çizelge 3.5	Pestisit analizinde kullanılan sarf malzemeler ve özellikleri..	75
Çizelge 3.6	Su örneklerinin ÇO ve sıcaklık ölçümlerinde ve pestisit kalıntı analizinde kullanılan cihaz ve ekipmanlar.....	76
Çizelge 4.1	$\alpha$ -ES, $\beta$ -ES, ESS ve $\alpha$ -ESS 1-D4'ün gaz kromatografisi çalışma koşulları.....	93
Çizelge 4.2	MP ve Chlorthion'nin gaz kromatografisinde çalışma koşulları.....	94

<b>ÇİZELGE</b>		<b><u>SAYFA</u></b>
Çizelge 4.3	Göksu Deltası örnekleme istasyonlarından alınan su örneklerinin sıcaklık, çözünmüş oksijen, MP, $\alpha$ -ES, $\beta$ -ES ve ESS derişimleri.....	95
Çizelge 4.4	Değişik zamanlarda alınan çökel örneklerinde MP, $\alpha$ -ES, $\beta$ -ES ve ESS derişimleri.....	98
Çizelge 4.5	Göksu Deltası'ndan değişik zamanlarda yakalanan balık örneklerinin arazi kodlaması ve bu örneklerden hazırlanan kompozit numunelerin gruplandırması.....	101
Çizelge 4.6	Göksu Deltası'ndan değişik zamanlarda toplanan balık örneklerinin boy, kütle, cinsiyet, yaş, tür verileri ve kas dokusunda yağ, $\alpha$ -ES, $\beta$ -ES ve ESS Derişimleri.....	104
Çizelge 4.7	Göksu Deltası'ndan değişik zamanlarda toplanan balık örneklerinin boy, kütle, cinsiyet, yaş, tür verileri ve karaciğerde yağ, $\alpha$ -ES, $\beta$ -ES ve ESS Derişimleri.....	106
Çizelge 4.8	Göksu Deltası'ndan toplanan balık örneklerinin boy, kütle, cinsiyet, yaş, tür verileri ve kas dokusunda yağ ve MP Derişimleri.....	107
Çizelge 4.9	Göksu Deltası'ndan toplanan balık örneklerinin boy, kütle, cinsiyet, yaş, tür verileri ve karaciğer dokusunda yağ ve MP Derişimleri.....	108
Çizelge 4.10	Göksu Deltası'ndan alınan su örneklerinde bulunan en yüksek ve en düşük $\alpha$ -ES, $\beta$ -ES ve ES derişimleri.....	108
Çizelge 4.11	Göksu Deltası'ndan alınan çökel örneklerinde bulunan en yüksek ve en düşük $\alpha$ -ES, $\beta$ -ES ve ESS derişimleri.....	109
Çizelge 4.12	08.11.2002 tarihinde Akgöl'den yakalanan farklı balık türlerinin kas dokusundaki ortalama Endosülfan ve ESS derişimlerinin aynı tarihte suda bulunan ortalama Endosülfan ve ESS derişimleri ile karşılaştırılması.....	132
Çizelge 4.13	08.11.2002 tarihinde DSİ Kanalından yakalanan <i>Mugil cephalus</i> 'un kas dokusundaki ortalama Endosülfan ve ESS derişimlerinin aynı tarihte suda bulunan ortalama Endosülfan ve ESS derişimleri ile karşılaştırılması.....	132

## ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL		SAYFA
Şekil 2.1	Endosülfanın <i>P.Chrysosporium</i> Bu-1 suşu ile metabolitlerine parçalanması.....	20
Şekil 2.2	Endosülfanın olası kimyasal parçalanması.....	21
Şekil 2.3	Yapay organik bileşiklerin canlı bünyesinde izledikleri yol.	22
Şekil 2.4	MP'un parçalanma yolu ve oluşan ürünler (toprak).....	51
Şekil 3.1	Örnekleme şeması.....	71
Şekil 3.2	Su, çökel ve balık örneklemesinin yapıldığı istasyonların harita üzerindeki gösterimi.....	72
Şekil 4.1	$\alpha$ -ES'a ait kalibrasyon grafiği.....	89
Şekil 4.2	$\beta$ -E'a ait kalibrasyon grafiği.....	90
Şekil 4.3	ESS'a ait kalibrasyon grafiği.....	90
Şekil 4.4	$\alpha$ -Endosülfan 1-D4'e Ait Kalibrasyon Grafiği.....	91
Şekil 4.5	Methamidophosa Ait Kalibrasyon Grafiği.....	91
Şekil 4.6	Chlorthiona Ait Kalibrasyona Grafiği.....	92
Şekil 4.7	Farklı tarihlerde Paradeniz'den alınan su ve çökel örneklerinde $\alpha$ -ES derişimleri.....	109
Şekil 4.8	Farklı tarihlerde Paradeniz'den alınan su ve çökel örneklerinde $\beta$ -ES derişimleri.....	110
Şekil 4.9	Farklı tarihlerde Paradeniz'den alınan su ve çökel örneklerinde ( $\alpha$ + $\beta$ ) Endosülfan derişimleri.....	110
Şekil 4.10	Farklı tarihlerde Paradeniz'den alınan su ve çökel örneklerinde ESS derişimleri.....	111
Şekil 4.11	Farklı tarihlerde DSİ kanalından alınan su ve çökel örneklerinde $\alpha$ -ES Derişimleri.....	111
Şekil 4.12	Farklı tarihlerde DSİ kanalından alınan su ve çökel örneklerinde $\beta$ -ES derişimleri.....	112



<b>ŞEKİL</b>	<b><u>SAYFA</u></b>
Şekil 4.13 Farklı tarihlerde DSİ kanalından alınan su ve çökel örneklerinde $(\alpha+\beta)$ Endosülfan derişimleri.....	112
Şekil 4.14 Farklı tarihlerde DSİ kanalından alınan su ve çökel örneklerinde ESS Derişimleri.....	113
Şekil 4.15 Farklı tarihlerde Çayırli Deresi sulama kanalından alınan su ve çökel örneklerinde $\alpha$ -ES derişimleri.....	113
Şekil 4.16 Farklı tarihlerde Çayırli Deresi sulama kanalından alınan su ve çökel örneklerinde $\beta$ -ES derişimleri.....	114
Şekil 4.17 Farklı tarihlerde Çayırli Deresi sulama kanalından alınan su ve çökel örneklerinde $(\alpha+\beta)$ Endosülfan derişimleri.....	114
Şekil 4.18 Farklı tarihlerde Çayırli Deresi sulama kanalından alınan su ve çökel örneklerinde ESS derişimleri.....	115
Şekil 4.19 Farklı tarihlerde Akgöl'den alınan su ve çökel örneklerinde $\alpha$ -ES derişimleri.....	115
Şekil 4.20 Farklı tarihlerde Akgöl'den alınan su ve çökel örneklerinde $\beta$ -ES derişimleri.....	116
Şekil 4.21 Farklı tarihlerde Akgöl'den alınan su ve çökel örneklerinde $(\alpha+\beta)$ Endosülfan derişimleri.....	116
Şekil 4.22 Farklı tarihlerde Akgöl'den alınan su de çökel örneklerinde ESS derişimleri.....	117
Şekil 4.23 Paradeniz'den zamanla alınan farklı sıcaklıklardaki su örneklerinde $(\alpha+\beta)$ Endosülfan derişimlerinin değişimi.....	117
Şekil 4.24 DSİ Kanalından zamanla alınan farklı sıcaklıklardaki su örneklerinde $(\alpha+\beta)$ Endosülfan derişimlerinin değişimi ....	118
Şekil 4.25 Çayırli Deresinden zamanla alınan farklı sıcaklıklardaki su örneklerinde $(\alpha+\beta)$ Endosülfan derişimlerinin değişimi ....	119
Şekil 4.26 Akgöl'den zamanla alınan farklı sıcaklıklardaki su örneklerinde $(\alpha+\beta)$ Endosülfan derişimlerinin değişimi ....	129
Şekil 4.27 Paradeniz'den zamanla alınan farklı sıcaklıklardaki çökel örneklerinde $(\alpha+\beta)$ Endosülfan derişimlerinin.....	120

<b>ŞEKİL</b>	<b><u>SAYFA</u></b>
Şekil 4.28	DSİ kanalından zamanla alınan farklı sıcaklıklardaki çökel örneklerinde ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan derişimlerinin ..... 120
Şekil 4.29	Çayırli Deresinden alınan çökel örneklerindeki Endosülfan derişiminin sıcaklıkla değişimi..... 121
Şekil 4.30	Akgöl'den alınan çökel örneklerindeki Endosülfan derişiminin sıcaklıkla değişimi ..... 121
Şekil 4.31	Paradeniz'den alınan su örneklerinde Endosülfan ile ESS derişiminin karşılaştırılması..... 122
Şekil 4.32	DSİ Kanalından alınan su örneklerinde Endosülfan ile ESS derişiminin karşılaştırılması ..... 122
Şekil 4.33	Çayırli Deresinden alınan su örneklerinde Endosülfan ile ESS derişiminin karşılaştırılması ..... 123
Şekil 4.34	Akgöl'den alınan su örneklerinde Endosülfan ile ESS derişiminin karşılaştırılması. .... 123
Şekil 4.35	Paradeniz'den alınan çökel örneklerinde Endosülfan ile ESS derişiminin karşılaştırılması..... 124
Şekil 4.36	DSİ Kanalından alınan çökel örneklerinde Endosülfan ile ESS derişiminin karşılaştırılması ..... 125
Şekil 4.37	Çayırli Deresinden alınan çökel örneklerinde Endosülfan ile ESS derişiminin karşılaştırılması..... 125
Şekil 4.38	Akgöl'den alınan çökel örneklerinde Endosülfan ile ESS derişiminin karşılaştırılması ..... 126
Şekil 4.39	Göksu Deltası'ndan yakalanan <i>Mugil Cephalus</i> örneklerinin kas dokusunda Endosülfan ile ESS derişimlerinin değişimi ..... 127
Şekil 4.40	Göksu Deltası'ndan yakalanan <i>Alburnus Crantis</i> örneklerinin kas dokusunda Endosülfan ile ESS derişimlerinin değişimi ..... 127
Şekil 4.41	Göksu Deltası'ndan yakalanan <i>Clarias Lazera</i> örneklerinin kas dokusunda Endosülfan ile ESS derişimlerinin değişimi. 128

<b>ŞEKİL</b>	<b><u>SAYFA</u></b>
Şekil 4.42	Göksu Deltası'ndan yakalanan <i>Cyprinus Carpio</i> örneklerinin kas dokusunda Endosülfan ile ESS derişimlerinin değişimi ..... 129
Şekil 4.43	Göksu Deltası'ndan yakalanan <i>Mugil Cephalus</i> örneklerinin karaciğer dokusunda Endosülfan ile ESS derişimlerinin değişimi ..... 129
Şekil 4.44	Göksu Deltası'ndan yakalanan <i>Alburnus Crantis</i> örneklerinin karaciğer dokusunda Endosülfan ile ESS derişimlerinin değişimi ..... 130
Şekil 4.45	Göksu Deltası'ndan yakalanan <i>Clarias Lazera</i> örneklerinin karaciğer dokusunda Endosülfan ile ESS derişimlerinin değişimi ..... 130
Şekil 4.46	Göksu Deltası'ndan yakalanan <i>Cyprinus Carpio</i> örneklerinin karaciğer dokusunda Endosülfan ile ESS derişimlerinin değişimi..... 131
Şekil 4.47	Göksu Deltası'ndan yakalanan çeşitli balık türlerinin cinsiyetlerine göre kas dokusunda ortalama Endosülfan ve ESS derişimlerinin karşılaştırılması..... 133
Şekil 4.48	Göksu Deltası'ndan yakalanan çeşitli balık türlerinin cinsiyetlerine göre karaciğer dokusunda ortalama Endosülfan ve ESS derişimlerinin karşılaştırılması ..... 133
Şekil 4.49	Akgöl'de 08.11.2002 tarihinde yakalanan çeşitli türlerdeki balıkların kas dokusunda ortalama Endosülfan ve ESS Derişimlerinin Cinsiyete Göre karşılaştırılması..... 134
Şekil 4.50	Dsi Kanalı'nda 08.11.2002 tarihinde yakalanan <i>Mugil Cephalus</i> 'ların kas dokusunda ortalama Endosülfan ve ESS Derişimlerinin Cinsiyete Göre Karşılaştırılması..... 135
Şekil 4.51	Akgöl'de 08.11.2002 Tarihinde Yakalanan Çeşitli Türlerdeki Balıkların Karaciğerinde Ortalama Endosülfan ve Endosülfan Sülfat Derişimlerinin Cinsiyete Göre Karşılaştırılması..... 136

<b>ŞEKİL</b>		<b><u>SAYFA</u></b>
Şekil 4.52	Paradeniz'den farklı tarihlerde alınan su ve çökel örneklerinde MP derişiminin karşılaştırılması.....	137
Şekil 4.53	DSİ kanalından alınan su ve çökel örneklerinde MP derişiminin karşılaştırılması.....	137
Şekil 4.54	Çayırli Deresi sulama kanalından alınan su ve çökel örneklerinde MP derişiminin karşılaştırılması.....	138
Şekil 4.55	Akgöl'den alınan su ve çökel örneklerinde MP derişiminin karşılaştırılması.....	138
Şekil 4.56	Akgöl'den toplanan balık örneklerinin kasında MP derişimi (08.11.2002).....	141
Şekil 4.57	Akgöl'den toplanan balık örneklerinin karaciğerinde MP derişimi (08.11.2002) .....	141
Şekil 4.58	Balık Kasında MP derişiminin cinsiyete göre karşılaştırması.....	142
Şekil 4.59	<i>Clarias Lazera</i> (karabalık) ve <i>Cyprinus Carpio</i> (sazan)'ın kas ve karaciğerindeki MP derişiminin karşılaştırılması.....	142

## SİMGELER VE KISALTMALAR

OC: Organik klorlu

OP: Organik fosforlu

$\alpha$ -ES: Alfa-endosülfan

$\beta$ -ES: Beta-endosülfan

ESS: Endosülfansülfat

MP: Methamidophos

PCB: Poliklorlanmış bifenil

DHHS: The Department of Health and Human Services

IARC: International Agency for Research Cancer ()

EPA: Environmental Protection Agency

FDA: Food and Drug Administration

NIOSH: National Institute for Occupational Safety and Health

CAS: Chemical Abstracts Services

DOT/UN/NA/IMCO: Department of Transportation/United Nations/North America/International Maritime Dangerous Goods Code;

HSDB: Hazardous Substance Data Bank;

NCI: National Cancer Institute;

OHM/TADS: Oil and Hazardous Materials/Technical Assistance Data System;

RTECS: Registry of Toxic Effects of Chemical Substances

AOAC: Association of Official Analytical Chemist

APHA: American Public Health Association

PCB: Polychlorinated biphenyls

HRGC: High-resolution gas chromatography:

Elektron Capture Dedektor ECD

MS: Mass Spectroscopy

SPME: Katı faz mikroekstraksiyonu

HSD: Halojen spesifik dedektör

ECD: Elektron yakalayıcı dedektör

GC: Gaz kromatografisi

HPLC: Yüksek performans sıvı kromatografisi

MC: Microcoulometric dedektör  
NICI: Negatif iyon kimyasal iyonizasyon  
RSD: Relatif standart sapma  
SPE: Katı faz ekstraksiyonu  
EIA: Enzim immunoassay  
GPC: Jel permation kromotografi  
ITMS: Ion trap mass spectrometer  
FID (flame Ionization dedector)  
NPD: Azot-Fosfor Dedector  
FID: Flame Thermionic dedector  
MRL: maksimum residue limits  
ÇO: Çözünmüş oksijen

## 1. GİRİŞ

II. Dünya Savaşı ve devamındaki endüstri devriminden sonra insanların tüketim alışkanlıkları hızlı bir değişim göstermiştir. Tarımla geçimini sağlayan büyük insan kitleleri şehirlere yerleşmiş ve böylece tarımsal üretim de geleneksel kalıplardan çıkarak yenileşme sürecine girmiştir. Artan dünya nüfusuna karşın ürün alınan alanlar hızla azalmaktadır. Bunun sonucu birim alandan alınan verimin artırılması gündeme gelmiştir. Ürünün kalitesini ve miktarını arttıran ayrıca depolanma ömrünü uzatan tarımsal kimyasalların kullanılmasının başlangıcı II. Dünya Savaşı öncesine kadar uzanmaktadır. Bu kimyasalların üretim teknolojileri geliştikçe çeşitleri artmıştır. Uzun zincirli sentetik organik bileşikler olan pestisitlerin doğada kalma süreleri farklı zaman dilimleri içerse de birikime neden olacak kadar uzundur. Pestisitlerin kimyasal yapısına göre bu süreç 20 günden 30 yıla kadar değişim gösterebilmektedir.

Tarımsal kimyasallar, hedef organizmalara karşı kullanımları sırasında ve sonrasında ekolojik çevreye çeşitli etkenlerle taşınmaktadır. Atmosfere, suya ve toprağa karışan pestisitler besin zincirine girerek kullanıldıkları zararlı dışındaki türlere de etki etmektedir.

Pestisitlerin akut ve kronik hastalık yapıcı etkisinin yanı sıra kanser hastalığına neden oldukları bilimsel olarak kanıtlanmıştır. Tarımsal kimyasalları kullanarak ürünün kalitesini, miktarını ve raf ömrünü arttırmak yoluyla ekonomik kazancı hedefleyen üretici, tarım ilaçlarını teknik tavsiye ve talimatlara uymadan ve çoğunlukla bilinçsiz olarak kullanmaktadır.

Pestisitlerin olumsuz etkileri ortaya çıkınca dünyadaki pek çok ülke ile birlikte Türkiye’de de kullanımları sınırlandırılmış ve bazıları tamamen yasaklanmıştır. Özellikle organik klorlu pestisitlerin (OC) yasaklanması ile doğada daha çabuk parçalanabilen organik fosforlu (OP) ve karbamatlı pestisitlerin üretimi ve kullanımı artmıştır. Fakat son yıllarda yapılan çalışmalar OP’lerin de doğada birikim gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bunun yanı sıra organik fosforlu

pestisitlerin akut etkileri sonucu hedef olmayan canlı türleri daha fazla etkilenmektedir.

Ülkeler kendi ulusal yasalarıyla ve uluslararası anlaşmalarla tarım ilaçlarının kullanımına sınırlandırma getirmektedir. Özellikle gıda ürünlerinin ithalat ve ihracatında kalıntı pestisit miktarları referans olarak alınmaktadır. Bu durum son yıllarda “organik tarım” konusunu gündeme getirmiştir. Bununla birlikte gelişmekte olan yoğun nüfuslu ülkelerde pestisit kullanımı kontrolsüz ve çok yaygındır.

Türkiye pek çok ürünün tarımına elverişli bir konumdadır. Akdeniz Bölgesinde özellikle narenciye, pamuk ve örtü altı sebzeçiliği başta olmak üzere geniş bir yelpazede tarım yapılmaktadır. Çalışmanın yapıldığı Göksu Deltası (Mersin-Silifke) Göksu Nehrinin yıllık düzenli taşkınları ile oluşmuş, dinamik yapısını halen sürdüren özel bir bölgedir. Aynı zamanda tüm diğer özelliklerinin yanı sıra dört mevsim üretim yapılan önemli bir tarım alanıdır. Yetiştirilen ürünlerin zararlılara karşı korunması amacıyla bölgede yoğun tarımsal kimyasal kullanımı vardır. Ayrıca toplama havzası Konya Ovası olan Göksu Nehri’de tarımsal kimyasalları bu bölgeye taşıyan bir başka kaynaktır. Sulu tarımın yapıldığı bölgede kullanılan pestisitler toprağa, suya ve atmosfere karışmakta, ulusal kanunlarla ve uluslar arası sözleşmelerle (Ramsar) korunan Göksu Deltasına taşınmaktadır.

Göksu Deltası pek çok canlı türüne ev sahipliği yapan doğal bir laboratuvar özelliği göstermektedir. Ötrofik yapıdaki deltada irili ufaklı bir çok göl, gölet, su kanalları, stepler ve kumullar yer almaktadır. Göç yolu üzerinde olan bölgede yılın hemen her mevsiminde bazılarının türleri tükenme tehdidi altında bulunan pek çok kuş türü konaklamaktadır. Bölge yapısı itibarı ile zengin fauna ve floraya sahiptir.

Göksu Deltası içerisinde bulunan göllerde ve kanallarda ticari değeri olan balık türleri bulunmaktadır. Yöre halkı tarafından beslenme amacıyla tüketilen bu balıklar aynı zamanda çeşitli ülkelere de ihraç edilmektedir.



Göksu Delta'sı ulusal ve uluslar arası bir çok sözleşmenin yanı sıra Özel Çevre Koruma Bölgesi statüsünde Türkiye Cumhuriyeti Kanunlarıyla da koruma altına alınmış özel bir bölgedir. Sulak alanların uzun yıllar bataklık arazi olarak görülmesi sonucu ülkemizdeki bir çok sulak alan ne yazık ki devlet eliyle kurutulmuştur. Göksu Deltası dünyada doğal özelliklerini koruyabilmiş nadir alanlardan birisidir. Delta çevresini saran tarım arazilerinin, kumullar bölgesindeki konutlaşmanın ve bölgede yoğun olarak kullanılan tarımsal kimyasalların baskısı altındadır. Bölge halkı deltanın korunması adına uygulanan yasaklardan hoşnut olmadıklarından her fırsatta alınan tedbirler çiğnenmektedir. Bu bölgede uygulanması gereken planlama çalışmalarının hızla hayata geçirilmesi ve bu nadir alanın gelecek kuşaklara iletilmesi bir gerekliliktir.

Çalışmanın amacı, Göksu Deltası sucul ekosisteminde seçilen organik klorlu (Endosüfan grubu) ve organik fosforlu (Methamidophos) pestisitlerin suda, balıkta ve çökelerde birikiminin belirlenmesidir.

Çalışmada; Akgöl, Paradeniz ve kanallardan yakalanan otçul (herbivor), etçil (karnivor) ve dip döküntüsü ile beslenen balık türlerinin kas ve karaciğerlerinde, yörede kullanımı en fazla olan  $\alpha$ -ES ( $\alpha$ -Endosülfan),  $\beta$ -ES ( $\beta$ -Endosülfan), ESS (Endosülfansülfat) ve MP (Methamidophos) pestisitlerinin kalıntı derişimlerinin yaşam ortamları ve beslenme alışkanlıkları birbirinden farklı balık türlerinin kas ve karaciğerinde, aynı zamanda kanallardan alınan su ve çökel örneklerinde mevsimsel değişim gösterip göstermediği araştırılmıştır. Balıklarda; yaş, boy, kütle ve yağ analizleri yapılarak pestisit kalıntısının bu bileşenlere bağlı değişimleri saptanmış ve bölgenin korunmasına ilişkin öneriler getirilmiştir.

## 2. KAYNAK ARAŐTIRMASI

### 2.1. TARIMSAL KİMYASALLAR

Tarımsal ürünlerin kalitesinin ve birim alandan alınan ürünün arttırılması, aynı şekilde ürünlerin zararlılardan korunması için kullanılan ve sentetik olarak üretilen kimyasal maddelerin tamamı “tarımsal kimyasallar” olarak adlandırılırlar. Bunlar pestisitler, hormonlar ve suni gübrelerdir [1].

#### 2.1.1. Pestisitler

Besin maddelerinin üretimi, tüketimi ve depolanmaları sırasında, besin değerini bozan ve besinleri yok eden, zarar veren haşereleleri, mikroorganizmaları ve diğer zararlıları yok etmek için kullanılan fiziksel, kimyasal ve biyolojik mücadele maddelerine “pestisit” denir [1,2].

##### 2.1.1.1. Pestisitlerin sınıflandırılması

Tarımsal alanda mücadele ve koruma amacı ile kullanılan pestisitler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir;

a. Kullanıldıkları zararlı grubuna göre;

insektisit : böcek öldürücü

fungisit : mantar öldürücü

herbisit : yabancı ot öldürücü

akarisit : örümcek öldürücü

bakterisit : bakteri öldürücü

afisit : yaprak biti öldürücü

rodentisit : kemirici öldürücü

nematisit : nematod öldürücü

molluskisit	: salyangoz öldürücü
algisit	: algleri öldürmek öldürücü
fungustatik	: mantar faaliyetlerini durdurmak
avenisit	: kuşları öldürmek veya kaçırmak
repellent	: böcek ve tavşan gibi zarar veren hayvanları kaçırmak
aktraktan	:zararlı hayvanları kendine çekmek

b. Formülasyon şekillerine göre;

Toz ilaçlar (Dust)

Islanabilir toz ilaçlar (WP)

Emülsiyon konsantre ilaçlar (E.C veya E.M.),

Solüsyon konsantre ilaçlar (SC),

Suda çözünebilir toz ilaçlar (SP)

Yazlık ve kışlık yağlar

Granüller (G)

Peletler

Tabletler

Toz tohum ilaçları

Sıvı tohum ilaçları

Aerosoller

Zehirli yemler

Kapsül şekli verilmiş formülasyonlar

Akıcı konsantreler (FC)

Kuru akışkanlar

c. Zararlıının biyolojik dönemine göre;

Larvalar, yumurtalar, hem larva hem yumurta üzerine etkili olanlar ve ergin bireyleri öldürenler.

d. Kontrol ettiği zararlının bulunduğu yere göre;

Pestisitler, kültür bitkilerindeki zararlılara karşı, orman zararlılarına karşı, kerestelerin korunması için, depodaki ürüne zarar vericilere karşı, ev böceklerine karşı, karasinek ve sivrisinek gibi hastalık taşıyıcılara karşı, hayvan ve insanlardaki dış parazitlere karşı kullanımlarına göre sınıflandırılırlar.

e. İçerdikleri etkili maddenin yapısına göre;

-Organik klorlu bileşikler

\*Diklordifenil triklor etan (DDT)

\*Benzen heksaklorr (BHC)

\*Siklodien grubu bileşikler

Chlordane, Heptachlor, Aldrin, Dieldrin, İsodrin, Endrin, Endosülfan ve Toxaphene bu gruba dahil pestisitlerdir.

-Organik fosforlu bileşikler

-Karbamatlar

-Sentetik pyrethroidler [1,3].

## 2.2. ORGANİK KLORLU PESTİSİTLER

Organik klorlu pestisitlerin besinlere ve yeraltı sularına bulaşması nedeniyle, özellikle teratojen ve kanser yapıcı etkilerinin ortaya konmasından sonra insan sağlığı açısından göz ardı edilemez bir tehlike oluşturduğu saptanmıştır. Bu tür ciddi sakıncaları ortadan kaldırmak için araştırmacılar daha seçici, özellikle biyolojik olarak hızla parçalanabilen yeni pestisitler üzerinde çalışmaktadır. Havada ve yağmur suyunda küçük derişimlerde, kuş ve balıkların yağ dokusunda ise daha büyük derişimlerde tespit edilen DDT'nin Antartika'daki penguenlerde dahi bulunuşu hızla parçalanabilen ve doğada birikmeyen maddelerin üretilmesine yol açmıştır.

Pestisitlerin insan dokusuna etkileri; vücuda giren madde miktarı ile farklı dokularda biriken madde miktarı ve vücutta metabolizma faaliyetleri sonucu uzaklaştırılan miktar dinamik denge halindedir. Birikim için en uygun kaynak yağ dokusunu içeren nötr yağdır. Pestisitlerin vücuda en iyi girme biçimi besinlerle olmaktadır. Besinin büyük kısmını et, balık, kümes hayvanları oluşturmaktadır. Evde kullanılan deterjanlar da sindirim kanalına girmiş olan pestisitlerin emilme oranını arttırmaktadır [4,5].

Pestisitler, toprakta birikmekte ve daha sonra yıkanarak yüzey ve taban sularına taşınmakta, bölgede bulunan bazı bitki ve hayvan türlerinin ölümüne, yeni bazı türlerin de o bölgede baskın hale gelmesine yol açmaktadır. Klorlu hidrokarbonlar kendi özellikleri nedeniyle çok yavaş parçalanmakta ve uzun yıllar toprakta kalabilmektedir. Böylece toprak rejenerasyonunu sağlayan bakterileri etkileyerek toprak verimliliğini düşürmektedir. Bu maddelerin suda çözünmeyip, yağ dokularında çözünmeleri nedeniyle, kışın kullanılmak üzere vücutlarında yağ tabakası oluşturan deniz hayvanlarında, örneğin alabalıklarda, zehirlenmelere neden olmaktadır [4,5].

Organik klorlu pestisitler insan ve hayvanların vücut yağlarında, su, yağmur suyu ve havadaki yoğunluğunun milyonlarca katına varan derişimlerde birikmektedir. Bu canlıların doğrudan temas sonucu (mide, solunum, deri) veya besin zinciri yoluyla pestisite maruz kalması sonucunda, bireysel ve toplu halde akut, subakut ve kronik nitelikli zehirlenmeler ile mutajenik, karsinojenik ve teratojenik etkiler ortaya çıkmaktadır. Ayrıca geniş boyutlu çevre ve besin kirlenmesine neden olmaktadır [4,5].

Perugini ve ark. (2004) Adriyatik Denizinin İtalya Abruzzo sahil şeridinde seçilmiş iki nokta arasında midye, Norveç istakozu, kedi balığı, mürekkep balığı, Avrupa hamsisi, Avrupa sardalyesi ve Atlantik uskumrusunun dokularında poliklorlanmışbifenil (PCB) ve organik klorlu (OC) pestisitleri analiz etmişlerdir. Canlı türleri; habitatlarına, trofik seviyelerine, beslenme davranışlarına ve İtalya'da tüketilme miktarlarına dayanılarak seçilmiştir. Midye, suyu filtre ederek beslenmesi

ve yerleşik yaşam sürmesi nedeni ile su kirliliğinin, Norveç ıstakozu ve kedi balığı ise bentik canlılar olduklarından çökel kirliliğinin test edilmesi için tercih edilmiştir. Toplanan örneklerde  $\Sigma$ PSB ve  $\Sigma$ OC derişimleri analiz edilmiştir. Yağda en yüksek PCB derişimi (1415 ng/g yağ kütlesi) ve en yüksek OC derişimi ( 507 ng/g yağ kütlesi) sardalyede bulurken, aynı kirleticilerin en düşük derişimi sephalopodlarda bulunmuştur. Bu çalışmada aranılan pestisitlerin tüm türler içerisinde besin zincirinin son halkasında yer alan hamsi, sardalye ve uskumruda daha fazla olduğu bulunmuştur. Bütün örneklerde farklı derişimlerde PCB bulunmuştur. Bütün örnekler içerisinde kedi balığı hariç tutulacak olursa DDT'nin metabolitleri olan p-,p'-DDE ve p-,p'-DDE yüksek derişimlerde bulunmuştur. DDT ile karşılaştırıldığında DDE derişiminin daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Kirleticilerin biyolojik dönüşümü balıklarda etkili olmakla birlikte kabuklu deniz canlılarında çok daha fazla etkilidir. Analiz edilen hiçbir örneğin PCB ve OC derişimleri İtalya kanunlarınca önerilen sınır değerleri aşmamış olduğu rapor edilmiştir [6].

Yapılan çalışmalarda, en yüksek PCB derişimi balıklarda şubat ve mart aylarında, midyelerde Aralık ve Ocak aylarında bulunmuştur. Bu durum organizmaların yumurtlama aktivitelerine, beslenme aktivitelerine ve üreme dönemi öncesi vücutlarında yağ depolamalarıyla açıklanmıştır. Yağın farklı dokulara dağılması ve yumurtlama ile vücuttan atılması PCB'lerde önemli ölçüde azalma yaratmaktadır. Organik klorlulardan en yüksek derişimde p,p'-DDE bulunmuştur. Daha sonra sırası ile p,p'-DDD, p,p'-DDT ve o,p'-DDT bulunmuştur. p,p'-DDT en yüksek derişimde (25,12 ng/g yağ tabanına göre) midyelerde bulunmuştur. Bu sonuca göre DDE/DDT oranı midyelerde tüm diğer türlerden daha düşüktür. Bunun nedeni DDT'yi metabolize etmiş düşük metabolik kapasiteli planktonları filtre ederek beslenmeleri olarak açıklanmıştır [7]. En yüksek DDE/DDT kütle oranına Norveç ıstakozu ve tekir balığında (25,2 ve 22,4) bulunmuştur. Bu sonuç bentik organizmaların yüksek metabolik yetenekleri ile açıklanmıştır. Açık deniz balıkları da DDT'yi metabolize edebilmektedir. Fakat bunların metabolik hızları rapor edilen bentik organizmalardan daha düşüktür. Önceki çalışmalarda biyoakümüle olan DDT'nin canlı bünyesinde DDE'ye dönüştüğü bulunmuştur [8]. Analiz edilen bütün organizmalarında p,p'-DDE konsantrasyonu DDT konsantrasyonundan yüksek

bulunmuştur. Bu durum son zamanlarda yasaklanan pestisitlerin tarım alanlarında kullanılmadıklarını göstermektedir. OC derişimleri ıslak kütle ve yağda PCB türevleri ile benzerlik göstermektedir. Pestisit ile en çok kontamine olmuş türler besin zincirinin en üst basamağında yer almaktadır. En yüksek derişimden itibaren sardalye>hamsi>uskumru olarak sıralanmaktadır. Bazı yazarlar, yağdaki çözünürlükleri arttıkça suda azaldıkları ve organizmanın trofik seviyesinin yükseldiğini belirtmişlerdir [9,10]. Coğrafik etkiye gelince, OC derişimi ile coğrafik alan arasındaki ilişki PCB'ler ile coğrafik alan arasında kurulmuş olan ilişkiden farklı bulunmuştur. Balıklarda en yüksek OC derişimi Şubat-Mart, midyelerde Aralık-Ocak aylarında bulunmuştur. Aynı şekilde balıklarda en düşük OC derişimi Eylül-Ekim, midyelerde ise Şubat-Mart ayında bulunmuştur. Bunlardan farklı olarak uskumruda en düşük derişime Mayıs-Haziran ayında ulaşılmıştır.

İtalya kanunları henüz balıklarda veya deniz kabuklularında 7 farklı PCB'den her biri için maksimum kalıntı derişimi limiti belirlememiştir. Yaygın olarak kullanılan limit derişim gıdaların karasal yenilebilir sınıfı için 200 ng/g dır.

İtalya kanunlarında toplam DDT'nin balıklarda ve deniz ürünlerinde maksimum kalıntı limiti 1 mg/kg yağ kütle olarak verilmiştir. Analizlenen bütün örneklerde OC bu derişimin altında bulunmuştur. Çünkü DDT kullanımı İtalya'da 1970'den beri kanunlarca yasaklanmıştır. DDT seviyesi midye, tekir balığı, kedi balığı, hamsi ve uskumruda hafif bir düşüş göstermiştir. Yalnız Norveç istakozunda artış görülmüştür [11]. PCB ve OC derişimleri türlere ve türlerin özelliklerine göre değişim göstermiştir. Pestisitlerin bulunması coğrafik yapıya da bağlı bulunmuştur. Endüstriyel alana yakın denizlerde su ürünlerinde daha yüksek derişimlerde olduğu bulunmuştur. Mevsimsel değişim görülmüş olmasına rağmen diğer faktörlerin etkisi nedeniyle tam olarak nedeni anlaşılamamıştır. Genellikle deniz organizmalarının habitat, psikolojik faktör, yağ içeriği, coğrafik orijin ve beslenme davranışları pestisitlerin su ürünlerinde depolanması ve elimine edilmesinde etkili olmaktadır [11].

Salton Sea Kaliforniya'da insan eliyle yapılmış geniş bir tatlı su gölüdür. Bu göl Kaliforniya Eyaleti tarafından resmen tarımsal drenaj sularının verildiği rezervuar olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, Salton Sea'de bulunan balıklarda ve çökelerde poliklorlubifeniller (PCB) gibi organik klorlu ve organik fosforlu pestisit derişimlerinin tayini ve bu bileşiklerin göreceli ekolojik risk olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Çökel örnekleri 2000-2001 ve balık örnekleri (*Tilapia mossambique*, *Cynoscion xanthulu*) Mayıs 2001'de toplanmıştır. Bütün örneklerde 12 klorlu pestisit, 6 organik fosforlu pestisit ve 55 poliklorlanmış bifenil (PCBs) türü analizlenmiştir. Çökelerde yapılan analizlerde DDT ve toplam PCB derişimlerinin sırasıyla 10-40 ng/g yaş ve 116-304 ng/g kuru olduğu bulunmuştur. 2001'de kuzey denizinden alınan balık ve çökelerde DDT/DDD oranı DDT'nin son zamanlardaki durumunu ortaya koymaktadır. Çökelerde tayin edilen Lindane, dieldrin, DDE ve toplam PCB derişimleri doğal su ekosistemi için olası etki düzeyinden fazla bulunduğu belirtilmiştir. pp-DDE ve toplam PCB derişimi deniz ve körfez çökelleri için olması gerekenden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Balık karaciğerinde endrin ve toplam DDT derişimi omurgasızların korunması için eşik etki derişiminden daha fazla bulunmuştur. Balık dokusunda tayin edilen toplam DDT derişimi su biyotasındaki vahşi hayatın korunması için olan eşik derişiminin daha yüksek bulunmuştur. Balığın kas dokusundaki DDE derişimi balıkla beslenen kuşların korunması için eşik olan 50 ng/g dan daha yüksek bulunmuştur. Dimethoate, diazinon, malathion, chlorpyrifos, disulfoton pestisitleri çökelerde kuru kütlede  $\leq 0,12-9,50$  ng/g ve balık dokusunda  $\leq 0,1-80,3$  ng/g derişimleri arasında bulunmuştur. Disulfoton göreceli olarak *Tilapia* ve *Corvina* türü balıkların bütün organlarında en yüksek derişimde (80,3 ng/g'ın üstünde) bulunmuştur. Bu sonuçlar Selton Sea çökelinin ve burada yetişen balıkların spesifik organik klorlu bileşiklerle kontaminasyonunun halen devam ettiğini göstermiştir [12].

Pestisitlerin balıklara etkileri farklılıklar göstermektedir. Direkt olarak ölüme neden olmasından başka, beslenme ortamlarındaki değişiklikler, sudaki oksijenin azalması yoluyla da ölüme yol açmaktadırlar. Bir çok ilaç, balıkların kütleli büyüme hızına, çoğalmalarına ve davranışlarına etki etmekte, dokularını zarara uğratmaktadır. Tarım ilaçlarından etkilenen balıklar düşmanları tarafından kolay



avlanmaktadır. Diğer balıklarla rekabet yeteneğinde, mevsimlik sıcaklık değişimleri, çoğalma ve geçici açlık gibi şartlara toleransları azalmaktadır. Yavru balıklarda canlı kalma minimal olduğundan tarım ilaçlarının ortamda varlığı canlı kalma süresinin düşmesine neden olmaktadır [3].

Pestisitlere uzun süreli maruz kalma sonucunda, mutajenik, tümorojenik ve teratojenik etkilerinin yanı sıra lipit peroksidasyonda artış, kas ve sinirlerde dejenerasyon, çeşitli doku ve organlarda hasar ve bozukluklar açığa çıkan diğer sonuçlardan bazılarıdır. İç salgı bezlerini etkileyen pestisitlerden özellikle klorlu olanları, östrojenik etkileri olması nedeniyle pestisitlerle çevre kirlenmesi sonucunda kuş türlerinde yumurta sayısında ve yumurta yapan birey sayısında azalmaya, yumurta kabuğunun incilmesi ve dölllenme problemlerinin ortaya çıkmasına ve bazı türlerin tükenmesine yol açmaktadır [13,4].

Bir çok zararlı etkilerinden dolayı organik klorlu pestisitlerin kullanımı (Endosülfan ve Dicofol hariç) T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından yasaklanmıştır. Bunun sonucunda da, tarımsal alan ile meyve ve sebzelerde karbamat ve organik fosforlu pestisitler yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanılmıştır. Kullanılan bu ilaçlara sürekli maruz kalınması durumunda merkezi ve çevresel sinir sistemi üzerinde gecikmiş zehirli etkileri ortaya çıkabilmektedir. Ayrıca, böbrek üstü bezinden katekolaminler ve steroid hormonların salıverilmesine yol açmaktadırlar [14-16].

Türkmen (1984), yaptığı çalışmada, tarımsal etkinliklerin yoğun olduğu bölgelerden biri olan Ege Bölgesinde kullanılan organik klorlu pestisitlerin deniz ortamına hangi oranda taşındığını, organizma, çökel ve deniz suyunda dağılımlarını incelemek amacıyla Ege Denizi kıyılarından biota, çökel ve deniz suyu örneklemeleri yapmıştır. Tüm örneklerde DDT, DDE, DDD, Aldrin, Dieldrin, Endrin ve g-BHC (Lindane) aranmıştır. Örneklerin alımı Akdeniz Ulusal Kirlilik İzleme Projesi çerçevesinde gerçekleştirilmiş ve biota olarak çeşitli türlerde balık örnekleri toplanmıştır. Yapılan çalışma sonucu toplanan bazı balık örneklerinde adı geçen pestisit türlerinin limit derişimi aştığı saptanmıştır [17].

Atmosfere rüzgarla taşınan pestisitler yağmur ve atmosferik tozlarla denize ulaşır. Akarsular da ise pestisitler su içerisindeki askıdaki partiküllere yapışarak taşınırlar. Pestisitlerin denizlere daha çok akarsular tarafından taşındığı ve doğal olarak da kıyılarda veya nehir ağızlarında biriktiği düşünülürse de okyanuslarda ölçülen pestisitlerin bir çoğunun atmosferik taşınımından olduğu saptanmıştır [18]. Pestisitler denizlere akarsularla taşınmakta ve nehir ağızlarında birikim göstermektedir. Deniz veya göl yüzeyi ile hava arasında kalan yüzey mikro film tabakası olarak tanımlanmakta olup ve 15 µm kalınlığındadır. Mikro film tabakası içerisinde ölü planktonik organizmalar, karasal kaynaklı organikler, yağlar, petrol hidrokarbonları ve yüzey aktif maddeler bulunmaktadır. Bu tabaka hava ve su ortamlarına göre organik ve inorganik maddeler bakımından oldukça zengindir. Bu nedenle hidrokarbonlarda bu tabakada çözünmektedir. Denizlerdeki su kütlelerinin hareketi (dalga, turbilans, çökme), rüzgar, sıcaklık, yağış ve yoğunlaşma ile bu tabaka bozulmaktadır. Bu tabaka içerisinde yoğun bulunan maddeler böylece su içerisine dağılmakta ve seyrelmektedir. Su içerisine karışan kimyasal maddeler biyolojik yaşamın olduğu bu bölgede (0-200 m) organizmalar tarafından alınmaktadır [19,20]. Okyanus sularında pestisitlerin kalma süreleri 1-10 yıl arasında değişmektedir [21].

Su kütleisindeki partikül maddelere adsorbe olan organik klorlu pestisitler çökelmeyle dibe çökerek ortamdan ayrılmaktadır [22]. Böylece su ortamında organik klorlu pestisitlerin derişimleri azalma göstermektedir. Çökel içerisinde biriken klorlu pestisitler zaman içerisinde tabakalaşma sonucu gömülmektedirler. Genel olarak pestisitler bentik zincir içerisinde birikime uğramakta veya çökelerde birikmektedirler.

Organik klorlu insektisitler deniz ortamında besin zinciri içerisinde planktonlar, algler, omurgasızlar, bitkiler ve balıklar tarafından adsorblanmaktadır. Bunun sonucu besin zincirinde pestisit derişimi zamanla artmaktadır. Teorik olarak sudaki derişimi 1 birim kabul edilirse, organik klorlu pestisitinin birikimi sonucu büyük bir balıkta 85 000 birime, büyük kuşlarda 80 000 birime ulaşmaktadır. Özellikle istiridye ve midyeler suyu pompalama özelliklerinden dolayı klorlu

hidrokarbonların izlenmesinde iyi bir indikatör görevi görmektedirler [23]. Çizelge 2.1’de klorlu hidrokarbon bileşiklerinin tatlı su balıklarındaki derişimleri verilmektedir.

Çizelge 2.1. Klorlu hidrokarbon bileşiklerinin tatlı suda ve tatlı su balıklarındaki derişimleri [22]

Pestisit	Balık	Sudaki derişim, ng/L	Balıktaki derişim, µg/L
Aldrin	Yayın balığı	0,007	0,21
Dieldrin	Alabalık	2,30	7,70
DDD	Yayın balığı	14,00	20,40-129,00
DDT	Alabalık	20,00	4,00
Heptaklor	Güneş balığı	50,00	56,80

Marmara-Karadeniz arasındaki besin elementlerinin su alıcı kaynaklarına taşınımı, doğal ve karasal kaynaklı girdilerin Marmara ekosistemine etkilerinin karşılaştırılması konulu çalışma sonucunda, Marmara Bölgesi kıyusal kuşağından deşarj edilen suların, zayıf akıntılar nedeni ile ilk önce sığ kıta sahanlığı içerisindeki canlı yaşamın etkilendiği bulunmuştur [24].

Zhou vd., su kolonu ve çökeltide organik klorlu pestisit analizi yapmıştır. Daya Körfezi’nde (Çin) yapılan araştırmada denizden alınan su örneklerinde toplam organik klorlu pestisit derişimi 143,3-5104,8 ng/L olduğu bulunmuştur. Su örneklerinin alındığı su kolonunun sonundan alınan çökel örneklerinde ise kuru kütlede 2,43-86,25 ng/g derişiminde organik klorlu pestisit bulunmuştur. Yapılan çalışma; 1983’de kullanımı yasaklandığı halde günümüzde Çin’in tarım arazilerinde önemli miktarda organik klorlu pestisit kullanımının olduğunu göstermektedir. Güney Çin’de yer alan Baya Körfezi’nde yapılan çalışma sonucu, özellikle DDT ve lindane kullanımının durdurulması gereken sınırlara ulaştığı görülmektedir [25].

Norveç Svalbard’da denizdeki yırtıcılarda yapılan analizlerde yüksek derişimlerde organik klorlu pestisit bulunmuştur. Trofik seviyenin alt basamağında yer alan ve besin zincirini takip eden açık deniz kabuklularında ve balık türlerinde ve

bu türlerle beslenen deniz kuşlarında çalışma tekrarlanmıştır. Sonuçta kabukluların yağ dokularında 11-50 ng/g, balıkların yağ dokularında ise 15-222 ng/g derişiminde organik klorlu pestisit bulunmuştur. Besin zincirinin son basamağında bulunan martıların yağ dokularında ise 130 442 ng/g organik klorlu pestisit kalıntı derişimi tespit edilmiştir [26].

Güney Pasifik Okyanusu'nda deniz bağlantılı yaşayan albatros kuşlarında parçalanmaya dayanıklı organik klorlu pestisit türleri araştırılmıştır. Kuzey Pasifik ve Güney Okyanusundan toplanan 8 farklı albatros türündeki 61 örnekte organik klorlu pestisit türleri analiz edilmiş ve Kuzey Denizi'nden toplanan örneklerde bulunan derişimin Güney Okyanusu'ndan toplananlardan daha yüksek olduğu bulunmuştur. Siyah ayaklı albatrosalarda deri altındaki yağlı dokuda 92-33 µg/g arasında organik klorlu pestisit bileşiklerine rastlanmıştır. Ergin örneklerdeki birikimin genç bireylere oranla daha fazla olduğu bulunmuştur. Albatrosalarda organik klorlu pestisit akümülyasyonunun bu kuşların beslenme şekilleri, göç yolları, yaş ve coğrafi konumları ile yakından ilişkili olduğu bulunmuştur [27].

Organik klorlu pestisitlerin doğal ortamlara ulaşma yolları oldukça fazladır. Ekosistem içerisinde belli bir yerde kullanılmış olsalar da kimyasal ve mekanik dağılımla hedef olmayan geniş alanlara yayılmaktadırlar. Sonuç olarak havada, suda ve biyolojik yaşam zincirinin her basamağında bu kimyasala rastlamak mümkündür. Klorlu insektisitlerin %50'sinden fazlası bir gün içerisinde (25<sup>0</sup>C) ortamdaki su buharı ile atmosfere taşınmaktadır [28]. Atmosfere rüzgarla taşınan pestisitler yağmur ve atmosferik tozlarla denize ulaşır. Nehirlere ise partiküllere yapışık olarak taşınmaktadır. Antartika'da bile pestisitlere rastlanması tarımsal kimyasalların hedef olmayan alanlara taşınımını göstermesi açısından oldukça önemlidir [21,29].

### 2.2.1. Endosülfan Stereoizomerleri ve Metabolitleri

Endosülfan endüstriyel bitkiler için geniş alanda kullanılan bir pestisittir. Kutu veya şişelerde saklanır. Sulama, yeme veya içme ve deri teması ile saklandığı kaplardan yayılabilmektedir.

Endosülfanın çevreye yayılması zararlı sonuçlara neden olabilmektedir. Endosülfana ne kadar dozda ve sürede maruz kalındığı önemlidir. Endosülfanın etkisini göstermesinde yaş, cinsiyet, beslenme, kalıtsal özellikler, yaşam şekli, sağlık durumu ve diğer kimyasalların varlığı etkili olmaktadır.

Endosülfan gıda maddesi olarak tüketilen tahıl, çay, meyve ve sebzelerde ayrıca gıda dışı pamuk ve tütünde ve yünlerin korunmasında kullanılmaktadır.

Endosülfan  $\alpha$ - ve  $\beta$ - Endosülfan adında iki kimyasalın karışımından oluşmaktadır. Endosülfan krem, kahve renkli kristal görünümlü katı yapıdadır. Keskin kokusu petrol yağına benzer, yakılması mümkün değildir [30].

Endosülfan üretimi ve kullanımı sırasında havaya, suya ve toprağa karışmaktadır. Ürün kullanışı çoğunlukla spreyleme şeklindedir. Bazı durumlarda havanın etkisiyle uygulama alanından çok uzaktaki ürün, toprak ve suya taşınabilmektedir. Endosülfan genellikle ürüne uygulandıktan sonra toprak partiküllerine tutunur. Endosülfan tehlikeli atık deponi sahalarının yakın çevresindeki topraklarda bulunmuştur. Bazen Endosülfan topraktan buharlaşma yoluyla havaya karışmaktadır. Bazen toprak içerisinde bozunmaktadır. Bununla birlikte bozunmaya uğrayan kısmının dışında kalanlar yıllarca toprakta kalabilmektedir. Yağmur suları toprak partiküllerine tutunmuş olan Endosülfanı yıkayarak yüzey sularına taşımaktadır. Endosülfan çoğu askıda toprak partiküllerine tutunmuş şekildedir. Su içerisindeki Endosülfanın küçük bir miktarı zamanla bozunur. Endosülfanın su içerisinde bozunması şartlara bağlı olarak bir günden birkaç aya kadar olabilmektedir. Su içerisinde buharlaşma yoluyla havaya karışan Endosülfanın bir kısmı da bozunmaya uğrar. Suda kolaylıkla çözünmediği için, sadece küçük derişimde Endosülfan yer altı sularında bulunur (toprak yüzeyinden aşağı süzülen sular; örneğin kuyu sularında). Endosülfanın bulunduğu sularda yaşayan hayvanların vücutlarındaki Endosülfanın derişimi uzun zaman içerisinde yaşadıkları su içerisinde bulunan derişiminden daha fazla olabilmektedir [30].

Endosülfanın insanlarda ortaya çıkmasındaki en önemli etkenlerden biri Edosülfanla kontamine olan gıdaların tüketilmesidir. Yapılan araştırmalarda Endosülfan yağ, et, meyve ve sebze gibi gıda ürünlerinde bulunmuştur. İnsanda ortaya çıkışının bir başka yolu da düşük seviyede Endosülfanın deri yoluyla temas edilmesi, toprakla temas veya Endosülfan kalıntısı içeren tütünden imal edilen sigaraların tüketilmesidir. Kuyu suları ve şehir suyu elde edilen kaynaklar olası Endosülfan kontaminasyonundan korunmamaktadır. Tarım işçileri bitkilere sprey şeklinde uyguladıkları pestisitleri soluyabilmektedir. Eğer çiftçi sebze, tütün gibi ürünlerin tarımını yapıyorsa veya serada çiçek (krizantem) yetiştiriyorsa Endosülfan kullanarak böcek kontrolü yapabilmektedir. Eğer gerekli korunma önlemlerini almamışsa deri teması ile veya solunum yoluyla Endosülfana maruz kalmaktadır. Kaza ile dökülen veya tehlikeli atık depo alanlarından yayılan Endosülfan da kaynak oluşturmaktadır. Endosülfan suda ve toprakta bulunmuyorsa genellikle havada da bulunmamaktadır. Endosülfan suda ve toprakta bulunduğu eğer suda ppb düzeyinde bulunuyorsa toprakta ppm seviyesinde bulunduğu rapor edilmektedir [31].

Endosülfan ile kontamine olan toz, solunum yoluyla akciğerlere girmekte ve oradan kan dolaşımına geçmektedir. Endosülfanın kan dolaşımına nasıl ve hangi hızda geçtiği bilinmemektedir. Endosülfan ile kontamine olan su, gıda veya toprak yutulduğunda mideden kan dolaşımına geçmektedir. Fakat bu geçişlerinde mekanizması bilinmemektedir. Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda ağız yoluyla alınan Endosülfanın mideden diğer dokulara geçişinin oldukça yavaş olduğu bulunmuştur. Endosülfanla kontamine olmuş topraklara dokunulduğunda Endosülfanın kan dolaşımına geçtiği bulunmuştur. Deride kesik varsa, deri yağlıysa veya yağlı bir losyonla kaplanmışsa Endosülfan hızla deriden geçmektedir. Yutulan Endosülfanın çoğu vücut dokularına geçmeden feçes ile atılır. Tehlikeli atık deponi sahalarının yakınında oturanlar, depolamada çalışanlar, tarımsal alanlarda çalışanlar deri ve solunum yoluyla Endosülfanla kontamine olmuş tozu vücutlarına alırlar. Endosülfan karaciğer ve böbrekte değişime uğrayarak metabolitleri olan kimyasallara parçalanırlar. Endosülfan ve metabolitleri idrar ve dışkı ile birkaç gün ile birkaç hafta içerisinde vücuttan atılır [32,33].

### 2.2.2. Endosülfanın İnsan Sağlığına Etkileri

Üretimi süresince bu pestisitle çok yüksek derişimde karşı karşıya kalan bazı insanlarda Endosülfanın zehirleme belirtisi görülmüştür. Zehirleme belirtileri Endosülfanın bilerek yada kaza ile yenilmesinden veya içilmesinden ortaya çıkmaktadır. Zehirlenen birçok insanda titreme ve sinir sisteminin etkilenmesi görülmüştür. Bilerek Endosülfan içen veya yiyen insanlarda ölüm vakalarına rastlanmıştır. Düşük derişimde ve uzun zaman içerisinde Endosülfana maruz kalmanın insan sağlığı üzerine etkisi bilinmemektedir. The Department of Health and Human Services (DHHS) Ulusal Toksikoloji programı, International Agency for Research Cancer (IARC) ve EPA Endosülfanı kansere neden olan kimyasal sınıflandırmasına almamışlardır.

Toksik kimyasalların zararlı etkilerinden halkı korumak için ve zararlı etkilerine maruz kalan insanları tedavi etmek için pek çok test yapmaktadırlar. Kimyasalların zararlı etkilerinin tespit edilmesi ve tedavi edilmesi çalışmalarında hayvanlar kullanılmaktadır. Hayvan testler, kanser veya sakat doğum gibi sağlık etkilerinin teşhis edilmesinde kullanılabilir. Laboratuvar hayvanları olmaksızın, bilim insanları halk sağlığını korumak için gerekli olan önlemleri alamayacaklardır.

Hayvan çalışmalarından çıkan sonuçlar göstermiştir ki Endosülfanın büyük miktarını kısa zamanda almak, ters sinir sistemi etkilerine (aşırı uyarılma, titreme, çarpınma ve kıvrınma) ve ölüme neden olabilmektedir. Bunun nedeni beynin akciğer ve kalbin aktivitesini kontrol etmesidir. Bu organların güçsüzleşmesi öldürücü veya öldürücüye yakın bir etkinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Hayvanlarda Endosülfana kısa zaman ve yüksek dozda maruz kalma, mide, kan, karaciğer ve böbreklerde zararlı etkileri ortaya çıkarmaktadır. Hayvanlar üzerinde yapılan bazı çalışmalar Endosülfanın doğrudan etki etmemekle birlikte vücudun enfeksiyona karşı bağışıklığını azalttığını göstermiştir. Düşük dozda uzun süre Endosülfana maruz kalındığında laboratuvar hayvanlarında böbrek, testisler ve karaciğerin etkilendiği görülmüştür. Bu etkiler kısa sürede aşırı dozda Endosülfana maruz kalındığında

görülenlerden daha hafiftir. Bu etkilerin benzerlerinin insanlarda da görülmesi ihtimali yüksektir. Hayvanlar üzerindeki limitli çalışmalar Endosülfanın kansere neden olup olmayacağını tam olarak açıklayamamaktadır. Yine hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalardan Endosülfanın hücre içerisindeki genetik materyalde harabiyet yaptığı belirtilmektedir [34-36].

Hayvanlarda yapılan çalışmalarda gebe hayvanların Endosülfana maruz kalması sonucu yeni doğanda düşük kilo, düşük boy ve iskelet yapısında değişimler saptanmıştır. Endosülfan ve parçalanma ürünlerinin plasentaya geçebilirliği konusunda bilgi bulunmamaktadır. Fakat bunun mümkün olduğu düşünülmektedir. Yapılan çalışmalar sonucu Endosülfanın anne sütüne geçtiği bulunmuştur [35,36].

### 2.2.3. Endosülfanın Zararlı Etkilerinden Korunma Yolları

Endosülfan tarımsal alanlarda ve evlerin bahçelerinde kullanılan bir pestisitir. Endosülfan bazı gıdalarda bulunabilir fakat miktarı EPA ve FDA'nın (Food and Drug Administration) verdiği sınır değerinin çok altındadır. Her şeye rağmen en iyi ve önerilen yol meyve ve sebzeleri tüketmeden önce yıkamaktır. Pestisitler orijinal etiketli ambalajlarından çıkarılmamalı, özellikle eski meşrubat şişelerinde saklanmamalıdır. Satın alınan pestisitler açılmamış orijinal kaplarında olmalı, etiketli olmalı ayrıca etiket üzerinde EPA kayıt numarası bulunmalıdır.

EPA halk sağlığını korumak için gıdalarda ve içme suyunda bulunmasına izin verilen Endosülfan derişimlerini belirlemiştir. EPA'ya göre göl, nehir ve akarsularda 74 µg/L (ppb) den az Endosülfan bulunmalıdır. Bu derişimden daha az derişimde Endosülfan içeren suyu, içme suyu olarak kullanmak, bu sularda yetişen balık ve su ürünlerini tüketmek sağlık açısından zararlı olmadığı bildirilmiştir. FDA kuru çayda 24 µg/L Endosülfan bulunmasına izin vermektedir. EPA işlenmiş tarım ürünlerinde 0,1-2 ppm'den daha az Endosülfana izin vermektedir. NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) kapalı ortamlarda çalışan işçilerin soludukları havada 0,1 mg/m<sup>3</sup> Endosülfana izin vermektedir [36].

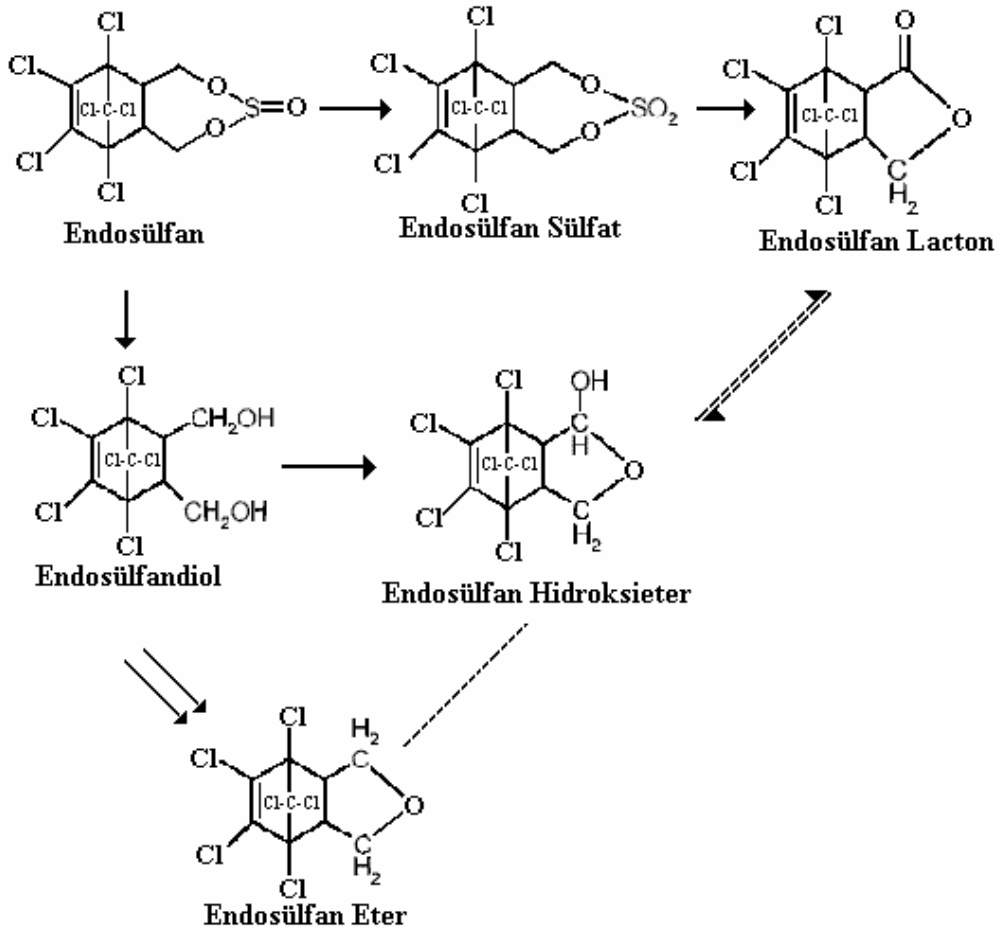


## 2.2.4. Endosülfanın Metabolizması

### 2.2.4.1. Endosülfanın biyolojik parçalanması

Endosülfanın yetişkinlerde ve çocuklardaki metabolizması bilinmemektedir. Bunun yanı sıra hayvanlarda kolaylıkla metabolize olduğu bulunmuştur [37-39].

Endosülfan sülfat ve Endosülfan diol olmak üzere iki kararlı stereoizomeri vardır [40]. Bunların dışında daha az kararlı olan metabolitleri Endosülfanlacton, Hidroksieter ve Eter dir. Şekil 2.1’de Endosülfanın degradasyonda izlediği yol gösterilmektedir. Endosülfandan türemiş sülfat, diol,  $\alpha$ -hidroksieter, lactone ve ether nonpolar metabolitlerin yalnızca çok küçük bir miktarını oluşturmaktadır. Buna karşın idrar ve dokuda, substrattan özütlenemeyen tanımlanmamış polar metabolitler kalıntının önemli bir kısmını oluşturmaktadır.



Şekil 2.1. Endosülfanın, P.chrysosporium BU-1 suşu ile metabolitlerine parçalanması [41,42].

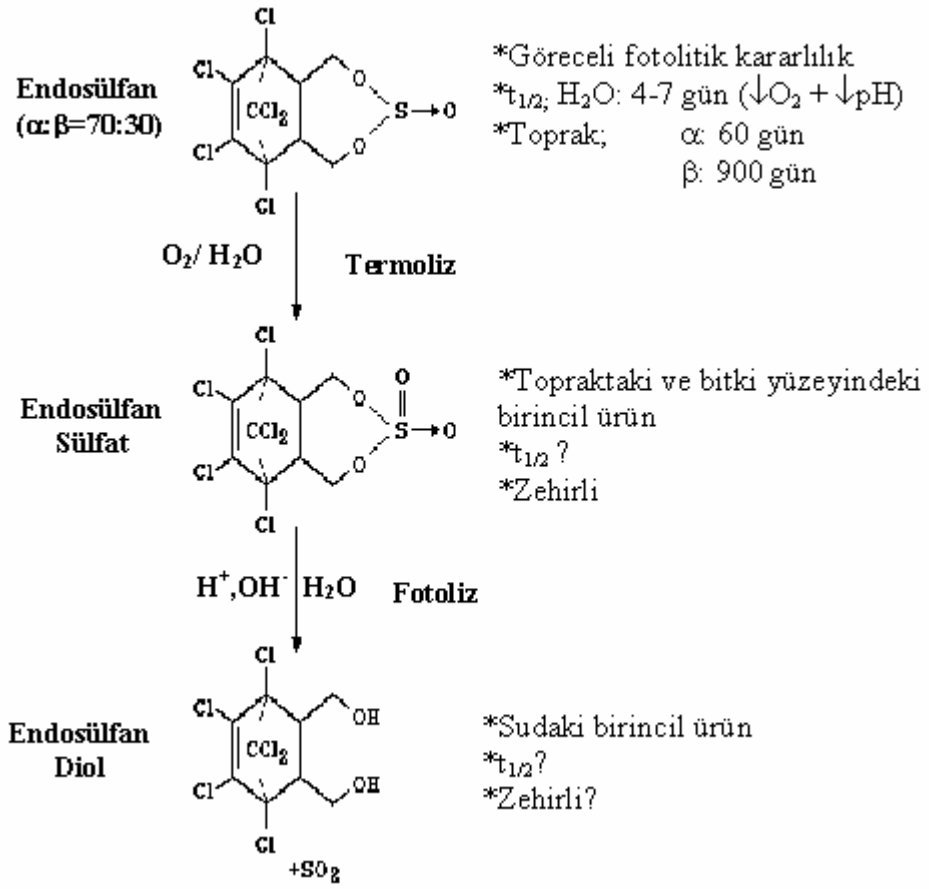
Düz çizgiler başlıca metabolitleri, kesikli çizgiler ise daha minör seviyedeki metabolitleri göstermektedir [41,42].

#### 2.2.4.2. Endosülfanın kimyasal parçalanması

Alfa ve beta Endosülfan fotodegradasyona karşı oldukça dayanıklıdır [43,44], fakat endosülfanın en baskın iki parçalanma ürünü olan Endosülfan sülfat ve Endosülfan diol kolaylıkla fotolize olabilmektedir (Şekil 2.2.) [44]. Teknik Endosülfan nem, asit ve alkaliliğe karşı çok duyarlıdır. Ortam şartlarına bağlı olarak yavaş bir şekilde Endosülfan sülfata daha sonra da kükürtdioksida ve endosülfanalkole hidrolize olmaktadır [45,46].

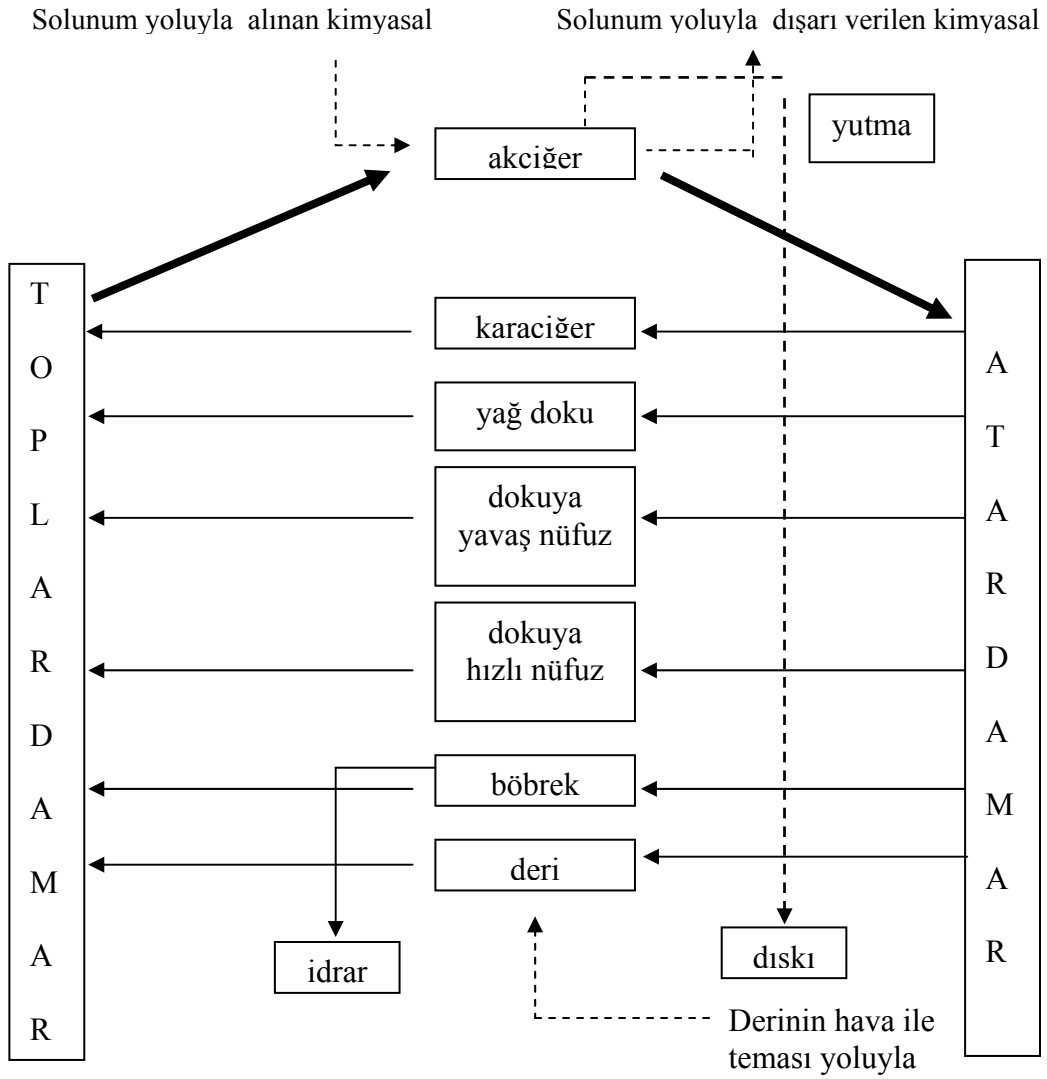
Toprak ve bitki yüzeyinde Endosülfan sülfat Endosülfanın ( $\alpha+\beta$ , 70:30) birincil parçalanma ürünüdür [47,46]. Endosülfan diol ve Endosülfan lakton çok daha küçük derişimlerde kalmaktadır. Güneşli sülfat ürünlerin oluşumunu başlatmasına rağmen, Archer et al. termolizin başlıca dönüşüm mekanizması olduğunu ileri sürmüşlerdir [48].

Sucul çevrede (su ve çökel), endosülfandiol sülfat ve diğer bileşiklerin küçük derişimleri ile birlikte oluşmaktadır [49,46]. Martens, Endosülfan ürünlerinin ve Endosülfan diolün mantarlar yoluyla da oluşturulabildiğini savunmuş olmakla birlikte mikroorganizmaların bu dönüşümlerde oynadıkları role açıklık getirilememiştir [50].



Şekil 2.2. Endosülfanın olası kimyasal parçalanması [44]

Canlı bünyesine giren yapay kimyasalların izlediği yol Şekil 2.3'de verilmiştir.



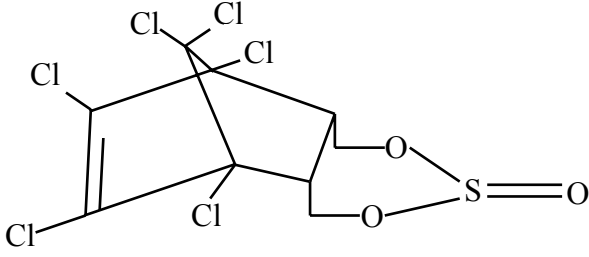
Şekil 2.3. Yapay organik bileşiklerin canlı bünyesinde izledikleri yol [51]

### 2.2.5. Endosülfanın Türevleri ve Metabolitlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Teknik Endosülfan en az %94 saf  $\alpha$ - ve  $\beta$ - Endosülfan izomerlerini içermektedir.  $\alpha$ - ve  $\beta$ - stereoizomerleri yaklaşık 7:3 oranındadır. Teknik Endosülfan içerisinde bunlardan başka %2 Endosülfan alkol ve %1 Endosülfan eter bulunabilmektedir [52,53]. EES, teknik Endosülfan içerisinde bulunan bir reaksiyon yan ürünüdür. Çevrede, fotoliz ve organizmaların biyotransformasyon yoluyla oksidasyonu sonucu olarak da bulunur [54,55]. Çizelge 2.2’de Endosülfanın

kimyasal yapısı, Çizelge 2.3’de  $\alpha$ -ES’in kimyasal yapısı, Çizelge 2.4’de  $\beta$ -ES’in kimyasal yapısı ve Çizelge 2.5’de ESS’in kimyasal yapısı verilmiştir.

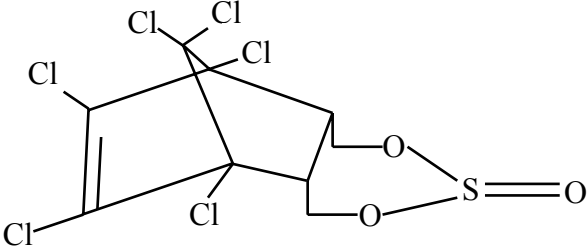
Çizelge 2.2. Endosülfanın kimyasal yapısı

Karakteristiği	Bilgi	Kaynak
Kimyasal Adı	Endosülfan	[58]
Benzerleri	6-,7,8,9,10,10-Hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzo(e)-dioxathiepin-3-oxide; Endosulfan technical; 5-Norbornene-2,3-dimethanol-1,4,5,6,7,7-hexachlorocyclic sulfite	[56,57]  [58]
Ticari Adları	Beosit, Chlortiepin, Cyclodan, Devisulphan, Endocel, Endosol, Endocide, Endosulphan, Hildan, Insectophene, Malix, Rasayansulfan, Thifor, Thimul, Thiodan, Thionex, Thiosulfan, Thionate Malix, HOE 2671, FMC 5462,	[57] [59] [60] [58]
Kimyasal Formülü	$C_9H_6Cl_6O_3S$	[58]
Kimyasal Yapısı		[61]

Çizelge 2.2. (devam)

Kimlik Numaraları		
CAS Numarası	115-29-7	[58]
NIOSH RTECS	RB9275000	[56]
EPA hazardous waste	P050	
OHM/TADS	7216559	
DOT/UN/NA/IMCO shipping	2751	
HSDB	390	
NCI	C00566	

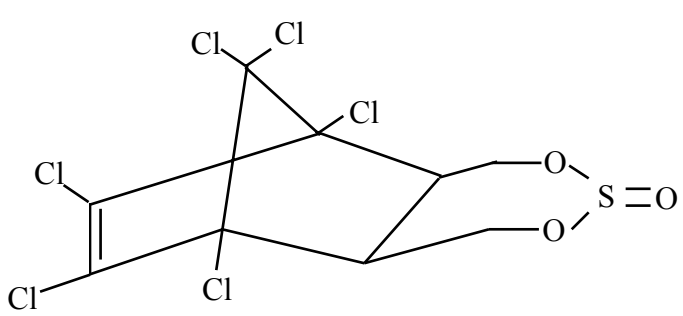
Çizelge 2.3.  $\alpha$ -ES'in kimyasal yapısı

Karakteristiği	Bilgi	Kaynak
Kimyasal Adı	$\alpha$ -Endosülfan	[60]
Benzerleri	Endosulfan I; Endosulfan A; 6,9-Methano-2,4,3- benzodioxathiepin, 6,7,8,9,10,10-hexachloro- 1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-, 3-oxide (3 $\alpha$ , 5a $\beta$ , 6 $\alpha$ , 9a $\alpha$ , 9 $\beta$ )-	[62] [60]
Ticari Adları	$\alpha$ -Benzoepin; $\alpha$ -Thiodan; Thionex	[62]
Kimyasal Formülü	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S	[56]
Kimyasal Yapısı		[61]

Çizelge 2.3. (devam)

Kimlik Numaraları		
CAS Numarası	959-98-8	[60]
NIOSH RTECS	RB9275100	[63]
EPA hazardous waste	Veri bulunmuyor	
OHM/TADS	Veri bulunmuyor	
DOT/UN/NA/IMCO shipping	Veri bulunmuyor	
HSDB	Veri bulunmuyor	
NCI		

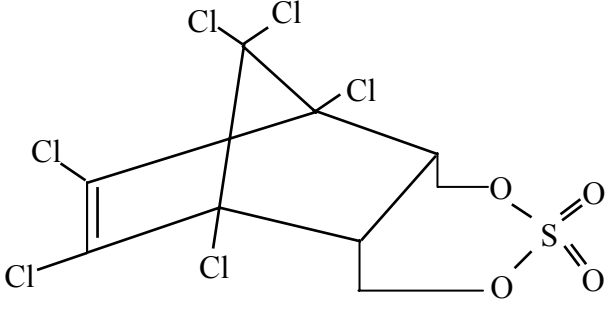
Çizelge 2.4.  $\beta$ -ES'in kimyasal yapısı

Karakteristiği	Bilgi	Kaynak
Kimyasal Adı	$\beta$ -Endosülfan	[60]
Benzerleri	Endosulfan II; Endosulfan B; 6,7,9,10,10-Hexachloro- 1,5,5a,6,9,9a-hexahydro- 6,9-methano-2,4,3- benzodiazathiepin- 3-oxide (3 $\alpha$ , 5a $\beta$ , 6 $\beta$ , 9a $\beta$ , 9 $\alpha$ )-	[64] [60]
Ticari Adları	$\alpha$ -Benzoepin; $\alpha$ -Thiodan; Thionex	[64]
Kimyasal Formülü	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S	[56]
Kimyasal Yapısı		[61]

Çizelge 2.4. (devam)

Kimlik Numaraları		
CAS Numarası	33213-65-9	[60]
NIOSH RTECS	Veri bulunmuyor	
EPA hazardous waste	Veri bulunmuyor	
OHM/TADS	Veri bulunmuyor	
DOT/UN/NA/IMCO shipping	Veri bulunmuyor	
HSDB		
NCI		

Çizelge 2.5. ESS'in kimyasal yapısı

Karakteristiği	Bilgi	Kaynak
Kimyasal Adı	Endosülfan sülfat	[58]
Benzerleri	6,7,8,9,10,10-Hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin-3,3-dioxide	[56]
Ticari Adları	Veri bulunmuyor	
Kimyasal Formülü	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S	[56]
Kimyasal Yapısı		[61]



Çizelge 2.5. (devam)

Kimlik Numaraları		
CAS Numarası	1031-07-8	[56]
NIOSH RTECS	RB9150000	[62]
EPA hazardous waste	Veri bulunmuyor	
OHM/TADS	8300205	[65]
DOT/UN/NA/IMCO shipping	Veri bulunmuyor	
HSDB	6180	[56]
NCI	Veri bulunmuyor	

Çizelge 6'da Endosülfanın fiziksel ve kimyasal özellikleri, Çizelge 2.7'de  $\alpha$ -ES'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri, Çizelge 2.8.  $\beta$ -ES'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve Çizelge 2.9'da ESS'in fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.6. Endosülfanın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Bilgi	Kaynak
Mol kütlesi	406,95 g/mol	[58]
Renk	Krem kahverengi; çoğunlukla bej	[60]
Fiziksel durumu	Kristalize katı, balmumu katı	[58,63]
Erime noktası		
Saf	106 °C	[58]
Teknik	70-100 °C	
Kaynama noktası	Veri bulunmuyor	
Bağıl yoğunluk 20°C/4 °C	1,735	[56]
Koku		
$\alpha$ -Endosülfan	Terpen benzeri	[56]
Parçalanma ürünleri	Hafif kükürt dioksit	

Çizelge 2.6. (devam)

Çözünürlüğü		
Su, 25 °C	60-100 µg/L	[66]
Organik Çözücüler 20 °C		
Diklorometan	65 g/L	
Etanol	65 g/L	[55]
Etilasetat	200 g/L	[56]
Hekzan	24 g/L	[52]
Toluen	200 g/L	
Aseton	262 g/L	
Benzen	333 g/L	
Karbon tetra klorit	460 g/L	
Kloroform	746 g/L	
Etanol	40 g/L	
Karosen	164 g/L	
Metanol	89 g/L	
Xylene	388 g/L	
Buhar basıncı, 25 °C	1,33Pa	[55,67,68,60,52,53]
Buhar basıncı, 20 °C	0.83 mPa	
Buhar basıncı, 880 °C	1,20 Pa	
Henry sabiti 24,8 °C	1 Pa m <sup>3</sup> /mol	[59]
	10,23 Pa m <sup>3</sup> /mol	[69]
Reaksiyona girme	Sulu alkali ve asidik ortamda her iki izomeride yavaş bir şekilde hidrolize olur. Diol ve sülfür dioksit formuna dönüşür. α- ve β- izomerleri peroksidaz ve permanganat ile hızlı bir şekilde Endosülfan sülfata dönüşür. β- formu yüksek sıcaklıkta yavaş bir şekilde daha kararlı bir hal alır. Her iki izomeride havada yavaş bir şekilde Endosülfan sülfata okside olur.Demire korozif etkilidir.	[60] [56] [70,71,72] [56]

Çizelge 2.7.  $\alpha$ -ES'in fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Bilgi	Kaynak
Mol kütlesi	406,93 g/mol	[58]
Renk		[60]
Saf	Renksiz	
Teknik	Krem kahverengi; çoğunlukla bej	
Fiziksel durumu	Kristalize katı	[60]
Erime noktası	106-110 °C	[58]
Kaynama noktası	Veri bulunmuyor	
Bağıl yoğunluk 20°C/4 °C	Veri bulunmuyor	
Koku	Veri bulunmuyor	
Çözünürlüğü		
Su, 22 °C (pH 7,2)	0,15 mg/L	[56]
Su, 25 °C	0,32 mg/L 0,53 mg/L	[60]
Organik Çözücüler 20 °C	Veri bulunmuyor	[73,74-76]
Buhar basıncı, 25 °C	1,33 Pa	[74]
Henry sabiti 25 °C	1 Pa m <sup>3</sup> /mol 10,23 Pa m <sup>3</sup> /mol	[74] [69]

Çizelge 2.8.  $\beta$ -ES'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Bilgi	Kaynak
Mol kütlesi	406,93 g/mol	[58]
Renk	Koyu krem	[60]
Fiziksel durumu	Kristalize katı	[58]
Erime noktası	207-209 °C 108-210 °C	[54,55] [75,58]
Kaynama noktası	Veri bulunmuyor	
Bağıl yoğunluk 20°C/4 °C	Veri bulunmuyor	
Koku	Veri bulunmuyor	

Çizelge 2.8. (devam)

Çözünürlüğü		
Su, 22 °C (pH 7,2)	0,33 mg/L	[58]
Su, 25 °C	0,28 mg/L	[74]
	0,53 mg/L	[75,76]
Organik Çözücüler 20 °C	Bir çok organik çözücüde çözülür	[58]
Buhar basıncı, 25 °C	1,33 Pa	[74]
Henry sabiti 25 °C	1,94 Pa m <sup>3</sup> /mol	[74]
Reaksiyona girme	Sulu alkali ve asidik ortamda her iki izomeride yavaş bir şekilde hidrolize olur. Diol ve kükürt dioksit formuna dönüşür. β- formu yüksek sıcaklıkta yavaş bir şekilde daha kararlı bir hal alır.	

Çizelge 2.9. ESS'in fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Bilgi	Kaynak
Mol kütlesi	422,9 g/mol	[74]
Renk	Kahverengi	[56]
Fiziksel durumu	Kristalize katı	[56]
Erime noktası	181 °C 198-201 °C	[74,77]
Kaynama noktası	Veri bulunmuyor	
Bağıl yoğunluk 20°C/4 °C	Veri bulunmuyor	
Koku	Keskin, sert	[56]
Çözünürlüğü		
Su, 22 °C (pH 7,2)	0,22 mg/L	[74,53,65]
Su, 25 °C	0,117- 0,22 mg/L	
Organik Çözücüler 20 °C	Veri bulunmuyor	
Buhar basıncı, 25 °C	1,33 Pa	[74]
Henry sabiti 25 °C	1,94 Pa m <sup>3</sup> /mol	[54,74]

## 2.2.6. Endosülfan İçin Analitik Metotlar

Endosulfan, izomerleri ve metabolitleri için çeşitli analiz yöntemleri geliştirilmiştir. Analitik yöntemlerde amaç standart yöntemleri kullanarak kimyasal yapı için en iyi tanımlamayı yapabilmektir. Çevresel örnekler için kullanılan analitik metotların çoğu Environmental Protection Agency (EPA) ve National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) gibi organizasyonlar tarafından onaylanmaktadır. Bu bölümde yer alan metotlar Association of Official Analytical Chemist (AOAC), American Public Health Association (APHA), EPA ve NIOSH gibi kuruluşlar tarafından önerilmekte ve onaylanmaktadır. Tüm bunlara ek olarak daha düşük tayin limitlerinde kullanılan analitik metotlar ve/veya doğruluğu arttırmak için modifiye edilmiş metotlar da kullanılmaktadır.

### 2.2.6.1. Biyolojik örnekler

Endosulfan saf formda 7:3 oranında  $\alpha$  ve  $\beta$  stereoizomerleri içeren kristal bir yapıdadır. Organik klorlu pestisitler ve Endosulfan için biyolojik ve çevresel örneklerin analizi PCB (Polychlorinated biphenyls) ve diğer organik klorlu pestisitlerin analizleri ile benzerdir. Endosulfan tayininde girişim yapan diğer pestisitler uygun temizleme ve ayırma teknikleri kullanılarak örnekten uzaklaştırılır. Endosulfan analizi; örneklerin organik çözücülerle özütlenmesi, temizlenmesi, girişim yapacak yağ ve diğer maddelerin giderilmesi basamaklarından oluşmaktadır. Özütleme ile diğer bileşiklerden ayrılan Endosulfan yüksek çözünürlüğe sahip gaz kromatografisinde (high-resolution gas chromatography: HRGC) nicel analiz yapılmakta daha sonra Elektron Capture Dedector (ECD) ve Mass Spectroscopy (MS)'de doğrulanarak nicel analizi yapılacak derişimi tayin edilmektedir. Metodun blank ve kontrol örnekleriyle doğrulanarak performansı saptanmaktadır. Cam malzeme yüzeyine adsorbe olan Endosulfan ve diğer bulaşmalar bu şekilde elimine edilmektedir. Kan, idrar, karaciğer, beyin, böbrek ve diğer yağlı dokudaki  $\alpha$ - ve  $\beta$ - Endosulfan ve ESS için seçilen metotlarda GC/ECD kullanılmaktadır [78-81].

GC/ECD göreceli olarak ucuz, basit işlemler ve halojenler için yüksek duyarlılığa sahiptir [82]. Yağlı doku Gel Permetion Chromatography kullanılarak ayrıldıktan sonra düşük ppb (1,2 ng/g) seviyesinde Endosülfan ve diğer pestisitler GC/ECD kullanılarak analiz edilebilmektedir [81]. İnsan idrarında  $\alpha$  ve  $\beta$  Endosülfan derişimini analizleyebilen yeni teknikler geliştirilmiştir [83]. Örnekler tampon çözeltilerle karıştırıldıktan sonra katı faz özütlemeye kartuşlarına alınarak gaz kromatografisi/kütle spektroskopisinde analiz edilebilmektedir. Bu yolla  $\beta$  Endosülfan elle çalkalamak sureti ile GC/ECD'de ölçülebilmektedir [84]. Kazen et al.'ın yapmış olduğu çalışmada örnekler hekzan ile çalkalanarak deriştirilmiş, fraksiyonlarına ayrılmış ve temizlendikten sonra florosilden geçirilerek analiz edilmeye hazır hale getirilmiştir. Bu çalışmaya ait hassasiyet, geri kazanım ve doğruluk verileri rapor edilmemiştir [84].

İnsan kanındaki Endosülfanın ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) seviyesinde pozitif tanımlamasında GC ekipmanı ile microcoulometric (GC/MC) dedektör kullanılmıştır [82]. GC/MC kanda Endosülfan tayininde yaklaşık GC/ECD kadar duyarlı ve spesifik olmasına rağmen çok daha farklı bir işlemdir. Kanda Endosülfanın her iki izomeri ilk olarak Guardino et al. tarafından tarım işçilerinde ölçülmüştür. Guardino tarafından kanda ölçülebilen en yüksek derişim  $2 \mu\text{g/L}$ 'dir [85].

Demeter et al. insan serumu, idrarı ve karaciğerinde  $\alpha$ - ve  $\beta$ - Endosülfanı ayrı ayrı ppb derişimlerinde nicel olarak tayin etmeye çalışmıştır [86]. Bu teknikte  $\alpha$ - ve  $\beta$ - Endosülfan ayrılmamış ve Endosülfanın yüksek seviyede dağılım gösterdiği toksikolojik analizler için kullanılan duyarlılığı düşük bir metot olarak kalmıştır. Daha sonra Le Bel and Williams [81] ve Williams et. al. [87]'de yağlı dokudaki  $\alpha$ -ES'ı GC/MS'de doğrulamış ve GC/ECD'de kantitatif olarak analizlemiştir.

Bu çalışma GC/MS'in GC/ECD kadar duyarlı olmadığını göstermiştir. Mariani et. al. GC ile birleştirilmiş kimyasal iyonizasyon kütle spektroskopisi ile plazma ve beyin örneklerinde  $\alpha$ - ve  $\beta$ - Endosülfanı 5 ppb derişimlerde tayin etmiştir [88].

#### 2.2.6.2. Çevresel örnekler

Çevresel örneklerde Endosülfanın güvenilir kalıntı analizi genellikle  $\alpha$ - ve  $\beta$ -Endosülfan izomerleri ile Endosülfan sülfat (Endosülfanın parçalanma ürünü) analizlenmiştir. GC/ECD bu analizlerde geniş çaplı kullanılan analitik tekniklerdir. Hava, su, atıksu, çökel toprak, balık ve çeşitli gıda örneklerinde bu yöntem kullanılarak ppb seviyesinde  $\alpha$ - ve  $\beta$ - Endosülfan izomerleri ve Endosülfan sülfat analiz edilmektedir [31,89,91-105]. GC ve yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) kullanarak Endosülfan ve Endosülfanın en önemli metabolitleri olan Endosülfaneter, Endosülfan sülfat, Endosülfanlacton ve Endosülfandiöl ayrılmıştır [106].

Katı faz mikroekstraksiyonu (SPME) silika fiber üzerine kaplanmış polimer ince film tabakası sulu ortamdaki matriks ile muamele edildikten sonra fiberin organik çözücü içerisinde alınmasına dayanır. Bu yöntemde fiber taneciklerinin GC enjektöründeki ısının etkisi ile analiz edilecek özüt ile karışarak aksaklıklara neden olmaktadır. Bu yöntem kullanılarak su içerisinde analiz edilebilen Endosülfan ( $\alpha$ - ve  $\beta$ -) ve Endosülfan sülfatın tayin limiti 0,3  $\mu\text{g/L}$ 'den daha küçük olmaktadır [107].

Hava içerisindeki Endosülfanın ölçülmesinde örnek kuvvetle toplayıcı bir aletin içerisinde çekilir. GC, GC/MS ve GC/ECD kullanılarak hava örneklerinde Endosülfan analizlenmektedir. Metot T0-4 (EPA) kullanılarak büyük hacimler içerisindeki Endosülfan polyyurethane köpük içerisinde çekilerek adsorblanır [108]. Kullanılan köpük malzeme özütleme işlemine tabi tutulur ve özüt GC/ECD'de analiz edilir. Metodun duyarlılığı 1  $\text{ng/m}^3$  olarak rapor edilmiştir. Kutz et al polyethylene glycol üzerine çevre havasını çekerek Endosülfanı adsorblamış, özütleme ve temizleme işlemi yaptıktan sonra GC/ECD'de kantitatif olarak analizlemiştir. Bu metotla en düşük tayin limiti 0,001-0,010  $\mu\text{g/m}^3$ 'tür. GC/ECD veya halojen spesifik dedektör (HSD) (Metot 8080) kullanılarak  $\alpha$ - ve  $\beta$ - Endosülfan ve Endosülfan sülfat su ve atıksuda düşük ppb seviyesinde tayin edilebilmektedir [109]. Düşük derişimlerde Endosülfan kalıntısı çeşitli pestisitlerin arasından bu metotla analiz

edilebilmektedir. Bu yöntemde sıklıkla örnekler florosil kolondan geçirilerek temizleme işlemi uygulanmaktadır [109].

Metot 508, 508.1 ve 525.2 (EPA) içmesuyu ve yer altı suyunda  $\alpha$ - ve  $\beta$ -Endosülfan ve Endosülfan sülfat analizlerinde kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemlerle 7 ppb'den düşük derişimleri hassasiyetle analiz edilebilmektedir. Analizde katı faz özütlemesi kullanılmakta, ölçüm GC/ECD'de yapılmaktadır [31,92,93].

Evsel ve endüstriyel atıksularda Endosülfan ve türevleri EPA Metot 608 ile GC/ECD ve GC/MS ile yapılabilmektedir [110]. Örnekler florosil kolonda temizlenir. Elementel kükürdün yapacağı girişim engellenir. Hassasiyeti ppb seviyesindedir. Geri kazanımı yüksek bir metottur.

Balık, su ve çökelerde  $\alpha$ - ve  $\beta$ - Endosülfan ve Endosülfan sülfatın analiz metotları geliştirilmiştir [111]. Bu metot düşük örnek kütlelerinde kolaylıkla uygulanabilmektedir. GC/ECD ile uygulanan bu metot düşük ppb'lerde hassasiyetle uygulanabilmektedir [111,103].

FDA tarafından yiyecekler, süt içeren gıdalar [112], renkli meyveler [113], meyveler ve sebzeler [102] ve yağlı ve yağsız gıdalar (meyveler, sebzeler, tohumlu gıdalar, sütlü ürünler, yumurta ve et) için pek çok metot rapor edilmiştir [95]. Bu metotlarda ppm ve ppb seviyesinde analiz yapmak mümkündür. Metotların geneli organik çözücülerle özütleme, temizleme, kolonda fraksiyonlarına ayırma ve GC/ECD'de analizleme basamaklarından oluşmaktadır. Bunun yanı sıra modifiye edilmiş metotlar ve katı-sıvı özütlemesine dayanan (SPME) metotlar da kullanılmakta ve yöntemlerin geliştirilmesi halen devam etmektedir [95].

Dreher ve Podratzki (1988) enzim kullanarak Endosülfan ve Endosülfan türevlerini (Endosülfan diol, endosülfan sülfat, endosülfan eter ve endosülfan lakton) sulu ortamda tayin için immunoassay tekniklerini geliştirilmişlerdir. Bu metotla örnek içerisinde 3  $\mu\text{g/L}$  derişiminde endosülfan tayin etmişlerdir [114].



İmmunoassay tekniği kullanılarak Endosülfanın her iki izomeri, Endosülfan sülfat ve Endosülfan diol su, toprak ve çökeltide tayin edilmiştir [115,116]. Tayin limitleri su için 0,2 µg/L, toprak ve çökelti için 20 µg/kg bulunmuştur [117].

Çizelge 2.10 ve 2.11’de Endosülfan tayininde kullanılan analitik yöntemler biyolojik örneklerde ve çevresel örneklerde verilmiştir.

Çizelge2.10. Endosülfan tayininde kullanılan analitik metotlar (Biyolojik örneklerde)

Örnek	Hazırlama metodu	Analitik metot	Örnekte tayin limiti	Geri kazanım (%)	Kaynak
Kan	Kan örnekleri asitlendirilir ve eter ile özütlenme işlemi yapılır, özüt kuruluğa kadar buharlaştırılır, kalıntı hekzanda çözülür	GC/ECD	Veri bulunmuyor	65-88	[118]
Kan	Kan örnekleri H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile asitlendirilir, (9:1) Hekzan-Aseton karışımı ile özütlenir ve özüt deriştirilir	GC/MC	10-20 µg/L (ppb)	50	[82]
Kan	Örnekler Metanol ile özütlenir, santrifüj ile homojenize edilir, SPE ile pestisitler izole edilir	GC/ECD	Yaklaşık olarak 0,2 µg/L (ppb)	Veri bulunmuyor	[85]
Kan (serum) ve idrar	Örnekleri benzen ile özütlenir, deriştirilir, HPLC’de temizleme işlemi yapılır	GC/MS	Düşük µg/L (ppb) seviyesi	99–103% (Genellikle serumda % 1-14 RSD)	[86]
Plazma ve beyin (α- ve β-)	Beyin etanol ile santrifüjlenerek homojenize edilir, fazlar ayrılır, internal standart eklendikten sonra etanol buharlaştırılır. Plazma hekzan ile özütlenir. Beyine uygulanan işlemler uygulanır	GC/NICI MS	5 ng/mL (ppb) (plazma) 5 ng/g (ppb) (beyin) % 8–31 (RSD)	85–93	[88]
Karaciğer, börek ve beyin	Doku örnekleri homojenize edilir, benzen ile özütlenir, özüt HPLC’de temizlenir	GC/ECD	Veri bulunmuyor	65–68	[118]

Çizelge 2.10. (devam)

Karaciğer	Örnekler su eklenerek homojenize edilir, benzen ile özütlenir, silika kolon ve HPLC’de temizleme işlemi yapılır	GC/ECD	Veri bulunmuyor	Veri bulunmuyor	[79]
Karaciğer	Su eklenerek homojenize edilen örnekler benzen ile özütlenir, özüt HPLC’de temizlenir	GC/MS	düşük µg/L (ppb)	Veri bulunmuyor	[86]
Yağlı doku	Aseton-hekzan (15:88) karışımı ile örnekler homojenize edilir. Özüt jel permation ile florosil kolondan geçirilerek temizlenir	GC/ECD, GC/MS	0,0012 µg/L (ppb)	96,5 ( 0,01 µg/L’de)	[81]
Ellerin çalkalanması	Eller iki kere hekzan ile çalkalanır, çözücü hacmi azaltılır, özüt florosil kolonda ayırma ve temizleme işlemine tabi tutulur	GC/ECD	Veri bulunmuyor	Veri bulunmuyor	[84]

ECD: Elektron yakalayıcı dedektör

GC: Gaz kromatografisi

HPLC: Yüksek performans sıvı kromatografisi

MC: Microcoulometric dedektör

MS: Kütle spektroskopisi

NICI: Negatif iyon kimyasal iyonizasyon

RSD: Relatif standart sapma

SPE: Katı faz ekstraksiyonu

SPME: Katı faz mikro ekstraksiyonu

Çizelge 2.11. Endosülfan tayininde kullanılan analitik metotlar (Çevresel örneklerde)

Örnek	Hazırlama metodu	Analitik metot	Örnekte tayin limiti	Geri kazanım (%)	Kaynak
Hava	Hava fiber glass filtre içerisinden geçecek şekilde pompalanarak polyurethane köpük içerisine toplanır; köpük petrol eteri ile özütlenir, filtrelendikten sonra tekrar diklorometan ile özütlenir, en son hekzan içerisine alınır. Temizleme işlemi için kolonda florosil, alümina veya silisilik asit kullanılır.	GC ve GC/MS	Veri bulunmuyor	Veri bulunmuyor	[119]
Hava	Hava örneği polietilen glikol içerisinden geçirilir. Hekzan ile özütlenir, florosil kolondan geçirilir.	GC/ECD	0,001–0,010 µg/m <sup>3</sup>	Veri bulunmuyor	[100]

Çizelge 2.11. (devam)

Hava	Yüksek hacimlerde hava polyurethane köpük içerisinde geçirilerek içerisindeki pestisitler adsorblanır. %5 eter karışimli hekzan ile özütlenir, özüt hacmi azaltılır. Temizleme işlemi yapılır.	GC/ECD	Yaklaşık olarak 1ng/m <sup>3</sup>	>75%	[91] (Method TO-4)
İçme suyu	Su metilen klorit ile özütlenir, özütten su giderilir, hacim 5 mL'ye azaltıldıktan sonra methyl-t-butyleter içerisine alınır.	GC/ECD	$\alpha$ -ES: 0,015 $\mu$ g/L(ppb) $\beta$ -ES: 0,024 $\mu$ g/L (ppb) ESS: 0,015 $\mu$ g/L (ppb)	$\alpha$ -ES: 87 (10% RSD) $\beta$ -ES: 92 (11% RSD) ESS: 102 (15% RSD)	[120] (Method 508)
İçme suyu	C <sub>18</sub> kullanılarak özütleme LSE ile yapılır. Etüasetat ve methylene klorit ile özütleme işlemi tekrarlanır. Daha sonra hacim döner buharlaştırıcıda azaltılır.	GC/ECD	<0,007 $\mu$ g/L ( $\alpha$ -ES, $\beta$ -ES ve ESS)	88–106, (12–29% RSD) 0,03 $\mu$ g/L'de	[121] (Method 508.1)
İçme suyu	Örnek LSE kullanılarak özütlenir, organik çözücü buharlaştırılır, hacim azaltılır.	GC/MS	ITMS kullanılarak; 0.07-0.11 $\mu$ g/L ( $\alpha$ -, $\beta$ - ve ESS)	116–128	[122] (Method 525.2)
Su	Örnek XAD-4 reçine kolonundan geçirilir, methylene klorit ile özütleme yapılır, temizleme işleminde HPLC kullanılır.	GC/ECD	0,00001 $\mu$ g/L	65,5 (0,01 $\mu$ g/L'de)	[123]
Su	Methylene klorit ile özütleme yapılır	CG/MS	10 $\mu$ g/L	87 ( $\alpha$ -ES) 107 ( $\beta$ -ES) 71 (ESS)	[124]
Su	Toluene ile örnek içerisindeki iyonlar özütlenir	GC/ECD	$\alpha$ -ES;0,5 $\mu$ g/L $\beta$ -ES;0,5 $\mu$ g/L ESS; 25 $\mu$ g/L	99 ( $\alpha$ -) 99 ( $\beta$ -) ESS ile ilgili veri bulunmuyor	[105]
Su	Örneklerin pH'ı nötrale ayarlanır. Methylene klorit ile özütleme yapılır, hacim azaltılır, florosil kolonda temizleme yapılır	GC/ECD	$\alpha$ -ES; 0,5 $\mu$ g/L $\beta$ -ES; 0,1 $\mu$ g/L ESS; 0,1 $\mu$ g/L	Veri bulunmuyor	[101]

Çizelge 2.11. (devam)

Su	SPME kullanılır, örnek termal ortamda GC'ye transfer edilir	GC/ ECD	$\alpha$ -ES; 0,3 $\mu\text{g/L}$ (ppb) $\beta$ -ES; 0,4 $\mu\text{g/L}$ (ppb) ESS: 0,05 $\mu\text{g/L}$ (ppb)	Veri bulunmuyor	[107]
Su-toprak	Toprak su ile yıkandıktan sonra alınan su metanol ile özütlenir	Immunoassay (Toplam Endosülfan EEE ve Endosülfan diol içermektedir)	Su: 0,2 $\mu\text{g/L}$ (ppb) Toprak: 20 $\mu\text{g/kg}$ (ppb)	Veri bulunmuyor	[115,116]
Su-atıksu	Örnekler Methylene klorit ile özütlenir, florosil kolonda temizleme işlemi yapılır	GC/ECD	$\alpha$ -ES; 0.49 $\mu\text{g/L}$ $\beta$ -ES; 6.1 $\mu\text{g/L}$ ESS; 2.7 $\mu\text{g/L}$	Veri bulunmuyor	[125] (Method 8080)
Evsel ve endüstriyel atıksu, çamur	Örnekler Methylene klorit ile özütlenir, susuzlaştırma yapılır, Özüt hezvana alınır, florosil kolonda temizleme yapılır, elementel kükürt giderimi yapılır	GC/ECD, GC/MS	$\alpha$ -ES; 0,014 $\mu\text{g/L}$ $\beta$ -ES; 0,004 $\mu\text{g/L}$ ESS; 0,066 $\mu\text{g/L}$	$\alpha$ -ES; 97 $\beta$ -ES; 93 ESS; 89	[126] (Method 608)
Evsel ve endüstriyel atıksu, çamur	Örnekler Methylene klorit veya katı içeriğine bağlı olarak asetonitril/methylene klorit karışımı ile özütlenme yapılır, hacim azaltılır, GPC, kolon kromatografisi veya SPE ile temizleme işlemi yapılır	GC/ECD	$\alpha$ -ES; 11 ng/L $\beta$ -ES; 8 ng/L ESS: 7 ng/L	18-158	[127] (Method 1656)
Su-balık	Örnekler organik çözücülerde özütlenir, diasetat özüt türevlerine ayrılır	GC/ECD	0,005 $\mu\text{g/L}$	60-65	[111]

Çizelge 2.11. (devam)

Balık	Örnekler öğütülür ve toluene ile özütlenir, özüt alümina kolonda temizlenir	GC/ECD	$\alpha$ -ES: 0,005 $\mu\text{g/L}$ $\beta$ ES-: 0,005 $\mu\text{g/L}$ ESS: 0,025 $\mu\text{g/L}$	$\alpha$ -ES; 84 $\beta$ -ES; 79 ESS; 86	[105]
Çökel	Örnekler organik çözücülerle oksitlenir, diasetat ile özüt türevlerine ayrılır	GC/ECD	0,005–0,01 $\mu\text{g/g}$ (ppm)	Veri bulunmuyor	[103]
Çökel-toprak	Örnekler Methylene klorit-aseton (1:1) karışımı ile özütlenir. Florosil kolonda temizlenir	GC/ECD	$\alpha$ -ES: 0,002 $\mu\text{g/g}$ $\beta$ -ES: 0,004 $\mu\text{g/g}$ ESS: 0,004 $\mu\text{g/g}$	Veri bulunmuyor	[101]

EIA: Enzim immunoassay

GPC: Jel permation kromatografi

ITMS: Ion trap mass spectrometer

### 2.2.7. Endosülfan ile İlgili Zehirlilik Sınıflandırmaları

Çizelge 2.12’de Endosülfanın zehirlilik sınıflandırması verilmiştir [128].

Çizelge 2.12. Endosülfanın zehirlilik sınıflandırması [128]

Endosülfanın zehirlilik sınıflandırması	LC50 (mg/L)
Süper	< 0,01
En üst sınır (Ekstremler)	0,01-0,10
Yüksek	0,11-1,00
Orta	1,10-10,00
Hafif	11,00-100,00
Minimal	>100,00
Toksik olmayan	-

Endosülfan hidroliz şartlarında yüzey ve yer altı sularında Endosülfan diolize dönüşmektedir. Endosülfanın hidrolize olması ortamın pH'ına bağlıdır.  $\alpha$ - ve  $\beta$ -Endosülfanın kimyasal parçalanması aerobik ve anaerobik şartlar altında çalışılmıştır. Aerobik koşullar altında Endosülfan hem hidrolize hem de okside olmuştur. Fakat anaerobik koşullarda yalnız hidroliz olayı gerçekleşmiştir.  $\alpha$  ve  $\beta$  Endosülfanın aerobik koşullar altında pH 7’de yarılanma ömrü 35-37 gün arasında bulunmuştur [129]. pH 5,5’de aynı koşullar altında yarılanma ömrü yaklaşık 151-187 gündür. Aerobik koşullarda yarılanma ömrü azalmaktadır.  $\alpha$ - ve  $\beta$ - Endosülfanın pH 7’de kimyasal parçalanmayla yarılanma ömrü (hidroliz ve oksidasyon) 23-25 gündür. pH 5’de ise aynı şartlarda yarılanma ömrü yaklaşık 54-51 gündür. Saf suda 20 °C’de ve pH 5,5 ve 8,0 da  $\alpha$ -Endosülfanın yarılanma ömrü yaklaşık 11,3 ve 5,3 d olarak verilmiştir [130].

Endosülfanın sucul organizmalarda biyolojik olarak deriştigi bulunmuştur [53,131-134]. fakat bitkilere ve hayvanlara bu birikimin geçişi ile ilgili bir veri bulunmamaktadır [135]. Endosülfan bileşiklerinin karasal [46,53,55,136] ve sucul [137] organizmalar tarafından metabolize edildiği bulunmuştur. Fakat karasal ve

sucul besin zincirinde ne ölçüde magnefikasyona uğradığı bilinmemektedir [138]. Araştırılan kaynaklarda Endosülfan ve metabolitlerinin ne kadar zamanda biyoakümüle olduğuna dair bir veri bulunmamaktadır. Çizelge 2.13’de uluslararası çeşitli kurum ve ajansların Endosülfan ve metabolitlerinin kalıntı derişimleri ile ilgili sınır değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.13. Uluslar arası çeşitli kurum ve ajanslar tarafından verilen Endosülfan ve metabolitlerinin derişim düzeyleri ile ilgili sınır değerler

Ajans/Kuruluş	Tanımlama	Bilgi	Referans
EPA	Suda; İnsan sağlığını korumak için su kalitesi kriterlerini sağlayacak (bozmayacak) $\alpha$ -ES ve $\beta$ -ES ve ESS izin verilebilecek maksimum derişimi	Su ve organizma için; 110 $\mu\text{g/L}$ Yalnız organizma için; 240 $\mu\text{g/L}$	[139]
	Sucul yaşamı korumak için su kalitesi kriterlerini sağlayacak maksimum $\alpha$ -, $\beta$ - ve ESS’in izin verilebilecek maksimum derişimi	Tatlı sular için; 0,220 $\mu\text{g/L}$ Tuzlu sular için; 0,034 $\mu\text{g/L}$	[139]
	Genel arıtım standartları Atıksu;	$\alpha$ -ES: 0,023 mg/L $\beta$ -ES: 0,029 mg/L ESS: 0,029 mg/L	[140]
	Atık olmayan su;	$\alpha$ -ES: 0,066 mg/L $\beta$ -ES: 0,130 mg/L ESS: 0,130 mg/L	[140]
CODEX Alimentarius	Çeşitli gıdalarda olmasına izin verilen maksimum Endosülfan kalıntı derişimi	Yonca: 1,0 mg/kg Sebzeler (genel): 2 mg/kg Et: 0,1 mg/kg Pirinç: 0,1 mg/kg Süt: 0,004 mg/kg Et (yağlı): 0,1 mg/kg Pamuk: 0,5 mg/kg	[141]

ATSDR, farelerin bağışıklık sistemine olan etkisini Endosülfanın ağız yoluyla alımı sonrasında 0,005 mg/kg d maksimum kalıntı limiti olarak bildirmiştir [142]. Köpeklerin sinir sistemine kronik etkisi 0,002 mg/kg d olarak verilmiştir [143].

EPA'nın bütünleştirilmiş risk bilgi sistemi (IRIS) listesine göre canlıların ağız yoluyla aldıkları Endosülfanın dozu 0,006 mg/kg d olarak verilmiştir [57]. Soluma yoluyla Endosülfanın vücuda alınmasında etkili olacak maksimum kalıntı seviyesi (MRLs) ile ilgili bir veri bulunmamaktadır.

U.S. EPA ve IARC (Uluslar arası Kanser Araştırmaları Ajansı) Endosülfanı kanser yapıcılar listesine almamıştır [144,145]. Ulusal Toksikoloji Programı (NTP) sıçan ve fareler üzerine Endosülfanın kanser yapıcı etkisi hakkındaki verilerin yetersiz ve açıklayıcı olmadığını bildirmiştir [146]. Endosülfan metabolitlerinin kanser yapıcı etkisi hakkında bu kaynaklarda veri bulunmamaktadır.

### 2.3. ORGANİK FOSFORLU PESTİSİTLER

II. Dünya Savaşını takiben tarımsal girdilerde ve zararlı vektörlerin kontrolündeki en önemli ilerleme, organik klorlu pestisitlerin üretiminde ve kullanımında olmuştur. Kalıcı olan bu bileşiklerin uygulanması, kullanıcılara pek çok yararlar sağlarken bazı yan ettileri ortaya çıkmaya başlamıştır. Bu etkilerin ortaya çıkması ile birlikte pest (zararlı) kontrolünü sağlamak için anticholinesterase olarak organik fosforlu ve karbamat esterlerin kullanımı yaygınlaşmıştır. Çevre kirleticilerinden farklı olarak, pestisitler bilerek çevreye eklenmekte ve öldürücü etki göstermektedirler.

Bütün organik fosforlu pestisitlerin çevreye farklı etkileri vardır. Fakat 100'den fazla etkili madde grubu olan organik fosforuları tek tek incelemek mümkün olmamaktadır. Bu nedenle sadece genel özellikleri ile tanımlanabilmektedirler.

Organik fosforlu insektisitler normalde phosphoric, phosphonic, phosphorothioic veya phosphanothioic asitlerin, ester, amid veya thiol türevleridir. Pek çoğu suda kolaylıkla çözülür ve yüksek yağ-su ayrılma katsayısına ve düşük denge buhar basıncına sahiptir.



1970'li yıllardan sonra ürünün korunması için yıllık kullanılan organik fosforlu insektisit kullanımında artış görülmesine rağmen 1980'lerin başından itibaren kullanımı büyük ölçüde artış göstermiştir. Bununla birlikte farklı formülasyon şekilleri ortaya çıkmıştır. Özellikle parathion ve malathion geniş çapta kullanılmıştır.

Dichlorvos hariç pek çok organik fosforlu insektisit oldukça düşük uçuculuğa sahiptir. Rüzgarla sprey taneciklerinin dağılımı mümkün olsa da bu yolla dağılan miktar bütüne göre çok az olmaktadır.

Organik fosforlu insektisitlerin çevrede parçalanmasının başlıca yolu hidrolizdir. Toprak veya sucul çevrede kalma süresi ve suda dağılabilmesi düşük yoğunluk ve pH ile etkilenmektedir. Pek çok organik fosforlu insektisit doğada farklı pH'larda (3-6) kararlıdır. Toprak ve suda bu insektisitlerin parçalanmasında mikrobiyal faaliyetlerin etkisi büyük olmaktadır.

Yapılan araştırmalarda, tarımsal alanlarda veya işlerde çalışanlarda hatta marketlerin meyve sebze bölümünde çalışan kişilerde organik fosforlu insektisit kalıntısı saptanmıştır. Uygulamalarda yeterince tedbir alınmadığından yer altı sularında ve içme sularında da organik fosforlu pestisit kalıntıları bulunmuştur [147].

Organik fosforlu insektisitlerin böceklerde, hayvanlarda ve bitkilerdeki metabolizması benzerdir. Başlıca metabolizma şekli esterleşme yoluyla oksidasyon ve hidrolizdir. Organik fosforlu insektisitlerin oksidasyonu sonucunda okside olan bileşikten daha az ve çok zehirli olan ürünler oluşmaktadır [147].

Organik fosforlu pestisitlerin mutajenik ve karsinojenik etkileri halen tartışılmaktadır. Bu konuda deney hayvanları ile yapılan çalışmalarda tekrarlanan dozların asetilkolinesteraz inhibisyonuna bağlı ölümle sonuçlanması nedeniyle karsinojenik etkilerin gözlenmesi mümkün olmamıştır. Huff et al. US National Cancer Institute (ABD Ulusal Kanser Araştırmaları Enstitüsü)'de iki farklı tür fare

üzerinde Malathion ve Malaoxon'un kanser yapıcı etkilerini araştırmış ve bu iki pestisitın karsinojenik olmadığını bulmuşlardır [148]. Benzer çalışmayı yapan Reuber, ise her iki pestisitın de karsinojenik olduğunu savunmuştur [149].

Organik klorlu pestisitlerin birikim yapma özelliğine karşın bir alternatif olarak ortaya çıkan organik fosforlu pestisitlerin de etiket dışı aşırı kullanımlarıyla çevrede birikim gösterdikleri son yıllarda bir çok araştırmacı tarafından ileri sürülmektedir [147].

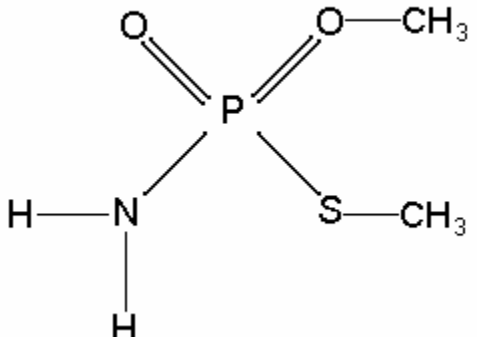
### 2.3.1. Methamidophosun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Methamidophos yüksek aktiviteli, geniş spektrumlu sistemik/dokunma ve mide etkili bir insektisittir. Aynı zamanda Methamidophos, organik fosforlu bir insektisit olan Acephate'in parçalanma ürünüdür. İnsektisit, akarasit ve avisid olarak pamuk, patates ve domateste çeşitli toprak ve bitki böceklerinin kontrolü için, bitkilerin büyüme aşamasında kullanılmaktadır. Kullanımı sınırlıdır. Kullanımdan sonra minimum biyolojik etkisi 14 gündür [150]. Çizelge 2.14'de Methamidophosun ve metabolitlerinin kimyasal yapısı Çizelge 2.15'de ise fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.14. MP ve metabolitlerinin kimyasal yapısı [151,152]

Kimyasal	CAS Numarası	PC Kod Numarası	Kimyasal adı ve benzerleri
Methamidophos	10265-92-6	101 201	O,S-dimethyl phosphoramidothiaete; O,S-dimethylthiophosphoricacidamide; RE-006
O-desmethy methamidophos	17808-29-6	-	S-methyl phophoramidothioate
DMPT	42576-53-4	-	O,S-dimethyl phosphorothiate; RE 18421; Desamino-methamidophos; Deaminated methamidophos
Methyl mercaptan	-	-	Methyl mercaptan
Dimethyl disülfür	-	-	Dimethyl disulfide
Methyl disülfür	-	-	Methyl disulfür
Ticari adları	Monitor, Nitofol, Tamaron, Swipw, Nuratron, Vetaron, Filitox, Patrole, Tamanox, SRA5172, Tam		

Çizelge 2.15. MP'nin Fiziksel ve Kimyasal özellikleri [153]

Özellik	Değer
Molekül formülü	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub> PS
Kimyasal yapısı	
Mol kütlesi	141,14 g/mol
Fiziksel özellikleri	23 °C'de renksiz sıvı (teknik)
Koku	Mercaptan benzeri keskin acı kokulu (teknik)
Erime noktası	44,5 °C (saf) 37-39 °C (teknik)
Kaynama noktası	>150 °C (ısıtıl işleme duyarsız)
Yoğunluk	1,343 g/mL (20 °C) (teknik)
Çözünürlük	Su: 2 kg/L 2-propanol: 200 g/L Toluene: 2-5 g/L Dichloromethane: >200 g/L n-hexane: <1 g/L Acetone: 200 g/L Dimethylformamide: >200 g/L Ethylacetate: >200 g/L
Toksitesi	Oral LD <sub>50</sub> (fare)-18,90-21 mg/kg
Sulu çözeltide yarılanma süresi	pH (40 °C)→140 h pH (37 °C)→120 h

MP, alkol, keton ve alifatik klorlanmış hidrokarbonlar içerisinde hızla çözünür, eter ve petrol eterindeki çözünürlüğü daha azdır. Bu insektisit sığağa karşı düşük duyarlılıktadır. MP kaynama noktasının çok üzerindeki sıcaklıklarda bozunur [154].

### 2.3.2. MP İçin Analitik Metotlar

Örneklerin uygun organik çözücülerde özütlenmesinden sonra özüt içerisinde kalan MP, slika-jel kolonda temizlendikten sonra Infrared spektrofotometrede, yüksek performanslı sıvı kromatografisinde ve gaz kromatografisinde analiz edilir. Gaz kromatografisinde MP analizinde FID (flame Ionization dedector), NPD (Azot-Fosfor Dedector) ve FID (Flame Thermionic dedector) kullanılmaktadır [155].

### 2.3.3. MP'nin Kullanımı

MP, sistemik özellikte akarasit ve insektisittir. Bu ilaç pirinç, pamuk, tütün, şeker kamışı, marul ve patatesten görülen emici, delici ve küçük böceklere karşı spreyleme şeklinde hektar başına 0,5-1,5 kg uygulanır. İlk uygulamanın ardından gerek duyulduğunda 7. ve 21. günlerde ilaçlama tekrarlanır [156,157].

### 2.3.4. MP'nin Çevredeki Dağılımı

MP, genellikle su ve hava ile ortama dağılır. Ürünlerin son uygulama zamanından hemen sonra pazarlanması durumunda kalıntısı insana ulaşmaktadır. Acephate gibi benzer ilaçların kullanılmasıyla methamidophos kalıntı derişiminin artış gösterdiği rapor edilmiştir [158].

### 2.3.5. MP'nin Kinetiği, Metabolizması ve Zehirliliği

MP, Acephate'in metaboliti olan anticholinesterase organik fosforlu esterdir. Böceklerde ve memelilerde sinir sisteminde önemli bir enzim olan Acetylcholinesterase enziminin aktivitesini inhibe eder. Bu enzim normalde sinir impulslarını beyne taşımakla görevlidir. Memelilerde hızla absorbe olur, dağılır, metabolize olur ve özütlenir. Asit formunda idrarla ve solunum yoluyla CO<sub>2</sub> olarak vücuttan atılır. Memelilerdeki biyolojik döngüsü toksikolojik açıdan önemsizdir [159,160].

MP'nin akut derişimi erkek farelerde oral yolla alındığında LD<sub>50</sub>'si 15-30 mg/kg dır. Yine erkek farelerde dermal yolla alındığında akut LD<sub>50</sub>'si 50-110 mg/kg dır. Solunum yoluyla alındığında akut etkisi 1 saatlik LC<sub>50</sub> 525 mg/m<sup>3</sup>, 4 saatlik LC<sub>50</sub> 162 mg/m<sup>3</sup> dür.

Hayvanlarda MP'nin tipik etkisi anticholinesterase zehirlenmesi şeklinde görülmektedir. 5-20 dakika içerisinde hızla endikasyonları ortaya çıkmakta, 4-6 gün içerisinde kaybolmaktadır. Hayvan kullanılan laboratuvar denemelerinde birincil etki kırmızı kan hücrelerinde ortaya çıkmaktadır. İnsanlarda da plazmadaki cholinesterase enzimi ilaca karşı çok duyarlıdır [161].

MP, balıklara karşı orta derecede toksiktir. 96 saat uygulama sonrasında *Oncorhynchus mykiss*'de (alabalık) LC<sub>50</sub> 25 mg/L, *Carasius auratus*'da (kırmızı balık) 100 mg/kg, *Cyprinus carpio*'da (sazan) 100 mg/kg dır. *Anasplatyrhynchos* (yaban ördeği), *Coturnix coturnix Japonica* (Japon bildircını) ve *Gallus domesticus*'da (tavuk) sırasıyla LD<sub>50</sub> derişimleri 29,1 mg/kg, 10 mg/kg ve 25 mg/kg dır [162]. Bu insektisit arılara karşı çok toksiktir [163].

FAO Codex Alimentarius Commission [164,155,158] MP'nin bazı gıdalardaki maksimum kalıntı limitini (MRL) Çizelge 2.16'da vermiştir.

Çizelge 2.16. Methamidophosun CODEX’de yer alan bazı ürünlerdeki maksimum derişimleri (MRL) [155,158,164]

Ürün	MRL (mg/kg)
Büyükbaş hayvanların et ve yağı, keçi ve koyun eti ve sütü	0,01 <sup>a</sup>
Domates	0,01
Soya fasülyesi (kurutulmuş), şeker pancarı, kolza	0,05
Bürüksel lahanası, hıyar	1,00
Yonca	2,00
Şerbetçi otu	5,00

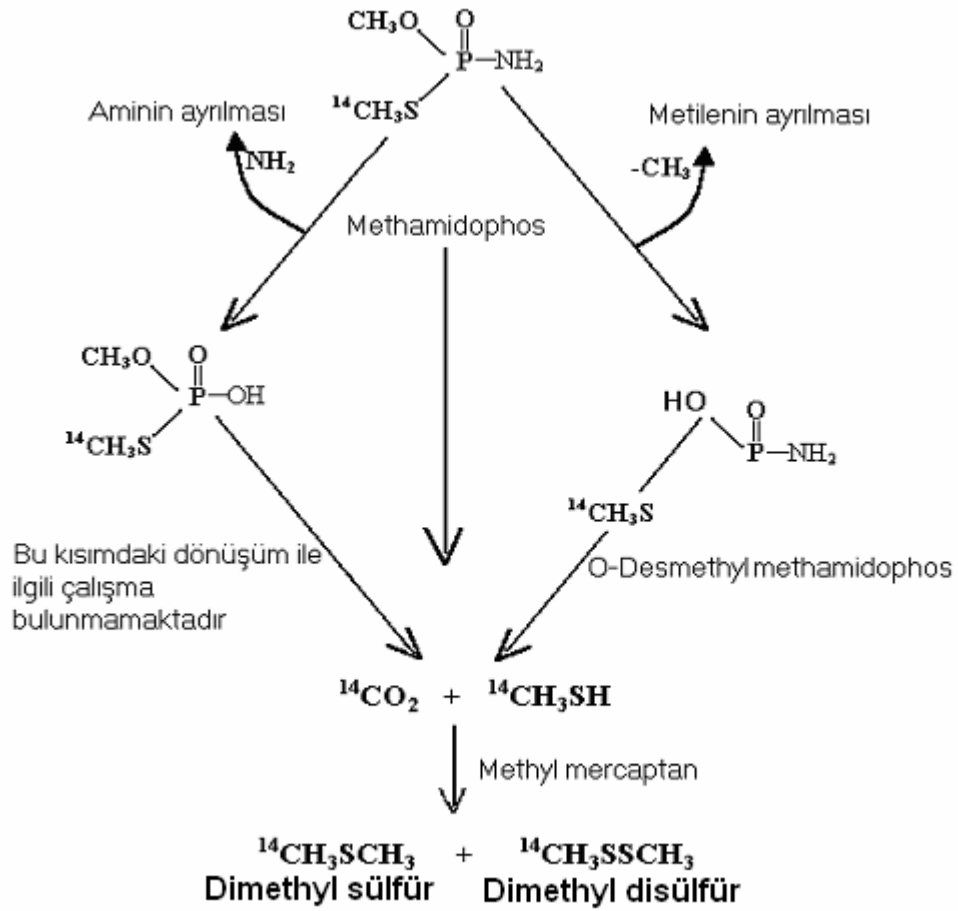
<sup>a</sup>: Tayin edilebilen yaklaşık değer

İlaç uygulaması ürünün yetiştiği bölgeye ve zararlının ilaca gösterdiği duyarlılığa bağlı olarak 1-7-14-21 gün periyodunda yapılabilmektedir.

### 2.3.6. MP’nin Çevreye Etkisi

Hafif asidik veya nötral sulu ortamda, methamidophos 80 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda dahi kararlıdır. Doğal su sistemlerinde Methamidophosun yarılanma ömrü 15,9 gün, çökelerde ise 7,5 gündür. Topraktan sızabilmesine rağmen doğal su sistemlerinde hızla parçalanır.

Topraktaki parçalanması göreceli olarak hızlıdır. Toprağa uygulandığında 1 hafta içerisinde %10 kalıntı bırakır. Yapılan uygulamalar sonrasında akümüle olmadığı sonucuna varılmıştır [165]. Şekil 2.4’de Methamidophosun parçalanma yolu ve oluşan ürünler (toprak) verilmiştir.



Şekil 4. MP'nin Parçalanma Yolu ve Oluşan Ürünler (toprak) [165]

#### 2.4. TÜRKİYE'DE TARIM İLAÇLARININ KULLANIMI

Türkiye'de üretilen veya ithal edilecek olan pestisitler ister formülasyon ister teknik madde olsun, 6968 sayılı Zirai Mücadele ve Zirai Karantina Kanunu ve bu kanuna dayalı olarak çıkarılan tüzük ve yönetmelikler çerçevesinde Tarım ve Köyişleri Bakanlığının ruhsat ve kontrolüne tabidir. 2000 yılı başı itibariyle Türkiye'de halen 386 adet pestisit ve benzeri madde aktif maddeleri ile 20 adet karışım pestisit ruhsatlı olarak bulunmakta olup bunun yaklaşık % 70'i fiili dolaşımdadır. 8. Beş Yıllık Kalkınma Planında Ruhsatlı Pestisitler arasında yer alan Methamidophos'un Haziran 2004'den itibaren ruhsatı iptal edilmiş ve kullanımı yasaklanmıştır. Endosülfan ve Endosülfan+Paration Methyl Türkiye'de ruhsatlı olan organik klorlu pestisitlerdir. Türkiye'de kullanılan ilaçların %70'i ithal edilmektedir.

Geriye kalan %30'luk kısmın bir kısmı etkili maddesi dışarıdan getirilerek bir kısmı ise etkili maddesi de dahil olmak üzere Türkiye'de üretilmektedir [166]. Türkiye'de halen zirai mücadele ilaçları sektöründe faaliyet gösteren firmaların, ürettikleri ürüne göre gruplandırılmış dağılımı Çizelge 2.17'de verilmiştir.

Çizelge 2.17. Türkiye'de zirai ilaç sektöründe faaliyet gösteren firmaların dağılımı [167]

Firma grubu	Sayısı
1. İmalatçı firmalar	41
a. Sadece bakır sülfat üretenler	3
b. Sadece kükürt üretenler	3
c. Sadece bitki gelişim düzenleyici üretenler	9
d. Diğerleri	26
2. İthalatçı firmalar	55
3. Hem imalat hem ithalat yapan firmalar	18
4. Temsilci firmalar	14
5. Hem ithalatçı hem de temsilci olan firmalar	6

Türkiye'de 1995-1999 yılları arasında kullanılan tarım ilacı miktarı Çizelge 2.18'de verilmiştir.

Çizelge 2.18. Türkiye'de yıllara göre ilaç tüketimleri (ton) [167] .

İlaç grupları	1995	1996	1997	1998	1999
İnsektisitler	12 427	8 798	12 355	11 999	11 395
Akarisitler	570	856	703	645	304
Yağlar	2 772	3 881	172	342	2 762
Fumigantlar ve nematositler	973	728	885	631	1 697
Fungisitler	314	5.563	8 848	7 289	7 444
Herbisitler	6 131	7 260	7 810	5 077	7 426
Diğer zirai ilaçlar	462	0	57	871	1 240
Rodentisit ve mollusistler	74	89	90	51	55
GENEL TOPLAM	27 732	27 175	33 575	29 905	32 323



Türkiye’de yıllık tüketimi 100 tonun üzerinde olan (%100 aktif madde olarak) etkili maddeler Çizelge 2.19’da verilmiştir.

Çizelge 2.19. Türkiye’de tüketimi yıllık ortalama 100 tonun üzerinde (%100 etkili madde olarak) olan pestisitler [166]

Etkili madde adı	Yıllık ortalama tüketilen (ton)	Etkili madde adı	Yıllık ortalama tüketilen (ton)
Endosülfan	240	Methyl bromid	779
Chlorpyrifos ethyl	241	Dichlorpropene	186
Dichlorvos	276	Bakır oksiklorür	670
Dimethoate	99	Captan	113
Fenitrothion	140	Mancozeb	248
Malathion	136	Maneb	128
Methamidophos	464	Propineb	194
Methidathion	119	Thiram	99
Monocrotophos	120	Kükürt	468
Parathion methyl	280	PCNB	260
Carbaryl	101	2,4 D Amin	857
Carbosülfan	148	2,4 D Ester	1 080
Yağ + DNOC	680	Molinate	224
Mineral yağ	2 032	Trifluralin	749
Propanil	241	Genel Toplam	11 372

#### 2.4.1. Mersin İlinde Kullanılan Tarım İlaçları

T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Mersin İl Müdürlüğü Bitki Koruma Şubesinden (Kasım 2004) alınan bilgilere göre Mersin İlinde kullanılan Endosülfan miktarları Çizelge 2.20, Çizelge 2.21 ve Çizelge 2.22’de verilmiştir.

Çizelge 2.20. 2002 yılında Mersin İli'nde meyve ve sebzelerde kullanılan Endosülfan

Kullanılan ürünler	Kullanılan miktar	Formülasyon şekli	Etkili madde miktarı (kg)
Şeftali	2 962,5 kg	35 WP*-%32,9	975
Sert çekirdekli (şeftali, kayısı, erik, vs.)	312,5 kg	35 WP-%32,9	103
Bağ (üzüm)	6 750 kg	35 WP-%32,9	2221
Bağ (üzüm)	690 kg	35 WP-%32,9	227
Çilek (yaprak bitine karşı)	3 000 L	EC**-369 g/L	1 107
Örtü altı sebze	4 013 kg	35 WP-%32,9	1 320
Açık alan sebze	11 790 kg	35 WP-%32,9	3 879
<b>TOPLAM</b>			<b>9 832</b>

\*WP: Islanabilir Toz Formülasyon

\*\*EC: Sıvı Formülasyonlar

Çizelge 2.21. 2003 yılında Mersin İli'nde meyve ve sebzelerde kullanılan Endosülfan

Kullanılan ürünler	Kullanılan miktar	Formülasyon şekli	Etkili madde miktarı
Pamuk	4 500 kg	35 WP-%32,9	1 481
Şeftali	2 662 kg	35 WP-%32,9	876
Sert çekirdekli (şeftali, kayısı, erik, vs.)	312,5 L	EC-369 g/L	115
Bağ (üzüm)	6 000 kg	35 WP-%32,9	1 974
Çilek (yaprak bitine karşı)	3 000 L	EC-369 g/L	1 107
Patates	150 L	EC-369 g/L	56
Örtü altı sebze	1 512 L	EC-369 g/L	558
Açık alan sebze	2 238 L	EC-369 g/L	826
Örtü altı sebze	15 950 kg	35 WP-%32,9	5 248
Açık alan sebze	2 950 kg	35 WP-%32,9	971
<b>TOPLAM</b>			<b>13 212</b>

Çizelge 2.22. 2004 yılında Mersin İli'nde meyve ve sebzelerde kullanılan Endosülfan

Kullanılan ürünler	Kullanılan miktar	Formülasyon şekli	Etkili madde miktarı
Pamuk	1 125 kg	35 WP-%32,9	370
Şeftali	2 962 kg	35 WP-%32,9	975
Sert çekirdekli (şeftali, kayısı, erik, vs.)	315 L	EC-369 g/L	116
Bağ (üzüm)	6 000 kg	35 WP-%32,9	1 974
Çilek (yaprak bitine karşı)	kullanılmadı		
Patates	150 L	EC-369 g/L	56
Örtü altı sebze	6 192 L	EC-369 g/L	2 285
Açık alan sebze	18 168 L	EC-369 g/L	6 704
Açık alan sebze	2 950 kg	35 WP-%32,9	971
TOPLAM			13 451

Methamidophos, yalnız pamukta kırmızı örümcek, tütünde tütün yaprak biti ve thripsler zararlılarına karşı kullanılan ruhsatlı bir tarım ilacıdır. Silifke'de pamuk ve tütün ziraatı hiç yapılmadığından teoride bu bölgede hiç kullanılmadığı kabul edilmektedir. Bu nedenle Tarım İl Müdürlüğü kayıtlarında bu ilacın kullanımı ile ilgili bir veri bulunmamaktadır. Aynı zamanda ilaç bayileri ve firmalarda bu ilacın bölgede kullanımı ile ilgili satış bilgilerini vermektan imtina etmektedirler. Fakat buna karşın Silifke'de Methamidophos özellikle biber, çilek ve domateste ürünün albenisi arttırdığından yoğun olarak kullanılmaktadır. Haziran 2004 itibarı ile Methamidophos ruhsatı Tarım ve Köyişleri Bakanlığınca iptal edilmiş ve kullanımı yasaklanmıştır.

Çizelge 2.23'de Mersin İli Tarım İl Müdürlüğü Bitki Koruma Şube Müdürlüğü tarafından yürütülen "Yönetimli Çiftçi Mücadelesi" çalışmaları kapsamında Mersin'de ilaçlama yapılan alanlar, tarımsal mücadele yöntemleri ve yıllara göre kullanılan tarımsal ilaç miktarları Çizelge 2.24'de verilmiştir [168].

Çizelge 2.23. Mersin Tarım İl Müdürlüğü, “Yönetimli Çiftçi Mücadelesi” çalışmaları (2001-2004) [168]

<b>İlaçlama Yapılan Alanlar</b>	2001	2004
Alan	2 467 415 dekar	2 003 105 dekar
Ağaç	19 109 700 adet	17 876 600 adet
Tohumluk	10 634 ton	9 921 ton
<b>Tarımsal ilaçlar</b>	2001	2004
İnsektisit	304 564 kg	467 394 kg
Fungisit	487 016 kg	704 806 kg
Akarasit	266 065 L	100 958 L
Herbisit	112 712 L	100 277 L
Nematosit	164 115 kg/L	155 994 kg/L
Yazlık-kışık yağ	2 668 436 L	2 178 479 L
Pradatör	210 650 adet	67 550 adet
Parazit	373 000 adet	134 000 adet
Demirli Bileşikler	118 837 kg	74 537 kg

Çizelge 2.24’de Mersin İlinde yıllara göre kullanılan pestisit türü ve miktarı [168]

Kullanılan Pestisit Türü	2000	2001	2002	2003
İnsektisit	298 562 kg	304 564 kg	285 145 kg	268 972 kg
Fungisit	367 981 kg	487 616 kg	940 202 kg	66 240 kg
Herbisit	109 768 L	112 712 L	218 681 L	
Akarasit	265 294 L	266 065 L	897 62 L	
Yazlık Yağ	1 997 631 L	2 668 436 L	2 667 542 L	
Nematosit		164 125 kg	122 990 L	
Rodendisit ve Mollusit				29 kg

Çizelge 2.25’de 1995-2003 yılları arasında Mersin İlinde kullanılan ilaç miktarı verilmiştir [169]. OECD 1999 Raporuna göre çeşitli dünya ülkelerinde kullanılan tarım ilacı miktarı Çizelge 2.26’da verilmiştir [170,167].

Çizelge 2.25. 1995-2003 yılları arasında Mersin’de kullanılan tarımsal ilaç türleri ve miktarları (ton)-(kL) [169]

yıllar	İnsektisit	Fungusit	Herbisit	Akarisit	Nematisit	Fumigant	Yağlar	Diğerleri
1995	595	859	58	361	84		3 435	85
1996	427	1 134	47	347	98	44	2 392	87
1997								
1998								
1999	326	1 004	39	280	86	60	2 203	
2000	285	719	64	305	228		2 672	100
2001	455	659	58	361	84		2 435	85
2002								
2003	270	590	74	957	156	1	2 663	125
Toplam	2 358	4 965	340	2 611	736	105	15 800	482

Çizelge 2.26. Bazı Ülkelerin Toplam Pestisit Tüketimleri (aktif madde olarak, ton) [170,167]

	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
Avustralya								119 654					
Avusturya	5 720	6 069			4 615	4 246	4 487	3 897	3 984	3 619	3 402	3 565	3 690
Belçika	8 748	8 748	8 923	9 535	9 885	9 973	9 623	10 060	9 885	9 510	10 536	9 976	8 619
Kanada	39 259	32 968	33 883	35 529		33 964				29 206			
Çek Cumh.					11 217	8 920	6 361	4 817	3 645	3 680	3 783	3 908	3 889
Danimarka	6 863	6 085	5 485	5 253	5 795	5 650	4 628	4 566	4 103	3 919	4 809	3 669	3 675
Fillandiya	1 964	1 933	1 988	1 923	2 258	2 037	1 734	1 410	1 260	1 297	1 054	933	1 016
Fransa	98 027	99 697	92 966	99 167	100 433	97 701	103 434	84 709	91 953	89 515	84 006	97 890	109 792
Almanya	30 053	31 484	29 951	32 500	34 625	33 146	36 937	33 485	28 930	29 769	34 531	35 085	34 648
Yunanistan		7 346	6 510	6 754	8 151		7 860	8 567	8 583	9 973	8 525	9 870	9 034
Macaristan	26 342	31 818	26 918	25 341	35 438	25 501	16 129	11 541	10 195	9 560	7 696		
İrlanda				1 812	1 899	1 745	1 915	1 942	2 169	2 160	2 255	1 741	2 325
İtalya	166 839	180 594	199 868	209 165	195 363	192 509	172 318	170 169	171 663	157 981	165 664	164 616	167 089
Japonya	99 579	97 550	95 886	94 096	93 347	92 608	88 014	86 718	87 270	87 598	86 331	83 678	84 541

Kore		21 322	23 229	21 967	23 280	25 082	27 476	26 718	25 999	26 282	25 834	24 541	24 814
Meksika									36 000				
Hollanda	21 002	21 632	18 088	18 172	19 146	18 835	17 206	15 951	11 761	11 169	10 923	10 338	10 397
Y. Zelande	3 191	3 197							3 490	3 515	3 904	3 499	
Norveç	1 529	1 514	1 323	1 194	1 035	1 184	771	781	765	862	931	706	754
Polonya	12 398	14 479	18 444	23 377	20 620	7 548	5 217	6 755	6 791	7 335	6 962	9 420	9 501
Portekiz							9 355	6 117	8 984	9 581	11 818	12 457	12 751
İspanya		39 134	44 050	47 751	46 534	39 562	3 9147	31 839	29 408	31 243	27 852	33 236	34 023
İsveç	3 660	5 585	2 409	2 865	2 423	2 344	1 837	1 512	1 464	1 961	1 224	1 612	1 676
İsviçre				2 456	2 464	2 283	2 056	2 022	1 936	1 921	1 827	1 747	
Türkiye	36 662	39 115	32 957	34 152	34 649	34 055	28 220	29 838	32 363	28 962	33 924	36 123	33 713
İngiltere	40 826	40 759	40 719	32 985	32 643	35 858	35 364	31 696	32 400	33 945	33 774	35 523	35 432
ABD	390 894	372 280	369 556	383 630	365 924	378 636	370 918	380 564	367 863				
AB	353 199	417 582	421 006	435 382	429 145	410 460	399 553	366 318	368 633	356 292	354 024	372 969	386 768

Kullanılan miktar genellikle satılan tarım ilacı üzerinden hesaplanmıştır

## 2.5. SULAK ALANLAR

“Doğal veya yapay, devamlı veya geçici, suları durgun veya akıntılı, acı, tatlı veya tuzlu, denizlerin gel-git hareketlerinin çekilme devresinde altı metreyi geçmeyen derinlikleri olan bütün sulu alanlar, bataklık, sazlık ve turbiyerler” dir [171].

### 2.5.1. Sulak Alanların Özellikleri ve Sorunları

- a. Buldukları bölgenin su rejimini dengelemektedirler
- b. Buldukları yörenin iklimini stabilize ederler.
- c. Tortu ve zehirli maddeleri tutarak ya da besin maddelerini kullanarak suyu temizlerler.
- d. Yeryüzünün en fazla biyolojik üretim yapan ekosistemleri olup, çok zengin biyolojik çeşitliliğe sahiptirler.
- e. Balıkçılık, tarım, hayvancılık, saz üretimi ve rekreasyonel kullanımlar açısından yüksek bir ekonomik değere sahip olup, bölge ve ülke ekonomisine katkı sağlarlar
- f. Yeryüzünün en önemli genetik kaynakları olmaları nedeniyle eğitim ve bilimsel çalışmalar için açık hava laboratuvarı özelliği taşırlar.
- g. Özellikle büyük göl ve nehirlerde su yolu taşımacılığına olanak sağlarlar [171].

Günümüzde sulak alanları tehdit eden sorunların başında, tarım veya yerleşim amaçlı bu alanların kurutulması gelmektedir. Sulak alanların ve bunları besleyen su kaynaklarının endüstriyel ve evsel atıksular için alıcı ortam olarak kullanılmasıyla sulak alanlar doğal yapılarını kaybetmektedirler. Zengin su potansiyeli taşıyan bu alanlardan içme, kullanma ve sulama suyu temini amacıyla aşırı miktarda su alınması, sulak alanı besleyen suların barajlarda tutulması veya yönlerinin değiştirilmesi, turizm ve ikinci konut amaçlı yapılaşmalar, yabancı balık türlerinin göllere aşılınması, sazlıkların yakılması, tahribi, kontrolsüz saz kesiminin yanı sıra su kuşlarını tehdit eden en aşırı ve yanlış avlanma da bu alanları tehdit eden etkenleri oluşturmaktadır [171].

### 2.5.2. Sulak Alanlara İlişkin Uluslararası Düzenlemeler

Sulak alanların zengin biyolojik çeşitliliği, ekolojik dengenin sağlanmasındaki rolleri ve ekonomik önemleri geçmişte yeterince incelenmediği ve değerlendirilmediği için; sulak alanlar tüm dünyada uzun yıllar hastalık taşıyan sivrisinekleri yataklık eden ulaşılmaz bataklık ve verimsiz alanlar olarak nitelendirilmiştir. Bu nedenle sıtma hastalığını önleme şeklinde başlayan kurutma çalışmaları; hızlı nüfus artışına paralel olarak tarımsal araziye duyulan gereksinim nedeniyle kolay elde edilebilen araziler olarak görülen bu alanları, kurutma çalışmaları artarak devam etmiştir. Ancak kurutma sonucu elde edilen arazilerin çoğunda istenilen tarımsal üretime erişilemediği gibi; bir kısım yerlerde de tuzlanma, turbiyerlerin yanması, rüzgar erozyonu gibi nedenlerle kısa zamanda toprak verimsizleşmiştir. Ayrıca yörenin su rejiminde meydana gelen bozulmalar ve iklimsel değişmelerin yanı sıra, birçok canlı türünün neslinin tehlikeye düşmesi yada tamamen yok olması gibi geri dönüşümü mümkün olmayan sorunlar ortaya çıkmıştır. Sonuçta, sulak alanların önemi tüm dünyada anlaşılmaya başlamış, pek çok ülkede sulak alanların korunması için bir dizi koruma önlemleri alınmış, ekolojik, sosyal ve ekonomik analizlere dayanan sulak alan koruma programları geliştirilmiştir.

Sulak alanların korunmasına yönelik uluslararası sözleşmeler aşağıda verilmiştir;

1. Özellikle Su Kuşları Yaşama Ortamı Olarak Uluslar arası Öneme Sahip Sulak Alanların Korunması Sözleşmesi (RAMSAR),
2. Kuşların Himayesine Dair Milletlerarası Sözleşme,
3. Akdeniz 'in Kirlenmeye Karşı Korunmasına Dair Sözleşme (BARSELONA),
4. Dünya Kültürel ve Doğal Mirasının Korunmasına Dair Sözleşme
5. Avrupa'nın Yaban Hayatı ve Yaşama Ortamlarını Koruma Sözleşmesi (BERN),
6. Göçmen Türlerin Korunmasına Dair Sözleşme (BONN),
7. Akdeniz'in Kara Kökenli Kaynaklardan Kirlenmeye Karşı Korunması Protokolü,
8. Akdeniz'in Özel Koruma Alanlarına İlişkin Protokol



Ülkemizin de taraf olduğu yukarıda belirtilen sözleşme ve protokollerin tümü doğrudan ya da dolaylı olarak sulak alanların korunmasını öngörmektedir. Bern ve Ramsar sözleşmeleri sulak alanların korunması yönünden öncelikli olup; özellikle Ramsar Sözleşmesi sadece sulak alanların korunmasına yönelik bir sözleşme olması nedeniyle önem taşımaktadır [172].

#### 2.5.2.1. Ramsar Sözleşmesi

“Özellikle Su Kuşları Yaşama Ortamı Olarak Uluslararası Öneme Sahip Sulak Alanların Korunması Sözleşmesi”

Ülkemiz, 1971 yılı Şubat ayında İran’ın Ramsar kentinde imzaya açılan ve “Ramsar Sözleşmesi” olarak bilinen sulak alanların korunması hakkındaki sözleşmeye 17 Mayıs 1994’den itibaren resmen taraf olmuştur. Sözleşme listesine, Sultan Sazlığı, Kuş (Manyas ) Gölü, Seyfe Gölü, Göksu Deltası, Burdur Gölü, Kızılırmak Deltası, Gediz Deltası, Ulubat Gölü ve Akyatan Lagünü alınmıştır [173].

Sözleşmeye taraf ülkeler; sınırları dahilindeki tüm sulak alanları korumak, geliştirmek ve akılcı kullanmakla yükümlüdürler. Türkiye’de Ramsar Sözleşmesi uyarınca koruma altına alınan sulak alanlar Çizelge 2.27’de verilmiştir.

Çizelge 2.27. Türkiye’de Ramsar Sözleşmesi uyarınca koruma altına alınan sulak alanlar [173]

Kızılırmak Deltası	Deltanın Alanı :5 600 km <sup>2</sup> Sulak Alanlar :1 611 km <sup>2</sup> Kızılırmak nehrinin taşıdığı alüvyonların oluşturduğu ülkemizdeki en büyük deltalardan birisidir. Samsun ilinin Engiz, Bafra ve Alaçam ilçeleri sınırları içerisinde yer almaktadır.
Kuş Gölü	Balıkesir İlinin Bandırma ve Manyas ilçeleri sınırları içinde bulunmaktadır. Dünyaca tanınan kuş alanlarından biridir. Suları tatlı, sığ bir göldür. En derin yeri 4 m civarında olup, ortalama derinliği 1-2 m’dir. Gölün normal su seviyesindeki alanı yaklaşık 1 680 km <sup>2</sup> dir.
Akyatan Lagünü	Yüzölçümü : 490 km <sup>2</sup> Adana ilinin Karataş ilçesi sınırları içerisinde yer almaktadır.
Ulubat Gölü	Ortalama göl alanı : 570 km <sup>2</sup> Bursa ilinin Karacabey ve Mustafa Kemalpaşa ilçeleri içersinde yer almaktadır. Bursa kent merkezine 34 km, Balıkesir iline ise 90 km mesafede olan göl, Bursa Karacabey karayolunun hemen güneyindedir.
Göksu Deltası	Yüzölçümü: 1 500 km <sup>2</sup> Mersin’in Silifke İlçesinde bulunmaktadır.
Burdur Gölü	Ortalama Göl Alanı : 2 370 km <sup>2</sup> Burdur ve Isparta illeri sınırları içerisinde yer almaktadır. Kapalı bir havzada yer alan gölün dışarıya akıntısı yoktur. Göl suları tuzlu ve arseniklidir. Türkiye’nin en derin göllerinden birisidir.
Seyfe Gölü	Ramsar Alanı : 1 070 km <sup>2</sup> İç Anadolu Bölgesinde Kırşehir İlinin kuzeydoğusundaki tektonik kökenli çukurlukta yer almaktadır. Kapalı bir havzada bulunduğundan dışarıya akıntısı yoktur. Bu nedenle suları tuzludur.
Sultan Sazlığı	Yüzölçümü : 3 900 km <sup>2</sup> Kayseri il sınırları içerisinde bulunmaktadır. 100 km <sup>2</sup> ’lik alanı kapsayan Develi Ovasının 2 100 km <sup>2</sup> ’lik kısmını Sultan Sazlığı oluşturmaktadır. Develi kapalı havzasının en çukur yerinde oluşan Sultan Sazlığında, tatlı, tuzlu ve hafif tuzlu açık su yüzeyleri, geniş sazlık ve bataklık alanlar ile bunları çevreleyen sulak çayırlar yer almaktadır.

## 2.6. GÖKSU DELTASI ve ÖZELLİKLERİ

### 2.6.1. Göksu Nehri

Antik çağda Cleadnos adıyla anılan Göksu Nehri, Seyhan ve Ceyhan nehirlerinden sonra Akdeniz'e dökülen akarsuların en önemlisidir. Taşeli Platosundan doğar ve Toros dağları boyunca derin bir kanyondan akar. Taşeli yaylalarından geçip ve Geyik dağlarının sularıyla beslenerek Akdeniz'e dökülür.

Uzunluğu 250 km'den büyük olan nehrin drenaj havzası 10 000 km<sup>2</sup>'den fazladır. Göksu, iki büyük kolu olan; Hadım Göksuyu ve Ermenek Göksuyu halinde Taşeli yaylalarının sularını toplayarak kuzeybatıdan-güneydoğuya doğru derin vadiler ve boğazlar içerisinde geçer. Mut kasabası yakınlarında bu iki büyük kol birleşir ve buradan itibaren Akdeniz'e ulaştığı yere kadar Göksu Nehri adını alır.

Yağmur ve kar sularıyla beslenen nehrin rejimi düzensizdir. Eylül ve Ocak ayları arasında düşük hacimse hızla akan nehir, Nisan ayında karların erimesiyle en yüksek hacimsel hıza ulaşır. Ortalama hacimsel hızı 130 m<sup>3</sup> dir.

Ocak ile Haziran ayları arasında nehir havzasında, Ermenek ve Gökçay kollarında oluşan sert fırtınaların sebep olduğu taşkınlar gözlenir. Taşkınlar nadiren Akgöl civarında etkili olur. Zaman zaman da Paradeniz'e kadar ulaşır.

Akgöl'de uzun dönem için sedimantasyonun neden olduğu ötrofikasyon tehlikesi vardır. Uzun dönemli hidrografi, havzadaki minimum akışı 100 m<sup>3</sup>/sn civarında tutan önemli bir yer altı suyunun varlığını göstermektedir. Birbirini takip eden birkaç yağışlı yıl, yer altı su seviyesinin yükselmesine neden olmaktadır [174].

## 2.6.2. Göksu Deltası

Koordinatlar :36°20' Kuzey 33°59' Doğu

Yüzölçümü :150 km<sup>2</sup>

Rakım : 2 m

Göksu Deltası, Orta Torosların eteğinde bulunan Mersin İl merkezinin yaklaşık 80 km batısında, Akdeniz'e dökülen Göksu Nehrinin taşıdığı alüvyonların oluşturduğu bir kıyı ovasıdır. İdari olarak Mersin İli Silifke ve Taşucu ilçeleri sınırları içerisinde yer almaktadır.

Göksu Deltası, Göksu Nehir havzasından taşınan tortular tarafından oluşturulmuş olup süreç halen devam etmektedir. Nehir suyu, delta boyunca asıl olarak nehir yatağından denize akmakla birlikte, aynı zamanda deltayı oluşturan tortuların arasından da akar. Deltaya tek deniz suyu girişi rüzgarlı zamanlarda denizin yükselmesiyle kıyı şeridinin taşkına uğraması sonucu meydana gelmektedir.

Göksu Nehri'nin denize döküldüğü yerin batısında iki büyük göl yer almaktadır. Bunlardan biri denizle bağlantılı ve kum setiyle denizden ayrılan, 40 km<sup>2</sup> alana sahip Paradeniz Lagünüdür. Diğeri ise daha çok tatlı su gölü karakteri taşıyan 120 km<sup>2</sup> genişliğindeki Akgöl'dür. Diğeri önemli sürekli göller ise, Akgöl-Paradeniz arasında yer alan ve bir dolgu lagünü olan Kuğu Gölü ve Paradeniz'in doğusundaki aşırı tuzlu Arapalanı Gölü dür.

Gel-git olayına bağlı olarak tuzluluk derişimleri değışen bu göllerde, ortalama olarak tuzluluk Paradeniz'de %19, Akgöl'de %1-2 arasında olmaktadır. Paradeniz'in suları acı olup ortalama derinliğı 1,5 m'dir.

Göksu deltası ekolojik olarak ötrofik (bol besinli) bir sulak alandır. Delta, irili ufaklı bir çok göl, lagün ve bunların çevresinde yer alan geniş sazlık, çayırılık, step ve tarım alanları ile kumullardan oluşmaktadır. 0-10 m arasında yükseltilere sahip olan deltanın doğu ve batı kesimlerinde kıyıya paralel uzanan kum tepeleri yer almaktadır.

Deltanın en tipik özelliklerinden biri de İncekum Burnu'dur. İncekum Burnu'nun tipik şekli, doğrudan gelen ve nehir tortusunu sürükleyen kıyı akıntısıyla, Taşucu Körfezinde oluşan güneybatıya doğru zayıf ikinci bir akıntının bileşkesiyle ortaya çıkmıştır [174].

Bölgede yer alan sazlıklar, bataklıklar ve göllerin toplamı 213 km<sup>2</sup>'dir. Yine doğal özelliklerini büyük ölçüde koruyan kumsalların ve tuzlu steplerin büyüklüğü 530 km<sup>2</sup>'yi bulmaktadır.

Akdeniz Bölgesinde doğal yapısını koruyabilmiş ender alanlardan biri olan Göksu Deltası, uygun iklim koşulları yanında farklı habitatları içiçe barındırması nedeniyle çok sayıdaki su kuşuna üreme, beslenme, kışlama ve konaklama olanağı sağlamaktadır. Özellikle kış aylarında İç Anadolu Bölgesindeki sulak alanların donması sonucu pek çok su kuşu, kışı geçirmek için deltaya gelmektedir.

Balıkçılığın devamlılığı açısından hayati önem taşıyan deltalar, balıkların yumurta döktüğü, yavru balıkların beslendiği ve korunduğu alanlardır. Göksu Deltasında yer alan göller ve Göksu Nehri'nin Akdeniz'e döküldüğü bölge ile yakın kıyıları yavru balıklar için eşsiz bir üreme ve barınma alanıdır.

Göksu deltası sulak alan ekosistemi, Akdeniz ile deltanın iç kesimlerinde yer alan tarım alanları arasında bir tampon bölge oluşturmakta ve denizden tuzlu su girişini engelleyerek bölgenin su dengesini düzenlemektedir. Tüm bunların yanısıra, barındırdığı yaban hayatı ile kuş gözlemciliği, balıkçılık ve avcılık gibi rekreasyonel kullanımlar için ideal bir ortam oluşturmaktadır [174].

### 2.6.2.1. Göksu Deltasında canlı yaşam

Değişik ekolojik karakterlerdeki habitatların varlığı deltayı bitki çeşitliliği yönünden de zengin kılmıştır. Denizden ortalama 2 m yükseklikte bulunan Göksu Deltasında doğal bitki örtüsünü, Akdeniz'in maki bitki topluluğu ile birlikte yoğun kumul bitkileri ve tuz stepleri oluşturmaktadır. Kıyı etkisinden uzaklaştıkça bitki örtüsünün niteliği düzelmekte ve koru ormanları başlamaktadır. Ormanlarda genellikle kızılçam hakimdir.

Kumul sisteminde adi mersin, zakkum, söğüt, kayışkıran, abdest bozan otu, güney karaçalısı ve andızotu bitkileri bulunmaktadır. Tatlı suyun hakim olduğu Akgöl'ün kuzey kısmı kamış, masura kamışı ve saz bitkileriyle kaplıdır. Kamış yatakları ve tuz stepleri ya da kumulları kuşatan bitki örtüsü arasında geçiş teşkil eden deniz sandalya sazı, çalılıklar ve hasır otu bir kuşak halinde bulunmaktadır.

Tuzlu suyun etkisinde bulunan Paradeniz lagününün çevresinde seyrek sazlık alanlar, *Salicornia* sp., sülüklü ördekotu bulunmaktadır. Kum yapısı içerisinde bulunan zengin floranın yanı sıra, fazla miktarda verimli otlar ve deltanın Akgöl ve Paradeniz çevresindeki geniş alanları alçak ve yatık bir şekilde halofit (tuzcul) bitki örtüsüyle kaplı bulunmaktadır [174].

Akgöl ve Paradeniz lagünü çevresinde su ile kaplı olmayan alanlarda sazlık ve bataklık bitkileri, kumsalda ise tuza dayanıklı diken ve ot örtülerinden oluşan bitki örtüsü hakimdir.

Ayrıca, deltada 6 adet endemik tür ve 38 adet kırmızı listede yer alan bitki taksonu bulunmaktadır. Deltada, doğal bitki örtüsünün yanısıra kültür bitkileri de bulunduğu belirtilmektedir [174].

#### 2.6.2.2. Göksu Deltasının ekolojik önemi

Tarım alanları, sazlıklar, tatlı ve tuzlu su ekosistemleri, geniş ve gür sazlıklar, bataklıklar ve geniş kumullar gibi birbirinden farklı özellikler taşıyan yaşam ortamları, deltada zengin ve çok çeşitlilik gösteren bitki örtüsünün oluşmasına ve bu durum farklı habitat istekleri olan çok sayıda hayvan türünün barınmasına imkan sağlamıştır. Göksu Deltası faunasının çeşitliliğinde ekolojik yapısının yanısıra coğrafi konumunun da son derece etkili olduğu bir gerçektir.

Bölgede, yaban domuzu, kurt, tilki, ayı, kunduz, porsuk, sincap, vaşak, sansar, kirpi, sırtlan ve tavşan en çok bulunan hayvan türleridir.

Göksu Deltasında 34 sürüngen ve amfibi türü tespit edilmiştir. Bu türlerin bazıları, gece kurbağası, ağaç kurbağası, ova kurbağası, Toros yılanı, koca engerek, benekli kertenkele ve adi bukalemundur. Deniz kaplumbağalarının Akdeniz kıyısındaki en önemli yuvalama alanlarından biri de Göksu Deltasında yer alan kumsallardır. Nesli tehlikede olan yumuşak kabuklu Nil kaplumbağasının da bölgede olduğu bilinmektedir.

Göksu Deltasında bu güne kadar yapılan ornitolojik araştırmalar, kış aylarında ve göç zamanında kuş populasyonunun ve tür sayısının önemli ölçüde arttığını ortaya koymuştur. Özellikle Akdeniz kıyılarında belirli bölgelerde rastlanan ve sayıları gittikçe azalan saz horozu Göksu Deltasında yaşamaktadır.

Bugüne kadar bölgede 332 kuş türü tespit edilmiştir. Bu rakam bugüne kadar tek bir sulak alanda gözlenmiş en yüksek sayıdır.

Uygun iklim koşulları ve değişik türden pek çok kuş türünün üreme, beslenme, barınma ve kışlaması için farklı ekolojik karakterdeki habitatlara sahip olması, ayrıca kuzey-güney göç rotası üzerinde bulunması, Göksu Deltasını kuşlar açısından, Avrupa ve Ortadoğu'nun en zengin sulak alanlarından birisi yapmaktadır. Alan, küçük karabatak, tepeli pelikan, yaz ördeği, pasbaş patka, büyük orman kartalı

ve şah kartal gibi nesilleri tehlikede olan türleri barındırması nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Bu türlerin yanısıra, küçük balaban, gece balıkçılı, alaca balıkçıl, erguvani balıkçıl, turaç, kocagöz, bataklık kırlangıcı, akça cılıbit, mahmuzlu kız kuşu ve küçük sumru gibi türler alanda önemli sayıda üremektedir. Ayrıca büyük ak balıkçıl, küçük ak balıkçıl, gri balıkçıl, sığır balıkçıl, bataklık su tavuğu ve İzmir yalıçapkını da alanda kuluçkaya yatmaktadır.

Aralarında boz kaz, fiyu, çamurcun, kaşık gaga ve sakarmekenin bulunduğu büyük sayılarda su kuşu alanda kışlarken, göç sırasında da çok sayıda çeltikçi ve leylek alana konmaktadır. Az sayıda turna deltada kışlarken, ak pelikan da göç sırasında alana uğramaktadır [174].

#### 2.6.2.3. Göksu Deltasında insan kaynaklı faaliyetler

Göksu Deltasında en önemli alan kullanımını tarım faaliyetleri oluşturmaktadır. Delta'da Akdeniz ikliminin bütün ürünleri yetiştirilebilmektedir. Tarıma elverişli alanlarda iki tip tarım yapılmakta olup; bunlar sebze ve meyve üretiminin yapıldığı alanlar ile pamuk ve buğday tarımının yapıldığı alanlardır. Doğal su kaynakları açısından zengin olan bölgede sulu tarım gelişmiştir. Sulu tarımın yapıldığı kıyı şeridinde tahıl ürünleri yanında, yoğun olarak susam, yerfıstığı, çeltik, çilek, turunçgiller ve sebze yetiştirilmektedir.

Kıyı kesimler ile yüksek kesimler arasında geçit teşkil eden bölgelerde ise, zeytincilik ve bağcılık yapılmaktadır. Bölgede önemi gittikçe artan narenciye bahçelerinin arasında domates, patlıcan ve biber gibi çeşitli sebzelerin tarımı yapılmaktadır. Seracılığın yaygın olduğu alanda meyve yetiştiriciliği önemli bir yer tutmakta ve ova bağcılığı ile turfanda üzüm yetiştirilir.

Oldukça uzun bir kıyı şeridi olan alanda su ürünleri faaliyeti son zamanlarda gelişme göstermiştir. Bölgede kıyı ve açık deniz balıkçılığı yapılmaktadır. Akgöl'de ticari değeri olan 4 balık türü bulunmaktadır. Bunlarda ikisi tuzluluğa toleranslı göçmen balık türlerinden olan yılan balığı ve haskefaldır. Diğer iki tür olan sazan ve



karabalık ise gölde yumurtlarlar. Yılan balığı ve karabalık ihraç edilmekte iken diğer iki tür yerel tüketime sunulmaktadır.

Paradeniz lagününde dalyan balıkçılığı yapılmaktadır. Deniz levreği, çipura, singit, sivriburun, karagöz, melanurya, sarıgöz, çizgili mercan ve mercan alanda avlanan balık türleridir.

Deltada, kıyı balıkçılığı bütün yıl boyunca yapılmaktadır. Deltanın kuzeyinde yer alan sulama kanallarında ise sazan ve kefal balıkları avlanmaktadır. Balıkçılığın yanı sıra yörede mavi yengeç ve karides avcılığı da önemli bir yer tutmaktadır [174, 175].

#### 2.6.2.4. Göksu Deltasının korunması ve yönetimi

Göksu Deltası, sahip olduğu doğal, tarihi ve kültürel değerlerinin korunması ve gelecek nesillere aktarılmasının güvence altına alınması amacıyla 2872 sayılı Çevre Kanunu'nun 9.maddesine istinaden, 2 Mart 1990 tarih ve 20449 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan 18.01.1990 tarih ve 90/77 sayılı Bakanlar Kurulu Kararı ile "Özel Çevre Koruma Bölgesi" olarak tespit ve ilan edilmiştir.

Deltada ye alan Akgöl ve Paradeniz lagünlerini için alan 435 km<sup>2</sup>'lik saha Orman Bakanlığı, Milli Parklar ve Av-Yaban Hayatı Genel Müdürlüğünce "Yaban Hayatı Koruma Sahası" ilan edilerek kaçak ve usulsüz avcılık kontrol altına alınmıştır.

Sahadaki koruma çalışmaları Özel Çevre Koruma Başkanlığı tarafından yürütülmektedir. Mahallindeki çalışmalar Silifke Özel Çevre Koruma Müdürlüğü tarafından organize edilmektedir. Alandaki görevliler tarafından, kuş gözlemek ve araştırma yapmak amacıyla gelen ziyaretçilerin giriş çıkışları kontrol edilmekte ve avcılık denetimi yapılmaktadır. 1990 yılında alan Özel Çevre Koruma Bölgesi ilan edildikten sonra avlanma bütün alanda tamamen yasaklanmıştır. Denetimler Özel

Çevre Koruma Kurumuna bağı Silifke Özel Çevre Koruma Müdürlüğünce yapılmaktadır [174-176].

#### 2.6.2.5. Göksu Deltası ile ilgili yapılan araştırmalar

Ayaş ve ark., 1997'de Göksu Deltasında çevresel örneklerde ve organizmalarda organik klorlu pestisit (DDT ve DDT türevleri,  $\alpha$ -BHC,  $\beta$ -BHC, Lindane, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Heptachlor epoxide) kalıntılarını araştırmışlardır. Su, çökel, toprak ve yengeç, mavi yengeç, balık ve çeşitli su kuşlarında 1991-1993 yılları arasında 13 organik klorlu pestisit kalıntısı ve derişimlerini saptamışlardır. Toprak örneklerinde organik klorlu pestisit derişimini; su ve çökel örneklerinde bulunandan daha yüksek derişimde olduğunu bulmuşlardır. Organik klorlu pestisit kalıntısının kuşlarda ve balıkların karaciğerinde akümüle olduğunu saptamışlardır. Bu çalışma Göksu Deltasında tarımsal kimyasalların birikimi ile ilgili yapılan tek çalışmadır. Göksu Deltası ile ilgili olarak yapılan çalışmalar oldukça sınırlı olup genelde bu bölgede yaşayan ve nesli tehlike altında olan kuşlar ile ilgilidir [175,176].

### 3. MATERYAL ve METOT

#### 3.1. MATERYAL

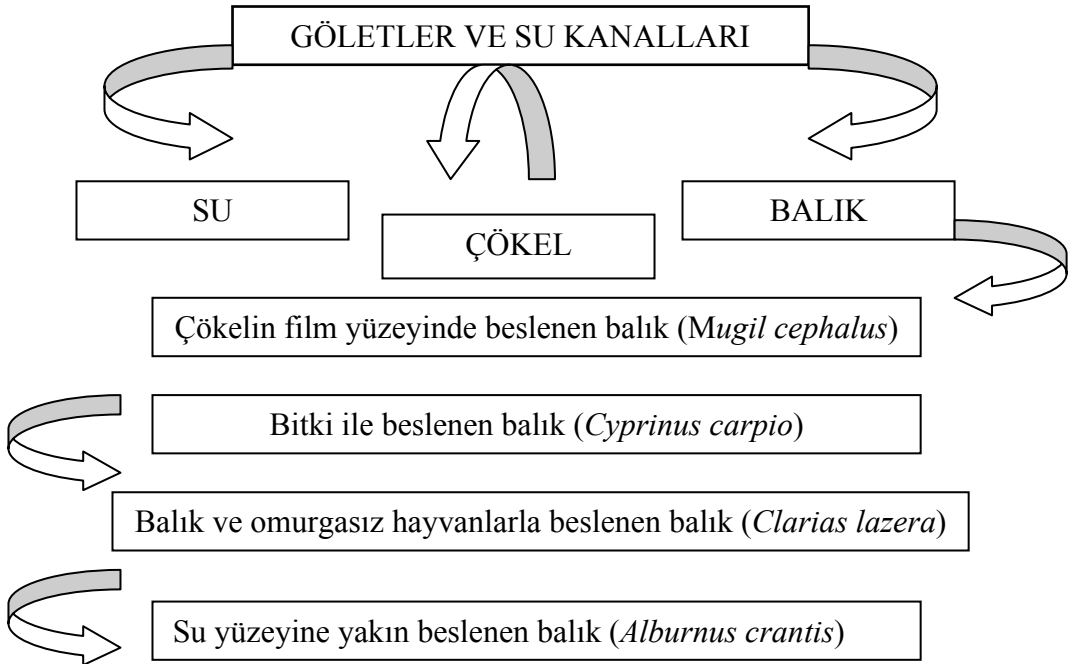
##### 3.1.1. Çalışma Alanı

Çalışma, Özel Çevre Koruma Bölgesi olan Göksu Deltasında yürütülmüştür. Delta içerisinde bulunan Akgöl, Paradeniz ve DSİ kanalında, koordinatları belirlenen istasyonlardan yüzey suyu, balık ve çökel örnekleme yapılmıştır. Örnekleme şemasında (Şekil 3.1) görüldüğü gibi sucul ekosistem içerisindeki besin zinciri takip edilerek beslenme yoluyla abiotik ortamdan canlıya ve canlıdan canlıya geçecek pestisit birikiminin bulunması amaçlanmıştır.

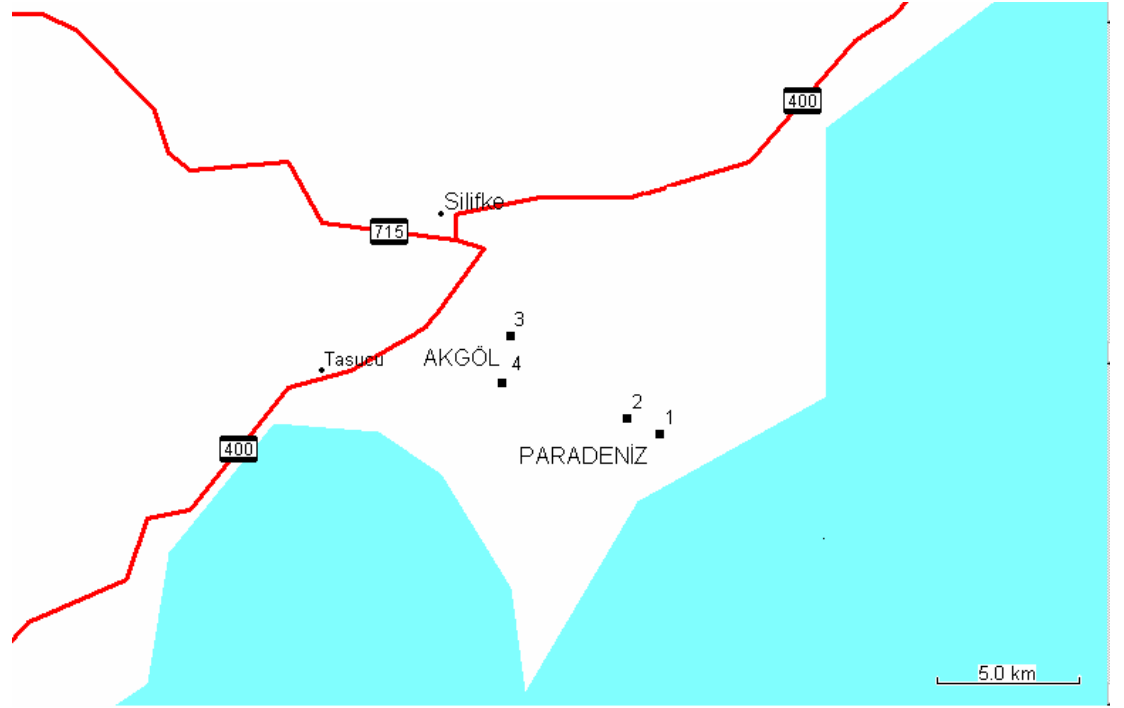
Örnekleme şeması doğrultusunda Göksu Deltasından su, çökel ve balık örneklerinin alındığı istasyonlar ve koordinatları;

1. Paradeniz (Dalyan) (36S 0591333, UTH 4018375)
2. Paradeniz Akgöl arası DSİ kanalı (36S 0590148, UTH 4018918)
3. Çayırli Deresi (Atayurt Sulama Kanalı) (36S 056021, UHT 4021744)
4. Akgöl (36 S 0585729, UHT 4020105)

olmak üzere 4 noktadan oluşmaktadır. Örnekleme istasyonlarının GPS aygıtı kullanılarak çıkarılan haritası Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Örnekleme Şeması



Şekil 3.2. Su, çökel ve balık örneklemesinin yapıldığı istasyonların harita üzerindeki gösterimi

### 3.1.2. Göksu Deltasından Alınan Su, Çökel, Balık Örneklerinin Özellikleri

Örnekleme su, çökel ve organizma olarak üç kısımda gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında bir yıl içerisinde ilkbahar ve sonbahar mevsiminde olmak üzere su ve çökellerden 2 kere örnekleme yapılmıştır. Balık örneklerinin Haziran ve Kasım (2002) aylarında toplanmasının nedeni ise, mevsimlerin ve üreme zamanlarının pestisit birikimi üzerinde etkili olup olmadığını araştırmaktır.

28.06.2002 tarihinde Akgöl, Paradeniz ve DSİ Kanalından (Göksu Deltası) 5 kefal (*Mugil cephalus*), 5 akmemed (*Alburnus crantıs*) ve 2 karabalık (*Clarias Lazera*) olmak üzere 12 balık örneği alınmıştır. 08.11.2002 tarihinde, yine aynı bölgeden, 8 sazan (*Cyprinus carpio*), 9 kefal (*Mugil cephalus*), 6 akmemed (*Alburnus crantıs*) ve 10 karabalık (*Clarias lazera*) örneği toplanmıştır. Toplanan balık türlerinin temel özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Bazı örneklerin kütlesi uygulanan analiz metodu için yeterli olmadığından kompozit numune hazırlanmıştır. Ayrıca bütün balık örneklerinin karaciğerleri pestisit analizi için ayrılmıştır. Toplam

45 balık ve balık karaciğerinden pestisit analizi için 37 örnek hazırlanmıştır. Su ve çökel örnekleri de balık örneklerinin alındığı tarihlerde alınmıştır. Ayrıca 12.06.2004 ve 05.11.2004 tarihlerinde tekrar aynı istasyonlardan su ve çökel örnekleme yapılmıştır.

Çizelge 3.1. Göksu Deltasından ağ atma yöntemi ile yakalanan balık örneklerinin cins ve özellikleri

Ticari adı	Latince Adı	Beslenme şekli	Yaşam alanı
Kedi balığı (karabalık)	<i>Clarias Lazera</i>	Karnivor	Benthic
Akmemed	<i>Alburnus crantis</i>	Herbivor	Pelojik
Sazan	<i>Cyprinus carpio</i>	Omnivor	Pelojik-alt yüzey
Kefal	<i>Mugil cephalus</i>	Detritivor	Alt yüzey

### 3.1.3. Örneklerin Alınma Şekli ve Korunma Yöntemleri

Örnekler alındıktan sonra analize hazırlanmaya kadar korunmuşlardır. Çizelge 3.2’de örneklerin alınması ve saklanması ile ilgili olarak uygulanan işlemler verilmiştir.

Çizelge 3.2. Örneklerin alınması ve saklanması ile ilgili olarak uygulanan işlemler

Örnek	Örnekleme şekli	Koruma işlemleri
Çökel	Çökelin 1 cm kalınlığındaki yüzey tabakasından alınmış ve karıştırılarak homojen hale getirilmiştir	Derin dondurucuda alüminyum kutuda $-20^{\circ}\text{C}$ ’de analizi yapılmaya kadar bekletilmiştir
Su	Su örnekleri su yüzeyinin altından polietilen şişelere hava almayacak şekilde doldurulmak suretiyle alınmıştır. pH, sıcaklık ve çözünmüş oksijen derişimi örnekleme anında saptanmıştır	Analize kadar derin dondurucuda $-20^{\circ}\text{C}$ ’de saklanmıştır
Balık	Gölet ve kanallara ağ atma yöntemiyle balık örnekleri alınmıştır	Balık örnekleri alüminyum folyolara sarılarak etiketlenmiş ve analize kadar $-20^{\circ}\text{C}$ ’de derin dondurucuda bekletilmiştir

Araziden alınan tüm örnekler buz kutusuna konularak 3 saat içerisinde laboratuvara getirilmiştir.

## 3.2. METOT

### 3.2.1. Pestisit Analizinde Kullanılan Kimyasal Madde, Sarf Malzeme ve Cihazlar

#### 3.2.1.1. Kimyasal maddeler

Pestisit kalıntı analizinde Gaz Kromatografisinde pestisit analizi için önerilen analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanılmıştır. Analizlerde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Çizelge 3.3’de, pestisit analizlerinde kullanılan standart ve internal standartlar ve özellikleri Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Analizlerde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

Madde Adı	Katalog No
n-Hexane	Merck4371
Methanol	Merck6011
Dichloro methane	Merck 6054
Asetone	Merck 14
Florisil	Sigma F-9127
Sodyum sülfat	Merck 6643
Etilasetat	Merck 100864
Sülfürik asit	Merck 1.00713
Metalik civa	Merck 104402
Petroleum ether	Merck 100909
Acetonitrile	Merck 100030
Methylene chloride (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Riedel 34908
Magnesium oxide	Merck 1.05867
Bakır	Aldrich 20.778-0

Çizelge 3.4. Analizlerde kullanılan pestisit standartları, iç standartlar ve özellikleri

Pestisit standartları	Katalog No	CAS No	Kimyasal formülü	Saflığı	Mol kütlesi (g/mol)
α-ES	L13121000CY (Dr.Ehrenstorfer)	959-98-8	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S	%99,30	406,93
β-ES	L13122000CY (Dr.Ehrenstorfer)	33213-65-9	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S	%98,50	406,93
ESS	L13133000CY (Dr.Ehrenstorfer)	1031-07-7	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S	%99,40	422,93
MP	L 14980000AL (Dr.Ehrenstorfer)	10265-92-6	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub> PS	%99,40	141,14
<b>İç standart (OP)</b>					
Chlorthion	L11640000AL (Dr.Ehrenstorfer)	500-28-7	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ClNO <sub>5</sub> PS	%98,50	297,6
<b>İç standart (OC)</b>	<b>Katalog No</b>			<b>Lot No</b>	<b>Saflığı</b>
α-Endosülfan 1D4	XA13121100AC (Dr.Ehrenstorfer)			20205 AC	%99,0

(Hawlett Packard GC 6890 Model için)

### 3.2.1.2. Sarf malzemeler

Analizlerde kullanılan sarf malzemeler ve özellikleri Çizelge 32'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Pestisit analizinde kullanılan sarf malzemeler ve özellikleri

Malzeme Adı	Özellikleri
Vial	2 mL Clear Crimp Vial Cap
Kapak	Std. Seal 100 piece 5/pk
Santrifüj şişesi, 250 mL, Polypropylene, screw cap (vidalı kapaklı)	Scientific Products #C4 162-250
Balon, 500 mL, pyreks	Fisher Scientific #10-067G

Çizelge 3.5. (devam)

Filtre kağıdı	Whatman 2V fluted 18-24 cm
pH kağıdı (0-14)	Merck (2172235)
Pastör pipet, 9"	Curtin Matheson #063172
Şırınga, 5 mL	Curtin Matheson Scientific
Soksolet kartuşu (thimbels)	Whatman 2800266, 26 mm x 60 mm, 25/box (cellulose)
Soksolet kartuşu (thimbels)	Whatman 2800308, 30 mm x 80 mm, 25/box (cellulose)
Soksolet aparatı, 250 mL	İldam NS 45/40, İldam NS NS 29/32
Balon, 250 mL, pyrex	İldam NS 29/32
Ayırma hunisi, 250 mL, 500 mL	Teflon musluklu
Kaynama taşı	Ø ≈ 1 mm, cam
Bisturi	Paslanmaz krom çelik, tek kullanımlık
Pens	Paslanmaz krom çelik
Büret, 50 mL	Teflon musluklu
Cam pamuğu	Supelco

### 3.2.1.3. Cihaz ve ekipmanlar

Çizelge 3.6'da su örneklerinin çözülmüş oksijen (ÇO) ve sıcaklık ölçümlerinde ve pestisit kalıntı analizinde kullanılan cihaz ve ekipmanlar özellikleriyle verilmiştir.

Çizelge 3.6. Su örneklerinin ÇO ve sıcaklık ölçümlerinde ve pestisit analizinde kullanılan cihaz ve ekipmanlar

Cihaz	Model ve özellikleri
GPS	ETREX 12 CHANNEL
Arazi tipi ÇO metre	Hanna Instruments H1 8043 Model, 12075 23 seri
Döner buharlaştırıcı	1. Rotary Laborota 4000 Heidolph 2. Janke & Kunkel IKA Labortechnik RV 05-ST



Çizelge 3.6. (devam)

Vakum pompası	MILLIPORE XX5522050 CODE LR37697
Hassas terazi	1. Iscaltec SBC 21 max, 80/220 g e=1 mg min:0,001 g 2. AND HR-120 Model, max 120g±0,1 mg,
Santrifüj	Sorvall RC 5
Isıtıcı (6'lı)	Elektrothermal
Isıtıcı (tekli, büyük soksolet aparatı için)	Elektromac ME O/İ
Ultrasonik çalkalayıcı	Cole-Parmer 8891
Freze-dry	Labconco, 6L, Model 77535
Derin dondurucu	1. Arçelik 2020D 2. BOSCH
Gaz Kromatografisi	Hewlett Packard 6890
Kolon (GC)	HP 5 (Crosslinked %5 Phenyl-Metil Siloxane) 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm film thickness (HP Part No. 190915-413 US Patent No. 4,293,415)
Dedektör	Micro Electron Capture Dedector (µECD), Nitrojen Phosphorus Dedector (NPD)

### 3.2.2. Pestisit Analizi İçin Uygulanan Metotlar

Çökel ve organizmadaki pestisit analizleri; Method No 65 UNEP/IOC/IAEA [178], Method No 57 UNEP/IOC/IAEA/FAO [179], Method No 6 UNEP/FAO/IOC/IAEA [180], Method No 12 Rev.2 UNEP/FAO/IAEA/IOC [181], Method No 71 UNEP/IOC/IAEA/FAO [182] ve IAEA tarafından modifiye edilen metotlar kullanılmıştır. Su örneklerinde pestisit analizi AOAC, 1990 [183] ve EPA, 1985 [184] kaynaklarındaki modifiye yöntemler ile yapılmıştır.

Her bir çökel ve balık örneği için geri kazanımı belirlemek için iç standart çalışması yapılmıştır. Özütleme ve kolon işlemi basamaklarında kayıpların belirlenebilmesi için kör numunede bütün işlem basamakları uygulanarak metot kontrol edilmiştir. Çalışmanın ıslak işlemlerinin yapıldığı ODTÜ Deniz Bilimleri

Kimya Bölümü Organik Laboratuvarı UNEP's Regional Seas Programında yer almaktadır. Programda 44 farklı ülkeden 83 laboratuvar bulunmaktadır. Programa dahil edilen laboratuvarların performanslarının standardize edilebilmesi için referans numune çalışmaları yapılmakta ve “z-skor” belirlenmektedir. Doktora tez çalışmasının yapıldığı dönemde referans numune çalışmaları da yapılarak analizlerin ve metodun kabul edilebilirliği bu yolla da kontrol edilmiştir [185-187].

### 3.2.3 Suda Organik Klorlu ve Organik Fosforlu Pestisit Analizi

Suda organik klorlu pestisit analizi için; 500 mL su örneği 1 L'lik ayırma hunisine alınarak üzerine 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (diklorometan) eklenip, şiddetle 3 dakika çalkalandıktan sonra çözücü fazı bir başka ayırma hunisine alınmıştır. Sudan Diklorometan ile özütleme işlemi 3 kez tekrarlanmıştır. Toplanan Diklorometan özütleri üzerine 10 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pest grade), 2 g NaCl ilave edilmiştir. Özüt, 25 mm çaplı 50 cm yüksekliğindeki kolona susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'dan 10 cm olacak şekilde hazırlanmış kolondan geçirilmiştir. Kolon, sonra 4 mL daha diklorometan ile yıkanarak maddenin tamamı alınmıştır. Özüt, döner buharlaştırıcıda, 50 °C'de, yaklaşık 4 mL kalıncaya kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra 6 mL n-hekzan ilavesi ile Kuderna-Danish deriştirme tüpüne aktarılan örnek saf azot gazı ile oda sıcaklığında 0,5 mL kalıncaya kadar deriştirme işlemine tabi tutulmuştur. Analiz işlemleri üç paralel olacak şekilde yürütülmüş, standart ve kör çalışması yapılmıştır. Viale alınan örnek GC/ECD'de analiz edilmiştir. Suda organik fosforlu pestisit analizi için de aynı işlemler uygulanmış vialde alınan örnekler GC/NPD'de analiz edilmiştir [183,184, 185].

Suda organik klorlu pestisit analizi için gaz kromatografisi çalışma koşulları; Enjeksiyon sıcaklığı: 250 °C, Dedektör Sıcaklığı: 300 °C, Makeup gaz akışı 40 mL/min olup azot gazı kullanılmıştır. Fırın sıcaklık programı;

	70 °C	3,00 min
3 °C/min	240 °C	
5 °C/min	260 °C	1.33 min
Post temp	70 °C	
Run time		65,00 min

Suda organik fosforlu pestisit analizi için gaz kromatografisi çalışma koşulları; Enjeksiyon sıcaklığı: 220 °C, Dedektör Sıcaklığı: 320 °C, fırın sıcaklık programı;

	70 °C	2,00 min
25 °C/min	150 °C	
3 °C/min	200 °C	
8 °C/min	260 °C	5,00 min
Post temp	70 °C	

#### 3.2.4. Çökelerde Pestisit Analiz Yöntemi

##### 3.2.4.1. Organik klorlu pestisit analizi işlem basamakları

###### Özütleme İşlemi

Freeze-dry da kurutma: Dip çökelinin 1 cm kalınlığında yüzey tabakasından alınan 150 g çökel örneği, yüksek vakumda ve -42 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek 125 µm göz açıklığına sahip krom-çelik elekten geçirilmiştir.

15 g kurutulmuş ve elenmiş çökel örneği soksolet kartuşuna konulmuştur. 250 mL (50:50, v:v) n-hekzan-Diklorometan karışımı ile saatte 5-6 sifonlama olacak şekilde 8 saat özütlenmiştir. Daha sonra 250 mL özüt döner buharlaştırıcıda (0,1 MPa ve 30 °C) 15 mL kalıncaya kadar çözücü buharlaştırılmış ve daha sonra saf azot gazıyla sıyrılarak yaklaşık 10 mL'ye düşürülmüştür.

Çökel örneklerinde yağ bulunmadığından, özütlere yağ arındırılması işlemi uygulanmamıştır.

Çökel örneklerinden kükürdün giderilmesi;

Tüp içerisindeki yaklaşık 10 mL örneğe 1-1,5 mL metalik civa eklenip, şiddetli şekilde 1 dakika çalkalandıktan sonra 5 dakika beklenmiştir. Üstteki berrak kısım temiz bir tüpe aktarılmıştır. Alt kısım üzerine 4-5 mL hekzan eklenip işlem tekrarlanmıştır. Hekzanla yıkanarak alınan örnek, saf azot gazıyla sıyrılarak yaklaşık 1,5 mL'ye düşürülmüştür.

Florosil Kolonunda gruplara ayırma işlemi;

Florosil kolonun hazırlanması; florosil adsorbantı sırasıyla, 8 saat metanol ve 8 saat hekzanla soksolette özütlenerek temizlenmiştir.

Daha sonra Florosil, 60 °C'ye ayarlanmış kurutma fırını içerisinde 8 saat ve 130 °C'de 8 saat tutularak aktiveleştirme işlemi yapılmıştır. Ayırma kolonunda kullanılan susuz sodyum sülfat ve cam pamuğuna da aynı işlemler uygulanmıştır

*Ayırma Kolonunun Hazırlanması;*

Kolon dolgu maddesi olarak birkaç damla deiyonize su ile deaktive edilmiş 17 g florosil ve 1 g sodyum sülfat (susuz) kullanılmıştır. Temiz teflon musluklu, 50 mL kapasiteli, 1 cm çapında cam büret 25 mL hekzanla doldurulmuş daha sonra 17 g florosil eklenmiş, en üste de 1 g sodyum sülfat eklenmiştir. Ayırma kolonuna daha sonra örnek özütü eklenmiş, florosil dolgu maddesi ile teması sağlanmıştır.

*Bileşiklerin Gruplara Ayrıştırılması;*

İçerisinde örnek özütünün bulunduğu kolon üzerine 70 mL n-hekzan eklenerek kolon altından 70 mL'lik kısım alınmış ve 1. grup olarak tanımlanmıştır.

1. grup bileşikler; HCH, Heptaklor, Aldrin, op-DDE, pp'-DDE ve PCB'ler

Aynı kolon üzerine 50 mL hekzan-diklorometan (70:30) karışımı eklenerek kolon altından 50 mL'lik kısım alınmış ve bu kısım 2. grup bileşikler olarak tanımlanmıştır.

2. grup bileşikler;  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH (lindan),  $\delta$ -HCH,  $\alpha$ -Klordan op-DDD, pp'-DDD, op-DDT, pp'-DDT grubu pestisitler

Kolonda kalan son grup olan Heptaklorepoksit,  $\alpha$ -Endosülfan, Dieldrin, Endrin,  $\beta$ -Endosülfan, Endosülfan sülfat bileşikleri ise üçüncü grup olarak 40 mL diklorometan ile kolondan alınmıştır.

Tüm gruplar, 15 mL kalıncaya kadar döner buharlaştırıcıda, daha sonrada azot gazı yardımıyla 1 mL kalıncaya kadar, çözücüleri uçurulmuş ve hacimleri ölçülerek viallere alınmıştır.

#### 3.2.4.2. Çökeltide organik fosforlu pestisit analizi işlem basamakları

##### *Özütleme İşlemi*

150 g yağ çökel örneği, yüksek vakum altında,  $-42^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat Freeze-dry'da kurutulmuştur. Kurutulmuş örnek 125  $\mu\text{m}$  göz açıklığına sahip krom-çelik elekten elenmiştir. Analizlerde 125  $\mu\text{m}$  tane büyüklüğünün altında kalan örnekler kullanılmıştır.

##### Soksolette özütleme;

15 g kurutulmuş ve elenmiş çökel örneği soksolet kartuşuna konulmuş, 250 mL (50:50) etil asetat-aseton karışımı ile, saatte 5-6 sifonlama olacak şekilde, 8 saat özütleme işlemi yapılmıştır. 250 mL özüt, döner buharlaştırıcıda (1 atm basınç ve  $30^{\circ}\text{C}$ ) 15 mL'ye azaltılmıştır. 15 mL'ye azaltılan örnek, saf azot gazıyla sıyırma işlemiyle yaklaşık 10 mL'ye azaltılmıştır.

Çökel örneklerinde yağ bulunmadığından yağdan arındırma işlemi uygulanmamıştır.

Çökel ve toprak örneklerinden elde edilen özütlerinden kükürdün giderilmesi işleminde aktive edilmiş bakır kullanılmıştır. Bu amaçla, 20 g granüle bakır, hacimce 1:2 HCl-Su karışımı bulunan 250 mL'lik bir behere konulmuştur. 20 dakika ultrasonik karıştırıcı da bekletildikten sonra bulanık görünümlü üst kısım

dökülmüştür. Bu işleme, üst kısımdaki çözelti tamamen berraklaşınca kadar devam edilmiştir. Beher içerisindeki bakır tozları deiyonize su ile yıkanarak üst kısımdaki duru kısım dökülmüştür. İşlem üç kez tekrarlandıktan sonra beher içerisindeki karışımın pH'ı deiyonize su ve bir kaç damla bazik sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit çözeltisi ile pH 7'ye ayarlanmıştır. İşlem görmüş bakır tozları önce aseton ile, daha sonra hekzan ile yıkanmıştır. Aktifleme işlemi tamamlanan 2-3 gram bakır, özütlenmiş örneklere eklenerek 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonunda örnek içerisindeki bakırın rengi orijinal bakır renginde değilse işlem tekrarlanmıştır. Örnek içerisindeki bakır, cam pamuğundan süzülerek karışımdan ayrılmıştır. İşlem sonrasında örnek önce döner buharlaştırıcıda daha sonra saf azot gazı kullanılarak 1,5 mL'ye düşürülmüştür.

Kolonda gruplara ayırma; adsorbanların aktifleştirilmesi ve ayırma kolonunun hazırlanması işlemleri organik klorlu pestisit analizinde olduğu gibi yapılmıştır.

#### *Bileşiklerin Gruplara Ayrılması;*

İçerisinde örnek özütünün bulunduğu kolon üzerine 30 mL hekzan-etil asetat (75:25) karışımı eklenerek kolon altından 30 mL'lik kısım alınmış ve 1. grup olarak tanımlanmıştır.

1. grup bileşikler; organik fosforlu bileşiklerin çoğu ve azinphos-ethyl, azinphos-methyl, chlorpyrifos, chlorthin, coumaphos, diazinon, dichlorvos, EPN, ethion, fenitrothin, leptophos, malathion, methidathion, methylchlorpyrifos, methylparathion, parathion, sulfotep, tetrachlorvinphos.

Aynı kolon üzerine 30 mL hekzan-etil asetat (50:50) karışımı eklenerek kolon altından 30 mL'lik kısım alınmış ve 2. grup olarak tanımlanmıştır.

2. grup bileşikler; fenemiphos ve fenthion

Gruplar 15 mL kalıncaya kadar döner buharlaştırıcıda, daha sonrada azot gazı yardımıyla 1 mL kalıncaya kadar dereceli tüplerde sıyrılarak, hacimleri belirlendikten sonra viallere alınmıştır.

### 3.2.5. Balıkta Pestisit Kalıntısı Analiz Yöntemleri

#### 3.2.5.1. Organik klorlu pestisit analizi işlem basamakları

##### *Özütleme İşlemi*

Örneklerin yaş tartımı yapıldıktan sonra Freeze-dry da kurutma işlemi yapılmıştır. Daha sonra örneklerin kuru tartımı alınmıştır. Örnekler porselen havanda dövülerek mümkün olduğunca ince toz haline getirilmiştir.

Soksolette özütleme;

Tartımı alınan toz halindeki katı örnekler 250 mL (50:50) n-hekzan-Diklorometan karışımı ile saatte 5-6 sifonlama olacak şekilde 8 saat özütlenmiştir. 250 mL özütün hacmi döner buharlaştırıcıda (1 0,1 MPa ve 30 °C) 15 mL'ye azaltılmış ve daha sonra saf azot gazıyla yaklaşık 10 mL'ye düşürülmüştür.

Özütün yağdan arındırılması;

n-hekzan-Diklorometan özütünde yağ analizi;

Özüt 250 mL'lik ayırma hunisine alınarak 40 mL n-hekzan + 5 mL derişik sülfürik asit eklenmiş ve çalkalanmıştır. Ayrılan n-hekzan fazı berraklaşincaya kadar işleme devam edilmiştir.

n-hekzan fazındaki olası sülfürik asitin uzaklaştırılması için 1-2 g sodyum sülfat eklenmiştir. Hacim döner buharlaştırıcıda 15 mL'ye azaltıldıktan sonra ve saf azot gazıyla yaklaşık 1 mL'ye düşürülmüştür.

Kolonda gruplara ayırma işlemi;

*Adsorbanların Aktifleştirilmesi;*

Özütteki bileşikleri gruplara ayırmak için florosil dolgu maddesi olan kolon kullanılmıştır. Florosilin soksolette sırasıyla 8 saat metanol ve 8 saat hekzanla

özütlenmiştir. 60 °C'ye ayarlanmış kurutma fırını içerisinde 8 saat çözücüler uçurulduktan sonra 130 °C'de 8 saat aktifleştirilmiştir. Sodyum sülfat ve cam pamuğuna da aynı işlemler uygulanmıştır.

#### *Ayrırma Kolonunun Hazırlanması;*

Kolon dolgu maddesi olarak deaktive edilmiş 17 g florosil ve 1 g sodyum sülfat (susuz) kullanılmıştır. Temiz teflon musluklu, 50 mL kapasiteli, 1 cm çapında cam büret 17 g ve 25 mL 25 mL hekzanla doldurulmuş, en üste 1 g sodyum sülfat eklenmiştir.

#### *Bileşiklerin Gruplara Ayrıştırılması;*

İçerisinde 1 mL örnek özütünün bulunduğu kolon üzerine 70 mL n-hekzan eklenerek kolon altından 70 mL'lik kısım alınmış ve 1. grup olarak tanımlanmıştır.

1. grup bileşikler; HCH, Heptaklor, Aldrin, op-DDE, pp'-DDE ve PCB'ler

Aynı kolon üzerine 50 mL hekzan-diklorometan karışımı eklenerek kolon altından 50 mL'lik kısım alınmış ve 2. grup olarak tanımlanmıştır.

2. grup bileşikler;  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH (lindan),  $\delta$ -HCH,  $\alpha$ -Klordan op-DDD, pp'-DDD, op-DDT, pp'-DDT

Aynı kolon üzerine 40 mL diklorometan eklenerek kolon altından 40 mL'lik kısım alınmış ve 3. grup olarak tanımlanmıştır.

3. grup bileşikler; Heptaklorepoksit,  $\alpha$ -ES, Dieldrin, Endrin,  $\beta$ -ES, ESS

Gruplar 15 mL kalıncaya kadar döner buharlaştırıcıda, daha sonrada azot gazı yardımıyla 1 mL kalıncaya kadar dereceli tüplerde uçurulmuştur.



### 3.2.5.2. Organik fosforlu pestisit analizi işlem basamakları

#### *Özütleme İşlemi*

Yağ miktarı 150 mg/L den az örnekler seçilmiştir. Asitle yağ giderme işlemi uygulandığında örnekler içerisindeki organik fosforlu bileşikler parçalanmaktadır. Ayrıca balık örnekleri çok az olduğundan bu işlem örnek kütlesi her iki analiz için de yeterli olanlara uygulanmıştır.

Yaş tartımı alınan örnekler Freeze-dry da kurutulmuş ve kuru tartımları da yapılmıştır. Kurutulan örnekler porselen havanda dövülerek mümkün olduğunca ince toz haline getirilmiştir.

#### Soksolette özütleme;

Kurutulmuş ve öğütülmüş örnekler soksolet kartuşuna konulmuştur. 250 mL (50:50) etil asetat-aseton karışımı ile saatte 5-6 sifonlama ile 8 saat özütleme işlemi yapılmıştır. 250 mL özüt hacimleri döner buharlaştırıcıda (0,1 MPa ve 30 °C) 15 mL'ye düşürülmüş ve daha sonra saf azot gazıyla yaklaşık 10 mL'ye düşürülmüştür.

#### Örneklerinden kükürdün giderilmesi;

#### Kükürt giderme işleminde bakır kullanılmıştır.

Bakırın aktivasyon işlemi; 20 g bakır bulunan 250 mL'lik beher içerisine hacimce 1:2 HCl-su karışımı konulmuştur. 20 dakika ultrasonik karıştırıcı da bekletilmiştir. Bulanık görümlü üst kısım dökülmüştür. Bu işleme üst kısımdaki çözelti tamamen berraklaşınca kadar devam edilmiştir. Beher içerisindeki bakır tozları deiyonize su ile yıkanarak üst kısımdaki duru kısım dökülmüştür. İşlem üç kez tekrarlanmıştır. Beher içerisindeki karışımın pH'ı deiyonize su ve bir kaç damla bazik sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit çözeltisi ile pH 7'ye ayarlanmıştır. İşlem görmüş bakır tozları aseton ile yıkanmıştır. Üstteki duru kısım dökülmüştür. Daha sonra bakır tozları n-hekzan ile yıkanmıştır. Üstteki duru kısım dökülmüştür. Aktive işlemi tamamlanan bakır tozundan 2-3 gram özütlenerek hazırlanan örneklerle

eklenerek 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonunda örnek içerisindeki bakırın rengi orijinal bakır renginde değilse işlem tekrarlanmıştır. Örnek içerisindeki bakır cam pamuğundan süzülerek ayrılmıştır. İşlem sonrasında örneklerin hacimleri önce döner buharlaştırıcıda daha sonra saf azot gazı kullanılarak 1,5 mL'ye düşürülmüştür.

*Kolonda gruplara ayırma işlemi;*

*Adsorbanların Aktifleştirilmesi;*

Özütteki bileşikleri gruplara ayırmak için kolon dolgu maddesi olarak florosil kullanılmıştır. Florosil, soksolette sırasıyla 8 saat metanol ve 8 saat n-hekzanla özütlenmiştir. Florosil, 60 °C'lik kurutma fırınında 8 saat bekletilerek, çözücülerinden arındırılmıştır. Daha sonra Florosile ,130 °C'de 8 saat aktifleştirilme işlemi uygulanmıştır. Kolonda kullanılan sodyum sülfat ve cam pamuğuna da aynı işlemler uygulanmıştır.

*Ayırma Kolonunun Hazırlanması;*

Kolon dolgu maddesi olarak deaktive edilmiş 5 g deaktive florosil ve 1 g sodyum sülfat (susuz) kullanılmıştır. Temiz, teflon musluklu, 50 mL kapasiteli, 1 cm çapında cam büret içerisine florosil ve sodyum sülfat konulmuş ve azaltılmış örnek kolona eklenmiştir.

*Bileşiklerin Gruplara Ayrıştırılması;*

İçerisinde 1 mL örnek özütünün bulunduğu kolon üzerine n-hekzan-etil asetat (75:25) karışımı eklenerek kolon altından 30 mL'lik kısım alınmış ve 1. grup olarak tanımlanmıştır.

1. grup bileşikler; organik fosforlu bileşiklerin çoğu ve azinphos-ethyl, azinphos-methyl, chlorpyrifos, chlorthin, coumaphos, diazinon, dichlorvos, EPN, ethion, fenitrothin, leptophos, malathion, methidathion, methylchlorpyrifos, methylparathion, methamidophos, parathion, sulfotep, tetrachlorvinphos.

Aynı kolon üzerine 30 mL hekzan-etil asetat (50:50) karışımı eklenerek kolon altından 30 mL'lik kısım alınmış ve 2. grup olarak tanımlanmıştır.

2. grup bileşikler; fenemiphos ve fenthion.

Gruplar 15 mL kalıncaya kadar döner buharlaştırıcıda, daha sonrada azot gazı yardımıyla 1 mL kalıncaya kadar dereceli tüplerde sıyrılarak, hacimleri belirlendikten sonra viallere alınmıştır.

### 3.2.6. Analizlerde Kullanılan Sarf Malzemelerin Temizlenmesi

Pestisit kalıntı analizinde kullanılan cam malzemeler sıcak deterjanlı suda 24 saat bekletilmiştir. Durulanan cam malzeme yıkama asitinden geçirilmiştir. Daha sonra önce musluk suyu daha sonra deiyonize su ile durulanmıştır. Etüvde 300 °C'de 24 saat bekletilen cam malzeme önce n-hekzan arkasından aseton ile çalkalandıktan sonra önce 70 °C'de 2 saat, daha sonra 300 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Deneylerde kullanılan cam pamuğu, soksolet kartuşu, florosil ve sodyum sülfat önce metanol ile 8 saat ve arkasından 8 saat n-hekzanla büyük soksolet cihazında temizlenmiştir. Balıkların kesilmesi işleminde tek kullanımlık krom çelik bisturi kullanılmıştır. Cam malzeme dışında kullanılan malzemelere çıplak elle dokunulmamış, tutmak için alüminyum folyo kullanılmıştır. Analizler sırasında krem, parfüm gibi kozmetiklerin kullanılmamasına özen gösterilmiştir. İşlemler çeker ocak altında yapılmıştır. Ortamın havalandırılması klima ve aspiratör ile sağlanmış, cam açılmamıştır.

Örneklerin analize hazırlanması aşağıda şematik olarak gösterilmiştir.

Su örnekleri;

Su (organik klorlu) → Özütleme (diklorometan) → n-hekzan → GC/ECD

Su (organik fosforlu) → Özütleme (diklorometan) → n-hekzan → GC/NPD

Çökel ve balık örnekleri;

Çökel (organik klorlu) → Freze-dry → Özütleme (n-hekzan/diklorometan)

↓

Kükürt giderme (civa)

↓

Florosil kolon (gruplara ayırma)

1. Grup (n-hekzan)

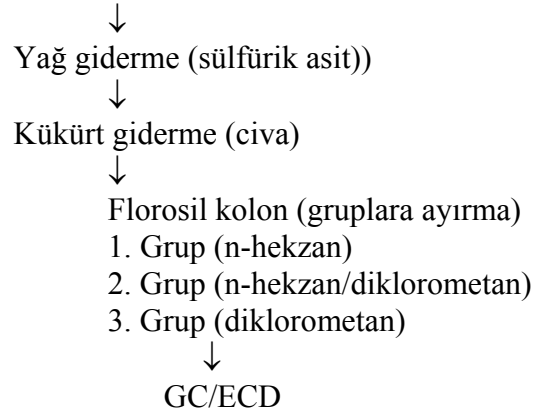
2. Grup (n-hekzan/diklorometan)

3. Grup (diklorometan)

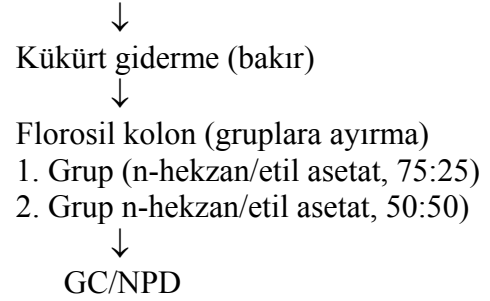
↓

GC/ECD

Balık (organik klorlu) → Freeze-dry → Özütleme (n-hekzan/diklorometan)



Çökel-balık (organik fosforlu) → Freeze-dry → Özütleme (etil asetat/aseton)

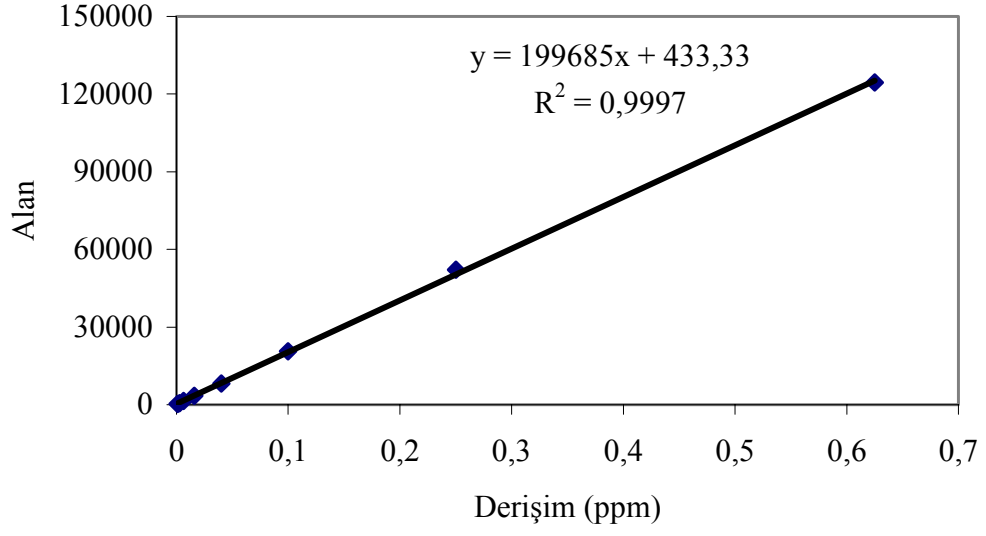


#### 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

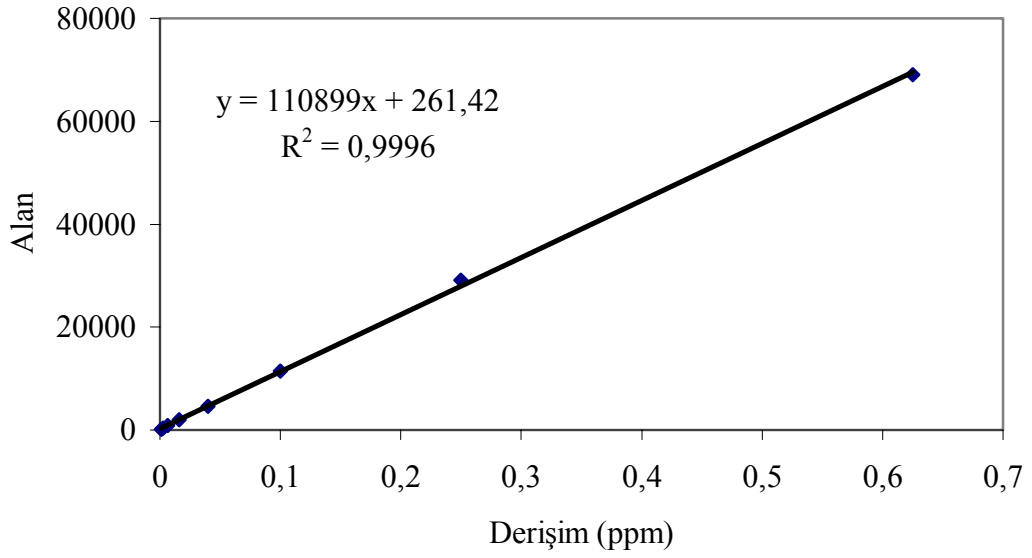
##### 4.1. BULGULAR

###### 4.1.1. Çalışmada Kullanılan Pestisit Standartlarının Kalibrasyonları

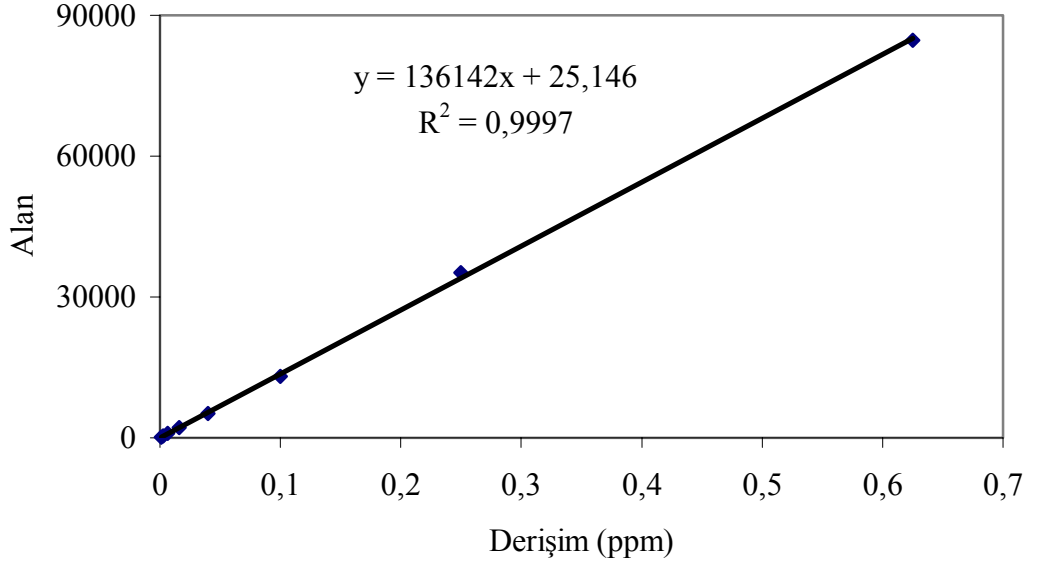
Çizelge 30'de özellikleri verilen  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES, ESS,  $\alpha$ -Endosülfan 1-D4, MP ve Chlorthion standartlarına ait kalibrasyon grafikleri sırasıyla, Şekil 4.1-4.6'da verilmiştir.



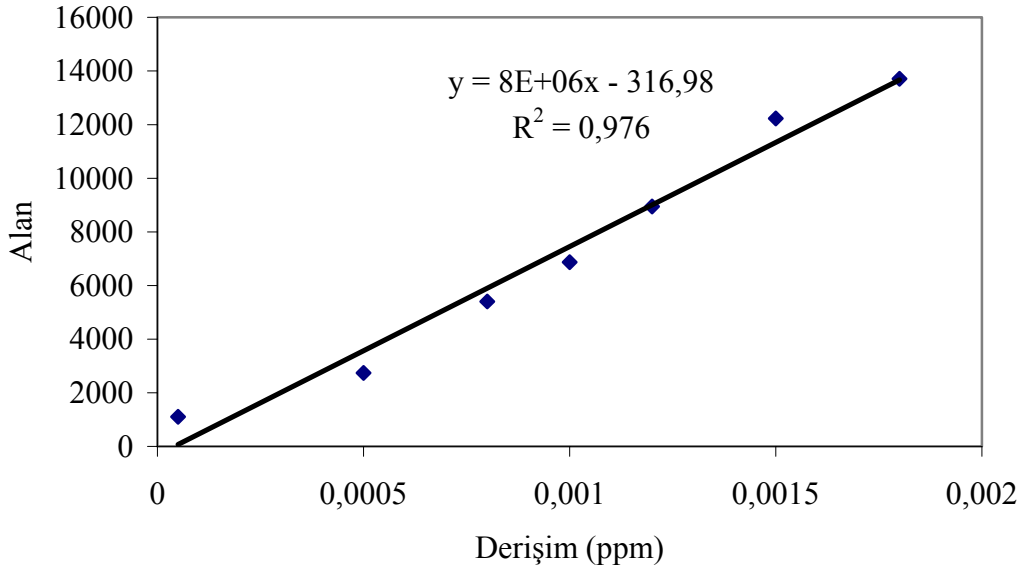
Şekil 4.1. α-ES'a ait kalibrasyon grafiği



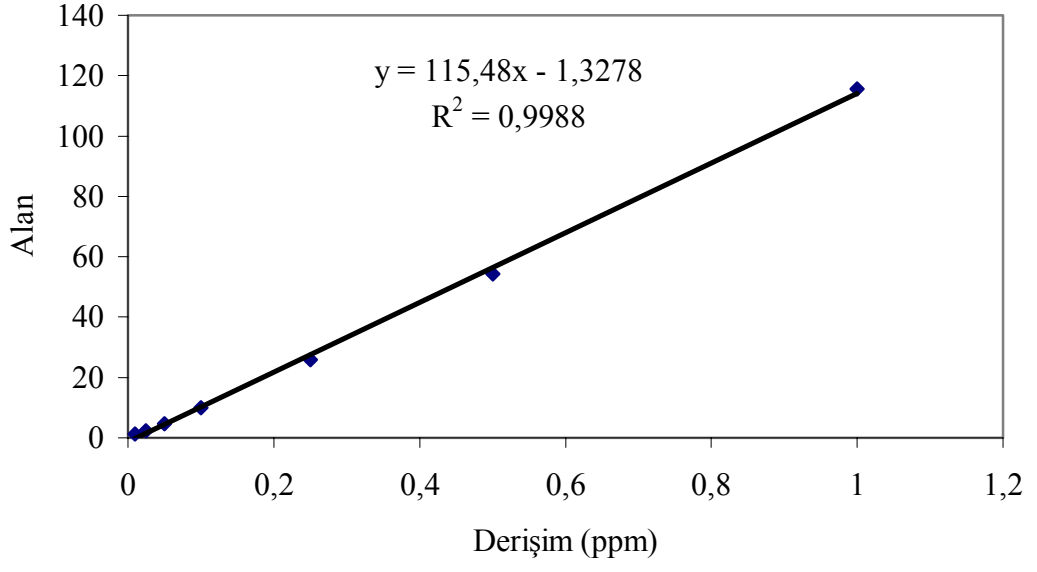
Şekil 4.2. β-ES'a ait kalibrasyon grafiği



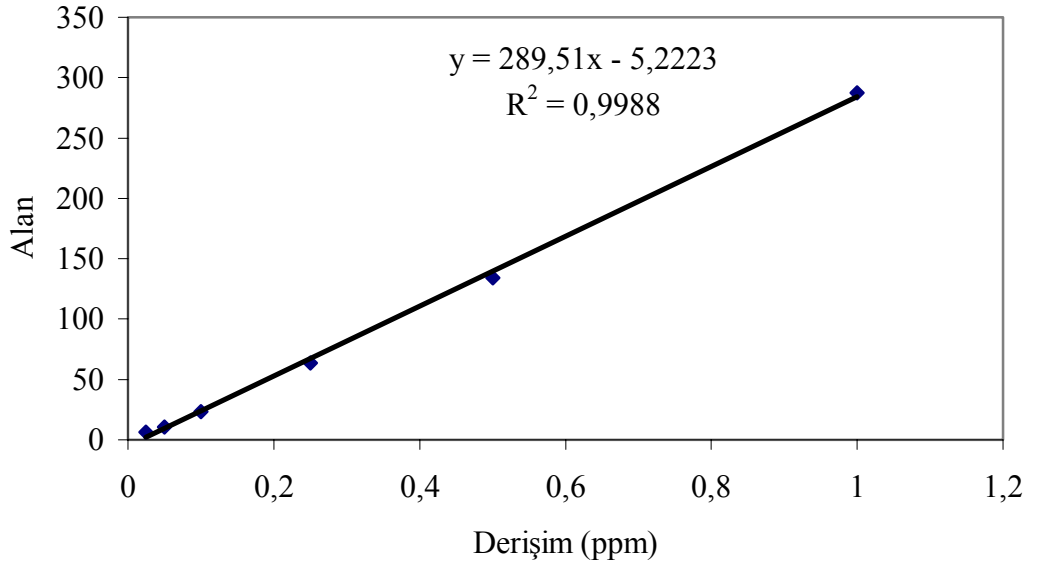
Şekil 4.3. ESS'a ait kalibrasyon grafiği



Şekil 4.4.  $\alpha$ -Endosülfan 1-D4'e ait kalibrasyon grafiği



Şekil 4.5. Methamidophosa ait kalibrasyon grafiği



Şekil 4.6. Chlorthiona ait kalibrasyona grafiği

#### 4.1.2. Gaz Kromatografisi Çalışma Koşulları

$\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES, ESS,  $\alpha$ -Endosülfan 1-D4, Methamidophos ve Chlorthionin Gaz Kromatografisi çalışma koşulları Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1.  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES, ESS ve  $\alpha$ -Endosülfan 1-D4’ün Gaz Kromatografisi çalışma koşulları

Gaz Kromatografisi Ekipmanı	Çalışma Koşulları		
Fırın (oven)	Başlangıç sıcaklığı: 80 °C		
	Artış hızı °C/min	Son sıcak °C	Bekletme zamanı (min)
	30	195	0
	5	250	0
	120	290	5
Enjektör girişi (inlet)	Mode: Splitless Giriş sıcaklığı: 250 °C Basınç: 37,1 MPa Toplam akış hızı: 17,9 mL/min		
Kolon	Model sayısı: HP 19091J-413 HP-5 %5 Phenyl methyl siloxane kapiler kolon Maksimumu sıcaklık: 325 °C Uzunluk: 30 m Çap: 320 $\mu$ m Film kalınlığı: 0,25 $\mu$ m Basınç: 25 psi Başlangıç akış hızı: 6,9 mL/min		
ECD Dedektör	Sıcaklık: 330 °C Makeup gaz: Azot Makeup gaz akış hızı: 60 mL/min		



Çizelge 4.2. MP ve Chlorthion'nin Gaz Kromatografisinde çalışma koşulları

Gaz Kromatografisi Ekipmanı	Çalışma Koşulları		
Fırın (oven)	Başlangıç sıcaklığı: 70 °C		
	Artış hızı °C/min	Son sıcak °C	Bekletme zamanı (min)
	25	150	0
	3	200	0
	8	260	5
Enjektör girişi (inlet)	Mode : Splitless Giriş sıcaklığı: 220 °C Basınç: 37,1 MPa Toplam akış hızı: 69,3 mL/min		
Kolon	Model sayısı: HP 19091J-413 HP-5 %5 Phenyl methyl siloxane kapiler kolon Maksimumu sıcaklık: 325 °C Uzunluk: 30 m Çap: 320 µm Film kalınlığı: 0,25 µm Basınç: 25 psi Başlangıç akış hızı: 7,2 mL/min		
NPD Dedektör	Sıcaklık: 320 °C Hidrojen akış hızı: 3 mL/min Hava akış hızı: 60 mL/min Makeup gaz: Azot Kombine akış hızı: 10 mL/min		

4.1.3. Su ve Örneklerinin Fizikokimyasal Özellikleri ve MP,  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES ve ESS Derişimleri

Göksu Deltası Örnekleme istasyonlarından alınan su örneklerinin sıcaklık, çözünmüş oksijen, MP,  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES ve ESS derişimleri Çizelge 4.3’de verilmiştir. MP’nin %85’nin, Endosülfan grubu pestisitlerin ise %78’inin ilgili özütleme yöntemiyle n-hekzana alındığı temeline göre sudaki toplam derişimi hesaplanmıştır. Su örneklerinin pH’ı 8,0-8,8 arasında değişim göstermektedir.

Çizelge 4.3. Göksu Deltası örnekleme istasyonlarından alınan su örneklerinin sıcaklık, ÇO, MP,  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES ve ESS derişimleri

Örnekleme Tarihi	Örnek No	Örnekleme Noktası	Su sıcaklığı ( $^{\circ}$ C)	ÇO (mg/L)	MP (ng/L)	$\alpha$ -ES (ng/L)	$\beta$ -ES (ng/L)	ESS (ng/L)
28.06.2002	1	Paradeniz-Dalyan	28	7,7	2,28	110,32	20,05	63,48
	2	Paradeniz Akgöl arası DSİ kanalı	22	8,9	1,47	nd	19,40	3,81
	3	Çayırli Deresi (Atayurt Sulama Kanalı)	8,5	8,6	1,53	0,49	0,24	nd
	4	Akgöl	20	8,6	2,48	nd	nd	9,58

nd: saptanamamıştır

Çizelge 4.3. (devam)

08.11.2002	1	Paradeniz-Dalyan	22	8,8	1,44	157,74	48,08	84,27
	2	Paradeniz Akgöl arası DSİ kanalı	18,5	9,1	27,13	32,05	nd	310,81
	3	Çayırli Deresi (Atayurt Sulama Kanalı)	7,9	8,2	0,50	0,34	nd	42,49
	4	Akgöl	20	8,5	0,44	176,40	5,74	5,46
Örnekleme Tarihi	Örnek No	Örnekleme Noktası	Su sıcaklığı (°C)	ÇO (mg/L)	MP (ng/L)	α-ES (ng/L)	β-ES (ng/L)	ESS (ng/L)
12.06.2004	1	Paradeniz-Dalyan	27,5	7,5	3,45	99,06	18,52	74,11
	2	Paradeniz Akgöl arası DSİ kanalı	20,0	8,0	2,66	0,21	45,03	6,41
	3	Çayırli Deresi (Atayurt Sulama Kanalı)	8,5	8,5	2,58	5,61	1,03	nd
	4	Akgöl	19,5	8,6	5,67	6,02	1,00	11,22

Çizelge 4.3. (devam)

05.11.2004	1	Paradeniz- Dalyan	21	8,6	1,63	188,84	57,70	101,12
	2	Paradeniz Akgöl arası DSİ kanalı	17,5	9,3	29,66	48,12	45,03	466,20
	3	Çayırılı Deresi (Atayurt Sulama Kanalı)	7,5	8,0	0,84	0,87	nd	95,02
	4	Akgöl	19	8,5	0,66	246,6	14,35	5,46

(nd: tayin limitinin altında)

#### 4.1.4. Göksu Deltası Örnekleme İstasyonlarından Alınan Çökel Örneklerinin Methamidophos, $\alpha$ -ES, $\beta$ -ES ve ESS Derişimleri

Her bir çökel örneğinde geri kazanımı belirlemek için  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES ve ESS analizi yapılanlarda,  $\alpha$ -Endosülfan 1-D4, MP analizi yapılanlarda ise Chlorthion internal standart olarak kullanılmıştır. Geri kazanım her bir çökel örneği için ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Çizelge 4.4'de Örnekleme istasyonlarından toplanan çökel örneklerinde methamidophos,  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES ve ESS derişimleri verilmiştir.

Çizelge 4.4. Değişik zamanlarda alınan çökel örneklerinde MP,  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES ve ESS derişimleri

Örnekleme tarihi	Örnek No	Örnekleme Noktası	MP (ng/kg)	$\alpha$ -ES (ng/kg)	$\beta$ -ES (ng/kg)	ESS (ng/kg)
28.06.2002	1	Paradeniz-Dalyan	5,65	0,28	0,08	nd
	2	Paradeniz Akgöl arası DSİ kanalı	2,15	0,67	0,21	0,090
	3	Çayırılı Deresi (Atayurt Sul. Kanalı)	2,58	0,55	0,04	0,001
	4	Akgöl	2,25	0,09	0,11	0,110
08.11.2002	1	Paradeniz-Dalyan	6,53	0,23	0,06	0,006
	2	Paradeniz Akgöl arası DSİ kanalı	13,36	0,90	0,01	0,001
	3	Çayırılı Deresi (Atayurt Sul. Kanalı)	5,29	0,59	0,17	0,007
	4	Akgöl	4,22	0,68	0,17	0,010
12.06.2004	1	Paradeniz-Dalyan	7,01	0,55	0,12	0,110
	2	Paradeniz Akgöl arası DSİ kanalı	2,95	0,77	0,41	0,009
	3	Çayırılı Deresi (Atayurt Sul. Kanalı)	3,52	0,64	0,09	0,320
	4	Akgöl	3,41	0,19	0,43	0,007
05.11.2004	1	Paradeniz-Dalyan	6,33	0,33	0,09	0,010
	2	Paradeniz Akgöl arası DSİ kanalı	2,83	0,90	0,03	nd
	3	Çayırılı Deresi (Atayurt Sul. Kanalı)	3,26	0,72	0,22	0,010
	4	Akgöl	2,93	0,75	0,20	0,130

(nd: tayin limitinin altında)

#### 4.1.5. Göksu Deltası Örnekleme İstasyonlarından Alınan Balık Örneklerinin Boy, Kütle, Cinsiyet, Yaş, Tür Verileri, Yağ, $\alpha$ -ES, $\beta$ -ES ve ESS Derişimleri

Her bir balık örneğinde geri kazanım yüzdesini belirlemek için  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES ve ESS analizi yapılan örneklerde,  $\alpha$ -Endosülfan 1-D4, MP analizi yapılanlarda ise Chlorthion internal standart olarak kullanılmıştır. Geri kazanım yüzdeleri her bir kas ve karaciğer örneği için ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Göksu Deltası'ndan yakalanan balık örneklerinin arazi kodlaması ve bu örneklerden hazırlanan kas ve karaciğer kompozit numunelerin gruplandırılması Çizelge 4.5'de verilmiştir. Çizelge 4.6'da ise Göksu Deltası'ndan toplanan balık örneklerinin boy, kütle, cinsiyet, yaş, tür verileri ve kas dokusunda yağ,  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES ve ESS derişimleri, Çizelge 4.7'de de Göksu Deltası'ndan toplanan balık örneklerinin boy, kütle, cinsiyet, yaş, tür verileri ve karaciğerde yağ,  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES ve ESS derişimleri verilmiştir.

#### 4.1.6. Göksu Deltası Örnekleme İstasyonlarından Alınan Balık Örneklerinin Boy, Kütle, Cinsiyet, Tür, Yaş Verileri, Yağ ve MP Derişimleri

Çizelge 4.8'de Göksu Deltası'ndan toplanan balık örneklerinin boy, kütle, cinsiyet, yaş, tür verileri ve kas dokusunda yağ ve MP derişimleri verilmiştir.

Çizelge 4.9'da Göksu Deltası'ndan toplanan balık örneklerinin boy, kütle, cinsiyet, yaş, tür verileri ve karaciğer dokusunda yağ ve MP derişimleri verilmiştir.

Çizelge 4.5. Göksu Deltası'ndan değişik zamanlarda yakalanan balık örneklerinin arazi kodlaması ve bu örneklerden hazırlanan kompozit numunelerin gruplandırması

Örnek no	Tarih	Arazi kodu	Örnekleme yeri
<b>1</b>	28.06.2002	K1	Paradeniz
	28.06.2002	K2	Paradeniz
	28.06.2002	K3	Paradeniz
	28.06.2002	K9	Paradeniz
	28.06.2002	K10	Paradeniz
<b>2</b>	28.06.2002	A4	Paradeniz
	28.06.2002	A5	Paradeniz
	28.06.2002	A6	Paradeniz
	28.06.2002	A7	Paradeniz
	28.06.2002	A8	Paradeniz
<b>3</b>	28.06.2002	C1	Akgöl
<b>4</b>	28.06.2002	C2	Akgöl
<b>5</b>	28.06.2002	C1-K	Akgöl
	28.06.2002	C2-K	Akgöl
<b>6</b>	28.06.2002	A4-K	Paradeniz
	28.06.2002	A5-K	Paradeniz
	28.06.2002	A6-K	Paradeniz
	28.06.2002	A7-K	Paradeniz
	28.06.2002	A8-K	Paradeniz
<b>7</b>	28.06.2002	K1-K	Paradeniz
	28.06.2002	K2-K	Paradeniz
	28.06.2002	K3-K	Paradeniz
	28.06.2002	K9-K	Paradeniz
	28.06.2002	K10-K	Paradeniz
<b>8</b>	08.11.2002	Cc-1	Akgöl
<b>9</b>	08.11.2002	Cc-2	Akgöl
<b>10</b>	08.11.2002	Cc-4	Akgöl
<b>11</b>	08.11.2002	Cc-3	Akgöl
	08.11.2002	Cc-7	Akgöl
	08.11.2002	Cc-8	Akgöl
<b>12</b>	08.11.2002	Cc-5	Akgöl
	08.11.2002	Cc-6	Akgöl
<b>13</b>	08.11.2002	Cc-3K	Akgöl
	08.11.2002	Cc-7K	Akgöl
	08.11.2002	Cc-8K	Akgöl
<b>14</b>	08.11.2002	Cc-1K	Akgöl

	08.11.2002	Cc-2K	Akgöl
<b>15</b>	08.11.2002	Cc-4K	Akgöl
	08.11.2002	Cc-5K	Akgöl
	08.11.2002	Cc-6K	Akgöl
<b>16</b>	08.11.2002	K1	DSİ Kanalı
	08.11.2002	K2	DSİ Kanalı
	08.11.2002	K3	DSİ Kanalı
<b>17</b>	08.11.2002	K4	DSİ Kanalı
	08.11.2002	K5	DSİ Kanalı
<b>18</b>	08.11.2002	K6	DSİ Kanalı
<b>19</b>	08.11.2002	K7	DSİ Kanalı
	08.11.2002	K8	DSİ Kanalı
	08.11.2002	K9	DSİ Kanalı
<b>20</b>	08.11.2002	K1-K	DSİ Kanalı
	08.11.2002	K2-K	DSİ Kanalı
	08.11.2002	K3-K	DSİ Kanalı
	08.11.2002	K4-K	DSİ Kanalı
	08.11.2002	K5-K	DSİ Kanalı
	08.11.2002	K6-K	DSİ Kanalı
	08.11.2002	K7-K	DSİ Kanalı
	08.11.2002	K8-K	DSİ Kanalı
	08.11.2002	K9-K	DSİ Kanalı
<b>21</b>	08.11.2002	AM1	Akgöl
	08.11.2002	AM2	Akgöl
<b>22</b>	08.11.2002	AM1-K	Akgöl
	08.11.2002	AM2-K	Akgöl
<b>23</b>	08.11.2002	AM1	Paradeniz
	08.11.2002	AM2	Paradeniz
	08.11.2002	AM3	Paradeniz
	08.11.2002	AM4	Paradeniz
<b>24</b>	08.11.2002	AM 1-2-3-4K	Paradeniz
<b>25</b>	08.11.2002	CL1	Akgöl
<b>26</b>	08.11.2002	CL2	Akgöl
<b>27</b>	08.11.2002	CL3	Akgöl
<b>28</b>	08.11.2002	CL4	Akgöl
<b>29</b>	08.11.2002	CL5	Akgöl
<b>30</b>	08.11.2002	CL6	Akgöl
<b>31</b>	08.11.2002	CL7	Akgöl
<b>32</b>	08.11.2002	CL8	Akgöl
	08.11.2002	CL10	Akgöl
<b>33</b>	08.11.2002	CL9	Akgöl



<b>34</b>	08.11.2002	CL1-K	Akgöl
	08.11.2002	CL6-K	Akgöl
	08.11.2002	CL7-K	Akgöl
<b>35</b>	08.11.2002	CL2-K	Akgöl
	08.11.2002	CL9-K	Akgöl
<b>36</b>	08.11.2002	CL3-K	Akgöl
	08.11.2002	CL5-K	Akgöl
<b>37</b>	08.11.2002	CL4-K	Akgöl
	08.11.2002	CL10-K	Akgöl
	08.11.2002	CL8-K	Akgöl

Çizelge 4.6. Göksu Deltası'ndan değişik zamanlarda toplanan balık örneklerinin boy, kütle, cinsiyet, yaş, tür verileri ve kas dokusunda yağ derişimi ve kasta  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES ve ESS derişimleri

Örnek No	Örnekleme Tarihi	Örnekleme İstasyonu	Boy (cm)	Kütle (g)	Cinsiyet	Yaş	Tür	Yağ (mg/kg)	$\alpha$ -ES ( $\mu$ g/kg)	$\beta$ -ES ( $\mu$ g/kg)	( $\alpha$ + $\beta$ )-ES ( $\mu$ g/kg)	ESS ( $\mu$ g/kg)
1	28.06.2002	Paradeniz	15,0	55,0	E	1	<i>Mugil cephalus (1)</i>	72,72	0,38	0,56	0,94	0,54
2	28.06.2002	Paradeniz	11,0	33,1	D	2	<i>Alburnus crantıs (2)</i>	85,79	1,02	1,52	2,54	0,75
3	28.06.2002	Akgöl	48,0	647,8	D	5	<i>Clarias lazera (3)</i>	83,94	3,46	3,50	6,96	5,37
4	28.06.2002	Akgöl	56,0	960,5	D	7	<i>Clarias lazera (4)</i>	42,49	3,46	1,68	5,14	7,28
8	08.11.2002	Akgöl	19,5	180,6	E	2	<i>Cyprinus carpio (8)</i>	55,90	6,20	0,79	6,99	0,94
9	08.11.2002	Akgöl	19,5	201,0	E	2	<i>Cyprinus carpio (9)</i>	35,09	11,77	2,95	14,72	2,41
10	08.11.2002	Akgöl	18,0	172,4	D	2	<i>Cyprinus carpio (10)</i>	47,24	2,93	0,17	3,10	1,26
11	08.11.2002	Akgöl	14,0	70,3	D	2	<i>Cyprinus carpio (11)</i>	46,61	2,24	nd	2,24	nd
12	08.11.2002	Akgöl	12,0	46,2	D	2	<i>Cyprinus carpio (12)</i>	131,78	31,80	1,93	33,73	1,40
16	08.11.2002	DSİ Kanalı	13,0	84,6	D	1	<i>Mugil cephalus (16)</i>	67,51	78,00	7,11	85,11	7,02

Çizelge 4.6. (devam)

17	08.11.2002	DSİ Kanalı	19,5	70,0	D	1	<i>Mugil cephalus (17)</i>	52,63	5,12	10,21	15,33	34,49
18	08.11.2002	DSİ Kanalı	28,0	23,1	E	1	<i>Mugil cephalus (18)</i>	71,00	0,58	0,66	1,24	1,25
19	08.11.2002	DSİ Kanalı	18,0	47,5	D	1	<i>Mugil cephalus (19)</i>	74,45	1,68	0,28	1,96	0,98
21	08.11.2002	Akgöl	18,5	66,0	D	1	<i>Alburnus crantıs (21)</i>	64,72	2,79	0,39	3,18	0,09
23	08.11.2002	Paradeniz	12,0	17,9	D	1	<i>Alburnus crantıs (23)</i>	94,92	21,17	8,64	29,81	2,99
25	08.11.2002	Akgöl	27,0	173,5	D	2	<i>Clarias lazera (25)</i>	30,36	7,54	0,51	8,05	0,35
26	08.11.2002	Akgöl	27,0	145,0	E	2	<i>Clarias lazera (26)</i>	13,79	11,57	2,86	14,43	4,60
27	08.11.2002	Akgöl	32,0	253,0	D	3	<i>Clarias lazera (27)</i>	76,62	6,19	3,14	9,33	9,08
28	08.11.2002	Akgöl	24,0	90,5	D	2	<i>Clarias lazera (28)</i>	70,80	3,13	2,03	5,16	2,54
29	08.11.2002	Akgöl	33,0	320,0	D	3	<i>Clarias lazera (29)</i>	4,11	4,00	3,56	7,56	11,04
30	08.11.2002	Akgöl	29,0	170,0	D	2	<i>Clarias lazera (30)</i>	4,12	3,81	6,48	10,29	17,16
31	08.11.2002	Akgöl	26,5	158,0	D	2	<i>Clarias lazera (31)</i>	29,73	1,94	2,86	4,80	0,69
32	08.11.2002	Akgöl	19,0	73,3	D	1	<i>Clarias lazera (32)</i>	68,42	13,63	5,25	18,88	5,66
33	08.11.2002	Akgöl	25,5	142,0	E	2	<i>Clarias lazera (33)</i>	110,64	3,12	2,47	5,59	6,00

Çizelge 4.7. Göksu Deltası'ndan farklı zamanlarda toplanan balık örneklerinin boy, kütle, cinsiyet, yaş, tür verileri ve karaciğerde yağ derişimi ve karaciğerde  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES ve ESS derişimleri

Örnek No	Örnekleme Tarihi	Örnekleme İstasyonu	Boy (cm)	Kütle (g)	Cinsiyet	Yaş	Tür	Yağ (mg/kg)	$\alpha$ -ES ( $\mu$ g/kg)	$\beta$ -ES ( $\mu$ g/kg)	( $\alpha$ -+ $\beta$ -)ES ( $\mu$ g/kg)	ESS ( $\mu$ g/kg)
5	28.06.2002	Akgöl	52	804,2	D	6	<i>Clarias lazera</i> (5)	162,16	2,13	0,61	2,74	1,84
6	28.06.2002	Paradeniz	11	33,1	D	2	<i>Alburnus crantıs</i> (6)	170,73	38,33	14,33	52,66	12,15
7	28.06.2002	Paradeniz	15	55,0	E	1	<i>Mugil cephalus</i> (7)	152,89	108,38	20,64	129,02	25,21
13	08.11.2002	Akgöl	14	70,3	D	2	<i>Cyprinus carpio</i> (13)	400,00	23,89	6,34	30,23	4,98
14	08.11.2002	Akgöl	20	190,8	E	2	<i>Cyprinus carpio</i> (14)	34,78	70,59	24,09	94,68	4,43
15	08.11.2002	Akgöl	14	88,2	D	2	<i>Cyprinus carpio</i> (15)	454,55	87,91	nd	87,91	2,52
20	08.11.2002	DSİ Kanalı	18	66,4	D	1	<i>Mugil cephalus</i> (20)	57,14	23,82	1,89	25,71	1,24
22	08.11.2002	Akgöl	19	66,0	D	1	<i>Alburnus crantıs</i> (22)	118,80	173,67	12,73	186,4	45,25
24	08.11.2002	Paradeniz	16	17,9	D	1	<i>Alburnus crantıs</i> (24)	0,00	400,75	10,45	411,2	14,34

Çizelge 4.7. (devam)

34	08.11.2002	Akgöl	28	167,2	D	2	<i>Clarias lazera</i> (34)	1556,76	57,34	29,99	87,33	23,9
35	08.11.2002	Akgöl	26	143,5	E	2	<i>Clarias lazera</i> (35)	45,00	16,17	28,51	44,68	17,44
36	08.11.2002	Akgöl	33	286,5	D	3	<i>Clarias lazera</i> (36)	0,00	75,45	28,37	103,82	19,51
37	08.11.2002	Akgöl	21	79,0	D	1	<i>Clarias lazera</i> (37)	0,00	45,75	42,75	88,5	25,6

*Clarias lazera* :Karabalık

*Mugil cephalus* :Kefal

*Alburnus crantzi* :Akmemed

*Cyprinus carpio* :Sazan

Çizelge 4.8. Göksu Deltası'ndan Toplanan Balık Örneklerinin Boy, Kütle, Cinsiyet, Yaş, Tür Verileri ve Kas Dokusunda Yağ ve MP Derişimleri

Örnek No	Örnekleme Tarihi	Örnekleme İstasyonu	Boy (cm)	Kütle (g)	Cinsiyet	Yaş	Tür	Yağ (mg/kg)	MP mg/kg
8	08.11.2002	Akgöl	19,5	180,6	E	2	<i>Cyprinus carpio</i> (8)	55,9	0,80
9	08.11.2002	Akgöl	19,5	201,0	E	2	<i>Cyprinus carpio</i> (9)	35,09	0,72
10	08.11.2002	Akgöl	18,0	172,4	D	2	<i>Cyprinus carpio</i> (10)	47,24	1,20
11	08.11.2002	Akgöl	14,0	70,3	D	2	<i>Cyprinus carpio</i> (11)	46,61	1,22
12	08.11.2002	Akgöl	12,0	46,2	D	2	<i>Cyprinus carpio</i> (12)	131,78	0,61
30	08.11.2002	Akgöl	29,0	170,0	D	2	<i>Clarias lazera</i> (30)	4,12	2,33
31	08.11.2002	Akgöl	27,0	158,0	D	2	<i>Clarias lazera</i> (31)	29,73	0,80
32	08.11.2002	Akgöl	19,0	73,3	D	1	<i>Clarias lazera</i> (32)	68,42	2,14

Çizelge 4.9. Göksu Deltası'ndan Toplanan Balık Örneklerinin Boy, Kütle, Cinsiyet, Yaş, Tür Verileri ve Karaciğer Dokusunda Yağ ve MP Derişimleri

Örnek No	Örnekleme Tarihi	Örnekleme İstasyonu	Boy (cm)	Kütle (g)	Cinsiyet	Yaş	Tür	Yağ (mg/kg)	MP mg/kg
13	08.11.2002	Akgöl	14,0	70,3	D	2	<i>Cyprinus carpio (13)</i>	400,00	0,02
14	08.11.2002	Akgöl	20	190,8	E	2	<i>Cyprinus carpio (14)</i>	34,78	0,33
15	08.11.2002	Akgöl	14	88,2	D	2	<i>Cyprinus carpio (15)</i>	454,55	0,023
34	08.11.2002	Akgöl	28	167,0	D	2	<i>Clarias lazera (34)</i>	1556,76	0,66
35	08.11.2002	Akgöl	26	144,0	E	2	<i>Clarias lazera (35)</i>	45,00	0,43

*Clarias lazera* :Karabalık  
*Mugil cephalus* :Kefal  
*Alburnus crantzi* :Akmemed  
*Cyprinus carpio* :Sazan

## 4.2. TARTIŞMA

### 4.2.1. Endosülfan ve ESS Sonuçlarının Değerlendirilmesi

#### 4.2.1.1. Su ve çökel örneklerinde

Göksu Deltası'nda 4 farklı istasyondan, Haziran/Kasım 2002 ve Haziran/Kasım 2004 tarihlerinde alınan su ve çökel örneklerinde  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES ve ESS analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucu her iki örnekleme döneminde, bütün istasyonlarda suda ölçülen  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES ve ESS derişimleri, çökelerde ölçülenden daha büyük bulunmuştur. Endosülfan grubu pestisitler suda ortalama 175,74 ng/L bulurken, çökelerde ortalama 0,76 ng/L bulunmuştur. Bütün istasyonlarda en yüksek ve en düşük bulunan derişimler Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.10. Göksu Deltası'ndan alınan su örneklerinde bulunan en yüksek ve en düşük  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES ve ESS derişimleri

Pestisit		Derişim (ng/L)	Tarih	Örnekleme Noktası
$\alpha$ -ES	En düşük	0,21	12.06.2004	DSİ Kanalı
	En yüksek	246,60	05.11.2004	Akgöl
$\beta$ -ES	En düşük	0,24	28.06.2002	Çayırli Deresi ve Akgöl
	En yüksek	57,70	05.11.2004	Paradeniz
ESS	En düşük	3,81	28.06.2002	DSİ Kanalı
	En yüksek	466,20	05.11.2004	DSİ Kanalı

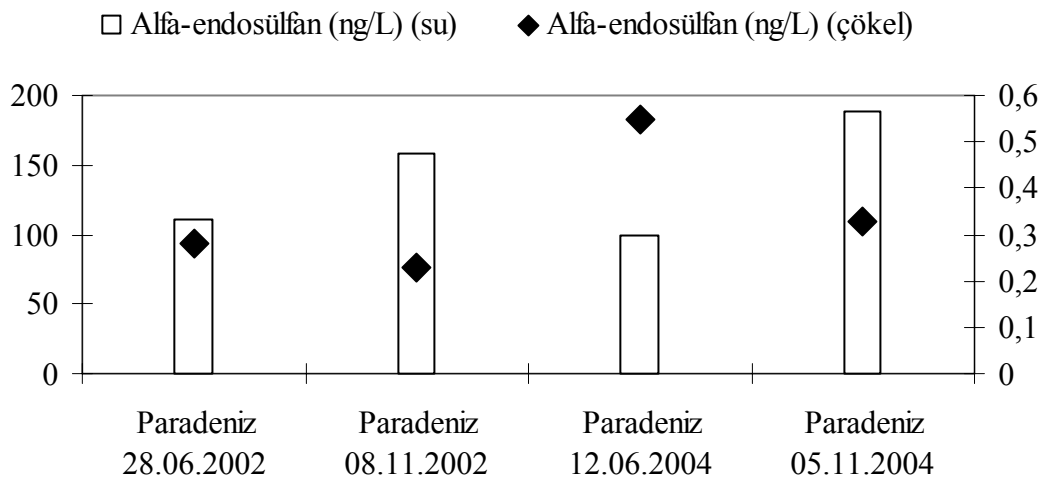
En yüksek  $\alpha$ -ES derişimleri 2004 yılında yapılan örneklemelede bulunmuştur.  $\alpha$ -ES derişimleri sudaki tolere edilebilen derişimleri aşmamakla birlikte zamanla bir artış gözlenmektedir. Yağışın fazla olduğu bahar aylarında toplanan örneklerde yapılan analizlerde kanallarda  $\alpha$ -ES derişiminin daha düşük olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.11. Göksu Deltası'ndan alınan çökel örneklerinde bulunan en yüksek ve en düşük  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES ve ESS derişimleri

Pestisit		Derişim (ng/L)	Tarih	Örnekleme Noktası
$\alpha$ -ES	En düşük	0,09	28.06.2002	Akgöl
	En yüksek	0,90	08.11.2002 05.11.2004	DSİ Kanalı
$\beta$ -ES	En düşük	0,03	05.11.2004	DSİ Kanalı
	En yüksek	0,43	12.06.2004	Akgöl
ESS	En düşük	0,001	08.11.2002	DSİ Kanalı
	En yüksek	0,32	12.06.2004	Çayırılı Deresi

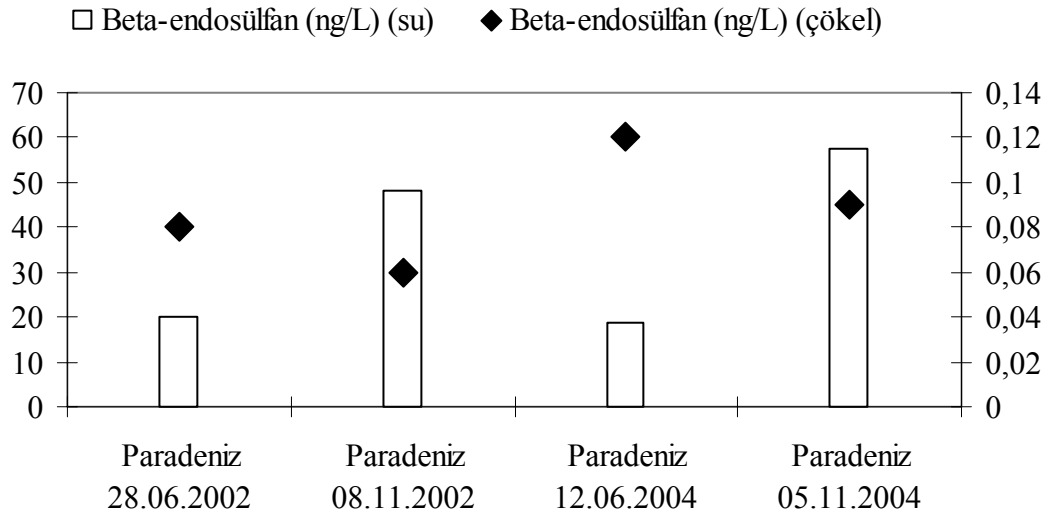
Sudaki en düşük derişimler Haziran ayında ve su kanallarında bulunmuştur. En yüksek derişimler ise Kasım ayında bulunmuştur. Çökeldeki en düşük derişimler Kasım ayında, en yüksek derişimler ise genelde Haziran ayında bulunmuştur. Bu durum, pestisitlerin yağışlı bahar aylarında su ile taşınan AKM tarafından adsorblanarak çökmesi sonucu Hazirandaki çökellerde pestisit derişiminin yüksek olduğu şeklinde açıklanabilir.

Farklı tarihlerde örnekleme istasyonlarından alınan su ve çökel örneklerinde  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES, ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ve ESS derişimlerinin karşılaştırması Şekil 4.7-4.22'de yapılmıştır. Bu şekillerde sol eksen sudaki pestisit derişimlerini, sağ eksen çökeldeki pestisit derişimleri göstermektedir.



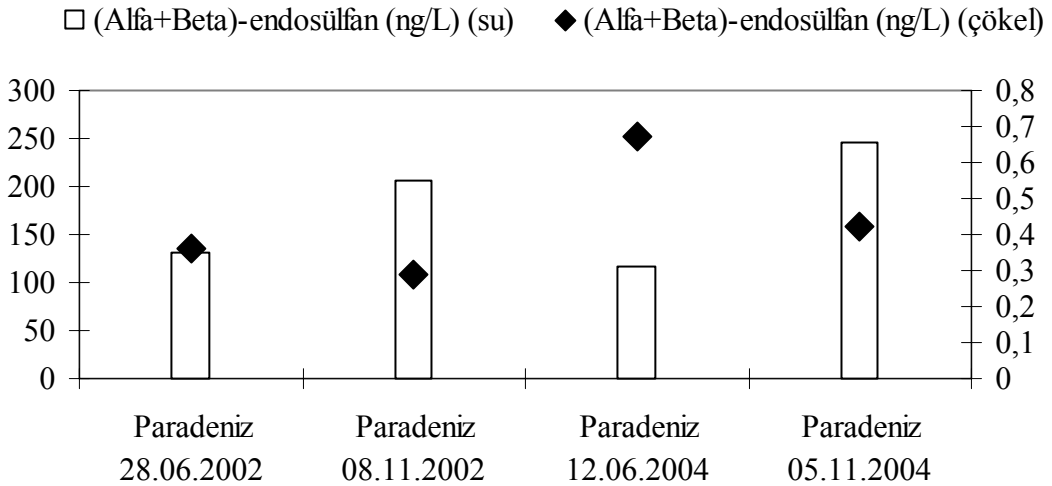
Şekil 4.7. Farklı tarihlerde Paradeniz'den alınan su ve çökel örneklerinde  $\alpha$ -ES derişimleri



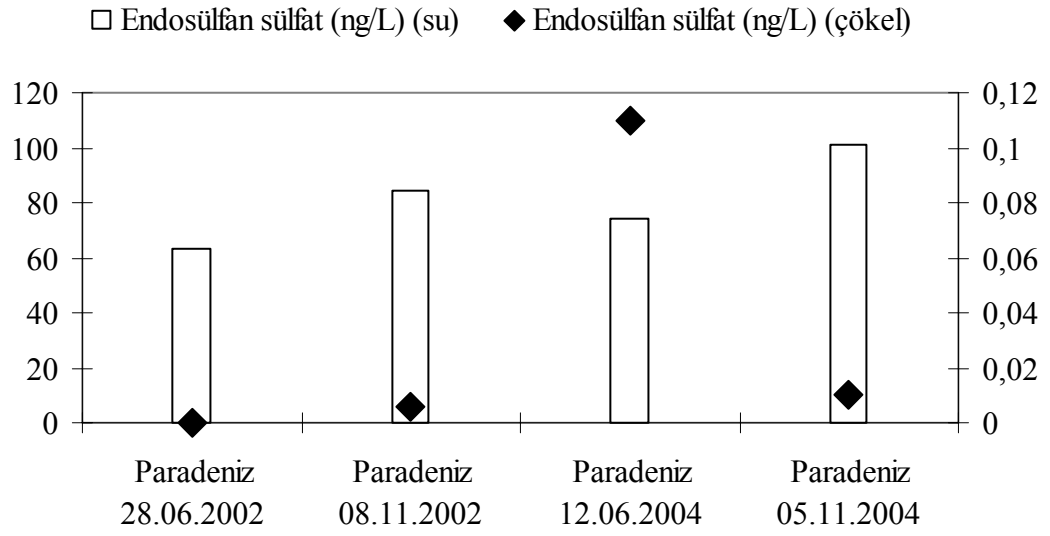


Şekil 4.8. Farklı tarihlerde Paradeniz'den alınan su ve çökel örneklerinde  $\beta$ -ES derişimleri

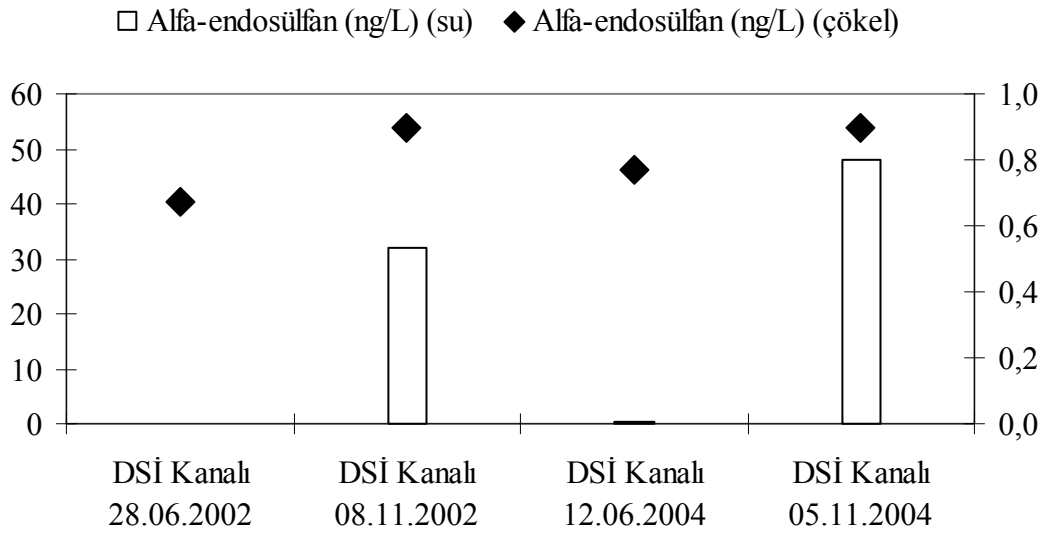
Şekil 4.7 ve 4.8'de görüldüğü gibi Paradeniz'de Haziran ayında alınan su örneklerindeki  $\alpha$ -ES ve  $\beta$ -ES derişimleri kasım ayında alınan örneklerden daha düşüktür. Kasım ayında yağışlı dönemin başlamamış olmasıyla birlikte bir sezon önce yıkanmayla göle gelen petisit in ortamda kaldığı düşünölmektedir. Çökelde her iki pestisit in kasım ayında ölçölen derişimi sudaki derişimine göre daha düşük bulunmuştur. Yıllarla çökeldeki derişimde artış olmakla birlikte çok büyük bir fark saptanamamıştır.



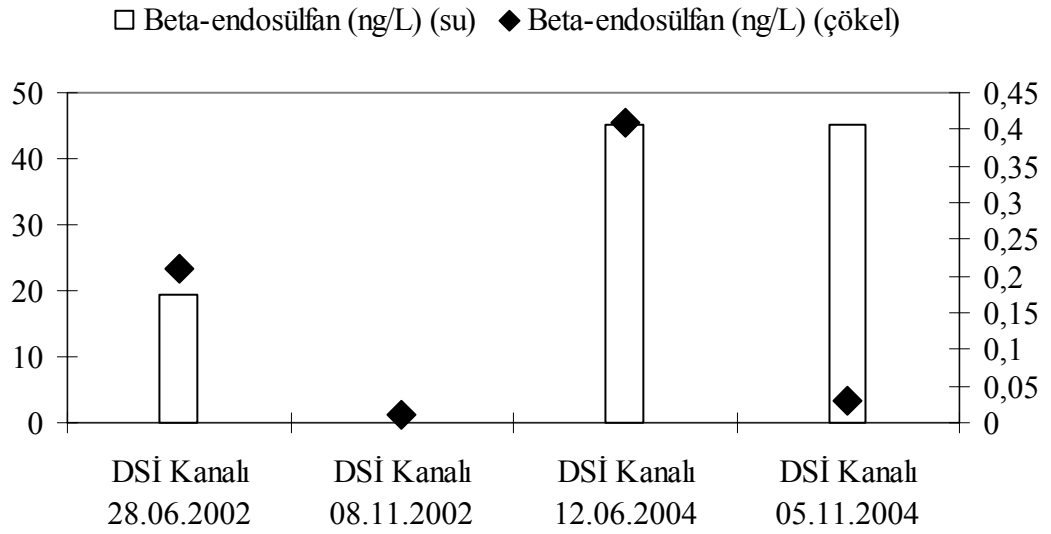
Şekil 4.9. Farklı tarihlerde Paradeniz'den alınan su ve çökel örneklerinde ( $\alpha$ + $\beta$ ) Endosülfan derişimleri



Şekil 4.10. Farklı tarihlerde Paradeniz'den alınan su ve çökel örneklerinde ES derişimleri

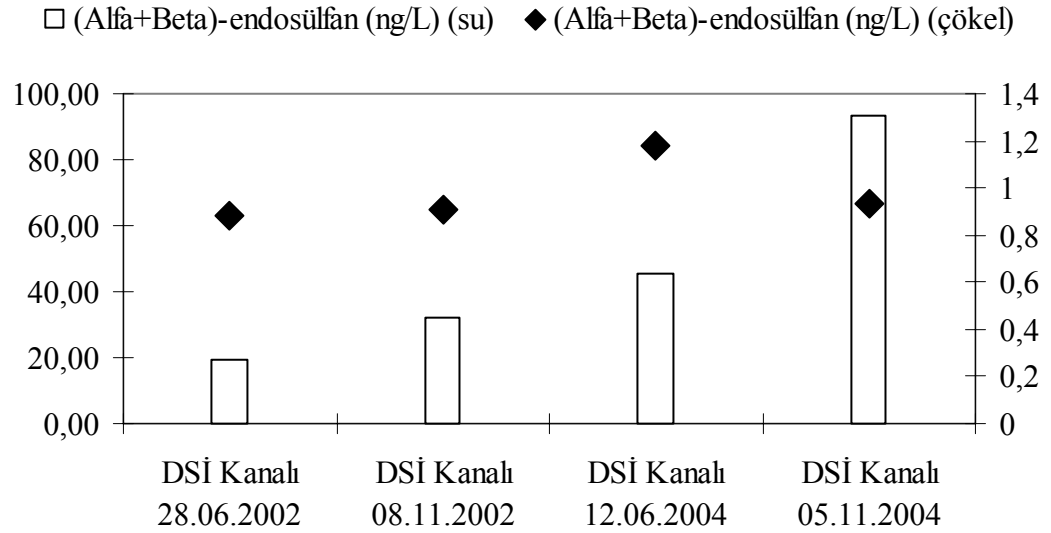


Şekil 4.11. Farklı tarihlerde DSİ Kanalından alınan su ve çökel örneklerinde  $\alpha$ -ES derişimleri

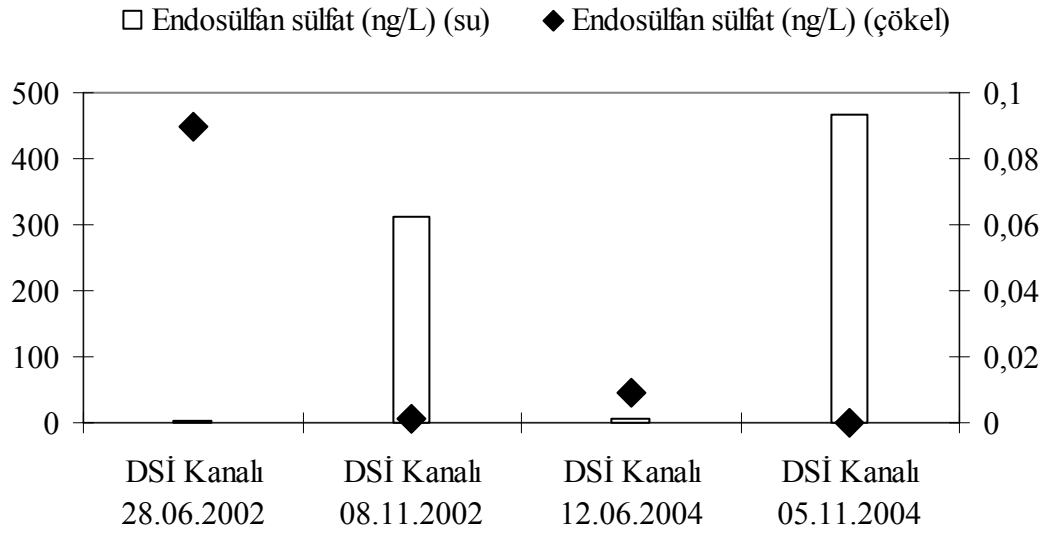


Şekil 4.12. Farklı tarihlerde DSİ Kanalından alınan su ve çökel örneklerinde  $\beta$ -ES derişimleri

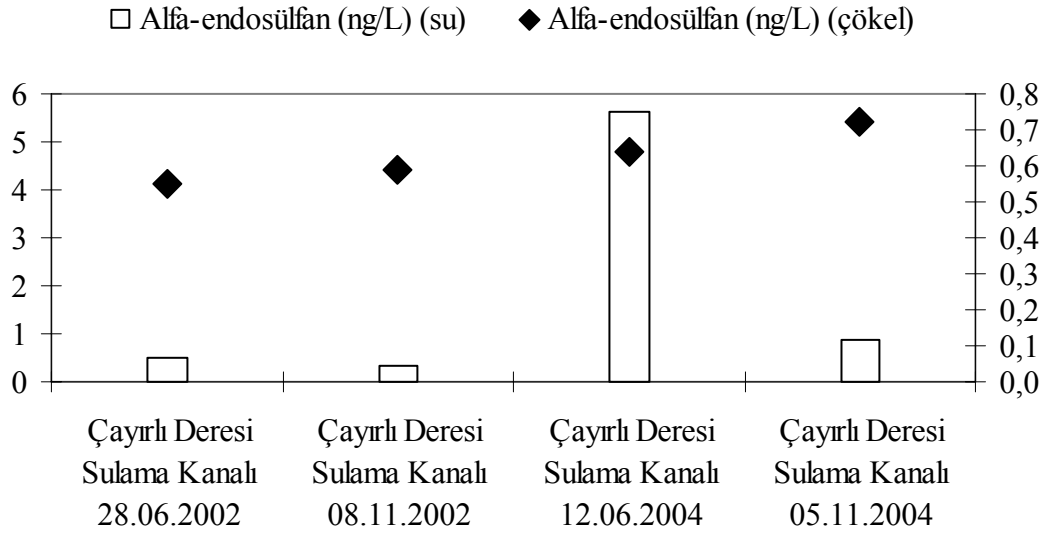
Aynı örnekleme istasyonunda çökeldeki  $\beta$ -ES derişimi Kasım ayında düşükken, yağışlı dönem sonu olan Haziran ayında yüksek seviyelere çıkmaktadır. DSİ Kanalından alınan su örneklerinde  $\alpha$ -ES ve  $\beta$ -ES derişimleri zamanla artış göstermektedir. Sudaki derişimleri ise mevsimsel değişiklik göstermektedir.



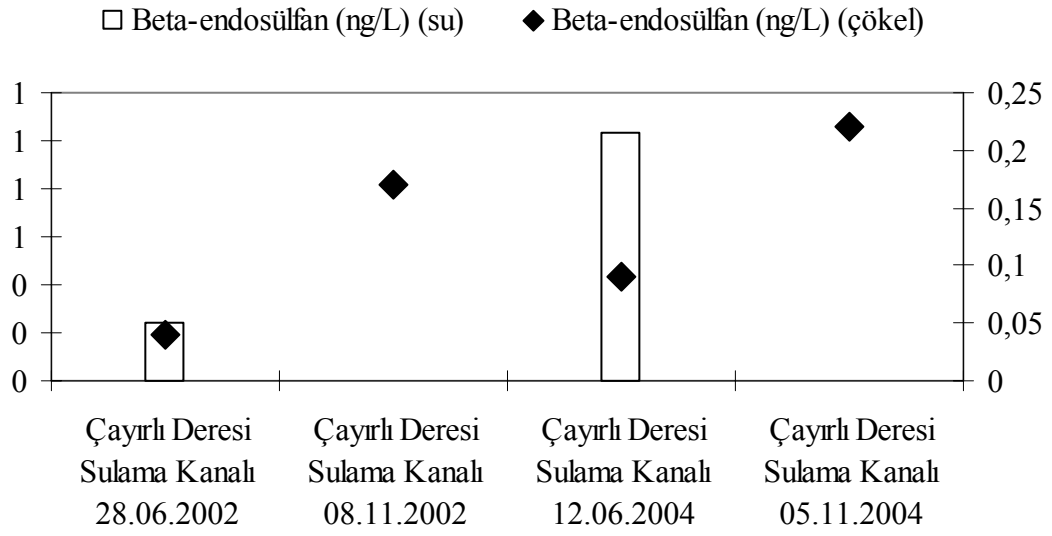
Şekil 4.13. Farklı tarihlerde DSİ Kanalından alınan su ve çökel örneklerinde ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan derişimleri



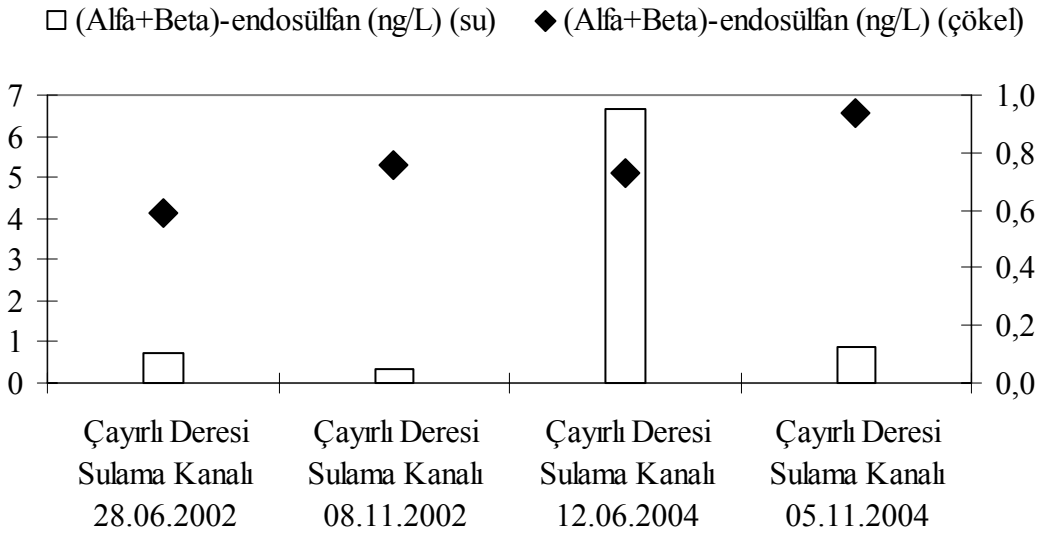
Şekil 4.14. Farklı tarihlerde DSİ Kanalından alınan su ve çökel örneklerinde ESS Sülfat derişimleri



Şekil 4.15. Farklı tarihlerde Çayırli Deresi Sulama Kanalından alınan su ve çökel örneklerinde  $\alpha$ -ES derişimleri

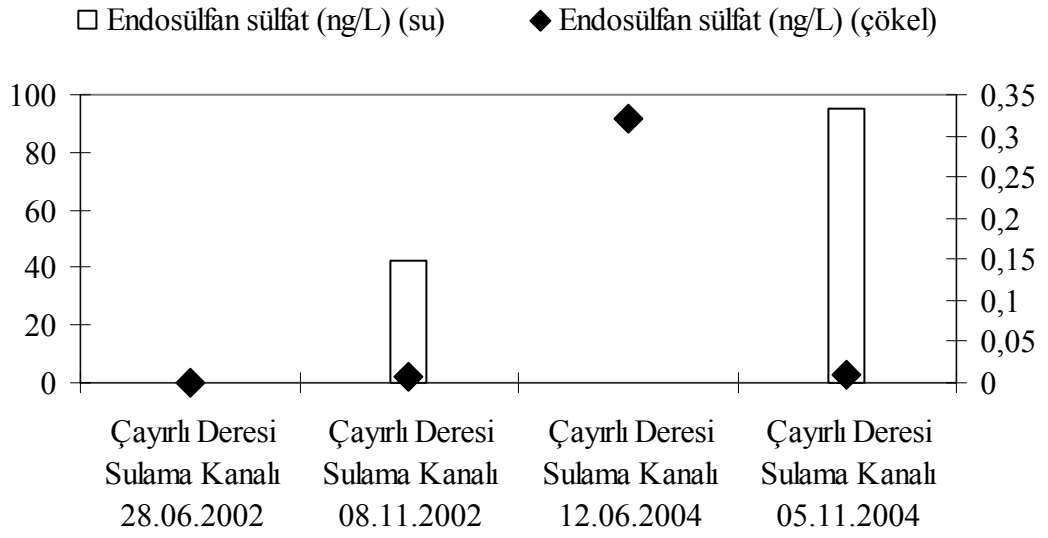


Şekil 4.16. Farklı tarihlerde Çayırli Deresi Sulama Kanalı'ndan alınan su ve çökel örneklerinde  $\beta$ -ES derişimleri

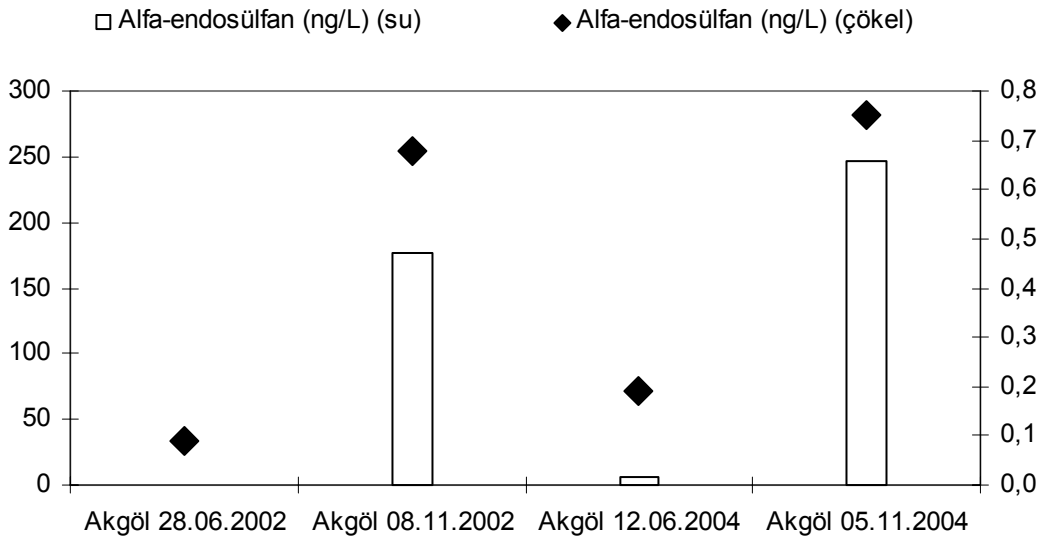


Şekil 4.17. Farklı tarihlerde Çayırli Deresi Sulama Kanalı'ndan alınan su ve çökel örneklerinde  $(\alpha+\beta)$  Endosülfan derişimleri

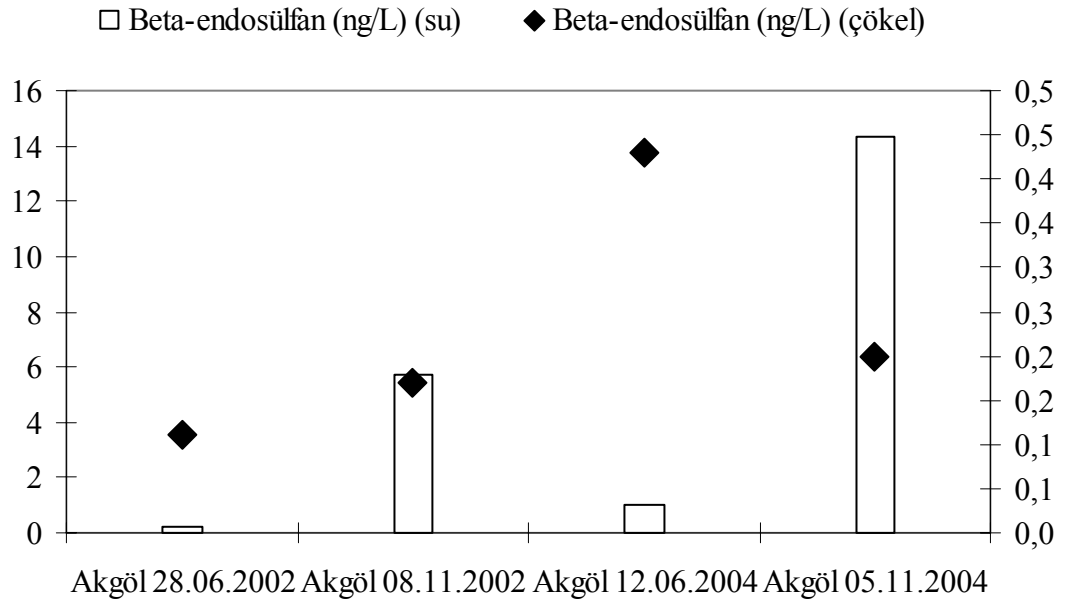
Çayırli Deresi Sulama Kanalı'nda hem su hem de çökelde zamanla (yıl)  $(\alpha+\beta)$  Endosülfan ve ESS derişimlerinin arttığı Şekil 4.15-4.18'de görülmektedir.



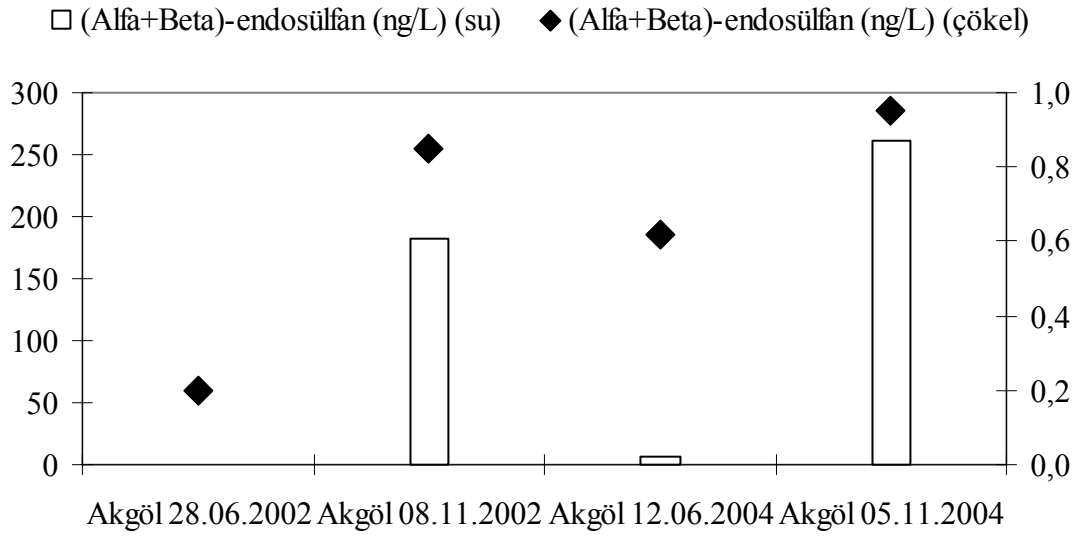
Şekil 4.18. Farklı tarihlerde Çayırli Deresi Sulama Kanalı'ndan alınan su ve çökel örneklerinde ESS derişimleri



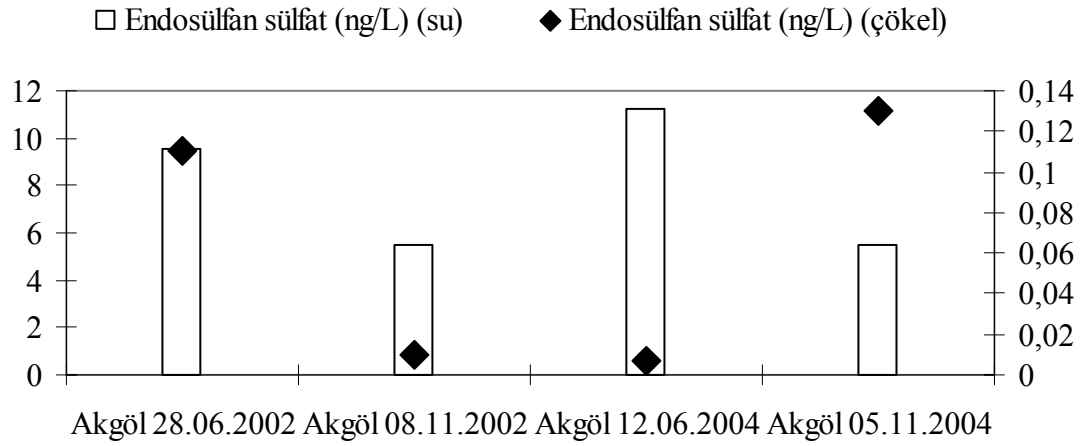
Şekil 4.19. Farklı tarihlerde Akgöl'den alınan su ve çökel örneklerinde  $\alpha$ -ES derişimleri



Şekil 4.20. Farklı tarihlerde Akgöl'den alınan su ve çökel örneklerinde  $\beta$ -ES derişimleri



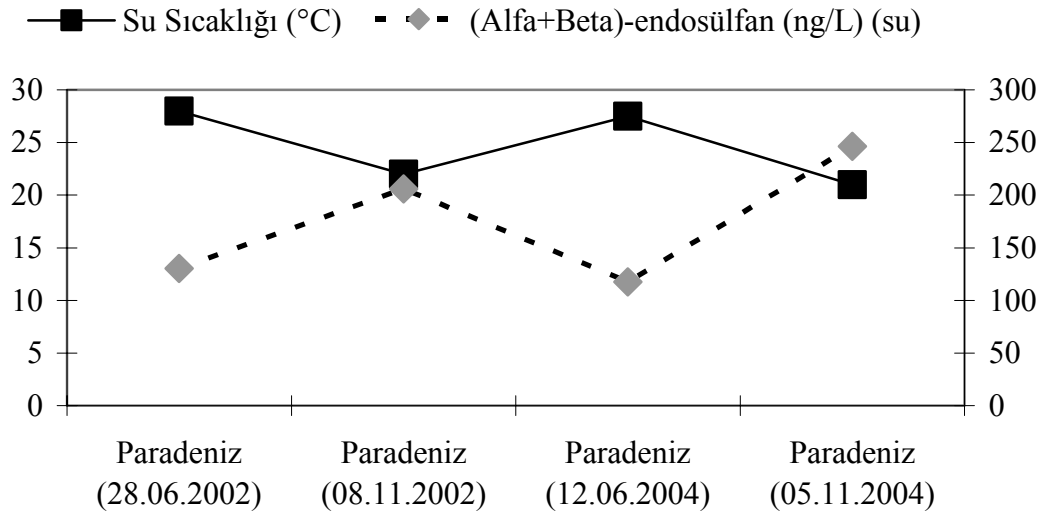
Şekil 4.21. Farklı tarihlerde Akgöl'den alınan su ve çökel örneklerinde ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan derişimleri



Şekil 4.22. Farklı tarihlerde Akgöl'den alınan su ve çökel örneklerinde ESS derişimleri

Göksu Deltası sucul ekosisteminin abiyotik bileşenleri olan çökel ve suda ( $\alpha+\beta$ )-Endosülfan derişiminin, örnekleme anında ölçülen su sıcaklığıyla olan ilişkisini irdelemek amacıyla Şekil 4.23-4.30'da yer alan sıcaklık-derişim grafikleri çizilmiştir.

Şekil 4.23-4.30'da yer alan sıcaklık-derişim grafiklerinde soldaki eksen su sıcaklığını, sağdaki eksen Endosülfan derişimi göstermektedir.

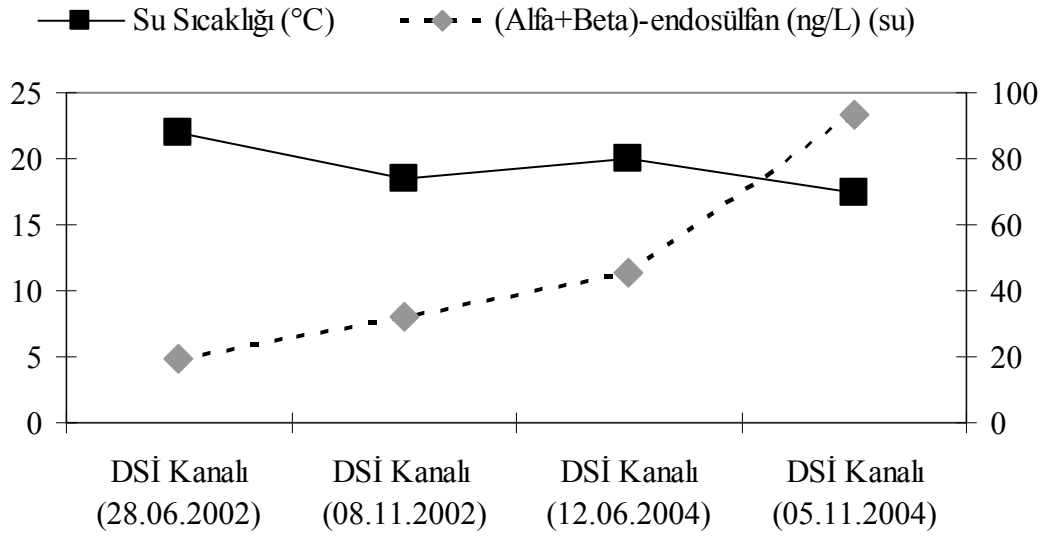


Şekil 4.23. Paradeniz'den zamanla alınan farklı sıcaklıklardaki su örneklerinde ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan derişimlerinin değışimi

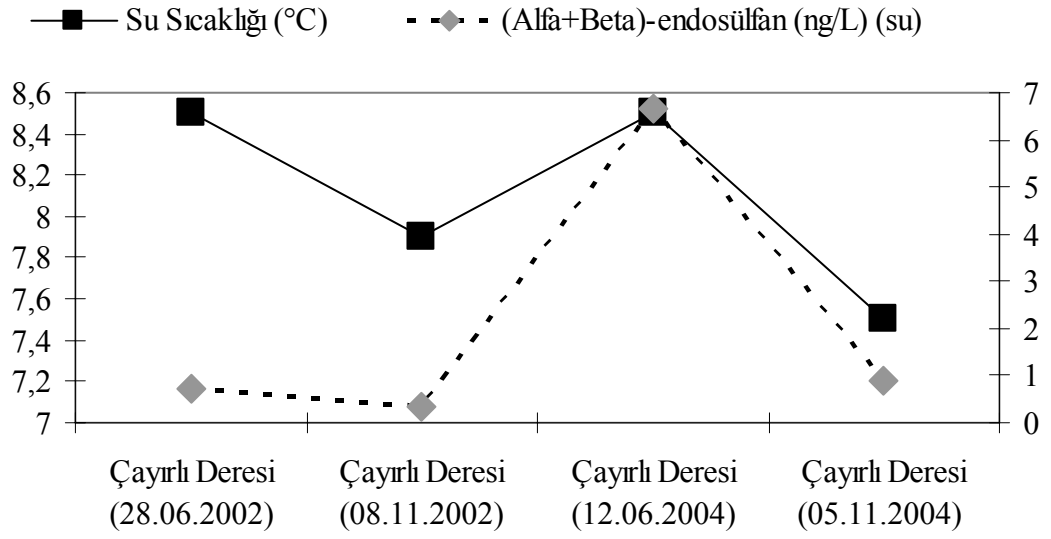


Örneklerin alındığı zamanlarda sıcaklıklarının farklı olduğu ve farklı sıcaklıktaki pestisit derişimlerinin de farklılık gösterdiği Şekil 4.23-4.30'de görülmektedir. Farklı yıllarda ve aynı tarihlerde alınan örneklerin sıcaklıklarında farklılık görülmektedir. Bu farklılığın meteorolojik koşullardan kaynaklanabileceği ve deltayı besleyen damarlardan gelen suyun sıcaklıkları ve debilerine bağlı olabileceği söylenebilir.

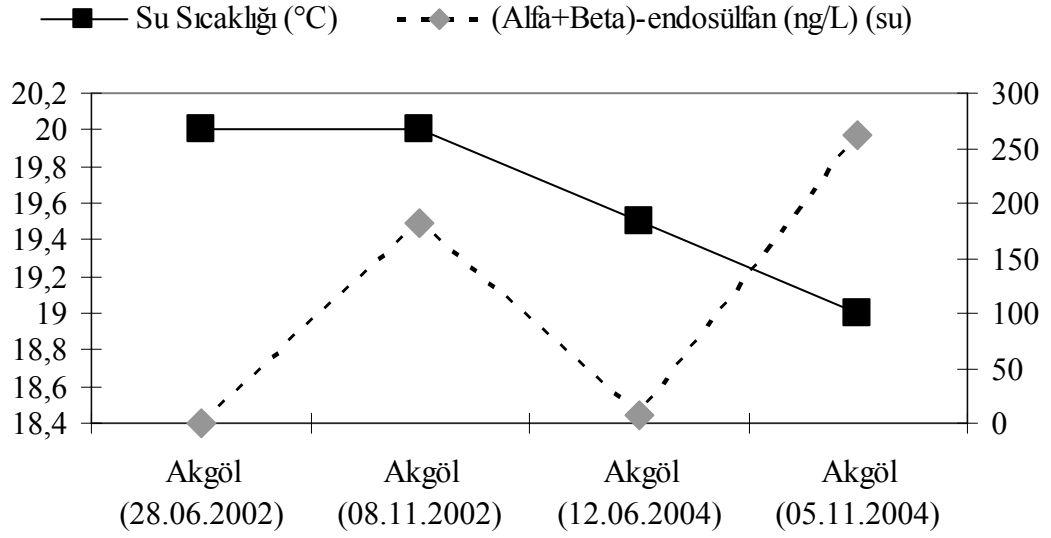
Zamanla pestisit derişimlerinin değişiminin sıcaklığa bağlı olmadığı, ancak sıcaklığın değişimine neden olan meteorolojik koşullara bağlı olarak, su ile taşınan pestisit derişimlerinin, besleme yapan kanallardan gelen su debilerine bağlı olduğu söylenebilir. Burada havzada pestisit seyrelmesi ya da pestisit yüklemesinden dolayı derişim artışı yada besleme kanalları ile havzaya taşınan AKM'nin bileşim ve yapısına bağlı olarak adsorblanarak çökmesi ile açıklanabilir.



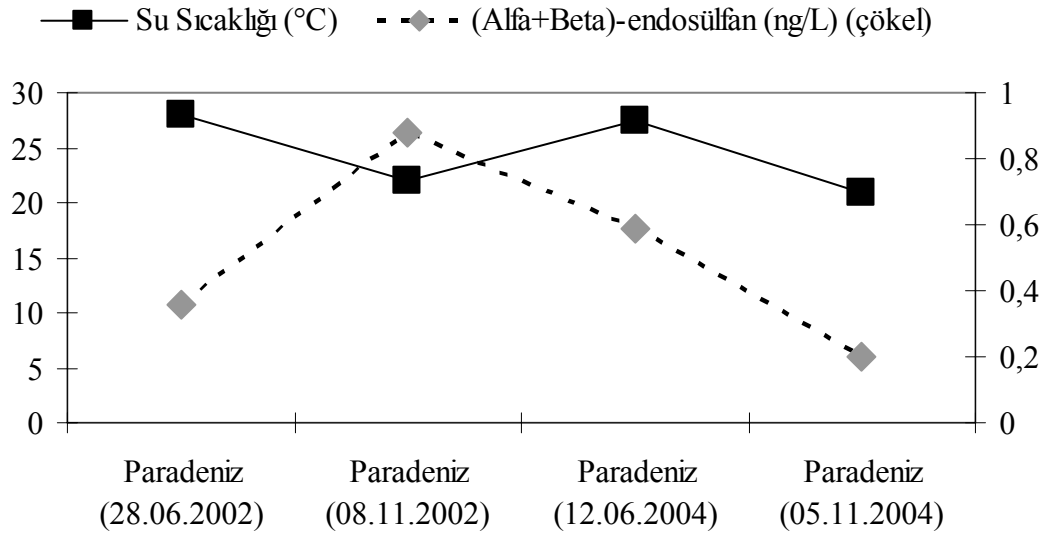
Şekil 4.24. DSİ Kanalından zamanla alınan farklı sıcaklıklardaki su örneklerinde ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan derişimlerinin değişimi



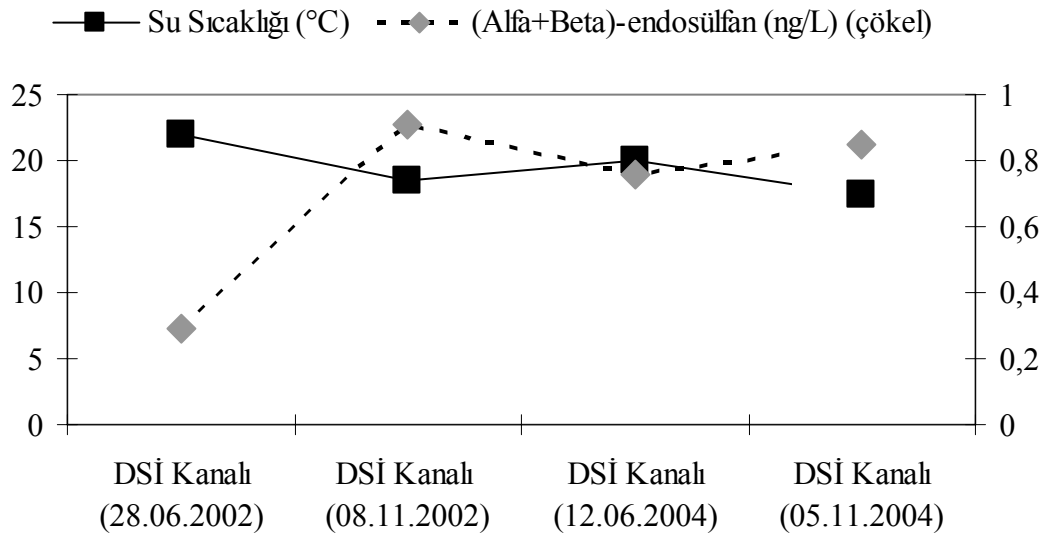
Şekil 4.25. Çayırli Deresinden zamanla alınan farklı sıcaklıklardaki su örneklerinde ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan derişimlerinin değişimi



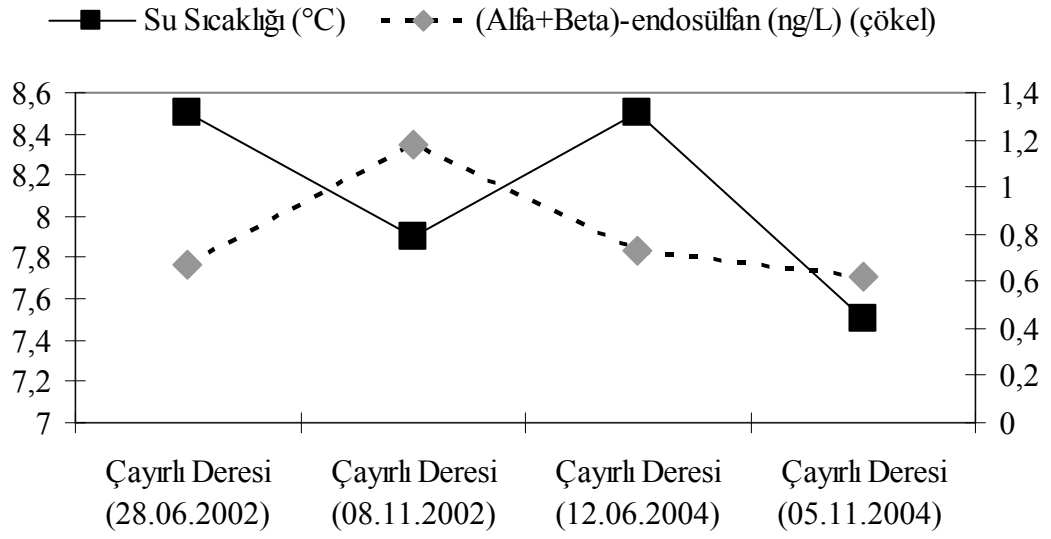
Şekil 4.26. Akgöl'den zamanla alınan farklı sıcaklıklardaki su örneklerinde ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan derişimlerinin değişimi



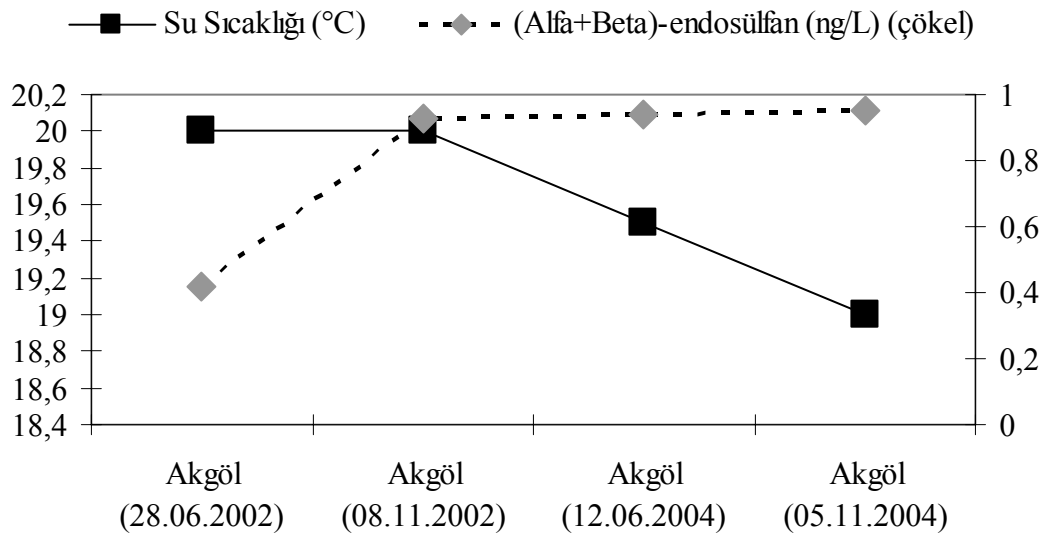
Şekil 4.27. Paradeniz’den zamanla alınan farklı sıcaklıklardaki çökel örneklerinde ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan derişimlerinin değışimi



Şekil 4.28. DSİ Kanalından zamanla alınan farklı sıcaklıklardaki çökel örneklerinde ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan derişimlerinin



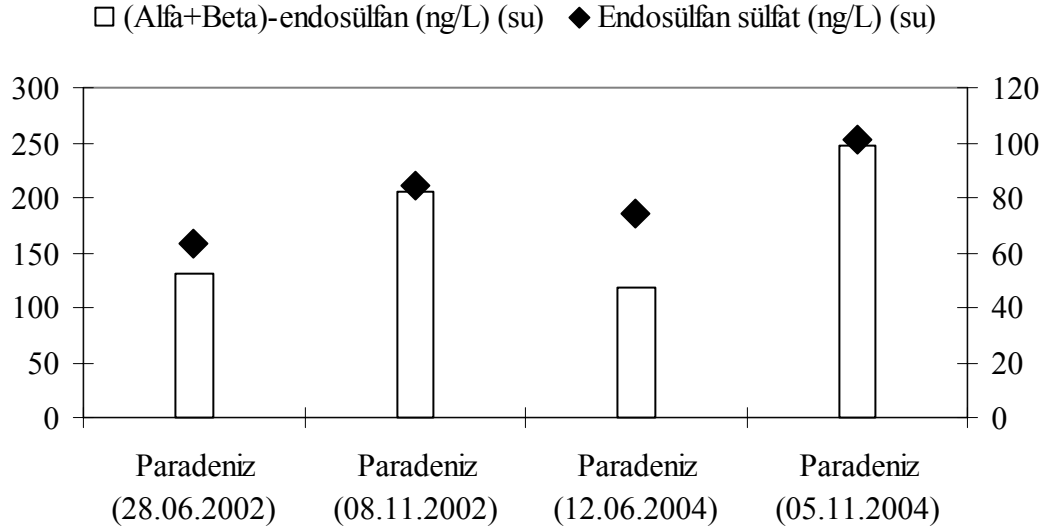
Şekil 4.29. Çayrlı Deresinden alınan çökel örneklerindeki (α+β) Endosülfan derişiminin sıcaklıkla değişimi



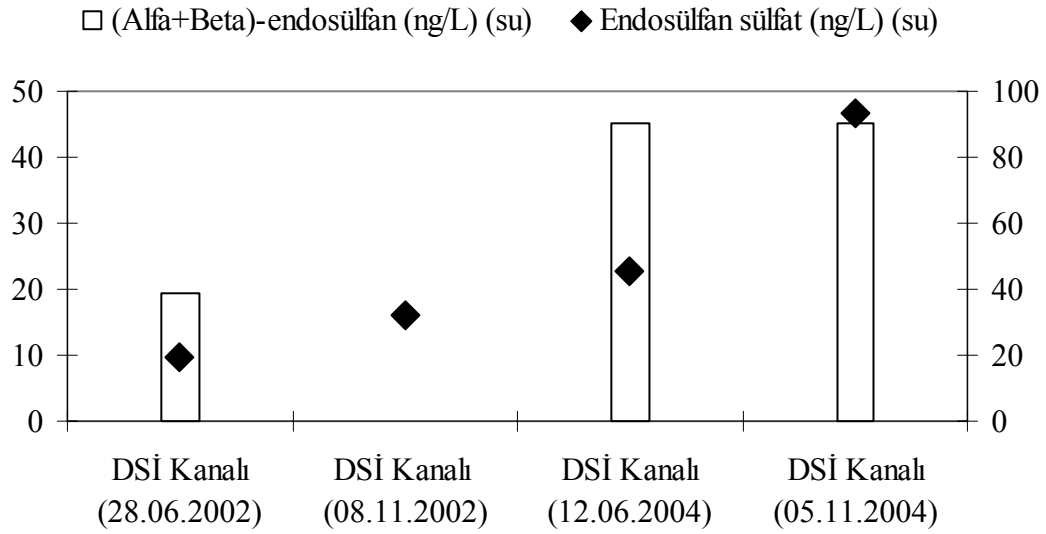
Şekil 4.30. Akgöl'den alınan çökel örneklerindeki (α+β) Endosülfan derişiminin sıcaklıkla değişimi

Göksu Deltasından alınan su örneklerinde (α+β) Endosülfan ile ESS derişimlerinin karşılaştırılması Şekil 4.31-4.34'de verilmiştir.

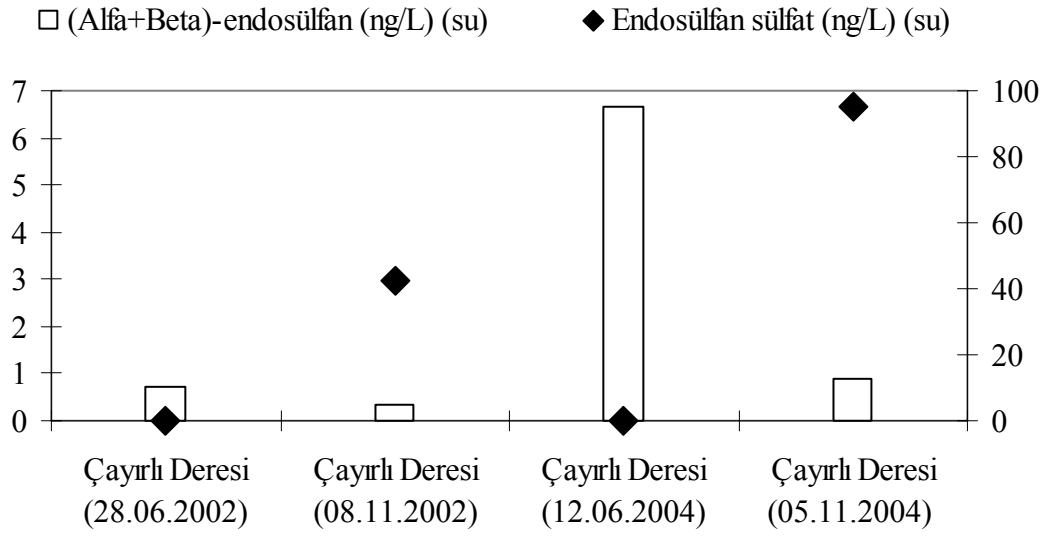
Şekil 4.31-4.34'de yer alan grafiklerde soldaki eksen ( $\alpha+\beta$ )Endosülfan derişimlerini, sağdaki eksen ise ESS derişimlerini göstermektedir.



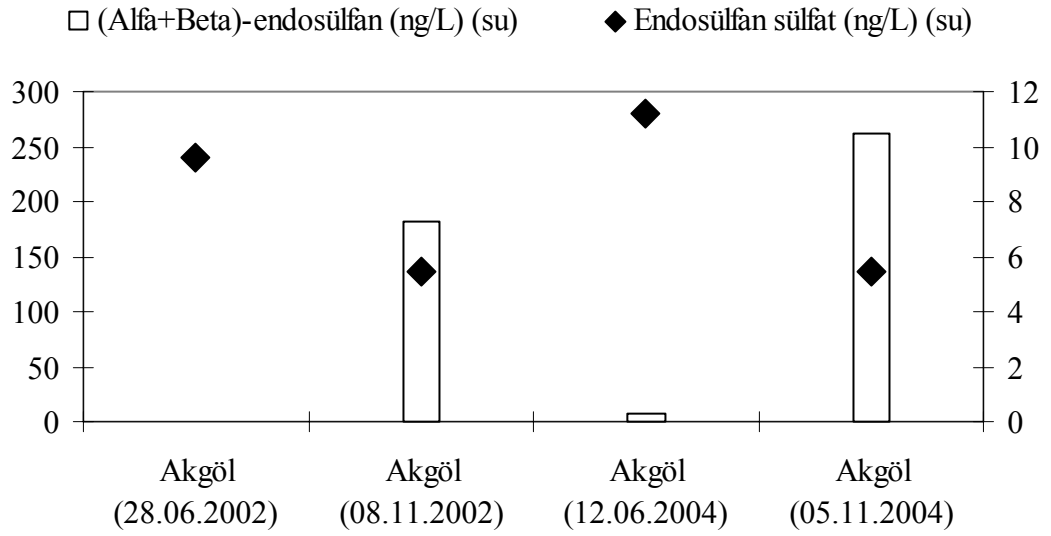
Şekil 4.31. Paradeniz' den alınan su örneklerinde ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ile ESS derişiminin karşılaştırılması



Şekil 4.32. DSİ Kanalından alınan su örneklerinde( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ile ESS derişiminin karşılaştırılması



Şekil 4.33. Çayırli Deresinden alınan su örneklerinde (α+β) Endosülfan ile derişiminin karşılaştırılması



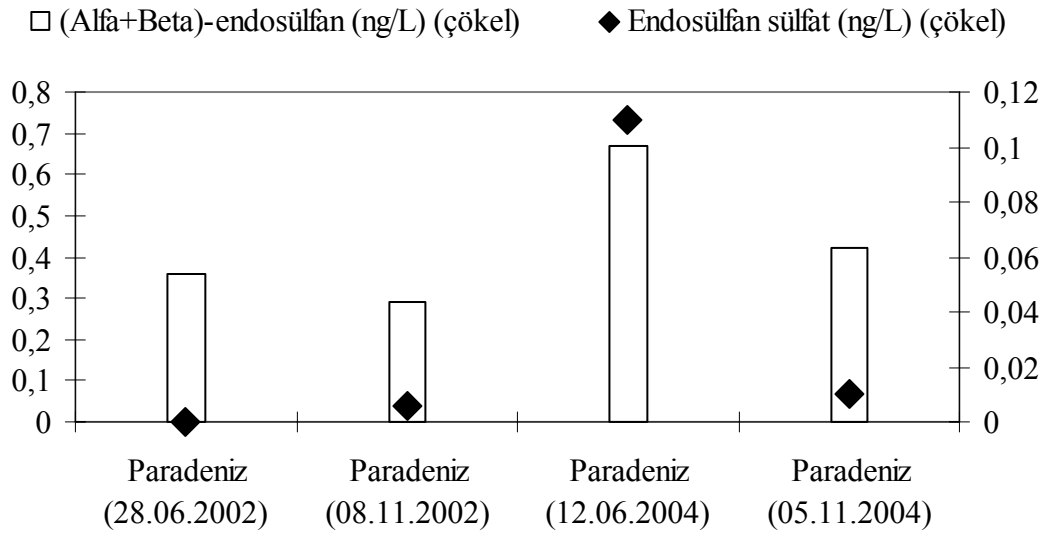
Şekil 4.34. Akgöl'den alınan su örneklerinde (α+β) Endosülfan ile ESS derişiminin karşılaştırılması

Farklı zamanlarda, farklı istasyonlardan alınan su örneklerinde (α+β) Endosülfan ve ESS derişimlerinin değışimleri Şekil 4.31-4.34'de verilmiştir.

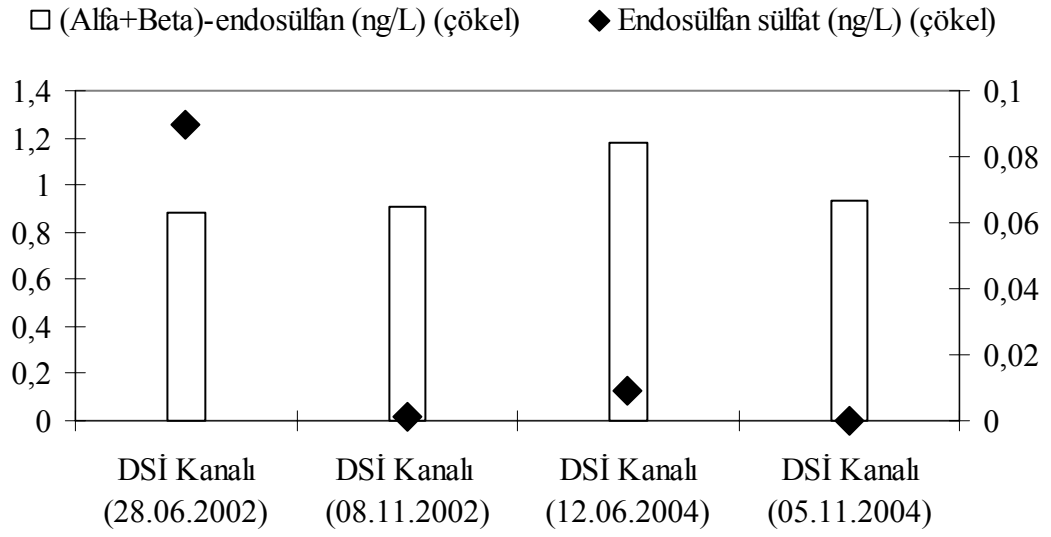
Zamanla her istasyondan alınan su örneklerinde ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ve ESS derişimlerinin arttığını göstermektedir. Bu artış söz konusu maddelerin sürekli kullanıldığını ve bunun sonucu havzadaki sularda biriktiğini göstermektedir. Araştırmanın yapıldığı zamanda, derişim sınır değerlerin altında olduğu, bu birikim hızı ile gelecekte sınır derişiminin üzerine çıkabileceği söylenebilir.

Göksu Deltası'ndan alınan çökel örneklerinde ( $\alpha+\beta$ )Endosülfan ile ESS derişimlerinin karşılaştırılması Şekil 4.35-4.38'de verilmiştir.

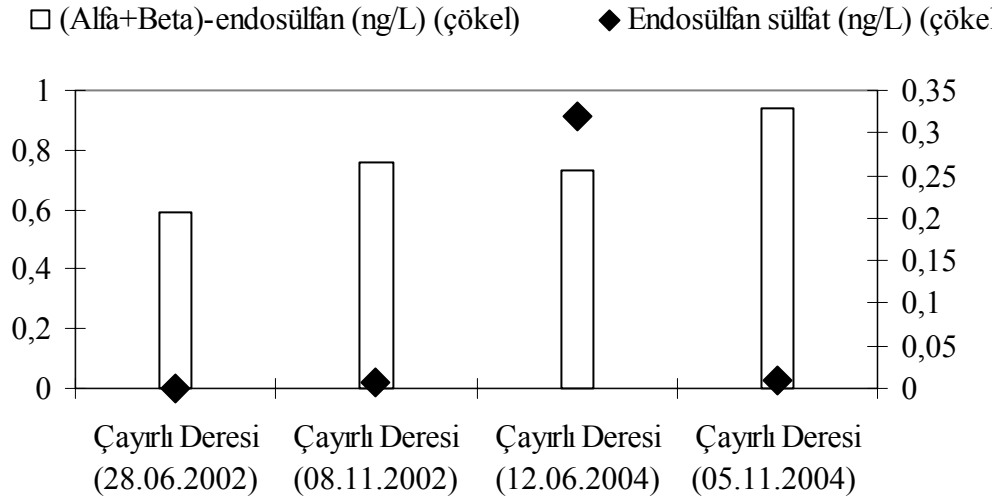
Şekil 4.35-4.38'de yer alan grafiklerde soldaki eksen ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan derişimlerini, sağdaki eksen ise ESS derişimlerini göstermektedir.



Şekil 4.35. Paradeniz' den alınan çökel örneklerinde ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ile derişiminin karşılaştırılması

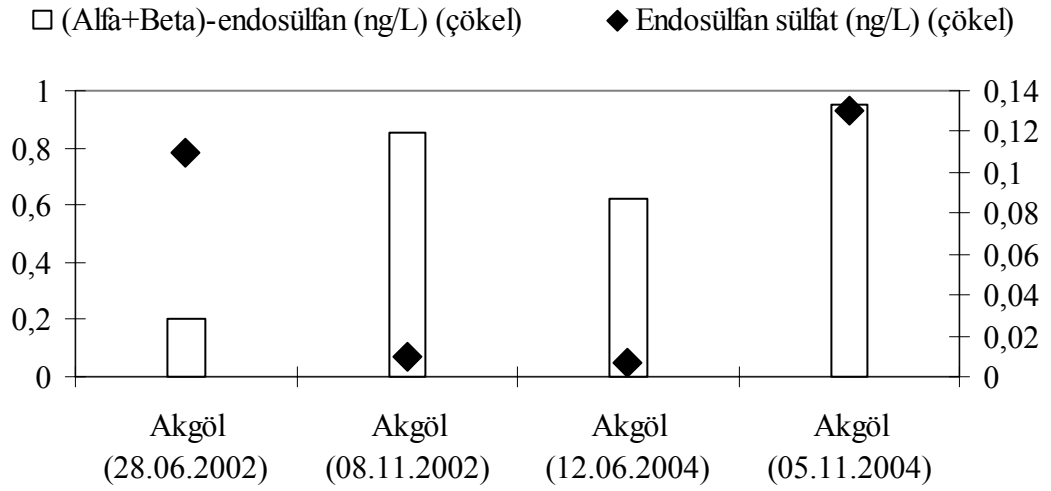


Şekil 4.36. DSİ Kanalından alınan çökel örneklerinde ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ile ESS derişiminin karşılaştırılması



Şekil 4.37. Çayırli Deresinden alınan çökel örneklerinde ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ile ESS derişiminin karşılaştırılması





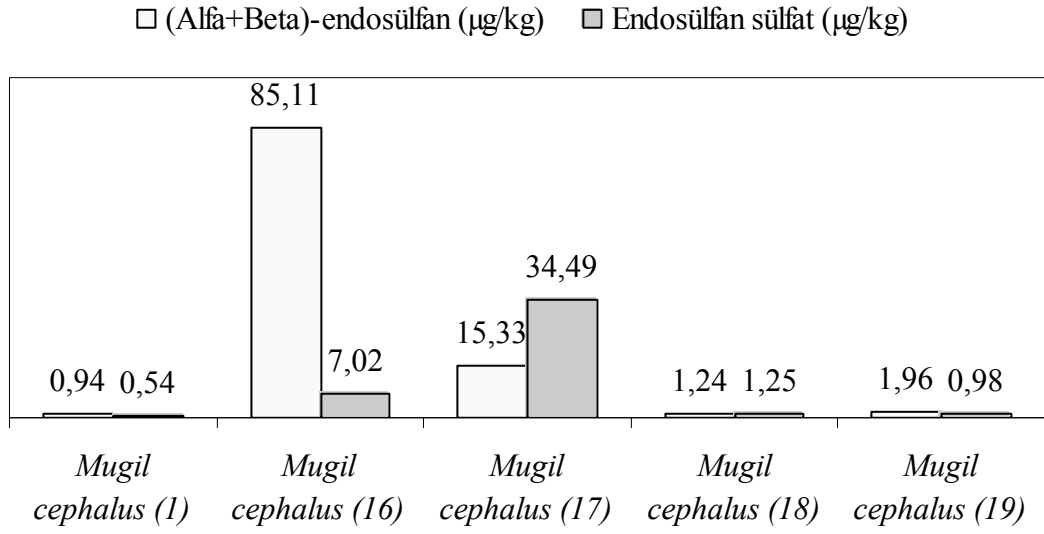
Şekil 4.38. Akgöl'den alınan çökel örneklerinde ( $\alpha+\beta$ ) Endosulfan ile ESS derişimlerinin değişimi

Farklı zamanlarda, farklı istasyonlardan alınan çökel örneklerinde ( $\alpha+\beta$ ) Endosulfan ve ESS derişimlerinin değişimi Şekil 42-45'de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde zamanla çökellerde ( $\alpha+\beta$ ) Endosulfan ve ESS derişimlerinin arttığı görülmektedir. Bu artışlar bu maddelerin sürekli kullanıldığını ve havzaya taşınan bu maddelerin biriktiğini ortaya koymaktadır. Birikime neden olarak biyolojik parçalanmanın hiç olmaması yada düşük hızla yürümesi gösterilebilir.

#### 4.2.1.2. Göksu Deltası'ndan toplanan balık örneklerinde Endosulfan ve ESS

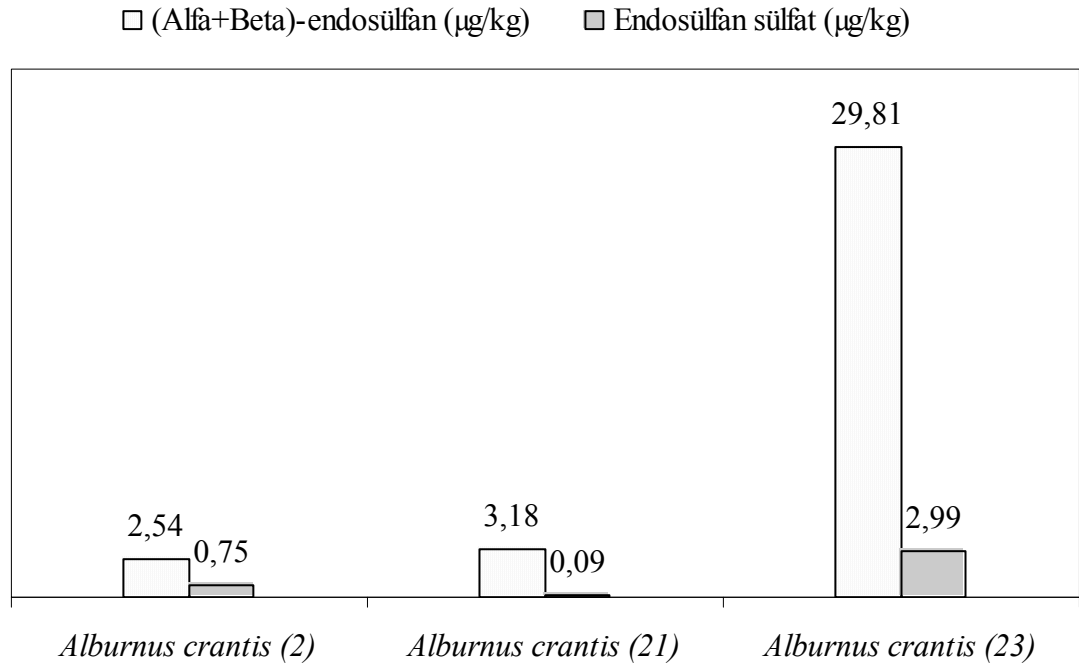
Göksu Deltası'ndan yakalanan balık örneklerinin kas ve karaciğerinde bulunan  $\alpha$ -ES,  $\beta$ -ES, ( $\alpha+\beta$ ) Endosulfan ve ESS derişimlerinin birbirleriyle ve su ve çökeldeki derişimleriyle karşılaştırılmaları yapılmıştır.

Göksu Deltası'ndan yakalanan *Mugil cephalus* örneklerinin kas dokusunda ( $\alpha+\beta$ ) Endosulfan ile ESS'in karşılaştırılması Şekil 4.39'da verilmiştir.



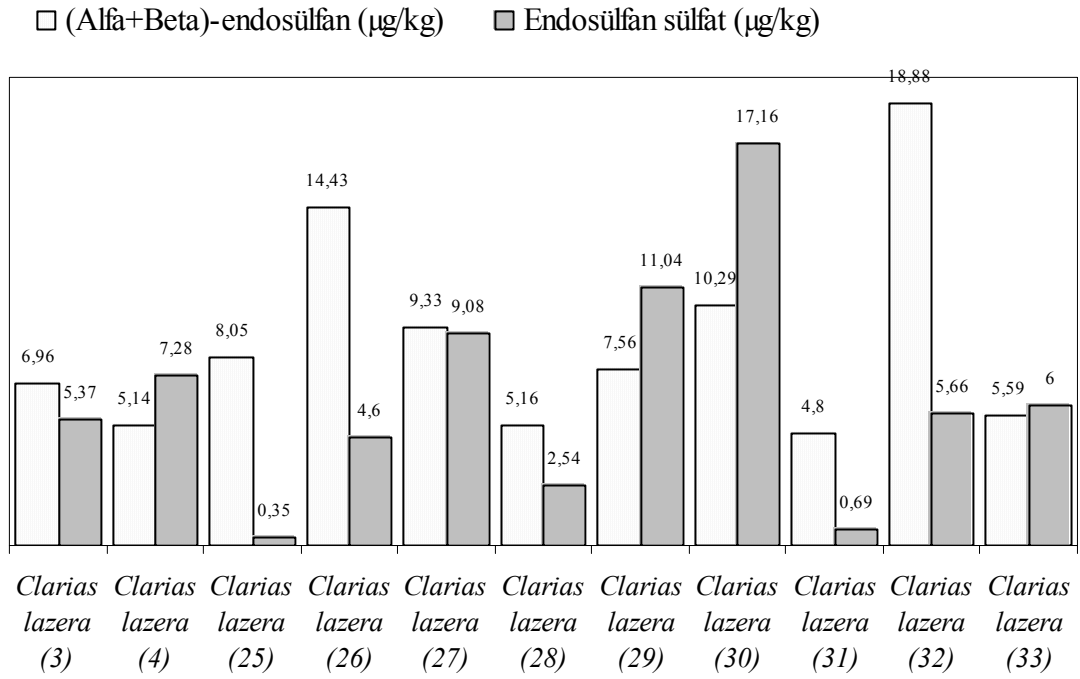
Şekil 4.39. Göksu Deltası'ndan yakalanan *Mugil cephalus* örneklerinin kas dokusunda ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ile ESS derişimlerinin değışimi

Göksu Deltası'ndan yakalanan *Alburnus crantis* örneklerinin kas dokusunda ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ile ESS derişimlerinin karşılaştırılması Şekil 47'de verilmiştir.



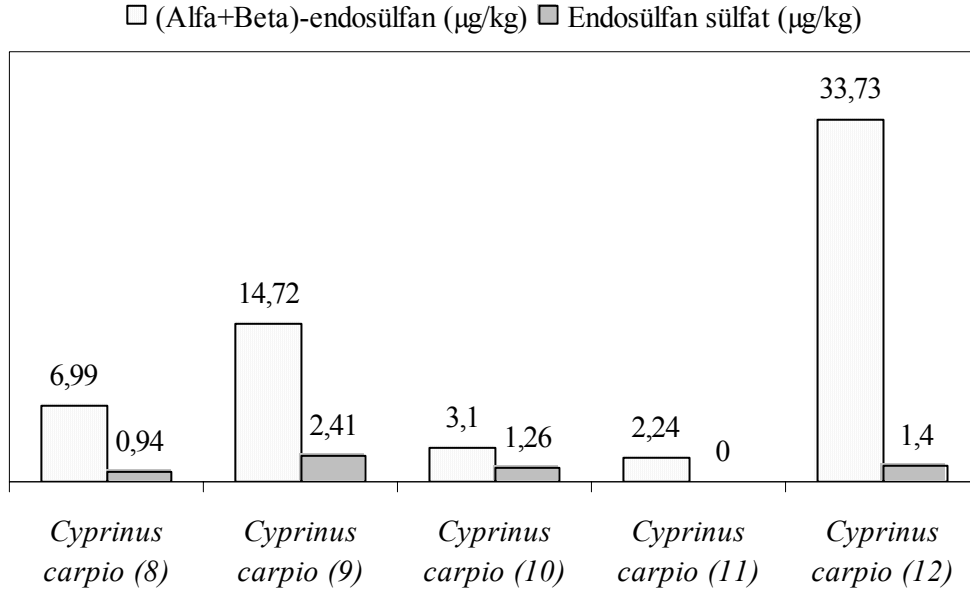
Şekil 4.40. Göksu Deltası'ndan yakalanan *Alburnus crantis* örneklerinin kas dokusunda ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ile ESS derişimlerinin değışimi

Göksu Deltası'ndan yakalanan *Clarias lazera* örneklerinin kas dokusunda ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ile ESS derişimlerinin değişimi Şekil 4.41'de verilmiştir. Şekiller ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfanın kas dokusunda en yüksek derişimlerde olduğunu göstermektedir. Maddenin kimyasal yapısına bağlı olarak kas dokuda daha çok biriktiği ve vücutta metabolize edilmediği, atılmadığı yada çok yavaş metabolize olduğu ve yavaş atıldığından kaynaklanabileceği şekilde yorumlanabilir.



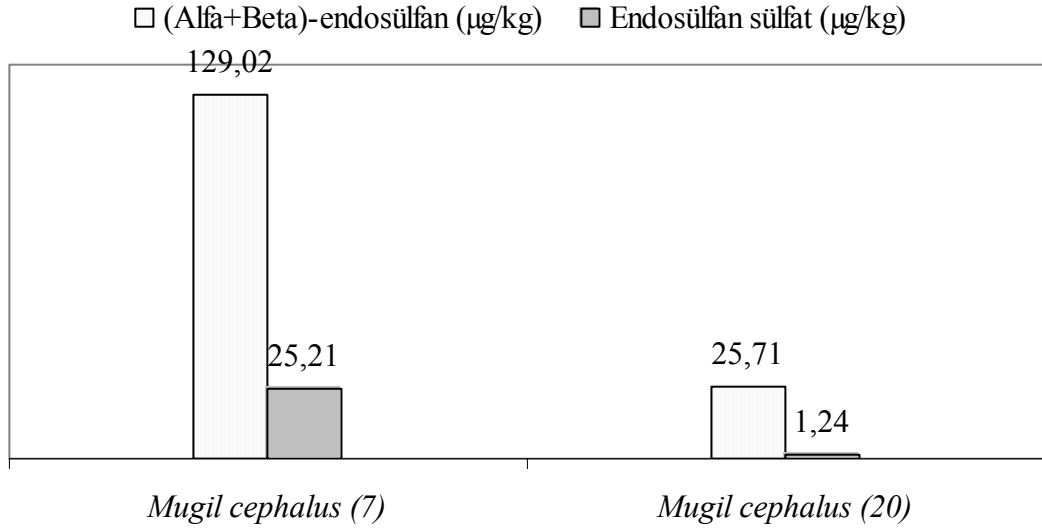
Şekil 4.41. Göksu Deltası'ndan yakalanan *Clarias lazera* örneklerinin kas dokusunda ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ile ESS derişimlerinin değişimi

Göksu Deltası'ndan yakalanan *Cyprinus carpio* örneklerinin kas dokusunda ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ile ESS derişimlerinin değişimi Şekil 4.42'de verilmiştir.



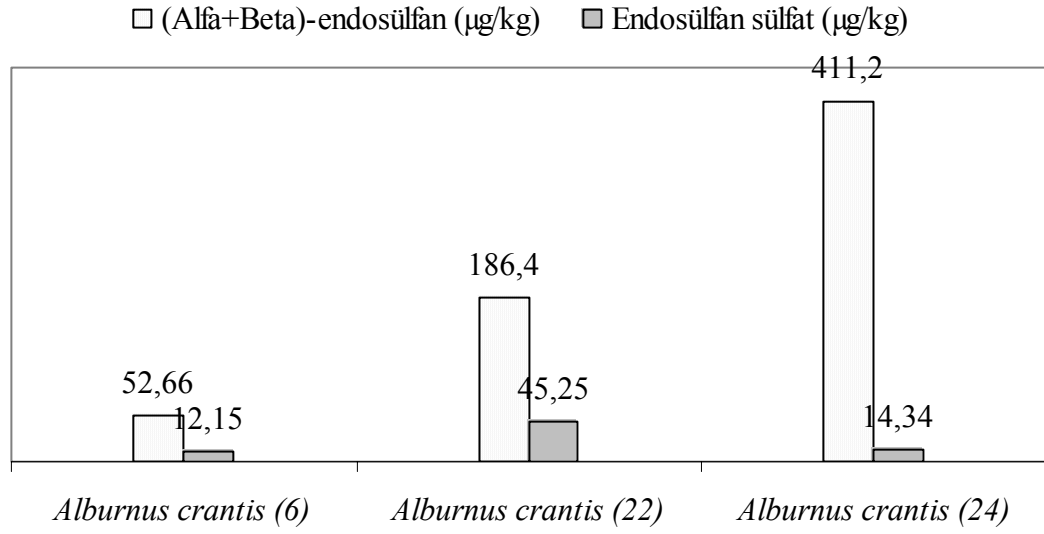
Şekil 4.42. Göksu Deltası'ndan yakalanan *Cyprinus carpio* örneklerinin kas dokusunda ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ile ESS derişimlerinin değişimi

Göksu Deltası'ndan yakalanan *Mugil cephalus* örneklerinin karaciğer dokusunda ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ile ESS derişimlerinin değişimi Şekil 4.43'de verilmiştir.



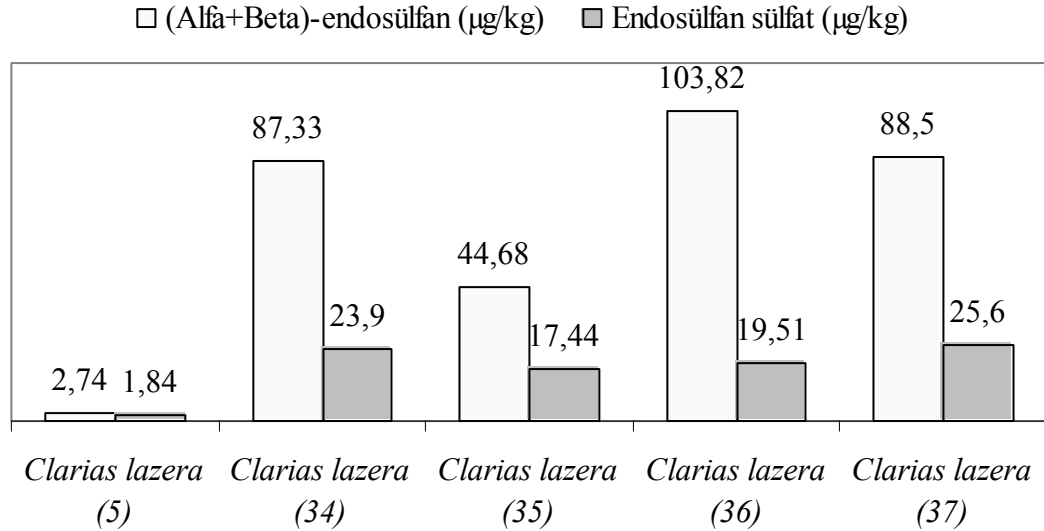
Şekil 4.43. Göksu Deltası'ndan yakalanan *Mugil cephalus* örneklerinin karaciğer dokusunda ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ile ESS derişimlerinin değişimi

Göksu Deltası'ndan yakalanan *Alburnus crantis* örneklerinin karaciğer dokusunda ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ile ESS'in karşılaştırılması Şekil 4.44'de verilmiştir.



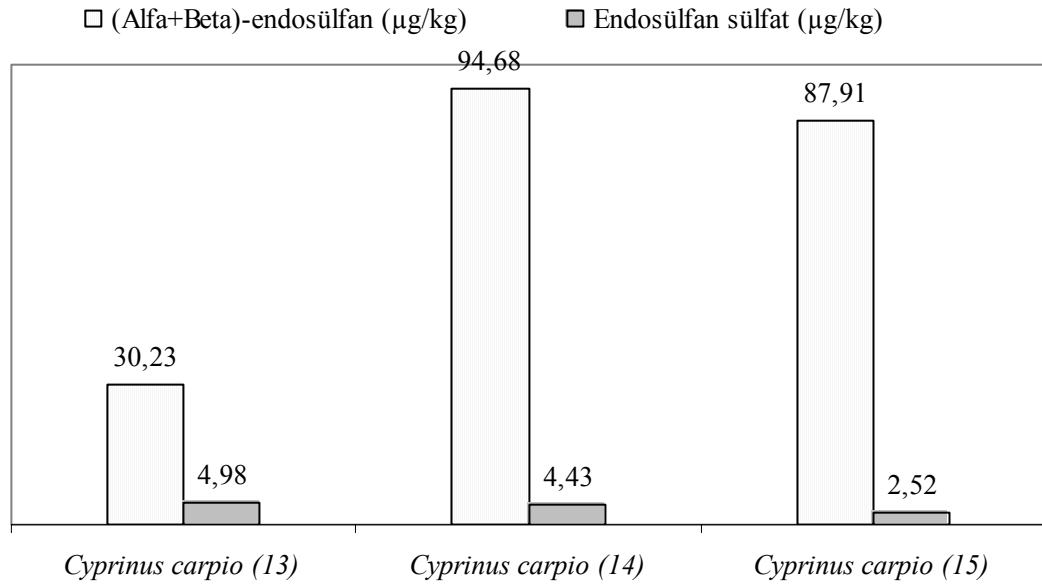
Şekil 4.44. Göksu Deltası'ndan yakalanan *Alburnus crantis* örneklerinin karaciğer dokusunda ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ile ESS derişimlerinin değışimi

Göksu Deltası'ndan yakalanan *Clarias lazera* örneklerinin karaciğer dokusunda ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ile ESS'in karşılaştırılması Şekil 4.45'de verilmiştir.



Şekil 4.45. Göksu Deltası'ndan yakalanan *Clarias lazera* örneklerinin karaciğer dokusunda ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ile Endosülfan Sülfat derişimlerinin değışimi

Göksu Deltası'ndan yakalanan *Cyprinus carpio* örneklerinin karaciğer dokusunda ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ile ESS'in karşılaştırılması Şekil 4.46'da verilmiştir.



Şekil 4.46. Göksu Deltası'ndan yakalanan *Cyprinus carpio* örneklerinin karaciğer dokusunda ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ile ESS derişimlerinin değışimi

Aynı anda alınan su, çökel, balıkların kas ve karaciğer dokusundaki ortalama ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ve Endosülfan Sülfat derişimleri birimlerin birbirine göre büyüklükleri farklı olduklarından aynı grafik üzerinde gösterilememiştir. 08.11.2002 tarihinde Akgöl'den yakalanan farklı balık türlerinin kas dokusundaki ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ve Endosülfan Sülfat derişimlerinin aynı tarihte suda bulunan ortalama ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ve ESS derişimleri ile karşılaştırılması Çizelge 4.12'de verilmiştir. 08.11.2002 tarihinde DSİ Kanalından yakalanan *Mugil cephalus*'un kas dokusundaki ortalama ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ve ESS derişimlerinin aynı tarihte suda bulunan ortalama ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ve ESS derişimleri ile karşılaştırılması Çizelge 4.13'de verilmiştir.

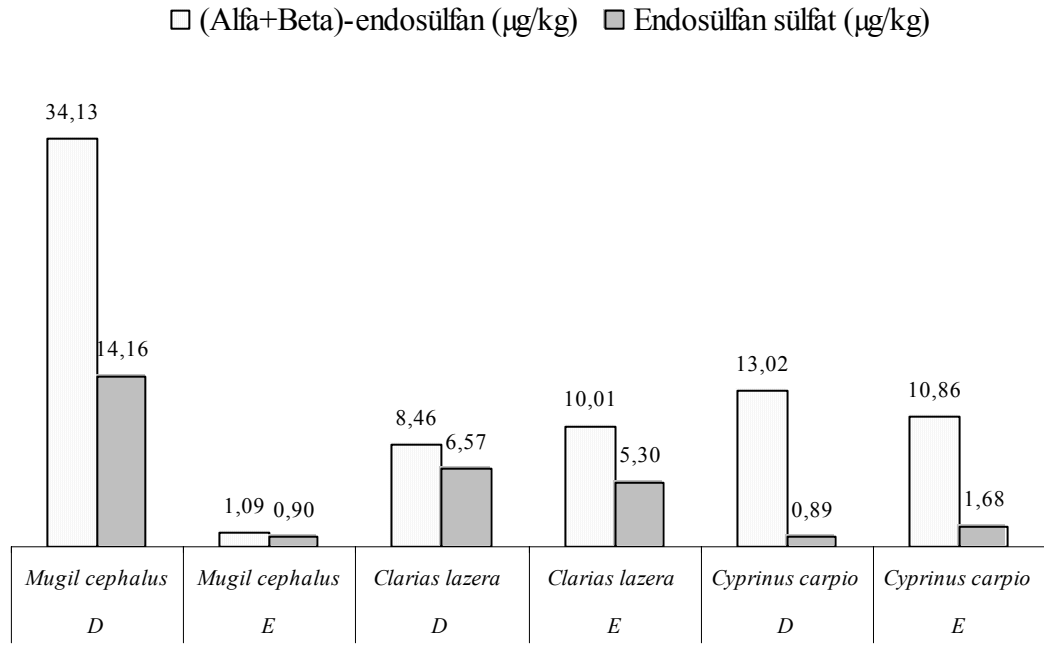
Çizelge 4.12. 08.11.2002 tarihinde Akgöl'den yakalanan farklı balık türlerinin kas dokusundaki ortalama ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ve ESS derişimlerinin aynı tarihte suda bulunan ortalama Endosülfan ve ESS derişimleri ile karşılaştırılması

Tür	( $\alpha+\beta$ )-Endosülfan	Endosülfan sülfat
<i>Cyprinus carpio</i>	12,156 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1,202 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
<i>Clarias lazera</i>	9,34 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	6,35 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
Su	182,14 (ng/L)	5,46 (ng/L)
Çökel	0,85 (ng/kg)	0,01 (ng/kg)

Çizelge 4.13. 08.11.2002 tarihinde DSİ Kanalından yakalanan *Mugil cephalus*'un kas dokusundaki ortalama ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ve ESS derişimlerinin aynı tarihte suda bulunan ortalama Endosülfan ve ESS derişimleri ile karşılaştırılması

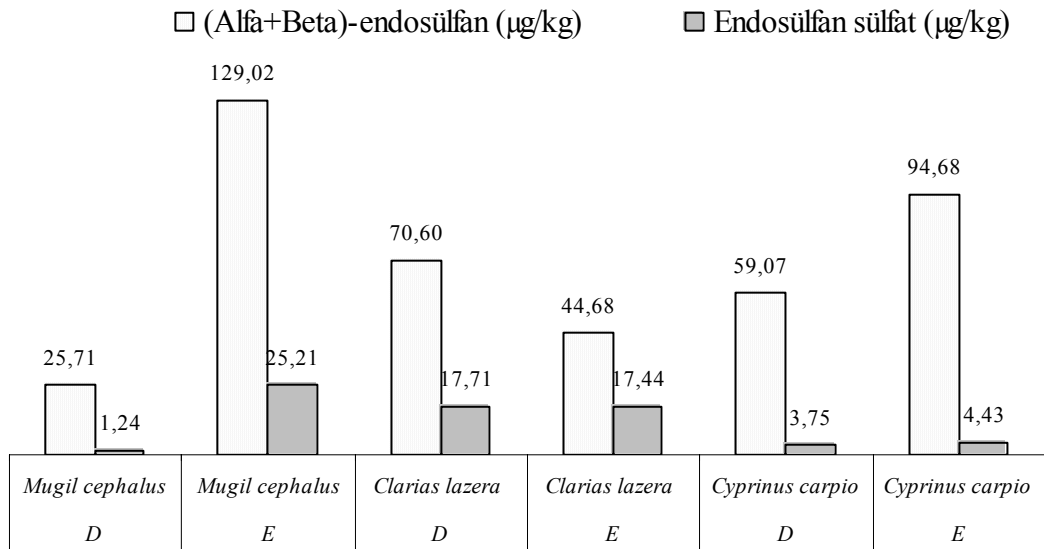
Tür	(Alfa+Beta)-endosülfan	Endosülfan sülfat
<i>Mugil cephalus</i>	25,91 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	10,935 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
Su	32,05 (ng/L)	310,81 (ng/L)
Çökel	0,91 (ng/kg)	0,001 (ng/kg)

Göksu Deltası'ndan yakalanan çeşitli balık türlerinin cinsiyetlerine göre kas dokusunda ortalama ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ve ESS derişimlerinin karşılaştırılması Şekil 4.47'de verilmiştir.



Şekil 4.47. Göksu Deltası'ndan yakalanan çeşitli balık türlerinin cinsiyetlerine göre kas dokusunda ortalama ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ve ESS derişimlerinin karşılaştırılması

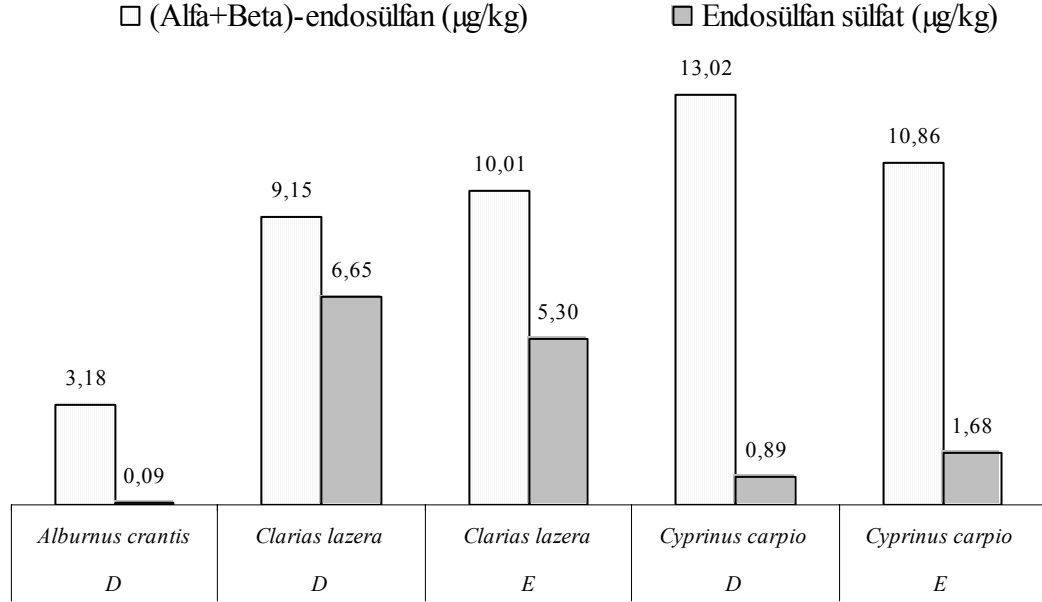
Şekil 4.48'de Göksu Deltası'ndan yakalanan çeşitli balık türlerinin cinsiyetlerine göre karaciğer dokusunda ortalama ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ve ESS derişimlerinin karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 4.48. Göksu Deltası'ndan yakalanan çeşitli balık türlerinin cinsiyetlerine göre karaciğer dokusunda ortalama ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ve ESS derişimlerinin karşılaştırılması

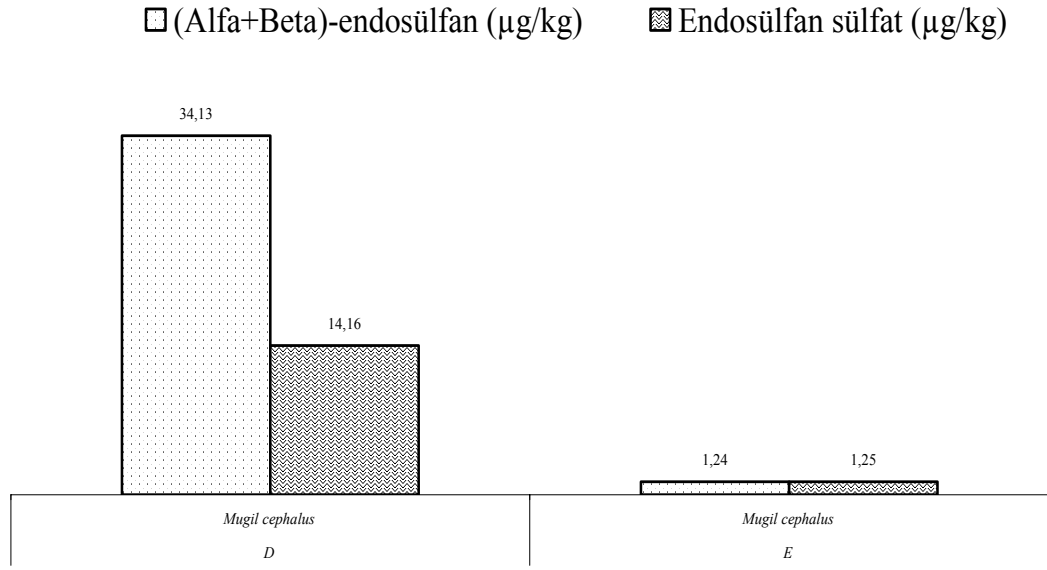


Şekil 4.49'da Akgöl'den, 08.11.2002 tarihinde yakalanan çeşitli türlerdeki balıkların kas dokusunda ortalama ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ve ESS derişimlerinin cinsiyete göre karşılaştırılması verilmiştir.



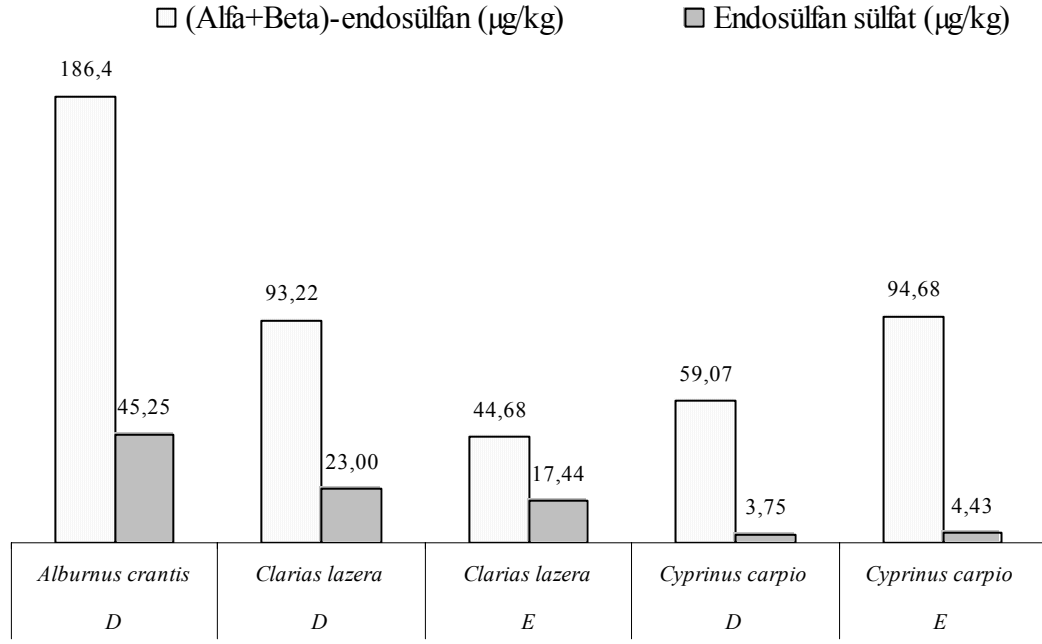
Şekil 4.49. Akgöl'de 08.11.2002 tarihinde yakalanan çeşitli türlerdeki balıkların kas dokusunda ortalama ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ve ESS derişimlerinin cinsiyete göre karşılaştırılması

Şekil 4.50'de DSİ Kanalı'nda 08.11.2002 tarihinde yakalanan *Mugil cephalus*'ların kas dokusunda ortalama ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ve ESS derişimlerinin cinsiyete göre karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 4.50. DSİ Kanalı'nda 08.11.2002 tarihinde yakalanan *Mugil cephalus*'ların kas dokusunda ortalama ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ve ESS derişimlerinin cinsiyete göre karşılaştırılması

Şekil 4.51'de Akgöl'den, 08.11.2002 tarihinde yakalanan çeşitli türlerdeki balıkların karaciğerinde ortalama ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan ve ESS derişimlerinin cinsiyete göre karşılaştırılması verilmiştir.

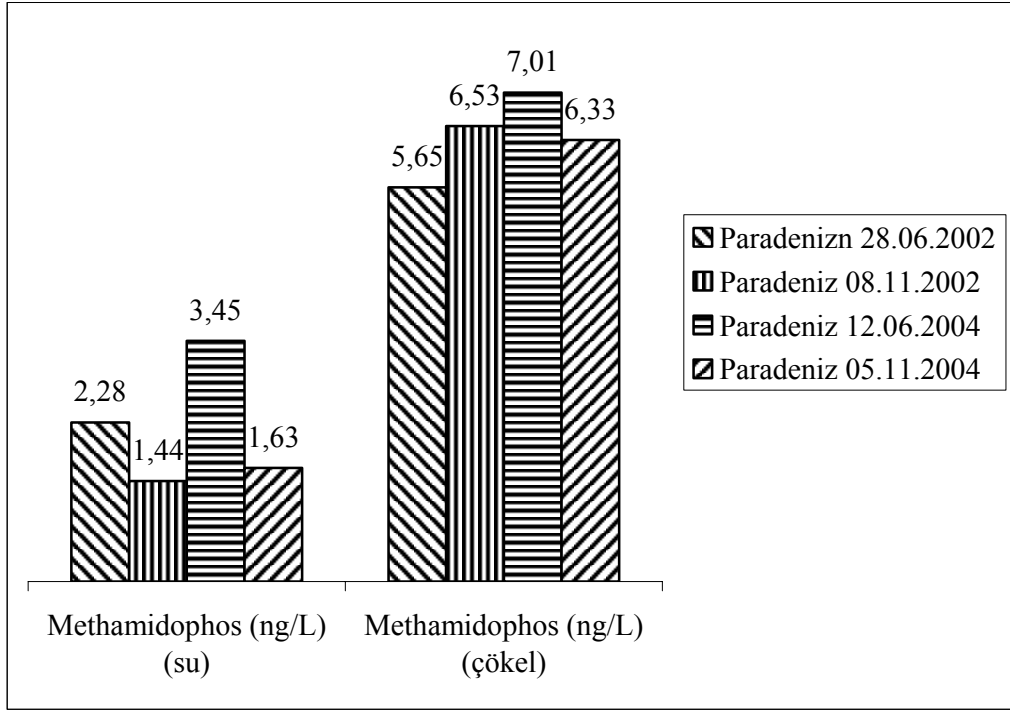


Şekil 4.51. Akgöl'den, 08.11.2002 tarihinde yakalanan çeşitli türlerdeki balıkların karaciğerinde ortalama ( $\alpha+\beta$ ) Endosulfan ve ESS derişimlerinin cinsiyete göre karşılaştırılması

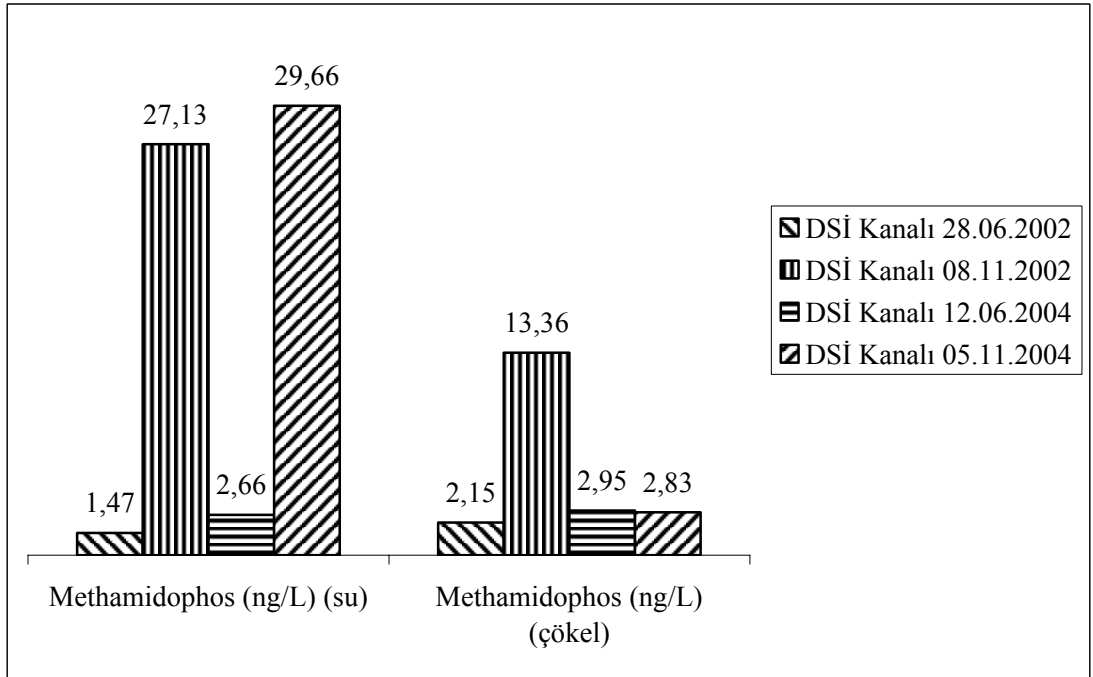
#### 4.2.2. MP Sonuçlarının Değerlendirilmesi

##### 4.2.2.1. Su ve çökel örneklerinde MP

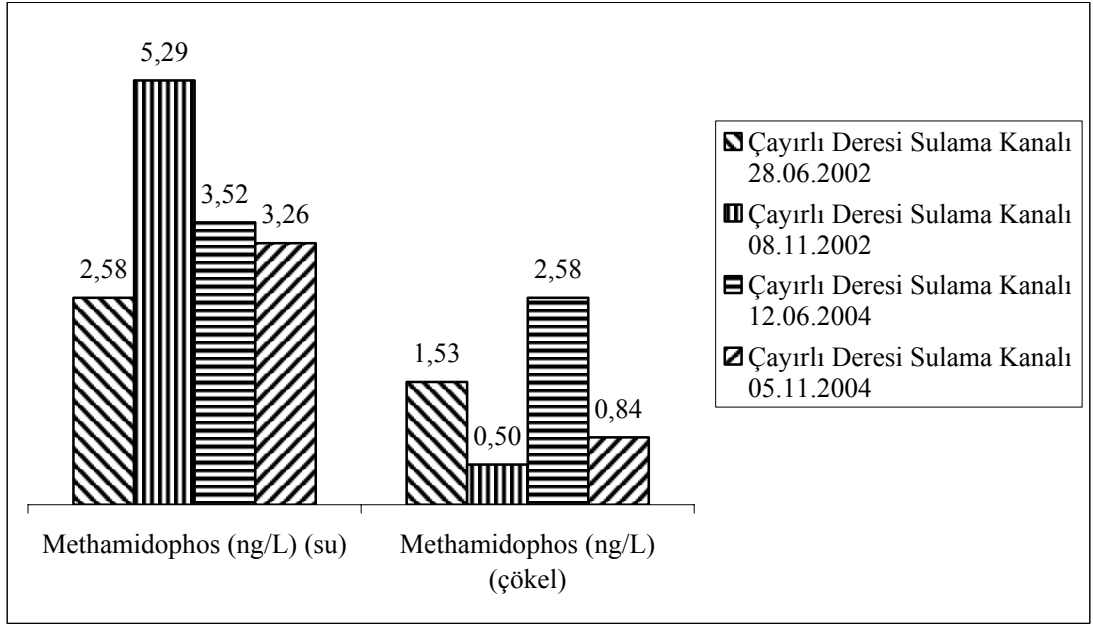
Su ve çökel örneklerinde MP derişimlerinin istasyonlara ve tarihlere göre karşılaştırması Şekil 4.52-4.55'de verilmiştir.



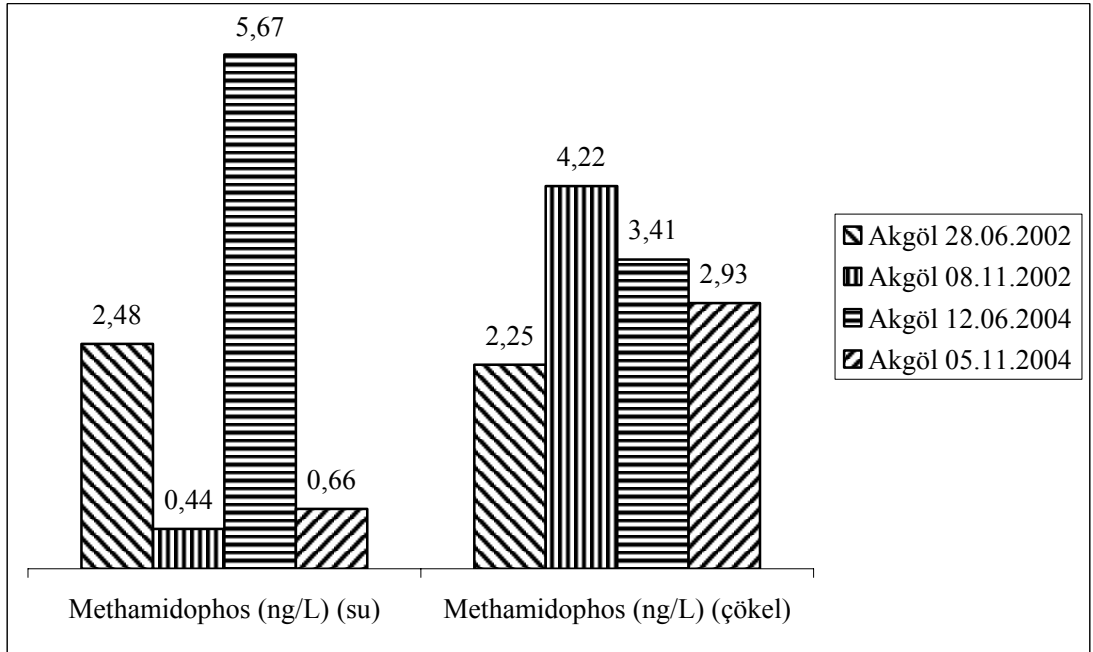
Şekil 4.52. Paradeniz’den farklı tarihlerde alınan su ve çökel örneklerinde MP derişiminin karşılaştırılması



Şekil 4.53. DSİ Kanalından alınan su ve çökel örneklerinde MP derişiminin karşılaştırılması



Şekil 4.54. Çayırli Deresi Sulama Kanalı'ndan alınan su ve çökel örneklerinde MP derişiminin karşılaştırılması



Şekil 4.55. Akgöl'den alınan su ve çökel örneklerinde MP derişiminin karşılaştırılması

Paradeniz’de MP derişimi suda ortalama 2,20 ng/L, çökelde ise ortalama 6,8 ng/L olarak bulunmuştur. Akgöl’de MP derişimi suda ortalama 0,66 ng/L, çökelde ise ortalama 2,93 ng/L olarak bulunmuştur. DSİ Kanalında MP derişimi suda ortalama 15,23 ng/L, çökelde ise ortalama 5,32 ng/L olarak bulunmuştur. Çayırli Deresi Sulama Kanalında MP derişimi suda ortalama 3,66 ng/L, çökelde ise ortalama 1,36 ng/L olarak bulunmuştur. Suda en yüksek MP derişimi 05.11.2004 tarihinde 29,66 ng/L olarak DSİ Kanalında bulunmuştur. En düşük derişim ise 0,44 ng/L olarak 08.11.2002 tarihinde Akgöl’de bulunmuştur. Şekil 4.52-4.55’den de görüleceği gibi akımın hızlı olduğu DSİ Kanalında ve Çayırli Deresi Sulama Kanalında MP derişimi suda yüksek, çökelde düşük bulunurken, durgun su hazneleri olan Akgöl ve Paradeniz’de suda düşük, çökelde yüksek bulunmuştur. DSİ Kanalı 08.11.2002 ve 15.11.2004 tarihlerinde alınan su örneklerindeki 29,66 ng/L ve 27,13 ng/L’nin bulunan diğer derişimlerle karşılaştırıldığında daha yüksek çıkması, örnekleme yapıldığı zamanda suya MP karıştığını düşündürmektedir. Özellikle tarım ilacı boş ambalaj kutularının su kaynaklarına gelişi güzel atılması sonucu bulaşma artmaktadır. 2004 yılı itibarı ile MP ruhsatının iptal edilmesi ve kullanımının yasaklanması sonucu araştırmanın yapıldığı bölgede bu pestisit suda ve çökelde derişiminin düşmesi beklenmekle birlikte, kaçak olarak kullanımı halen devam etmektedir. MP tütün ve pamukta ruhsatlı bir pestisit olmasına karşın ürün üzerindeki albeniyi arttırma etkisi nedeniyle etiket dışı kullanımı da oldukça yaygındır.

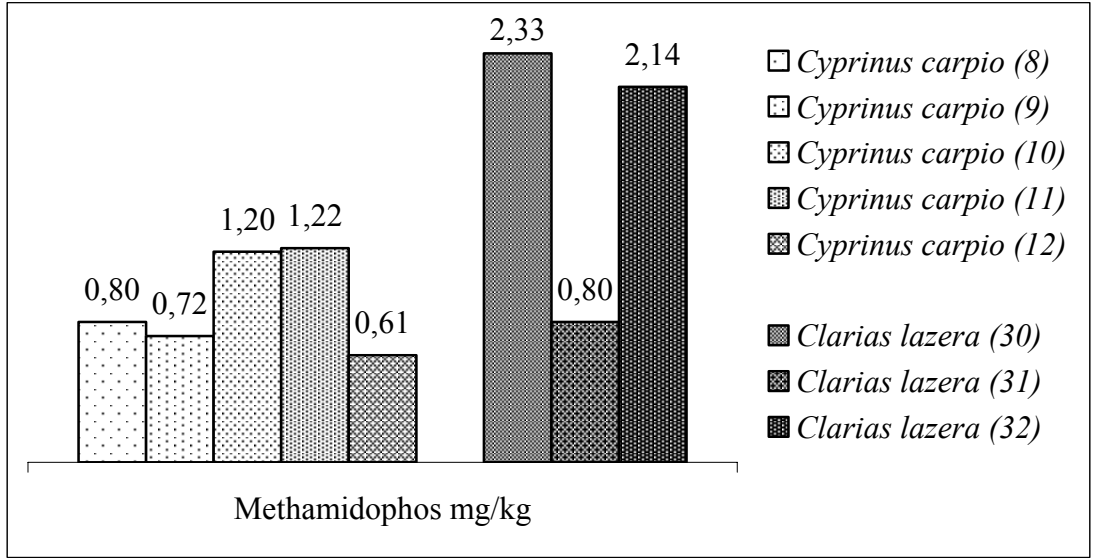
MP’nin suda çözünürlüğü 2 kg/L’dir. Doğal su sistemlerinde MP’nin yarılanma ömrü 15,9 gün, çökelde ise 7,5 gündür. Toprakta sızabilmesine rağmen doğal su sistemlerinde hızla parçalanır [165]. Yapılan çalışma sonucu suda ve çökelde MP kalıntı derişiminin bulunması, yoğun uygulamalar sonucu organik fosforlu bu pestisit suda ve çökelde parçalanmadan birikime uğradığını göstermektedir. Göksu Deltası’ndaki tarım arazilerinde, ruhsatlı olduğu tarım bitkilerinin üretiminin yapılmamasına rağmen yoğun bir MP kullanımı olduğu gözlemlenmiştir.

#### 4.2.2.2. Balık örneklerinde MP

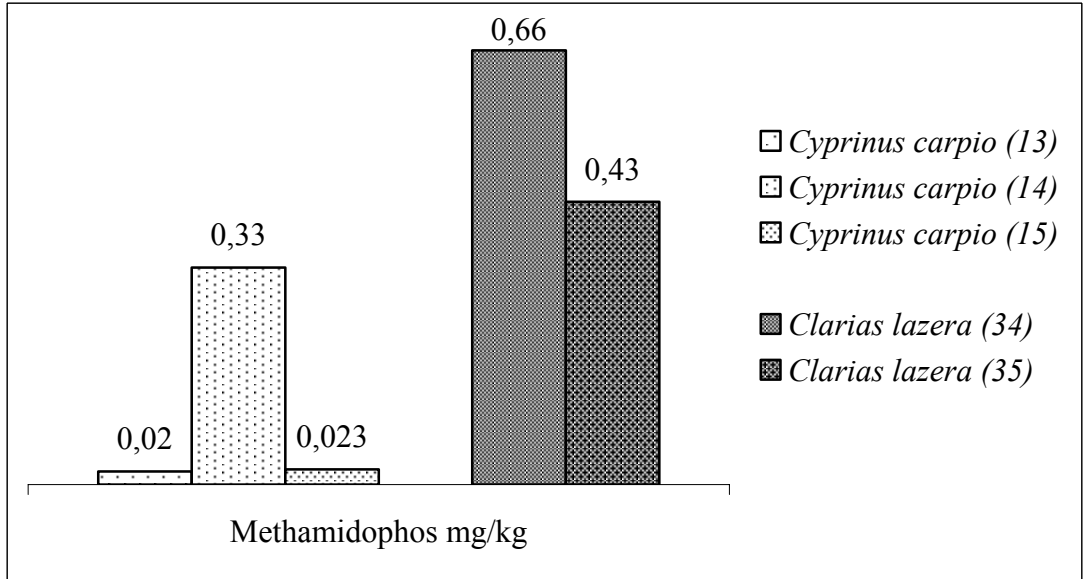
*Cyprinus carpio* (sazan) kasında MP derişimi analizi için toplam 8 örnekten 5 kompozit örnek hazırlanmıştır. Aynı şekilde karaciğerde MP analizi için 8 adet *Cyprinus carpio* (sazan) örneğinden 3 kompozit örnek hazırlanmıştır. MP tayini için 4 adet *Clarias lazera* (karabalık) kasından 3 kompozit örnek hazırlanmıştır. Karaciğer analizi için yine 5 adet *Clarias lazera* (karabalık)'dan 2 adet kompozit örnek hazırlanmıştır.

Şekil 4.56'da 08.11.2002 tarihinde Akgöl'den toplanan balık örneklerinin kasında bulunan MP kalıntı derişimi verilmiştir. Şekil 4.57'de yine aynı örneklerin karaciğerinden hazırlanan kompozit örneklerde MP kalıntı derişimi verilmiştir. Şekil 4.58'de MP derişiminin balıkların cinsiyetine göre karşılaştırılması verilmiştir. Dişi balıkların kas dokusunda MP derişimi ortalama 1,01 mg/kg, erkek balıkların kas dokusunda ise ortalama 0,76 mg/kg olarak bulunmuştur.

MP derişimi sucul ortamda dipte yaşayan ve karnivor beslenen *Clarias lazera* (karabalık)'ın kas dokusunda (1,32 mg/kg), su yüzeyine yakın bölgede yaşayan ve omnivor beslenen *Cyprinus carpio* (sazan)'ın kas dokusundaki derişimden (0,57 mg/kg) daha büyük bulunmuştur. Benzer şekilde karaciğerde MP derişimi *Clarias lazera* (karabalık)'da 0,22 mg/kg, *Cyprinus carpio* (sazan)'da 0,05 mg/kg olarak bulunmuştur (Şekil 4.59). Akgöl'de çökelle bulunan MP derişiminin sudakinden yüksek çıkması ile dipte yaşayan karabalığın pestisitle daha fazla kontamine olduğu sonucuna varılmıştır. Sazanların dişi bireylerinde MP derişimi erkek bireylere göre daha fazla bulunmuştur (Şekil 4.58). Karabalık örneklerinin tümü dişi olduğundan benzer karşılaştırma karabalık için yapılamamıştır.

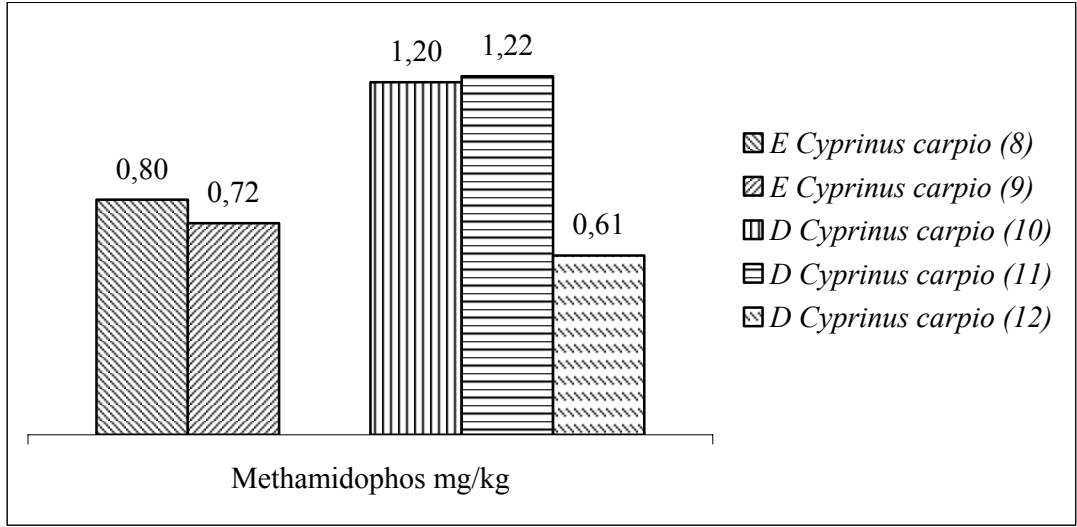


Şekil 4.56. Akgöl'den toplanan balık örneklerinin kasında MP derişimi (08.11.2002)

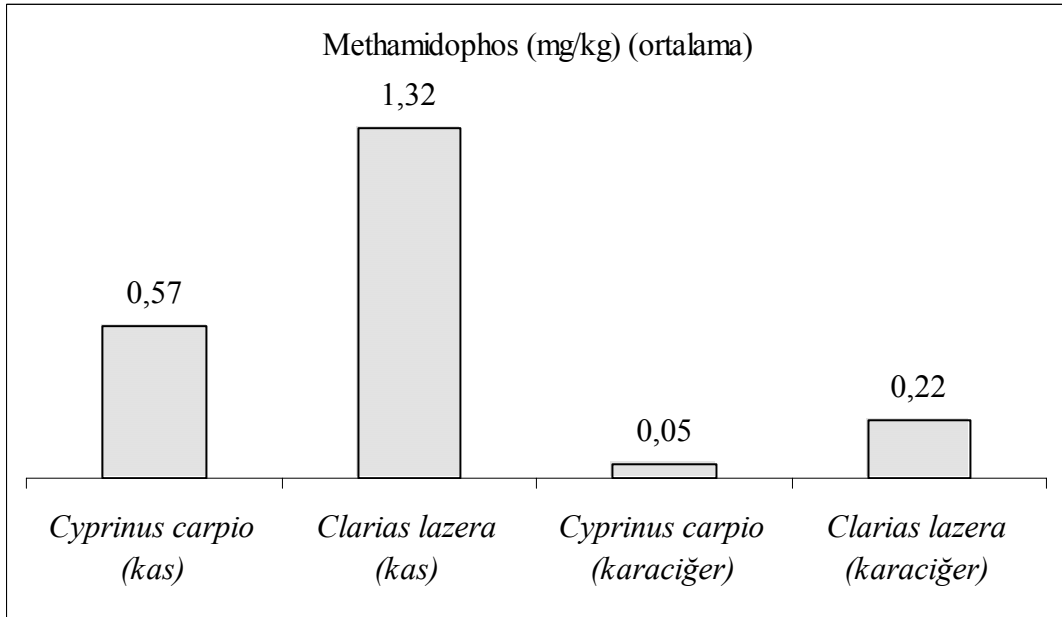


Şekil 4.57. Akgöl'den toplanan balık örneklerinin karaciğerinde MP derişimi (08.11.2002)





Şekil 4.58. Balık kasında MP Derişiminin cinsiyete göre karşılaştırması



Şekil 4.59. *Clarias lazera* (karabalık) ve *Cyprinus carpio* (sazan)'ın kas ve karaciğerindeki MP derişiminin karşılaştırılması

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

### 5.1. SONUÇLAR

Göksu Deltası Türkiye'nin de taraf olduğu çeşitli uluslar arası sözleşmeler ve T.C. yasalarınca korunan bir sulak alandır. Dünyada, bir sulak alanda görülen en fazla kuş türüne sahiptir. Delta etrafını saran tarım alanlarının ve yazlık konut amaçlı yapılaşmanın baskısı altında bulunmaktadır.

Tarımda verimi, ürün kalitesini ve raf ömrünü uzatmak amacıyla kullanılan tarımsal kimyasallar hedef olmayan alanlara yayılmaktadır. Uzun zincirli moleküllerden oluşan sentetik organik bileşikler olan pestisitler doğada birikim göstermektedirler. Özellikle verimli tarım alanları ile çevrili Göksu Deltası'nda etiket ve tavsiye dışı pestisit kullanımı fazladır.

Tez çalışmasında, Göksu Deltası'nın da içerisinde yer aldığı Silifke bölgesinde tarım alanlarında yaygın olarak kullanılan Endosülfan (organik klorlu) ve Methamidophos (organik fosforlu) pestisitlerinin sucul ekosistemdeki kalıntı düzeyleri araştırılmıştır. Akgöl ve Paradeniz Lagünleri ve su kanallarından seçilen dört örnekleme istasyonundan iki yıl ara ile su ve çökel örnekleri alınmıştır. Su ve çökel örnekleme Haziran ve Kasım aylarında yapılmıştır. Balık örnekleri aynı yıl içerisinde Haziran ve Kasım aylarında olmak üzere iki kere yapılmıştır.

Çökel ve organizmadaki pestisit analizleri; UNEP/IOC/IAEA ve FAO'dan alınan metotların modifiye edilerek kullanılmasıyla yapılmıştır. Su örneklerinde pestisit kalıntı analizi AOAC ve EPA kaynaklarında verilen yöntemlerin modifiye edilerek uygulanmasıyla yapılmıştır. Endosülfan analizinde GC/ECD, Methamidophos analizinde GC/NPD kullanılmıştır.

Endosülfan, 7:3 oranında  $\alpha$ -ES ve  $\beta$ -ES stereoizomerlerinden oluşmaktadır [30]. Genelde tüm analizlerde  $\alpha$ -ES derişimi  $\beta$ -ES derişiminden daha yüksek bulunmuştur. ESS, Endosülfanın analizlenebilen en yaygın metabolitidir [40,45,46].

Endosülfan sülfat tüm analizlerde genelde Endosülfandan ( $\alpha$ -ES +  $\beta$ -ES) daha düşük derişimlerde bulunmuştur.

EPA tatlı sularda su kalitesini korumak ve sucul yaşamın devamını sağlamak için Endosülfan derişimini ( $\alpha$ -ES+ $\beta$ -ES+ESS) maksimum 0,22  $\mu$ g/L olarak vermektedir. Göksu Deltası'ndan alınan su örneklerinde ortalama Endosülfan 176,89 ng/L saptanmıştır. Saptanan derişim EPA'nın vermiş olduğu sınırı aşmamakla birlikte zamanla artış göstermektedir. 28.06.2002 tarihinde alınan ilk su örneklerinde toplam 95,20 ng/L Endosülfan bulunurken 05.11.2004 tarihinde alınan son su örneklerinde 327,09 ng/L Endosülfan saptanmıştır. Su örneklerinin alındığı istasyonlar içerisinde en yüksek Endosülfan derişimi DSİ Kanalı'nda saptanmıştır (260,09 ng/L). En düşük derişim ise Çayırılı Deresi'nden alınan örneklerde saptanmıştır (71,23 ng/L).

Çökel örneklerinde su örneklerine göre daha düşük derişimlerde Endosülfan bulunmakla birlikte zamanla artış bu örneklerde de görülmektedir. 08.11.2000 tarihinde alınan çökel örneklerinde ortalama Endosülfan 0,08 ng/kg olarak bulunurken, 05.11.2004 tarihinde alınan çökel örneklerinde 0,85 ng/kg Endosülfan saptanmıştır. Çökel örneklerinde en düşük Endosülfan derişimi Akgöl'de (0,85 ng/kg), en yüksek DSİ Kanal'nda (4,09 ng/kg) bulunmuştur. Çökelerde Endosülfan kalıntı derişimi için ulusal ve uluslar arası herhangi bir sınır değeri verilmemiştir.

Paradeniz'de su ve çökel örneklerinde  $\alpha$ -ES derişiminin yıllarla arttığı saptanmıştır. Paradeniz'de su ve çökel örneklerinde  $\beta$ -ES derişiminin yıllarla arttığı saptanmıştır. Paradeniz'de Endosülfan sülfat derişiminin suda arttığı, çökelerde ise genelde değişmediği bulunmuştur. Paradeniz Göksu Deltası'ndaki en derin lagün olma özelliğinin yanı sıra denizle bağlantısı bulunan dinamik bir yapı göstermesinden dolayı, çökel ve suda pestisit artışının, gelecekte denizde de artışa yol açacağını göstermektedir.

DSİ Sulama Kanalında sudaki Endosülfan derişimi, çökeldeki Endosülfan derişiminden daha az bulunmuştur. Suda Endosülfan derişimi zamanla artış göstermekle birlikte, çökelerde artış görülmemektedir. Su örneklerinde Endosülfan derişimi, ES derişimine göre yüksek bulunmuştur.

Akgöl'den alınan su ve çökel örneklerinde Endosülfan derişimi Haziran ayında düşük, Kasım ayında yüksek bulunmuştur. Yıllarla hem çökelerde hem de su da Endosülfan derişiminin arttığı saptanmıştır.

Yapılan analizler sonucu bütün istasyon ve bütün tarihlerde  $\alpha$ -Endosülfan,  $\beta$ -Endosülfan ve ESS derişimleri suda çökelerde olduğundan daha yüksek bulunmuştur. Endosülfan grubu pestisitler suda ortalama 176,89 ng/L bulurken, çökelerde 0,76 ng/kg bulunmuştur. Sudaki en düşük derişimler Haziran ayında ve su kanallarında bulunmuştur. En yüksek derişimler ise Kasım ayında bulunmuştur. Çökelerdeki en düşük derişimler Kasım ayında, en yüksek derişimler ise genelde Haziran ayında bulunmuştur. Göksu Deltası ötrofik bir sulak alandır. Göksu Nehrinin getirdiği millerden oluşan alanda su kanallarında ve küçük derelerde akan su daima yüksek oranda askıda toprak partikülü içermektedir. Endosülfan suda çözünürlüğü çok düşük olan bir tarımsal kimyasaldır. Taşınımı genelde toprak partiküllerinin yüzeyine tutunarak olmaktadır. Bu nedenle Endosülfanın sudaki derişiminin çökelerdeki derişiminden daha yüksek bulunduğu düşünülmektedir. Çökelerde birikim hızı oldukça düşüktür. Çökelerde pestisit birikiminin izlenmesinde zaman aralıklarının geniş seçilmesi analiz sonuçlarının değerlendirilmesi açısından daha doğru olacağı düşünülmektedir.

Su örneklerinde MP derişimi zamanla artış göstermektedir. 28.06.2002 tarihinde yapılan ilk örneklemede alınan su örneklerinde ortalama 1,94 ng/L MP saptanırken, 05.11.2004 tarihinde alınan su örneklerinde ortalama 8,20 ng/L MP saptanmıştır. Dört farklı istasyondan alınan su örneklerinde en yüksek MP derişimi DSİ Kanalı'nda (15,23 ng/L), en düşük Paradeniz ve Akgöl'de (2,20 ng/L-2,31 ng/L) saptanmıştır. Çökel örneklerinde en yüksek derişim DSİ Kanalı'nda (21,29 ng/kg), en düşük Akgöl'de (12,81 ng/kg) saptanmıştır. Çökel örneklerinde MP derişiminde

zamanla bir artış gözlenmemektedir. Çökel örneklerinde ortalama 4,64 ng/kg MP saptanmıştır. Organik fosforlu bir pestisit olan MP yarılanma ömrü doğal su sistemlerinde 15,9 gün, çökelerde ise 7,7 gün olarak verilmektedir [165]. Türkiye’de MP etkili maddesi içeren pestisitlerin kullanımı Haziran 2004 tarihinden itibaren yasaklanmış olmasına karşın bölgede kullanımı halen devam etmektedir. Etiket dışı ve tavsiye edilen miktarın üzerinde kullanılması sonucu MP’nin sucul ekosistemde birikim gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Farklı beslenme alışkanlıkları göz önüne alınarak seçilen dört farklı balık türünün kasında ve karaciğerinde Endosülfan ve MP pestisitleri bulunmuştur. Balık örnekleri içerisinde en yüksek Endosülfan derişimi dip döküntüsü ile beslenen *Mugil cephalus* (kefal) örneklerinde bulunmuştur (29,77 µg/kg). En düşük Endosülfan derişimi ise *Alburnus crantıs* (Akmemed) örneklerinde bulunmuştur (13,13 µg/kg). Genel olarak bütün balık türlerinin kas dokusundaki pestisit kalıntısı karaciğerdekenden daha yüksek bulunmuştur. MP kalıntısı genel olarak bütün balık türlerinde Endosülfan kalıntısından daha büyük bulunmuştur. Analizi yapılan balık örneklerinde ortalama 2,87 mg/kg MP saptanmıştır. Bu derişim suda (5,28 ng/L) ve çökelerde (4,64 ng/L) bulunan derişiminden daha yüksektir.

Bütün balık türlerinin kasında ve karaciğerinde ( $\alpha+\beta$ ) Endosülfan kalıntı derişimi ESS derişiminden yüksek bulunmuştur. Genel olarak bütün balık türlerinin dişilerinde, erkeklerinden daha fazla pestisit bulunmuştur. Genel olarak bütün balık türlerinin ve kas ve karaciğerinde  $\alpha$ -Endosülfan kalıntı derişimi  $\beta$ -Endosülfan derişiminden yüksek bulunmuştur.

Endosülfan ve Methamidophos pestisitlerinin genel olarak sudaki derişimleri çökeldenkenden daha yüksek bulunmuştur. Çökelerde her iki pestisite ait kalıntı derişimi genel olarak zamanla düşük bir artış göstermektedir. Suda her iki pestisite ait kalıntı derişimi genel olarak zamanla daha fazla artış göstermektedir. Sulama kanallarından alınan su örneklerinde pestisit kalıntı derişimi, lagünlerden alınan su örneklerinden daha yüksek bulunmuştur. Sulama kanallarından alınan çökel örneklerindeki pestisit kalıntı derişimi, lagünlerden alınan çökel örneklerinden daha düşük bulunmuştur.

CODEX Alimentarius'da çeşitli gıdalarda olmasına izin verilen maksimum Endosülfan kalıntı derişimi, et için 0,1 mg/kg'dır. Balık analizlerinin hiç birinde bu değer aşılmamıştır. Balık kas ve karaciğerinde Endosülfan kalıntı derişimi µg/kg düzeyinde bulunmuştur.

Su ve çökelerde Methamidophos kalıntı derişimi için ulusal ve uluslar arası herhangi bir sınır değer bulunamamıştır. Aynı şekilde balık veya organizma için de böyle bir değere rastlanmamıştır.

## 5.2. ÖNERİLER

Göksu Deltası'nda su, çökel ve organizmada Endosülfan ve Methamidophos bulunmuştur. Endosülfan ile ilgili verilen sınır değerler aşılmamış olmakla birlikte zamanla bir artış olduğu gözlenmektedir. Endosülfan Türkiye'de ruhsatlı tek organik klorlu pestisitlerdir. Geniş spektrumlu bir tarımsal kimyasal olduğundan, özellikle meyve ve sebze tarımının yapıldığı Silifke'de yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu bölgede ne kadar kullanıldığı ile ilgili bir kayıt bulunmamaktadır. Üretici ilacı diğer illerden de satın aldığı için ilaç bayilerinin tutmuş oldukları satış kayıtları da kullanımı konusunda yeterli bilgi sağlamamaktadır.

MP ruhsatı 2004'de yenilenmemiş ve Haziran 2004'de de kullanımı tamamen yasaklanmıştır. MP tütün ve pamukta ruhsatlı bir pestisittir. Göksu Deltası'nda her iki ürünün de tarımı yapılmamakla birlikte Tamaron kullanımı yaygın ve fazladır. Organik fosforlu pestisitlerin birikim yapmadığı kabul edilmekle birlikte son yıllarda bu konu tartışmaya açılmıştır. Özellikle fazla miktarda kullanımı sonucu organik fosforlu pestisitlerin de birikebileceği son yıllardaki yayınlarda yer almaktadır. Yapılan analizler sonucu Methamidophos özellikle balıklarda yüksek derişimde bulunmuştur.

Yasaklanan pestisitlerin halen kullanıldıkları görülmektedir. Özellikle tarımsal kimyasalların kullanımı denetlenmeli ve tavsiye ve etiket dışı kullanımı engellenmelidir.

Çalışmanın devamında aynı bölgede, indikatör canlılar ve kilit örnekleme istasyonları seçilerek pestisit kalıntı derişiminin değişimi rutin olarak izlenmelidir. Yapılan çalışma sonucunda sudaki Endosülfan kalıntı derişiminin zamanla artarak değiştii görülmüştür. Bu pestisit belirlenen zaman aralıklarında rutin olarak izlenmesi ile bu bölgedeki dağılım modelini veren çalışma yapılmalıdır.

Özel bir bölge olan Göksu Deltası ile tarım alanlarının arasında kalan araziler kamulaştırılarak bir tampon bölge oluşturulmalıdır. Bölgede kalıcı veya geçici yerleşim tamamen engellenmeli, şimdiye kadar olanlar da kesinlikle kaldırılmalıdır. Delta içerisinde avcılığa veya kültür balıkçılığın kesinlikle izin verilmemeli kanuni yaptırımlar sonuna kadar uygulanmalıdır.

Özel Çevre Koruma alanı içerisinde şahısların ve çeşitli kooperatiflerin kullandığı alanlar kaldırılmalıdır.

Delta içerisine motorlu araç girişi belirli yollarla sınırlandırılmalı ve kontrol altına alınmalıdır.

Göksu Deltası Göksu Nehrinin taşkınlarıyla oluşan bir bölge olduğundan Delta içerisindeki su kanallarının suyu kesilmemeli veya yönleri değiştirilmemelidir. Yıllık taşkınlarda bölgede yaşayanlar zarar gördüklerinden Göksu Nehri üzerine su tutan barajların yapılması planlanmaktadır. Bu durumda Akdeniz'deki zayıf akıntı ile dengede olan su akımı kesileceğinden deltanın yok olma tehlikesi ile karşılaşması mümkündür. Ayrıca nehir sularının tutulması sonucu deltada yer alan bir çok lagün geri dönüşümü olmaksızın zarar görecek, ötrofik yapıdaki göller tuzlanarak kuruyacaktır. Bu durumda Delta'da ki canlı yaşam kaybolma tehlikesi ile karşı karşıya kalacaktır.

Göksu Deltası doğa ve bilim turizmi için geliştirilecek sürdürülebilir yönetim planları ile bir çok araştırmacıya ev sahipliği yapabilecek ve ülke ekonomisine girdi sağlayabilecek özelliktedir.

Göksu Deltasında planlanacak zamanlarda su, çökel, balık örneklerinde bölgede kullanılan pestisitlerin kalıntıları, metabolitleri ve hidroliz ürünleri izlenmelidir.



## KAYNAKLAR

- [1] Worthing, C.R., Hance, R.J., “The Pesticide Manual” 9th, The British Crop Protection Council, 0-948404-42-6, 1141s (1991).
- [2] Kamrin, M.A., “Pesticide Profiles”, CRC Pres LLC, ISBN 0-56670-190-2, 676s, (2000).
- [3] Öztürk, S., “Tarım İlaçları”, s.174, İstanbul, (1990)
- [4] Matsumara, F., “Toksikoloji of Insecticides” 2<sup>nd</sup> Ed. Plenum Press. Newyork, 550s, (1985).
- [5] Bailey, S., “Pesticide residues in Great Britain; organochlorine pesticides, organophosphorus pesticides and fumigant residues in home-produced and imported wheat” *Pestic.Sci.*,13:373-378, (1992)
- [6] Perugini, M., Cavaliere, M., Giammarino, A., Mazzone, P., Oliveri, V., Amorena, M. “Levels of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in some edible marine organisms from the Central Adriatic Sea”, *Chemosphere*, (57): 391-400, (2004).
- [7] Borga, K., Gabrielsen, G.W., Skaree, U.J., “Biomagnification of organochlorines along a Barents sea food chain” *Environmental Pollution* 113, pp 187-198, (2001).
- [8] Streit, B., “Bioaccumulation processes in ecosystem”, *Experientia* 48, 955-970, (1992).
- [9] Tanabe, S., Tanaka, H., Tatsukawa, R., “Polychlorobiphenyls,  $\Sigma$ DDT, and hexachlorocyclohexane isomers in the westrn North Pacific ecosystem. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 13, 731-738, (1984).
- [10] Fisk, A.T., Norstrom, R.J., Cymbalisky, C.D., Muir, D.C.G., “Dietary accumulation and depuration of hydrophobic organ chlorines: bioaccumulation parameters and their relationship with the octanol/water partition coefficient” *Environmental Toxicology and Chemistry* 17, 951-961, (1998).

- [11] Di Muccio, A., Stefanelli, P., Funari, E., Barbini, D. A., Genarali, T., Pelosi, P., Girolemetti, S., Amendola, G., Vanni, F., Di Muccio, S., "Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in 12 edible marine organisms from the Adriatic Sea, Italy, Spring 1997. Food Additives and Contaminants 19(12), 1148-1161, (2002).
- [12] Sapozhnikova, Y., Bawardi, O., Schlenk, D., "Pesticides and PCBs in sediments and fish from the Salton Sea, California, USA", Chemosphere 55, s.797-809, (2004).
- [13] Galley, R.A.E., "The contraction of the pesticides used public health programmes to the pollution of the environment" 1. General and DDT.WHO/VBC/71, 326, (1971).
- [14] Dikshith, T.S., Raizada, R.B. "Effect of pesticide on the endocrine systems. In: T.S.S Dikshit (Ed): Toxicology of Pesticides in Animals" p.256-265. CRC Press. Inc. Boca Raton Florida, (1990).
- [15] Mitjavila, S., Carrera, G., Biogegrain, A., Derache, R.. "Evaluation of toxic risk of DDT in rat during accumulation" Arch. Environ. Contamin. Toxicol., 7: 423-447, (1981).
- [16] Kaya, S., Pirinççi İ., Bilgili, A., "Pestisitler, Veteriner Hekimliğinde Toksikoloji" Medisan, 235s, (1998).
- [17] Türkmen, Ş., "Çandarlı Körfezinde Deniz Suyunda Bakır (Cu), Çinko (Zn), Kadmiyum (Cd), Civa (Hg) Dağılımı ve Bunların Mevsimsel Değişimi" (Yüksek lisans Tezi), s.99, (1984).
- [18] Fred, A., Jr., Beroza, M., Bowman, M.C., "Cocultivation of DDT with water" Agr. and Food Chem. 11, 278-280, (1963).
- [19] Woodwell, G. M., Craig, P.P., Johnson, H. A., "DDT in the Biosphere: Where does it go?" Yayın Serisi:35 s 211-282 Ankara. (1972).
- [20] Pastor, D., Boix, J., Fernandez,V., Albaiges, J., "Bioaccumulation of Organochlorinated Contaminants in Three Estuarine Fish Species" Marine Pollution Bulletin, Vol.32, No 3, pp 257-262 Porte, J., (1996).
- [21] Goldberg, E.D., The Health of Oceans, Unesco Press, Paris. (1976).

- [22] Edwards, C.C., "Persistent Pesticides in Environment" CRC-Press, Inc., Cleveland, Ohio, (1976).
- [23] Albaiges, C., "Bioaccumulation Patterns of Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Bivalves, Crustaceans and Fish" Arch. Env. Contam. Tox., 26, 273-281, (1993).
- [24] Tuğrul, S., Polat, Ç., Baştürk, Ö., Salihoğlu, İ., "Marmara-Karadeniz arasındaki besin elementlerinin taşınımı, doğal ve karasal kaynaklı girdilerin Marmara ekosistemine etkilerinin karşılaştırılması" Büy. Şeh. Atıksu Yönetimi ve Deniz Kir. Kont. Semp., İstanbul. (1998).
- [25] Zhou, J.L., Maskaoui, K., Qiu, Y.W., Hong, H.S., Wang, Z.D., "Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China" Environmental Pollution 113, pp 373-384, (2001).
- [26] Borga, K., Gabrielsen, G.W., Skaare, J.U., "Biomagnification of organochlorines along a Barents Sea food chain", Environmental Pollution 113, 187-198, (2001).
- [27] Guruge, K.S., Watanabe, M., Tanaka, H., Tanabe, S., "Accumulation status of persistent organochlorines in albatrosses from the North Pacific and the Southern Ocean" Environmental Pollution, 114, pp 389-398. (2001).
- [28] Bowman, M. C., Fred, A., Jr., Lofgren, C. S., Beroza, M., "Chlorinated Insecticides: Fate in Aqueous Suspensions Containing Mosquito Larvae" Science 146, 1480-1481, (1964).
- [29] Raymond, M.H.C., Derek, G., Grift, "Annual cycle PCBs and Organohalogen Pesticides in Air in Southern Ontario, Atmospheric Transport and Sources", Env. Sci. Tech. 26, 276-283. (1992).
- [30] HazDat "Endosulfan. Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR)" Atlanta, GA., (2000).
- [31] EPA. 1997. "Identification and listing of hazardous waste. Hazardous constituents" U.S. Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulations. 40 CFR 261, Appendix VIII. (1997).

- [32] Barnes DG, Dourson M. Reference dose (RfD): "Description and use in health risk assessments". U.S. Environmental Protection Agency. Regul Toxicol Pharmacol 8:471-486. (1988).
- [33] EPA. 1990. Interim methods for development of inhalation reference concentrations. Washington, DC: U.S, Environmental Protection Agency, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Environmental Criteria and Assessment Office. EPA600/8-90/066, (1990).
- [34] Hoechst. "Summary and evaluation of the toxicity data for endosulfan - substance technical. (code: HOE 002671)" Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt, Germany. Report no. 90.0848. [unpublished study] (1990).
- [35] Lebailly P, Vigreux C, Lechevrel C, et al. "DNA damage in mononuclear leukocytes of farmers measured using the alkaline comet assay: Modifications of DNA damage levels after a one-day field spraying period with selected pesticides". Cancer Epidemiol Biomarkers Prev 7:929-940, (1998).
- [36] Erişim: [http:// www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles) [04.04.2005]
- [37] Deema, P., Thompson, E., Ware, G.W., "Metabolism, storage and excretion of C14- endosulfan in the Mouse", J.Econ Entomol 59:546-550 (1966).
- [38] Gorbach SG, Christ OE, Kellner H, et al. "Metabolism of endosulfan in milk sheep". J Agric Food Chem 16:950-953 (1968).
- [39] Dorough, H.W., Huntanen K., Marshall T.C., "Fate of Endosulfan in rats and toxicological consideration of apolar metabolites" Pesticide Biochemistry Physiology 8:241-252 (1978).
- [40] WHO. Endosulfan. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 40. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 1-62 (1984).
- [41] Kullman, S.W., Matsumuro, F., "Metabolic pathways utilize by Phanerocheate. chrysosporium for degradation of the cyclodiene pesticide Endosulfan", Applied and Environmental Microbiology, p. 593-600 (1996).

- [42] Dorrough, H.W., Huntanen K., Marshall T.C., "Fate of Endosulfan in rats and toxicological consideration of apolar metabolites" *Pesticide Biochemistry Physiology* 8:241-252 (1978).
- [43] Schumacher, H.G., Klein, W., & Korte, F., "Contributions to ecological chemistry. XXXII. Photochemical reactions of endosulfan in solution." *Tetrahedron Lett.*, 24: 2229-2232 (in German) (1971).
- [44] Schuphan, I., Sajko, B., Ballschmiter, K.Z., "On chemical and photochemical breakdown of the cyclodien-insecticides, aldrin, dieldrin, endosulfan and other hexachlorobicyclo-(2.2.2)-hepten-derivatives." *Z. Naturforsch.*, 27b: 147-156 (in German) (1972).
- [45] FAO/WHO (1968) "Endosulfan. In: 1967 Evaluations of some pesticide residues in food", Rome, Food and Agriculture Organization of the United Nations. (1967).
- [46] Martens, R. "Degradation of endosulfan-8,9-Carbon-14 in soil under different conditions". *Bull. environ. Contam. Toxicol.*, 17: 438-446 (1977).
- [47] Cassil, C.C., Drummond, P.E.G. "A plant surface oxidation product of endosulfan". *J. econ. Entomol.*, 58: 356-357 (1965).
- [48] Archer, T.E., Nazer, I.K., Crosby, D.G., "Photodecomposition of endosulfan and related products in thin films by ultraviolet light irradiation". *J. agric. food Chem.*, 20: 547-555 (1972).
- [49] Eichelberger, J.W. & Lichtenberg, J.J. "Persistence of pesticides in river water". *Environ. Sci. Technol.*, 5: 541-544. (1971).
- [50] Martens, R., "Degradation of endosulfan by microorganisms in soil and ground water". *Boden. Lufthyg. Beolen, (Dahlem)*, 37: 167-173 (in German) (1972).
- [51] Krishnan K, Andersen ME., "Physiologically-based pharmacokinetic modeling in toxicology", In: Wallace Hayes, ed. *Principles and Methods of Toxicology*. 3rd edition. New York, NY: Raven Press, Ltd (1994).
- [52] Maier-Bode H. "Properties, effect, residues and analytics of the insecticide endosulfan". *Residue Rev* 22:1-44 (1968).

- [53] NRCC. "Endosulfan: Its effects on environmental quality". Ottawa, Ontario: National Research Council Canada, Environmental Secretariat. Publication no. NRCC 14098 (1975).
- [54] EPA, "Water-related environmental fate of 129 priority pollutants". **Vol. I:** Introduction and technical background, metals and inorganics, pesticides and PCB's. Washington, DC: U.S. (1979).
- [55] Coleman PF, Dolinger, PM. "Endosulfan monograph number four: Environmental health evaluations of California restricted pesticides". Prepared by Peter M. Dolinger Associates, Menlo Park, CA. Sacramento, CA: State of California Department of Food and Agriculture (1982).
- [56] HSDB. "Hazardous Substance Data Bank. National Library of Medicine". National Toxicology Program. Bethesda, MD. (1999).
- [57] IRIS 2000. IRIS Substance File. "Endosulfan. Integrated Risk Information System". Erişim: <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/subst/0235.htm>. [31.03.2000].
- [58] Budavari S, ed. The Merck Index. "An encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals". 11th ed. Rahway, NJ: Merck & Co., Inc. (1996).
- [59] Suntio LR, Shiu WY, MacKay D, et al., "Critical review of Henry's Law constants for pesticides". Rev Environ Contam Toxicol 103:1-59. (1988).
- [60] Tomlin C., "Endosulfan. The pesticide manual: Incorporating the agrochemicals handbook". 10th ed. Crop Protection Publications, and The Royal Society of Chemistry. 388-390 (1994).
- [61] EPA, 1984. "Analytical reference standards and supplemental data: The pesticides and industrial chemicals repository". EPA, Las Vegas, NV. EPA 600/4-84-082. October (1984).
- [62] RTECS. 1989. "Registry of Toxic Effects of Chemical Substances. U.S. Department of Health and Human Services", National Institute for Occupational Safety and Health, Washington, DC. May 11, 1989.
- [63] NIOSH. 1997. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards. "Endosulfan". U.S. Department of Health and Human Services. National Institute for Occupational Safety and Health. June (1997).

- [64] CHEMLINE. Chemical Dictionary On-Line. National Library of Medicine, Bethesda, MD. (1989).
- [65] OHM/TADS. 1989. Oil and Hazardous Materials/Technical Assistance Data System. Chemical Information Systems. September 14, (1989).
- [66] Sittig M, ed. Priority toxic pollutants: Health impacts and allowable limits. Park Ridge, NJ: Noyes Data Corp, 208-213. (1980).
- [67] EPA. 1987. "Health effects assessment for alpha- and beta- endosulfan". Cincinnati, OH: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Environmental Criteria and Assessment Office. EPA/600/8-88-034. (1987).
- [68] Maybe WR, Smith JH, Podoll RT, et al., "Aquatic fate process for organic priority pollutants". Final Report. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency. EPA-440/4-81-014. (1982).
- [69] Montgomery JH., Agrochemicals desk reference- environmental data. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 192-193 (1993).
- [70] Hapeman CJ, Schmidt WF, Rice CP, et al., "Structural and thermodynamic considerations in the isomeric conversion of endosulfan". 213th National Meeting of the American Chemical Society, San Francisco, California, USA, April 13-17, 1997. Abstracts of Papers American Chemical Society 213(1-3) (1997).
- [71] Rice CP, Chernyak SM, Hapeman CJ, et al., "Air-water distribution of the endosulfan isomers". J Environ Qual 26:1101-1106. (1997).
- [72] Metcalf RL. Insect control technology. In: Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Ed. New York, NY. John Wiley & Sons. (1995).
- [73] Verschueren K., Handbook of environmental data on organic chemicals. Second Edition. New York, NY: Van Nostrand Reinhold Company, Inc. (1977).
- [74] EPA. 1982c. Aquatic fate process data for organic priority pollutants. Final report. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency. EPA-440/4-81-014 (1982).

- [75] Weil LG, Dure G, Quentin KL., "Solubility in water of insecticide chlorinated hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in view of water pollution." Z Wasser Abwasser Forsch 7:169-175. (German) (1974).
- [76] Hansch C, Leo A, Hoekman D, eds., Exploring QSAR. "Hydrophobic, electronic, and steric constants". Washington, DC: American Chemical Society, 50. (1995).
- [77] White-Stevens R, ed., "Pesticides in the environment" Vol. 1, part 1, part 2, New York, NY: Marcel Dekker, Inc., 89, 140, 214-216, 227-236. (1971).
- [78] Coutselinis A, Kentarchou P, Boukis D., "Separation and identification of the insecticide "endosulfan" from biological materials". Forensic Sci 8:251-254. (1976).
- [79] Demeter J, Heyndrickx A., "Selection of a high-performance liquid chromatographic cleanup procedure for the determination of organochlorine pesticides in fatty biological extracts". Vet Hum Toxicol 21:151-155 (1979).
- [80] Demeter J, Heyndrickx A, Timperman J, et al., "Toxicological analysis in a case of endosulfan suicide". Bull Environ Contam Toxicol 18:110-114. (1977).
- [81] Le Bel GL, Williams DT. "Determination of halogenated contaminants in human adipose tissue". J Assoc Off Anal Chem 69:451-458 (1986).
- [82] Griffith FD, Blanke RV., "Microcoulometric determination of organochlorine pesticides in human blood". J Assoc Off Anal Chem 57:595-603 (1974).
- [83] Vidal JLM, Arrebola FJ, Fernandez-Gutierrez A, et al., "Determination of endosulfan and its metabolites in human urine using gas chromatography-tandem mass spectrometry". J Chromatogr 719:71- 78 (1998).
- [84] Kazen C, Bloomer A, Welch R, et al., "Persistence of pesticides on the hands of some occupationally exposed people". Arch Environ Health 29:315-318 (1974).
- [85] Guardino XC, Serra J, Obiols MG, et al., "Determination of DDT and related compounds in blood samples from agricultural workers". J Chromatogr A 719(1):141-147 (1996).



- [86] Demeter J, Heyndrickx A., "Two lethal endosulfan poisonings in man". J Anal Toxicol 2:68-74 (1978).
- [87] Williams DT, Le Bel GL, Junkins E., "Organohalogen residues in human adipose autopsy samples from six Ontario municipalities". J Assoc Off Anal Chem 71:410-414 (1988).
- [88] Mariani G, Benfenati E, Fanelli R., "A NICI-GC-MS method to analyze endosulfan in biological samples". Int J Environ Anal Chem 58(1-4):67 (1995).
- [89] Bennett DA, Chung AC, Lee SM., "Multiresidue method for analysis of pesticides in liquid whole milk". J AOAC Int 80(5):1065-1077 (1997).
- [90] Chopra NM, Mahfouz AM., "Further investigations into the metabolism of endosulfan I, endosulfan II and endosulfan sulfate in tobacco leaf". Beitr Tabakforsch 9:176-179. (1977).
- [91] EPA, "Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air: Method T0-4. Second supplement. Office of research and development, quality assurance division". Research Triangle Park, NC. (1988).
- [92] EPA, "Land disposal restrictions. Universal treatment standards. U.S. Environmental Protection Agency". Code of Federal Regulations. 40 CFR 268.48 (1997).
- [93] EPA, "Standards for owners and operators of hazardous waste treatment, storage, and disposal facilities". Ground-water monitoring list. U.S. Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulations. 40 CFR 264, Appendix IX. (1997).
- [94] EPA, "Methods for the determination of nonconventional pesticides in municipal and industrial wastewater". Method 1656. EPA, Office of Water. Washington, DC. EPA 821 RR-92-002. April (1992).
- [95] FDA, "Pesticide analytical manual", Vol. 1, 3rd edition, "Multiresidue methods. Method 302: Method for Nonfatty Foods; Method 303: Method II

for Nonfatty Foods, Method 304: Method for Fatty Foods". FDA, US Department of Health and Human Services (1994).

- [96] Fisk JF. "Semi-volatile organic analytical methods - general description and quality control considerations. In: Perket CL, ed. Quality control in remedial site investigation: Hazardous and industrial solid waste testing", ASTM Spec Tech Publ 925. Vol. 5, American Society for Testing and Materials, 143-156 (1986).
- [97] Fukuhara K, Takeda M, Uchiyama M., "Studies on analysis of pesticide residues in foods (XXV): Analytical method for endosulfan in crops" *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* 18:149-153 (1977).
- [98] Giabbai M, Roland L, Chian ESK., "Trace analysis of organic priority pollutants by high resolution gas chromatography and selective detectors (FID, ECD, NPD and MS-DS): Application to municipal waste water and sludge samples. In: Frigerio A, ed. Chromatography in biochemistry, medicine, and environmental research". Analytical Chemistry Symposia Series, 13. **Vol. 1**, Amsterdam, Netherlands: Elsevier Scientific Publishing Company, 41-52 (1983).
- [99] Goebel H, Gorbach S, Knauf W, et al., "Properties, effects, residues, and analytics of the insecticide endosulfan". *Residue Rev* 83:1-165 (1982).
- [100] Kutz FW, Yobs AR, Yang HS, C., "National pesticide monitoring programs. In: Lee RE, ed. Air pollution from pesticides and agricultural processes". FL: CRC Press, 95-136 (1976).
- [101] Marsden PJ, Pearson JG, Bottrell DW., "Pesticide analytical methods - general description and quality control considerations. In: Perket CL, ed. Quality control in remedial site investigation: Hazardous and industrial solid waste testing (ASTM Spec Tech Publ 925)". Vol. 5. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, 198-212 (1986).
- [102] Mitchell LR., "Collaborative study of the determination of endosulfan, endosulfan sulfate, tetrasul, and tetradifon residues in fresh fruits and vegetables". *J Assoc Off Anal Chem* 59:209-212 (1976).

- [103] Musial CJ, Peach ME, Stiles DA. "A simple procedure for the confirmation of residues of alpha and beta-endosulfan, dieldrin, endrin, and heptachlor epoxide". *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 16:98-100 (1976).
- [104] Noroozian E, Maris FA, Nielen MWF, et al., "Liquid chromatographic trace enrichment with on-line capillary gas chromatography for the determination of organic pollutants in aqueous samples". *Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications* 10:17-24 (1987).
- [105] Zoun PEF, Spierenburg TJ, Baars AJ., "Gas chromatographic determination of endosulfan in fish and water samples". *J Chromatogr* 393:133-136 (1987).
- [106] Kaur I, Kumar A, Duraja P., "Separation of endosulphan and its major metabolites by GC and HPLC". *Biomed Chromatogr* 11:33-35 (1997).
- [107] Magdic S, Pawliszyn JB., "Analysis of organochlorine pesticides using solid-phase microextraction". *J Chromatogr A* 723(1):111-122 (1996).
- [108] EPA, "Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air: Method T0-4. Second supplement. Office of research and development, quality assurance division". Research Triangle Park, NC (1988).
- [109] EPA, "Effluent guidelines and standards. Electroplating point source category". U.S. Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulations. 40 CFR 413.02 (1986).
- [110] EPA, "Criteria for municipal solid waste landfills". U.S. Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulations. 40 CFR 258. Appendix II. (1991).
- [111] Chau ASY, Terry K., "Confirmation of pesticide residue identity: IV. Derivative formation in solid matrix for the confirmation of alpha- and beta-endosulfan by gas chromatography". *J Assoc Off Anal Chem* 55:1228-1231 (1972).
- [112] Bennett, D.A., Chung, A.C., Lee, S.M., "Multi residue method for analysis of pesticides in liquid whole milk" *J.AOCA Int*80(5):1065-1077 (1997)
- [113] Pokharkar DS, Deth MD., "Gas-liquid chromatographic studies on residues of endosulfan on chili fruits". *J Environ Sci Health B*16:439-451 (1981).

- [114] Dreher RM, Podratzki B., "Development of an enzyme-immunoassay for endosulfan and its degradation products". *J Agric Food Chem* 36:1072-1075, (1988).
- [115] Lee, N., Beasley, H.L., Kimber, S., WL., et al. "Application of immunoassays to studies of the environmental fate of Endosufan". *J. Agrig. Food Chem.* 45(10):4147-4145, (1997).
- [116] Lee N, Beasley HL, Silburn M, et al., "Validation and application of immunoassays to studies of the environmental fate of endosulfan". 213th National Meeting Of The American Chemical Society, San Francisco, California, USA, April 13-17, 1997. Abstracts of Papers American Chemical Society. Abstract 117 (1997).
- [117] Mackay, Donald, Shui, Wan-Ying, and Ma, Kuo-Ching, "Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate of Organic chemicals". Lewis Publishers 351 and 374 (1997).
- [118] Coutselinis A, Kentarchou P, Boukis D., "Separation and identification of the insecticide "endosulfan" from biological materials". *Forensic Sci* 8:251-254 (1976).
- [119] Bidleman TF., "Interlaboratory analysis of high molecular weight organochlorines in ambient air". *Atmos Environ* 15:619-624 (1981).
- [120] EPA, Methods and guidance for analysis of water. Method 508: Determination of chlorinated pesticides in water by gas chromatography with an electron capture detector. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. EPA 821-c-97-001 (1997).
- [121] EPA, "Methods and guidance for analysis of water. Method 508.1: Determination of chlorinated pesticides, herbicides, and organohalides by liquid-solid extraction and electron capture gas chromatography". U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. EPA 821-c-97-001 (1997).
- [122] EPA, "Methods and guidance for analysis of water. Method 525.2: Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry".

U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. EPA 821-c-97-001 (1997).

- [123] Woodrow JE, Majewski MS, Seiber JN., “Accumulative sampling of trace pesticides and other organics in surface water using XAD-4 resin”. *J Environ Sci Health B21:143-164* (1986).
- [124] Eichelberger JW, Lichtenberg JJ., “Persistence of pesticides in river water”. *Environ Sci Technol 5:541-544* (1971).
- [125] EPA, “Test methods for evaluating solid waste. Volume IB: Laboratory manual, physical/chemical methods”. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response. SW-846 (1986).
- [126] EPA, “Method 608-organochlorine pesticides and PCBs”. U.S. Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulations. 40 CFR 136, Appendix A. (1991).
- [127] EPA. 1992a. Methods for the determination of nonconventional pesticides in municipal and industrial wastewater. Method 1656. EPA, Office of Water. Washington, DC. EPA 821 RR-92-002. April 1992.
- [128] Helfrich LA, Weigmann DL, Hipkins P, Stinson ER., “Pesticides and Aquatic Animals: A Guide to Reducing Impacts on Aquatic Systems [Web Page]”, erişim: <http://www.ext.vt.edu/pubs/waterquality/420-013/420-013.html>. (1996). [15.04.2005]
- [129] Greve PA, Wit SL., “Endosulfan in the Rhine River”. *J Water Pollut Control Fed 43:2338-2348* (1971).
- [130] Kaur I, Mathur RP, Tandon SN, et al., “Persistence of endosulfan (technical) in water and soil”. *Environmental Technology 19(1):115-119* (1998).
- [131] Ernst W., “Determination of the bioconcentration potential of marine organism- A steady state approach. I. Bioconcentration data for seven chlorinated pesticides in mussels(*mytilus edulis*) and their relation to solubility data”. *Chemosphere 11:731-740* (1977).

- [132] Novak B, Ahmad N., "Residues in fish exposed to sublethal doses of endosulfan and fish collected from cotton growing area". J Environ Sci Health B24:97-109 (1989).
- [133] Roberts D., "The assimilation and chronic effects of sub-lethal concentrations of endosulfan on condition and spawning in the common mussel *Mytilus edulis*". Marine Biology 16:119-125 (1972).
- [134] Schimmel SC, Patrick JM Jr, Wilson AJ Jr., "Acute toxicity to and bioconcentration of endosulfan by estuarine animals". In: Mayer FL, Hamelink JL, eds. Aquatic toxicology and hazard evaluation, ASTM STP 634. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, 241-252 (1977).
- [135] EPA, "Endosulfan; tolerances for residues". U.S. Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulations. 40 CFR 180.182 (1982).
- [136] El Beit IOD, Wheelock JV, Cotton DE., "Factors involved in the dynamics of pesticides in soils: The effect of pesticide concentration on leachability and adsorption". Int J Environ Stud 16:181-187 (1981).
- [137] Cotham WE Jr, Bidleman TF., "Degradation of malathion, endosulfan, and fenvalerate in seawater and seawater/sediment in microcosms". J Agric Food Chem 37:824-828 (1989).
- [138] HSDB, "Hazardous Substance Data Bank. National Library of Medicine". National Toxicology Program. Bethesda, MD (1999).
- [139] EPA, "National Recommended Water Quality Criteria-Correction". U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water. EPA822-Z-99-001 (1999).
- [140] EPA, U.S. "Environmental Protection Agency" Code of Federal Regulations. 40 CFR 26 268.48 (1999).
- [141] CODEX Alimentarius, Vol 2B, (1995).
- [142] Banerjee BD, Hussain QZ., "Effect of sub-chronic endosulfan exposure on humoral and cell-mediated immune responses in albino rats". Arch Toxicol 59:279-284 (1986).
- [143] Hoechst, "Endosulfan - substance technical (code HOE 02671 OI ZD96 0002): Testing for toxicity by repeated oral administration (1-year feeding

study) to Beagle dogs”. Conducted for Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt, Germany. Project no. 87.0643 (1989).

- [144] IARC, “IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk to humans”. Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs volumes 1 to 42. Supplement 7. International Agency for Research on Cancer. Lyon, France (1987).
- [145] IARC, “IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Overall evaluations of carcinogenicity” (on-line search). International Agency for Research on Cancer. Erişim: <http://193.51.164/default.html> (1998). [11.03.2004]
- [146] NTP, “NTP Technical Report. TR-062. 01/18/78. NTP Chemical Repository (Radon Corporation, August 29, 1991). Endosulfan”. National Toxicological Program. National Institute of Environmental Health Sciences (1991).
- [147] Erişim: [http://ntp-db.niehs.nih.gov/NTP\\_Rep..em\\_H&S/NTP\\_Chem1/Radian115-29-7.txt](http://ntp-db.niehs.nih.gov/NTP_Rep..em_H&S/NTP_Chem1/Radian115-29-7.txt) [15.03.2004]
- [148] Huff, J.E., Bates, R., Eustis, S.L., Haseman, J.K., McConnell, E.E., “Malathion and malaoxon: histo- pathology reexamination of the National Cancer Institute's Carcinogenesis Studies”. Environ. Res., 37:154-173 (1985).
- [149] REUBER, M.D., “Carcinogenicity and toxicity of malathion and malaoxon”. Environ. Res., 37 : 119-153 (1985).
- [150] Krohn, J., “Water solubility of methamidophos. Bayer AG (PC 197)” (1987).
- [151] Meister, R.T., “Farm Chemicals Handbook'95”. Meister Publishing Company. Willoughby, OH (1995).
- [152] Kidd, H. and D. James (eds.) “Agrochemicals Handbook”. Third Edition. Royal Society of Chemistry. Cambridge, England 455s, (1994).
- [153] Krohn, J., “Density of Methamidophos”. Bayer AG (PC 1068), (1995).
- [154] Krohn, J., “Solubility of Methamidophos in organic solvents at 20°C”. Bayer AG (PC 206) (1987).

- [155] FAO/WHO, "Guide to Codex recommendations concerning pesticide residues. Part 8. Recommendations for methods of analysis of pesticide residues". 4th ed. Rome, Codex Committee on Pesticide Residues (1989).
- [156] FAO, "Guidelines on good labelling practice for pesticides". Rome, Food and Agriculture Organization of the United Nations (1985).
- [157] FAO, "International code of conduct on the distribution and use of pesticides". Rome, Food and Agriculture Organization of the United Nations (1986).
- [158] FAO/WHO, "Pesticide residues in food – 1990". Report of the Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and a WHO Expert Group on Pesticide Residues. Rome, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO Plant Production and Protection Paper 102) (1990).
- [159] Hussain, M.A., Anticholines-terase Properties of Methamidophos and Acephate in Insects and Mammals. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 38:131-138 (1987).
- [160] Mineau, P., "Cholinesterase-Inhibiting Insecticides: Their Impact on Wildlife and the Environment" (1991).
- [161] Senanayake, N., Karalliedde L., "Neurotoxic Effects of Organophosphorus Insecticides". N. Engl. J. Med. 316:761-763 (1987).
- [162] Smith, G.J., "Pesticide Use and Toxicology in Relation to Wildlife: Organophorous and Carbamate Compounds". U.S. Dept. Of Interior, FWS Resource Publication 170. s. 71 (1987).
- [163] Gary, N.E. and Lorenzen K. "Effect of Methamidophos on Honey Bees (Hymenoptera: Apidae) During Alfalfa Pollination". J. Econ. Entomol. 82(4):1067-1072 (1989).
- [164] FAO/WHO, "Codex maximum limits for pesticide residues". Codex Alimentarius Commission, CAC/Vol. XIII., Supplement 1 & 2, 3rd ed. Rome, Food and Agriculture Organization of the United Nations (1986).



- [165] U.S. Environmental Protection Agency, Pesticide Environmental Fate One Line Summary: Methamidophos. U.S. EPA Environmental Fate and Effects Division. Washington, DC (1989).
- [166] 8. V. Yıllık Kalkınma Planı DPT Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu.
- [167] Erişim: <http://ekutup.dpt.gov.tr/imsalatsa/kimya/oik603.pdf> [21.04.2005]
- [168] Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Mersin Tarım İl Müdürlüğü 2004 yılı Çalışma Raporu ve 2005 yılı Program Teklifleri, Bitki Koruma Şube Müdürlüğü. Mersin, (2004).
- [169] Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğünden 4982 sayılı Bilgi Edinme Kanunu Kapsamında alınan bilgi, (2004).
- [170] 8. V Yıllık Kalkınma Planı Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Tarım İlaçları Alt Komisyonu Raporu s.73, (2001).
- [171] 17 Mayıs 1994 tarih ve 21937 Sayılı Resmi Gazete (1994).
- [172] Erişim: <http://www.cevre.gov.tr/dogal> [20.04.2005]
- [173] “Ramsar Sözleşmesi El Kitabı”, T.C. Çevre Bakanlığı, 150 s, (2000).
- [174] Erişim: <http://www.cevreorman.gov.tr/sulak/sulakalan/goksu.htm> [20.04.2005]
- [175] T.C. Çevre Bakanlığı, “Göksu Deltası”. Çevre Koruma Genel Müdürlüğü Yayınlar, (1998).
- [176] Seçmen, Ö., Leblebici, E., TUBİTAK (TBGA) 654, (1998).
- [177] Ayaş, Z., Barlas, N., Kolonkaya, D., “Determination of organochlorine pesticide residues in various environments and organisms in Göksu Delta, Turkey”, Aquatic Toxicology 39, 171-181, (1997).
- [178] Reference Method No 65, UNEP/IOC/IAEA: “Reagent and laboratory ware clean-up procedures for low-level contaminants monitoring (in preparation)”. (2001).
- [179] Reference Method No 57, UNEP/IOC/IAEA/FAO: “Contaminant monitoring programs using marine organisms: Quality assurance and good laboratory practice”. UNEP, (1990).

- [180] Reference Method No 6, UNEP/FAO/IOC/IAEA: “Guidelines for monitoring chemical contaminants in the sea using marine organisms”. UNEP, (1993).
- [181] Reference Method No 12 Rev.2, UNEP/FAO/IAEA/IOC: “Sampling of selected marine organisms and sample preparation for the analysis of chlorinated hydrocarbons”. UNEP, (1991).
- [182] Reference Methods For Marine Pollution Studies 71, “Sample work-up for the analysis of selected chlorinated hydrocarbons in the marine environment” Regional Seas, UNEP/FAO/ IOC / IAEA, (1996).
- [183] “Association of Official Analytical Chemist Book of Official Methods of Analysis” 5th Ed. 1990 AOAC International Arlington, VA, Section 970.52. Environmental Protection Agency (EPA) 431-456, (1985).
- [184] Environmental Protection Agency (EPA) 431-456, (1985).
- [185] Reference Methods and Materials, “Determination of selected organophosphorous contaminants in estuarine and coastal water”, IAEA, (1997).
- [186] Reference Methods and Materials, “Determination of selected organophosphorous contaminants in marine sediments”, IAEA, (1997).
- [187] Juhler, R.K., “Optimized method for the determination of organophosphorus pesticides in meat and fatty matrices”, Journal of Chromatography A, 786 145-153 (1997).

## ÖZGEÇMİŞ

### 1. GENEL

**DÜZENLEME TARİHİ** 13.06.2005

<b>SOYADI, ADI</b> Mutlu YALVAÇ	<b>DOĞUM TARİHİ</b> 11.03.1969	
<b>YAZIŞMA ADRESİ</b> ME. Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü 33342 Çiftlikköy/Mersin		
<b>TEL</b> 0 324 3610001 (10 Hat) /7100	<b>FAKS</b> 0 324 3610032	<b>E-MAIL</b> myalvac@mersin.edu.tr

## 2. EĞİTİM

ÖĞRENİM DÖNEMİ	DERECE	ÜNİVERSİTE	ÖĞRENİM ALANI
1988-1992	Lisans	Atatürk Üniversitesi	Çevre Mühendisliği
1993-1997	Yüksek Lisans	Mersin Üniversitesi	Çevre Mühendisliği Anabilimdalı
“İçel İli Sahil Yerleşim Bölgelerinde İçme ve Kullanma Suyunda Kirlilik Parametrelerinin İncelenmesi ve Model Bir Çalışma”			
2000-	Doktora	Mersin Üniversitesi	Çevre Mühendisliği Anabilimdalı
“Göksu Deltası Sucul Ekosisteminde Endosülfan ve Methamidophos Pestisitlerinin Kalıntı Düzeylerinin Araştırılması”			

## 3. MESLEKTE DENEYİM

GÖREV DÖNEMİ	GÖREV TÜRÜ	KURULUŞ
1993-	Araştırma Görevlisi	Mersin Üniversitesi

## 4. GÖREV ALDIĞI PROLELER

### PROJE ÇALIŞMALARI

- İçel il sahil yerleşim yerlerinde içme ve kullanma sularında kirlilik parametrelerinin izlenmesi ve model bir çalışma (ME.Ü. Araş.Fonu destekli; H.Kumbur, M.Yalvaç) ( Tamamlandı)
- İçel ilinde tüketilen sebze, meyve ve deniz ürünlerinde toksik element düzeylerinin araştırılması H.Kumbur, O.Zeren, Y.Özdemir,A.Değer, M.Yalvaç, N. Doğan, (DPT destekli; Proje No: 95K 1204060, Tamamlandı)
- Pestisitlerin Topraktaki Davranışları ve Su Ortamına Etkileri İTÜ Çevre Müh. Böl. Ortak Projesi; O.Zeren, A.Tanık, M.Yalvaç, Y.Uysal, H.Arslan, (Tamamlandı)
- Göksu Deltası’nda Kullanılan Pestisitlerin Su Ortamında ve Yöre Halkındaki Birikim Düzeylerinin Belirlenmesi ve Birikim Düzeylerine Bağlı Olarak Oluşan Genotoksik Etkilerin Moleküler ve Sitogenetik Tekniklerle Araştırılması, DPT 2002K120460CB (devam ediyor).