

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**HARRAN TOPRAK SERİSİNDE ENDOSULFANIN
ADSORPSİYON VE DESORPSİYONU**

A. Dilek ATASOY

TOPRAK ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2007**

Prof. Dr. Faruk İNCE Danışmanlığında, A. Dilek ATASOY'un hazırladığı "Harran Toprak Serisinde Endosulfanın Adsorpsiyon ve Desorpsiyonu" konulu bu çalışma 18/06/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Toprak Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Faruk İNCE

Üye : Doç. Dr. Cengiz KAYA

Üye : Doç. Dr. Sinan UYANIK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Güzel YILMAZ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa YAZGAN

Bu Tezin Toprak Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim BOLAT
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK ve TÜBİTAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: Hübak Prj. No: 568 / Tübitak Prj. No: TOVAG 104O138

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
SİMGELER DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
1.1. Problemin Tanımı ve Çalışmanın Önemi	1
1.2. Çözüm Yolları ve Hipotez	4
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	8
2.1. Organoklorlu Pestisit Kirliliği	8
2.2. Endosulfanın Özellikleri	10
2.2.1. Endosulfanın toksikolojik özellikleri	10
2.2.1.1. Akut toksisitesi	11
2.2.1.2. Kronik toksisitesi	11
2.2.2. Endosulfanın üreme üzerinde etkileri	12
2.2.3. Endosulfanın mutajenik etkileri	12
2.2.4. Endosulfanın kanserojenik etkileri	12
2.2.5. Maruz kalma düzeyi	13
2.3. Endosulfanın Tarımda Kullanılması	13
2.3.1. Şanlıurfa’da endosulfan kullanımı	15
2.4. Pamuk Tarımı	15
2.5. Pestisitlerin Akıbeti (Davranışı)	17
2.5.1. Pestisitlerin toprakta degradasyonu	20
2.5.1.1. Endosulfanın degradasyonu	21
2.5.2. Pestisitlerin toprakta adsorpsiyon ve desorpsiyonu	25
2.5.2.1. Pestisit sorpsiyonunda killerin etkisi	29
2.5.2.2. Pestisit sorpsiyonunda pH’nın etkisi	32
2.5.2.3. Pestisit sorpsiyonunda organik maddenin etkisi	33
2.6. Endosulfanın Toprakta Adsorpsiyon ve Desorpsiyonu	35
3. MATERYAL ve YÖNTEM	37
3.1. Toprak Profili ve Horizon Tanımlaması	37
3.2. Toprak Analizleri	37
3.3. Pestisit	39
3.4. Adsorpsiyon-Desorpsiyon Testleri	41
3.4.1. Çözeltilerin hazırlanması	44
3.4.1.1. CaCl ₂ çözeltisinin hazırlanması	44
3.4.1.2. Stok alfa endosulfan çözeltisinin hazırlanması	44
3.4.1.3. Stok beta endosulfan çözeltisinin hazırlanması	44
3.4.2. Kalibrasyon çalışması	45
3.5. Alfa ve Beta Endosulfan Ekstraksiyonu	45
3.6. Yeraltısuyu Analizleri	47
3.7. Kromotografik Analizler	47
3.8. Veri Analizleri	50
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	53
4.1. Toprak Özellikleri	53
4.2. Alfa ve Beta Endosulfanın Adsorpsiyonu	56
4.2.1. Alfa endosulfanın adsorpsiyon kinetiklerinin belirlenmesi	56
4.2.2. Beta endosulfanın adsorpsiyon kinetiklerinin belirlenmesi	58
4.2.3. Alfa ve beta endosulfanın adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi	60

4.2.4. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine göre değerlendirilmesi	63
4.2.5. Adsorpsiyonun Langmiur izotermine göre değerlendirilmesi	68
4.3. Alfa ve Beta Endosulfanın Desorpsiyonu	70
4.3.1. Alfa ve beta endosulfanın desorpsiyon kinetiklerinin belirlenmesi	70
4.3.2. Alfa ve beta endosulfanın desorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi	71
4.3.3. Desorpsiyonun Freundlich izotermine göre değerlendirilmesi	74
4.3.4. Desorpsiyonun Langmiur izotermine göre değerlendirilmesi	77
4.4. Yeraltısuyunda Kalıntı Endosulfan Analizleri	79
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	84
5.1. Sonuçlar	84
5.1.1. A_p ve B_{w2} horizonlarından alınan örneklerin özellikleri	84
5.1.2. Alfa ve beta endosulfan adsorpsiyonu	84
5.1.3. Alfa ve beta endosulfan desorpsiyonu	86
5.1.4. Endosulfanın toprakta taşınımı ve çevreye etkisi	87
5.2. Öneriler	88
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	97
EKLER	98
ÖZET	115
SUMMARY	118

ÖZ

Doktora Tezi

HARRAN TOPRAK SERİSİNDE ENDOSULFANIN ADSORPSİYON VE DESORPSİYONU

A. Dilek ATASOY

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Toprak Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Faruk İNCE
Yıl: 2007, Sayfa: 120

Şanlıurfa ili, GAP'ın merkezinde bulunmaktadır. Son yıllarda tarımda sulama imkanlarının ve girdilerinin artmasıyla birlikte yeni ürün çeşitleri belirlemiştir. Birim alandan alınan ürün miktarını artırmak için zararlılarla mücadele etmek ve verimi arttırmak çözülmesi gereken sorunlar arasında ön sıralarda bulunmaktadır. Atrazine, lindane, simazine, endosulfan gibi ilaçlar uzun süreler toprak ve suda kalıcı özellik göstermiş ve canlı yaşamı için olumsuzluklar meydana çıkarmıştır. Bu pestisitlerin akıbetleri, davranışları hakkında bu bölgede önemli bir çalışma yapılmamıştır. Uygulanan ilaçlar ne şekilde değişime uğramaktadır? Topraklarda tutunabilme özelliği nedir? Sızarak yer altı sularına karışma riski var mıdır? gibi sorulara tam anlamıyla yanıt bulunmamaktadır. Bu doğrultudan bakarak tarımda en önemli problemin pestisitlerin sebep olduğu çevre kirliliği olacağı varsayılmaktadır. Bu çalışmanın amacı, bölgede yaygın kullanılan ve topraktaki kalıcılığı uzun olarak bilinen insektisit Endosulfanın (alfa ve beta) topraktaki adsorpsiyon-desorpsiyon özelliklerini ve bunu etkileyen şartları araştırmaktır. Bunun için, Harran toprak serisinde açılan bir profilde farklı derinliklerden toprak örnekleri alınmış, numunelerde pH, iletkenlik, KDK, tekstür, hacim ağırlık, organik madde, kireç miktarı gibi özellikler araştırılmıştır. A_p ve B_{w2} horizonları üzerinde ise endosulfanın adsorpsiyon-desorpsiyon kinetikleri ve izotermi incelenmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon testlerinde Batch metodu kullanılmıştır. 0.01 M $CaCl_2$ içerisinde belirli konsantrasyonlarda ve bilinen hacimdeki test maddelerinin çözeltileri, yine daha önceden 0.01 M $CaCl_2$ içerisinde dengelenmiş belirli kuru ağırlığa sahip toprak örneklerine eklenmiş ve karışım belirli süreler dahilinde çalkalanmıştır. Toprak süspansiyonları daha sonra santrifüj ile ayrılmış ve toprak örneğinde adsorbe edilen alfa ve beta endosulfan miktarları hesaplanmıştır. Daha sonra zamana bağlı olarak adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetikleri ve izotermi belirlenmiştir. Topraktaki davranışının daha iyi anlaşılması için belirli kuyulardan alınan su numunelerinde kalıntı endosulfan analizleri de yapılmıştır. Araştırma sonucunda, özellikle pamuk tarımı nedeniyle Harran Ovası'nda her yıl büyük miktarlarda kullanılan alfa ve beta endosulfanın A_p ve B_{w2} horizonları üzerinde % 82 ila 91 arasında değişen oranlarda adsorbe edildiği bulunmuştur. Endosulfanın toprağa yüksek değerlerde adsorbe olmasında, hem pestisit özelliklerinin, hem de Harran Ovası toprak yapısının etkin olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon sonrası yapılan desorpsiyon testlerinde, endosulfanın topraklardan düşük de olsa bir miktar desorbe olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla kuyu sularında endosulfan kalıntılarının rastlanmasının sebepleri arasında, topraklardan desorbe olan endosulfanın değişik nedenlerle yer altı sularına kadar ulaşmasının ve tarımda da yoğun bir şekilde endosulfan içerikli ilaçların kullanılmasının etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER : Endosulfan, Harran toprakları, adsorpsiyon, desorpsiyon, pestisit

ABSTRACT

PhD Thesis

ADSORPTION AND DESORPTION OF ENDOSULFAN IN HARRAN SOIL SERIES

A. Dilek ATASOY

**Harran University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Soil Science**

Supervisor: Prof. Dr. Faruk İNCE

Year: 2007, Page: 120

Sanliurfa province appears to be a prime agricultural area in GAP region. Crop variety increased with increased irrigation in recent years. They are used to cope with insects for the increased crop production in an unit area and to expand the production. The pesticide such as atrazine, lindane, simazine, endosulfan are persistent in the soil and water and cause damages for living organisms. The fate of pesticides has not been examined yet thoroughly in the region. How the applied chemicals will be changed? What are the adsorption properties of pesticides in the soil? Do the pesticides have any risk of infiltration to the ground water? Very little answer can be given to these questions. Therefore the most important problem that is generated from agriculture will be the environmental contamination by pesticides. Aim of this research is to investigate the adsorption-desorption properties of endosulfan and factors that affect them. Soils were sampled from different depths in the profil in Harran series and samples were analysed for pH, conductivity, CEC, texture, bulk density, organic matter, and carbonates. Adsorption-desorption kinetics and isotherms for endosulfan on A_p and B_{w2} were determined and adsorption-desorption tests were carried out by Batch method. Known volumes of solutions of the test substances at known concentrations in 0.01 M $CaCl_2$ are added to soil samples of known dry weight which have been pre-equilibrated in 0.01 M $CaCl_2$. The mixture is agitated for an appropriate time. The soil suspensions are then separated by centrifugation and aqueous phase is analysed. The amount of alfa and beta endosulfan adsorbed on the soil sample were calculated. Then adsorption-desorption kinetics and isotherms that depend on the time dimension were determined. Groundwater was analysed for endosulfan to understand the fate of this insecticide in the soil. It was found that alfa and beta endosulfan which had a widespread usage in cotton farming in the Harran plain were adsorbed 82 % ~ 91% in the A_p and B_{w2} . Pesticide characteristics and soil nature caused the high adsorption rates. The low endosulfan desorption rates from the soil was determined on the desorption tests. Therefore, endosulfan remains in the groundwater caused from desorbed endosulfan from the soil and intensive usage of this insecticide.

KEY WORDS : Endosulfan, Harran soils, adsorption, desorption, pesticide.

TEŞEKKÜR

Tüm Doktora eğitimi sürecinde benim için yardım ve desteklerini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Faruk İNCE'ye teşekkürlerimi arz ederim. Doktora Tez konusu belirlendikten sonra tanışma şansına eriştiğim ve tezin hazırlanmasında çok büyük emeği olan, karşılaştığım güçlükleri aşmamı sağlayan, benim için büyük zaman harcayan ve bu tezin tamamlanabilmesi için hazırladığımız Tübitak projesine yürütücülük gibi uğraştırıcı bir görevi üstlenen sayın Prof. Dr. Ahmet Ruhi MERMUT'a teşekkürü bir borç bilirim. Doktora Tez İzleme Komitesinde yer alan ve beni yönlendiren sayın Doç. Dr. Cengiz KAYA ve Yrd. Doç. Dr. Güzel YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Endosulfan analizlerinin tamamı Mersin Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü GC laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Bu imkanı bana sunan Prof. Dr. Halil KUMBUR, Doç. Dr. Nurcan KÖLELİ, Arş. Gör., Emel Deniz AVCI'ya teşekkürlerimi sunarım. Tüm analizlerde bizzat bulunan, yardım ve destek olan, GC dehası Çevre Yüksek Mühendisi Hüdaverdi ARSLAN'a sonsuz teşekkür ederim. Harran Ovası çevresinde bulunan kuyulardan su numunelerinin alınması ve laboratuara ulaştırılmasını sağlayan sayın Yrd. Doç. Dr. İrfan YEŞİLNACAR ve Arş. Gör. Muhsin NAZ'a teşekkürlerimi sunarım. Çok sıcak yaz aylarına rağmen mükemmel çalışma şartlarına sahip bir laboratuvar ortamı hazırlayan ve bilgilerinden faydalandığım sayın Doç. Dr. Sinan UYANIK ve tüm Çevre Mühendisliği Bölüm elemanlarına teşekkürlerimi arz ederim. Toprak Analizlerinin yapılabilmesi için laboratuvar imkanlarını sunan Şanlıurfa Toprak ve Su Kaynakları Araştırma Enstitüsü Müdürü Dr. Abdülkadir SÜRÜCÜ'ye, tezin hazırlanması aşamasında önemli literatür bilgilerini sağlayan Ziraat Yüksek Mühendisi Cengiz RASTGELDI'ye ve toprak konusunda eksiklerimi kapatan Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü elemanlarına teşekkür ederim. Yüksek lisans ve doktora aşamasında insektisit endosulfan ile iç içe olan ve beni de yönlendiren, bilgilendiren sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa YAZGAN'a (İTÜ, Çevre Mühendisliği) teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm çalışma süresince benimle terleyen, yorulan, heyecanlanan ve sürekli yanımda olan sevgili eşim Dr. Ferit ATASOY'a, varlığıyla tüm zorlukları unutturan kızım Berra'ya, ve tüm eğitim hayatımda çok önemli desteği bulunan canım anneme teşekkürlerimi sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Farklı gelişme dönemlerinde pamuk bitkisi	16
Şekil 2.2. Harran Ovası'nda pamuk ekili bir arazi	17
Şekil 2.3. Pestisitlerin topraktaki davranışı	18
Şekil 2.4. Endosulfanın önemli metabolitleri	22
Şekil 2.5. Pestisitlerin toprakta rölatif hareketleri ve kalıcılıkları	29
Şekil 2.6. Üzerinde çalışma yapılan bozulmamış toprak örneğindeki kayma yüzeyleri	32
Şekil 3.1. Toprak örneklerinin alındığı Harran Ovasının lokasyon haritası.....	38
Şekil 3.2. Örnekleme ve horizon tanımlaması yapmak için açılan toprak profili	38
Şekil 3.3. Alfa ve beta endosulfan molekülleri	40
Şekil 3.4.a Ekstraksiyon düzeneği (Kartriç)	46
Şekil 3.4.b Ekstraksiyon düzeneği (Cam holder)	46
Şekil 3.5. Kuyu suyu örnekleme noktalarının lokasyonu	48
Şekil 3.6. Analizlerde kullanılan HP marka GC	50
Şekil 4.1. A _P ve B _{W2} horizonlarında alfa ve beta endosulfanın adsorpsiyon kinetikleri	58
Şekil 4.2. A _P ve B _{W2} horizonlarında alfa endosulfanın adsorpsiyon izotermi	62
Şekil 4.3. A _P ve B _{W2} horizonlarında beta endosulfanın adsorpsiyon izotermi	63
Şekil 4.4. A _P ve B _{W2} horizonlarında Freundlich eşitliği ile ifade edilen alfa endosulfan adsorpsiyonu	64
Şekil 4.5. A _P ve B _{W2} horizonlarında Freundlich eşitliği ile ifade edilen beta endosulfan adsorpsiyonu	65
Şekil 4.6. A _P ve B _{W2} horizonlarında Langmiur eşitliği ile ifade edilen alfa endosulfan adsorpsiyonu	69
Şekil 4.7. A _P ve B _{W2} horizonlarında Langmiur eşitliği ile ifade edilen beta endosulfan adsorpsiyonu	69
Şekil 4.8. A _P ve B _{W2} horizonlarında alfa endosulfan desorpsiyon izotermi	73
Şekil 4.9. A _P ve B _{W2} horizonlarında beta endosulfan desorpsiyon izotermi	73
Şekil 4.10. A _P ve B _{W2} horizonlarında Freundlich eşitliği ile ifade edilen alfa endosulfan desorpsiyon grafiği	74
Şekil 4.11. A _P ve B _{W2} horizonlarında Freundlich eşitliği ile ifade edilen beta endosulfan desorpsiyon grafiği	74
Şekil 4.12. A _P ve B _{W2} horizonlarında Langmiur eşitliği ile ifade edilen alfa endosulfan desorpsiyonu	78
Şekil 4.13. A _P ve B _{W2} horizonlarında Langmiur eşitliği ile ifade edilen beta endosulfan desorpsiyonu	78
Şekil 4.14. Kuyularda Haziran ve Temmuz aylarında alfa endosulfan miktarlarındaki değişim ...	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Bazı gıdalar için endosulfan limit değerleri	14
Çizelge 2.2. Organik kimyasalların çevrede hareketleri ve davranışları	19
Çizelge 2.3. Farklı topraklarda endosulfanın degradasyon hızları	25
Çizelge 2.4. Seçilmiş bazı pestisitlerin kimyasal özellikleri	28
Çizelge 3.1. Endosulfanın fiziksel ve kimyasal özellikleri	40
Çizelge 3.2. Endosulfanın adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmasında uygulanan deneysel şartlar	43
Çizelge 3.3. Örnekleme yapılan sondaj kuyularının koordinatları ve yeraltı su seviyeleri	49
Çizelge 4.1. Horizonlardan alınan toprak örneklerinin bazı temel özellikleri	54
Çizelge 4.2. A_p ve B_{w2} horizonlarından alınan topraklarda alfa endosulfanın adsorpsiyonu	57
Çizelge 4.3. A_p ve B_{w2} horizonlarından alınan topraklarda beta endosulfanın adsorpsiyonu	59
Çizelge 4.4. A_p ve B_{w2} 'den alınan toprak örneklerinde alfa ve beta endosulfanın	61
adsorpsiyon yüzdeleri	
Çizelge 4.5. A_p ve B_{w2} horizonlarında endosulfan adsorpsiyonuna ait Freundlich katsayıları	64
ve adsorpsiyon dağılım sabitleri	
Çizelge 4.6. A_p ve B_{w2} horizonlarında endosulfan adsorpsiyonuna ait Langmiur sabitleri	70
Çizelge 4.7. A_p ve B_{w2} horizonlarında alfa ve beta endosulfanın desorpsiyon kinetikleri	71
Çizelge 4.8. A_p ve B_{w2} horizonlarında alfa ve beta endosulfanın desorpsiyon oranları	72
Çizelge 4.9. A_p ve B_{w2} horizonlarından endosulfan desorpsiyonuna ait Freundlich katsayıları ...	75
ve desorpsiyon dağılım sabitleri	
Çizelge 4.10. Harran Ovası'nda kuyularda kalıntı endosulfan miktarları	79

SİMGELER DİZİNİ

1/n _f	Freundlich üssü
1,3-D	1,3-Dichloropropene
2,4-D	2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid
α	Alfa
β	Beta
μg	Microgram
AB	Avrupa Birliği
A _p	A _p horizonu
b	Adsorbe edilebilecek olan maksimum adsorbent miktarı
B _{w2}	B _{w2} horizonu
C _{oc}	Toprağın organik karbon içeriği
C _s	Adsorpsiyon denge durumunda toprağa adsorbe olan madde miktarı
C _e	Adsorpsiyon denge durumunda sulu fazdaki madde konsantrasyonu
CaCl ₂	Kalsiyum Klorür
CaCO ₃	Kalsiyum Karbonat
CAS	Chemical Abstract Name
D	Doğu
DBCP	Dibromochloropropane
DDE	Dichloro Diphenyldichloro Ethylene
DDT	Dichloro Dimethyl Trichloroethan
EC	Electrical Conductivity (Elektriksel İletkenlik)
ECD	Elektron Tutucu Detektör
EDB	Ethylene Dibromide
EPA	Environmental Protection Agency (Amerikan Çevre Koruma Teşkilatı)
EPTC	S-Ethyl dipropylthiocarbamate
GAP	Güneydoğu Anadolu Projesi
GC	Gaz Kromatografisi
HCH	Hexachlorocyclohexanes
K	Kuzey
k	Langmiur sabiti
K _d	Adsorpsiyon Dağılım Katsayısı
K _{d_{des}}	Desorpsiyon Dağılım Katsayısı
K _f	Freundlich adsorpsiyon katsayısı
K _{fd}	Freundlich desorpsiyon katsayısı
K _{oc}	Organik karbona göre normalize edilmiş adsorpsiyon katsayısı
K _{ocd}	Organik karbona göre normalize edilmiş desorpsiyon katsayısı
K _{ow}	Oktan-ol-su dağılım katsayısı
KDK	Katyon değişim kapasitesi
LC ₅₀	Letal Konsantrasyon
LD ₅₀	Letal Doz
m _{aq} (eq)	Çözeltide bulunan endosulfan miktarı
m _s (eq)	Toprakta adsorbe edilen endosulfan miktarı
M	Molar
Mg	Megagram
N	Kuzey
OC	Organic Carbon (Organik Karbon)
OECD	Organization for Economic Co-operation and Development
ppb	Milyarda bir kısım
ppm	Milyonda bir kısım
ppt	Trilyonda bir kısım
rpm	Dakikada bir vuruş
SPEC	Solid Phase Extraction Cartridge (Katı faz ekstraksiyon kartrici)
T _{1/2}	Yarılanma süresi (ömrü)
WHO	World Health Organisation (Dünya Sağlık Örgütü)
YR	Sarı-Kırmızı (toprağın renk çeşidi)

1. GİRİŞ

1.1. Problemin Tanımı ve Çalışmanın Önemi

Güneydoğu Anadolu Projesi'nin (GAP) hayata geçirilmesiyle birlikte Şanlıurfa ve diğer illerde yapılan tarımsal faaliyetlerde önemli değişimler gözlenmiştir. Sulu tarımın başlamasıyla birlikte, bölgede ürün çeşitliliği artmış ve birim alandan elde edilen verimi yükseltmek için ticari gübreler ve pestisitler son yıllarda yaygın bir şekilde kullanıma geçmiştir.

GAP alanlarında sulama, 1995 yılında Harran Ovası'nda başlamıştır. Böylece, bölgede asırlardan beri uygulanan geleneksel kuru tarım yerini, çağdaş tarımsal gereç ve bilgiden yoksun olarak, hızlı bir biçimde sulu tarıma bırakmıştır. Sulamanın yaygınlaşması ile birlikte, entansif tarım yapılmaya, insan-bitki-toprak sisteminde önemli değişimler meydana gelmeye başlamıştır. Daha önce yetiştirilemeyen bir çok bitki, sulamayla birlikte ekilir/dikilir hale gelmiştir. Yeni tarım teknikleri, yöre üreticisi tarafından öğrenilmeye ve kullanılmaya başlanmıştır. Buna bağlı olarak tarımsal mekanizasyonda da gelişmeler olmuş, bitki besin elementleri ve tarımsal mücadele ilaçları uygulamalarında artışlar görülmüştür. Tarımdaki modern gelişmelere ek olarak nüfusun ve buna bağlı olarak tüketimin de artması birim alanda her geçen gün gübre ve pestisit kullanımını yaygınlaştırmıştır (Kanber ve Ünlü, 2001).

Modern tarımsal uygulamaların yoğunluğu, çevremizde sentetik pestisitlerin yaygın olarak kullanımına ve gelişimine yol açmıştır (Thomas ve ark., 2001). Pestisitler, yararlarına rağmen, çevrede potansiyel bir zarar oluşturan geniş aralıkta toksik yönlü etkiler üreten bileşikler olarak görülmektedir (Golfiopoulos ve ark., 2003). Tarımda pestisitlerin uzun yıllar sürekli uygulanması, zararlıların bu ilaçlara karşı dirençlerinin artmasına neden olmakta, dolayısıyla bir önceki yıla göre sürekli daha fazla pestisit kullanımı gerçekleşmektedir. Pestisitlerin uygulanmasında değişik

metotlar kullanılmaktadır. Direkt bitkiye uygulanabildiği gibi, tohum ilaçlaması şeklinde de işlem yapılabilen, ya da bitki kök bölgesinde bulunan toprağa karıştırılmaktadır. Bu açıdan çevrenin tüm bileşenleri; su, hava, toprak, insan ve diğer canlılar bu zehirli kimyasal bileşiklerden etkilenmektedirler.

Özellikle organoklorlu pestisitler, toksisiteleri ve kalıcılıkları kanıtlandıktan sonra birçok ülkede yasaklanmışlardır. Bazı ülkelerde isodrin ve endrin'in 1972'den bu yana kullanımlarına izin verilmezken lindane kullanımına sadece özel koşullarda müsaade edilmektedir. Örneğin Yunanistan'da 1972'den önce DDT, endrin, dieldrin, aldrin, heptaklor gibi organoklorlu insektisitler oldukça yaygın kullanılmaktaydı (Golfiopoulos ve ark., 2003).

Tarım ilaçlarının büyük çoğunluğu hem kontrol edilmek istenen canlılara, hem de insan ve memelilere karşı çok toksiktir. Bunların büyük bir kısmı uygulandıkları bitki, toprak ve su ortamında uzun süre bozulmadan kalabilmekte, canlıların bünyesinde birikebilmektedir. Tarımsal ve tarım dışı amaçlar için günümüzde milyonlarca ton tarım ilacı kullanılmaktadır. Bunların büyük bir kısmı uygulandığı yerlerden başka yerlere taşınmaktadır. Kimyasal maddelerin kalıcı olduğu göz önüne alındığında toprağın bu açıdan kirlenmesi büyük önem kazanmaktadır. Eğer bir tarım ilacı bakteri, fungus, güneş ışığı ya da kimyasal yollarla bozulmamışsa zamanla toprakta birikerek bitkiler tarafından alınabilmektedir (Tanık ve ark., 2000). Dolayısıyla her pestisit türünün potansiyel etkisini belirlemeye yönelik çalışmaların yapılması önem arz etmektedir. Dünyanın birçok ülkesinde pestisitlerin su, toprak ve havada gösterdiği degradasyon, adsorpsiyon, desorpsiyon, taşınma vb. hareketleri giderek artmaktadır.

Üretimde artış ve bitki korunmasını sağlamak için tarımda kimyasal madde uygulaması çevre kirliliği problemini ulusal ve uluslar arası boyutlara taşımaktadır. Toprak, yer altı ve yüzeysel suların kirlenmesi gibi çevre sorunlarının yanında, direkt zehirlenmeye ve gıda/içme suyu kalıntılarının neden olduğu için, kullanılan kimyasalların insan sağlığı bakımından da birtakım riskleri bulunmaktadır (Nemeth-Konda ve ark., 2002).

Çeşitli yollarla toprağa ulaşan pestisitler buharlaşarak atmosfere geçebildikleri gibi, su ve erozyon ile taşınarak yüzey sularına karışmakta, ya da sızarak yer altı suyuna ulaşabilmektedir. Yüzey sularına ulaşan pestisitler burada yaşayan canlıları olumsuz yönde etkilemekte böylece besin zincirinde birikime de uğramaktadırlar. Pestisitlerin dayanıklılığı (yarılanma ömrü) ne kadar büyükse erozyonla taşınması da o kadar fazla olmaktadır (Balkaya, 2000). Yer altı ve yüzey sularının pestisitlerle kirlenmesi önemli sorunlar yaratmaktadır. Bu gibi durumlarda su kaynaklarının kirlenmesine neden olan uygulamaların denetim altına alınması zorunludur. Kirlenmiş bir taban suyunun varlığı toprakların da kirlenmesine ve bozunumuna neden olacaktır (Kırımhan, 1997).

Endosulfan kirliliği, çevresel taşınım potansiyeli ve bol kullanımı nedenleriyle toprak, su, hava ve yiyeceklerde fark edilmiştir (Keith ve Telliard, 1979). Türkiye’de halen yaygın olarak kullanılmakta olan endosulfan, klorlu hidrokarbon grubunda yer alan ve kontak etki yoluyla zehirli olan bir insektisittir. Teknik endosulfan yaklaşık olarak 70:30 oranında alfa (α) ve beta (β) endosulfan isimli 2 izomerden oluşmaktadır. Akut oral toksisitesi (LD_{50}), α ve β endosulfan için sırasıyla 76 ve 240 mg/kg’dır. GAP bölgesinde pamuk başta olmak üzere meyve, sebze, tahıl, mısır, sorgum gibi değişik ürünlere her yıl uygulanmaktadır (Yazgan, 2001).

Pamuk Türkiye ekonomisinde önemli bir yere sahip olan ve önemi her geçen gün artan bir endüstri bitkisidir. Özellikle GAP yöresinde uzun yıllardır yetiştirilmekte olan bu bitki, sulamaların yaygınlaştırılmasına bağlı olarak daha geniş alanlarda üretilmeye başlanmıştır. Pamuk tarımı yoğun girdi kullanımını gerektirmektedir. Bu girdilerin en önemlilerinden biri de bitki korumada kullanılan pestisitlerdir. Zararlıların kontrolü için yaygın, gelişigüzel ve bilinçsizce kullanılan pestisitler, insan ve hayvanlarda akut veya kronik zehirlenmeler, çevrenin söz konusu kimyasal veya onların metabolitlerince kirlenmesi, doğadaki yararlı canlıların ve besin zinciri içinde yer alan pek çok organizmanın zarara uğratılmasıyla doğal dengenin bozulması, zararlıların kullanılan ilaçlara direnç kazanması gibi pek çok sorunu da beraberinde getirmektedir (Tezcan ve Göven, 2000).

Endosulfan toprak partiküllerine tutunduğunda uzun zaman kalıcı olabilmektedir (Ghadiri ve Roae, 2001). Toprak ve su ortamlarında genellikle 3 ila 6 ay veya daha fazla kalıcı özellik gösterir (Sethunathan ve ark., 2002). Endosulfanın yüzey sularında bulunması insan ve su yaşamı üzerindeki potansiyel olumsuz etkisinden dolayı kaygılandırıcıdır. Çevre Koruma Teşkilatı (EPA)'na göre 0,22 µg/L (akut) ve 0,056 µg/L'nin (kronik) üzerindeki endosulfan konsantrasyonları sucul organizmaların sağlığı açısından olumsuz etkiye sahiptir (Mersie ve ark., 2003).

Toprakta kalıntı halinde bulunan endosulfan bileşiklerinin, yağmur ve sulama suları ile derinlere sızması sonucu yer altı sularını kirletebilme veya yüzeysel akış ile göl ve nehirlerle ulaşabilme riski bulunmaktadır. Pestisitlerin bahçelerden ve tarım arazilerinden nehirlerle taşınmasında esas mekanizmalar yüzeysel akış ve zerreciklerin hedef dışı alanlara sürüklenmesi olayıdır. Pestisitlerin akışını etkileyen faktörler, yağışa bağlı olarak uygulama zamanını, toplam yağış miktarını ve kullanılan pestisit fizikokimyasal özelliklerini kapsar (Schulz, 2001). Araziden yüzeysel sulara geçen pestisit miktarları; topoğrafya, iklim, kimyasal özellikler ve tarımsal yönetim uygulamalarını kapsayan birtakım faktörlere bağlıdır (Calderon ve ark., 2004). Ürüne uygulandıktan sonra toprağa karışan endosulfanın, toprak canlıları tarafından ayrıştırılma özellikleri, toprak partikülleri tarafından tutulması (adsorpsiyon) sonucunda yer altı sularına veya yüzeysel sulara karışma olasılıklarının bilinmesi şarttır.

1.2. Çözüm Yolları ve Hipotez

Hedef olmayan organizmaları tehdit etmesi ve su kaynaklarının kirlenmesi nedeniyle pestisitlerin davranışlarını kontrol eden mekanizmaların anlaşılması ve teşhis edilmesine büyük ihtiyaç vardır (Soulas ve Lagacherie, 2001). Günümüzde pestisitlerin üretim ve kullanımı artmaya devam ederken sağlık ve çevre problemlerinin azaltılması için bu durumun ciddi bir şekilde kontrol altına alınması gerekmektedir. Pestisitlerin kontrol altına alınmasında uygulanan miktarın azaltılması ve biyolojik olarak parçalanabilen pestisitlerin üretimi ve kullanımı

öncelikli takip edilecek yöntemlerdir. Bu amaca ulaşmanın en önemli yolu pestisitlerin minimum miktarı ile optimum bir biyolojik parçalanabilirliğin birlikte olduğu bir formülasyonun dizayn edilmesidir (Aydın ve ark., 2004). Tarımsal üretimin yapıldığı çevre koşullarına uygun bitki tür ve çeşitlerinin seçimi gerekir. Özellikle zararlılara karşı dirençli olan bitkilerin seçimi pestisit kullanımını önemli ölçüde azaltacaktır. Kırımhan (1997), yıllık ekim sisteminde yabancı ot, hastalık nedenleri ve böcekleri azaltacak bitki rotasyonlarının planlanmasının önemini açıkça vurgulamaktadır.

Türkiye’de tüketilen zirai mücadele ilaçlarının önemli bir kısmı Çukurova’da, daha az miktarları ise Güneydoğu Anadolu Bölgesi’nde kullanılmaktadır. Bu nedenle bölgede henüz bozulmamış bir doğal denge var demektir. Bu dengenin korunması ya da uzun süre sürdürülebilmesi, pestisitlerin çevreye olan etkisinin asgari düzeyde tutulması, ikinci bir Çukurova örneğinin oluşmaması için bitki koruma konusunda ihtiyaç duyulan araştırmaların devam ettirilerek, entegre bir yaklaşım ile hastalık, zararlı ve yabancı otlara karşı mücadele yapılması gerekmektedir (Atalay ve ark., 1997).

Tarımda kullanılan yaygın pestisit türlerinin, özellikle de endosulfanın, GAP bölgesi topraklarındaki akıbeti hakkında fazlaca bilgi bulunmamaktadır. Dolayısıyla bu bölgede görülen pestisit kirliliğine karşı çözüm yolları üretebilmek için, farklı pestisit türlerinin değişik topraklardaki davranışlarının araştırılması şarttır. Bu amaçla laboratuvar koşullarında adsorpsiyon, desorpsiyon, degradasyon çalışmalarının başlatılması önemlidir. Elde edilen verilerin kullanılmasıyla; pestisit yarılanma ömrü, adsorpsiyon-desorpsiyon katsayıları gibi değerlerin bulunması ve bunların yer altı suyuna karışma potansiyelleri ile ilgili olarak arazi şartlarına yönelik değişik modellemelerin yapılması, sorunun çözümünü sağlayacak adımlar olarak düşünülmektedir.

Bu çalışma ile yörede pamuk tarımında yoğun bir şekilde kullanılan endosulfanın topraktaki davranışını, adsorpsiyon-desorpsiyon özellikleri dikkate alınarak araştırmak hedeflenmiştir. Harran Ovası’nın büyük bölümünü içine alan

Harran serisi, organik madde bakımından zayıf, kireç ve kil içeriği yüksek bir topraktır. Endosulfanın adsorpsiyonu topraktaki organik madde ve kil miktarlarına ve çeşitlerine bağlıdır. İraç ve İraç (2000), organik madde oranı fazla olan topraklarda, pestisit adsorpsiyonunun da yüksek olacağını bildirmektedirler. Düşük organik madde içeriğine rağmen, yüksek kil miktarları sebebiyle Harran serisi toprağında, endosulfan adsorpsiyonunun da güçlü olacağı varsayılmaktadır.

GAP Bölge toprakları çoğunlukla “Kırmızı Kahverengi” toprak grubuna giren, fazlaca kalsiyum içeren ve ana madde olarak ince yapılı alüviyal materyal ya da kireçtaşından oluşan topraklardır. Organik madde ve fosfor oranları düşük olan bu topraklar yüksek oranda (% 49-62) kil içerirler (Kanatlı, 2002). Ancak adsorpsiyonu etkileyen birçok faktör vardır. Bilindiği gibi, pH, organik madde, kil içeriği, kil tipi, kation değişim kapasitesi (KDK) gibi etmenler, adsorpsiyon ve desorpsiyon olayını önemli ölçüde değiştirmektedirler. Bu bağlamda söz konusu parametrelerin değerlendirilmesi önemlidir.

Toprağa karışan endosulfan, toprak partikülleri tarafından tutulabilir, ayrışmaya uğrayabilir veya sızma/yüzeysel akış etkisiyle yer altı ve yüzey sularına karışabilir. Toprakta iyi adsorbe olan bir pestisit yer altı veya yüzey sularını kirlenme potansiyeli, hareketlilik azalması nedeniyle kısıtlanmaktadır. Ancak endosulfan kalıcı özelliğe sahip bir bileşik olduğundan yarılanma ömrü yüksektir.

Tarımsal topraklarda endosulfanın kalıcılığı birçok laboratuarda çalışılmıştır. Topraktaki ömrü 100 ila 120 günden (Rao ve Murty, 1980; Kathpal ve ark., 1997) birçok aya kadar (Stewart ve Cairns, 1974) değişen aralıklarda tahmin edilmiştir (Awasthi ve ark., 2000). Dolayısıyla toprak partikülleri tarafından tekrar bırakıldığında (desorpsiyon) uzun yarılanma süresi nedeniyle yüzey ve yer altı sularına bulaşma tehlikesi yeniden sorun oluşturabilecektir. Bu duyarlı etkileşimin çevrede tehlikeli bir durum oluşturmayacak şekilde dönüşmesi endosulfanın adsorpsiyon-desorpsiyon özelliklerinin bilinmesi ile mümkündür.

Bu tez çalışmasının amacı, iki farklı izomeri olan ve pamuk tarımında çokça kullanılan endosulfanın (alfa ve beta), Harran toprak serisinde davranışını belirlemektir. Bu doğrultuda Harran Ovası'nda bulunan Harran serisinden alınan toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinden sonra, farklı horizonlardan alınan toprak örnekleri kullanılarak α ve β endosulfanın adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin elde edilmesiyle, topraktaki akıbetlerinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Günümüzde pestisitler tarımda gıda üretimini arttırmak için verilen çabalarda önemli bir role sahiptirler. Yetiştirilen ve hasat edilen ürünlerin korunmasında ve hastalıkların önlenmesinde pestisitlerden faydalanılmaktadır. Ancak aynı zamanda toksisiteleri ve bazen yüksek kalıcılıkları nedeniyle çevresel zararlara sebep olabilmektedirler (Berglöf ve ark., 2002). Pestisitlerin yüzey ve yer altı sularında olduğu kadar toprakta da bulunması ve birikimi ile alakalı çevresel sorunlar her geçen gün önem kazanmaktadır (Carrizosa ve ark., 2001). Bu kısımda, ilk olarak endosulfanın da dahil olduğu organoklorlu pestisitler üzerinde yapılmış çalışmalara değinilmiştir. Ayrıca endosulfanın fiziksel ve kimyasal özelliklerini, pestisitlerin topraktaki davranışlarını, adsorpsiyon-desorpsiyon degradasyon durumlarını içeren araştırmalar yer almaktadır. Bazı bölümlerde rastlanacak olan “sorpsiyon” ifadesi, adsorpsiyon ve desorpsiyon terimlerinin her ikisini de birlikte belirten bir kelimedir.

2.1. Organoklorlu Pestisit Kirliliği

Organoklorlu pestisitler, dünyada yaygın şekilde kullanılmış ve kalıcı organik kirleticilerdir. Tarımda Hexachloro Cyclohexanes (HCH) ve Dichloro Dimethyl Trichloroethan (DDT) gibi organik çevresel kirleticiler, geniş kullanımları sebebiyle hava ve su ile taşınarak küresel ölçekte yayılmaktadır. Organoklorlu pestisitler, biyodegradasyona dayanıklı olarak bilinirler, böylece besin zincirinde döngüsel davranış gösterebilirler ve zincirin sonunda beklenen konsantrasyonlarının üzerine çıkabilirler (Shukla ve ark., 2006).

Organoklorlu pestisitlerden kaynaklanan çevre kirliliği tüm dünya ülkelerinde önemli bir sorun olarak kabul edildiği için bu alanda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Claver ve ark. (2006) İspanya'nın Ebro Nehri havzasındaki yüzeysel sularda pestisitlerin varlığını araştırmışlardır. Bu çalışmada 3,4-dichloroaniline, metolachlor ve chlorpyrifos gibi pestisitlerin Ebro Nehir havzasında yüksek konsantrasyonlarda

bulduğu ve en yaygın rastlanan türler olduğu belirtilmiştir. Shukla ve ark. (2006), Hindistan'ın Haydarabad kentinde yer altı sularında organoklorlu pestisit kirliliği üzerinde çalışmışlardır. Bu araştırma sonucunda incelenen pestisit konsantrasyonları Avrupa ülkeleri kalite hedeflerinden daha yüksek değerlerde tespit edilmiştir. Bunun sebebinin, tarımsal ve sağlık koruma faaliyetlerinden kaynaklanan organoklorlu pestisitlerin Haydarabad yakınlarına taşınması olabileceği belirtilmiştir.

Schulz (2001), Güney Afrika'da Lourens Nehrinde pestisit kirlilik seviyesinin çok yüksek olduğunu, değerlerin ulusal kalite standartlarını aştığını bildirmiştir. Bu çalışmada nehir sularında elde edilen konsantrasyonların sucul canlılar ve balıklar üzerinde akut toksik etki oluşturabilecek düzeyde olduğu vurgulanmıştır. 1992-1995 yılları arasında Simonich ve Hites (1995) tarafından 90 ülkede gerçekleştirilen bir taramada, ağaç kabukları üzerinde en yüksek konsantrasyonda birikme yapan pestisitler; endosulfan, Dichloro Diphenyldichloro Ethylene (DDE) ve Hexachlorocyclohexanes (HCH) olarak bulunmuştur.

El-Kabbany ve ark. (2000)'nın El-Haram bölgesinde (Giza, Mısır) yaptıkları bir araştırmada organoklorlu pestisit kalıntılarının El-Moheet drenaj suyunda, kanal suyuna göre daha yüksek düzeylerde olduğu belirtilmiştir. Organofosforlu bileşiklerin konsantrasyonlarının ise toprak örnekleriyle karşılaştırıldığında suda daha düşük seviyelerde çıktığı görülmüştür. Organoklorlu pestisitler ülkemizde yasaklanmış olmasına rağmen, bu tür tarım ilaçları halen yasal olmayan yollarla üretilmekte ve bunların kontrol dışı kullanımları devam etmektedir. Ülkemizde endosulfan ve dicofol dışında organoklorlu pestisit uygulaması kesinlikle yasaktır. Buna rağmen, Aydın ve ark.'nın (2003) yaptığı çalışmada Konya ana tahliye kanalından alınan su ve sediment numunelerinde lindan, mirex, aldrin, heptachlor, metoxychlor, DDT, dieldrin gibi kullanımı yasak olan pestisitler bulunmuştur.

Topraklar üzerinde organoklorlu pestisit kirliliğine yönelik çalışmalar da yaygın biçimde yürütülmektedir. Bu çalışmalar genel olarak, bahsedilen pestisitlerin topraklardaki davranışları, degradasyonları, sorpsiyon özellikleri ve bu prosesleri etkileyen çevresel şartlar gibi konularda yoğunlaşmıştır. Tariq ve ark. (2006) pamuk

pestisitlerinin Pakistandaki kumlu-tınlı topraklarda degradasyon ve kalıcılığını araştırmışlardır. Bu çalışmada pamuk üzerinde kullanılan carbosulfan, carbofuran, endosulfan gibi pestisitlerin kalıcılığı ve degradasyonu üzerinde sıcaklık, nem, mikrobiyal faaliyetlerin etkisi incelenmiştir. Ware (1988) tarafından bildirildiğine göre organoklorlu bir pestisit olan chlordan, her trofik seviyede biyolojik birikme özelliğinden ve kalıcılığından dolayı çevredeki en tehlikeli kirleticilerden biri olarak düşünülmektedir. Birçok araştırmacı da dünyanın farklı alanlarında organoklor kirliliğinin zamansal değişimleri üzerinde çalışmışlardır. 1970'li ve 80'li yıllarda seviyeler yüksek durumda iken, takip eden yıllarda ani düşüşler gözlenmiştir (Olafsdottir ve ark., 2005).

2.2. Endosulfanın Özellikleri

Endosulfan geniş çeşitlilikteki böcek ve akarlar üzerinde kontakt etki yoluyla zehirleyici özelliğe sahip organoklorlu bir insektisit ve akarisitir. Sebze ve meyvede olduğu kadar çeltik, yağlı tohumlar gibi tarla ürünleri ve pamuk üzerinde dünyada yaygın şekilde kullanılır (Awasthi ve ark., 2000). Ticari veya üretimdeki diğer isimleri, Afidan, Beosit, Cyclodan, Devisulfan, Endocel, Endocide, Endosol, FMC 5462, Hexasulfan, Hildan, Hoe2671, Insectophene, Malix, Phaser, Thiodan, Thimul, Thifor ve Thionex'tir. Endosulfan, EPA'ya göre 1. sınıf toksisite sınıfında bulunan yüksek zehirleyici ve sınırlı kullanılan bir pestisittir (www.extoxnet.orst.edu).

2.2.1. Endosulfanın toksikolojik özellikleri

Endosulfan solunum, sindirim ve deri teması ile absorbe edilir. Kullanılırken deri, göz ve mukozaya değdirilmesinden kaçınılmalıdır (Gümüş, 1998). Balıklar ve omurgasızlar için aşırı derecede zehirlidir (Verschueren, 1983) ve çevresel ajanlar tarafından "öncelikli kirletici" olarak sınıflandırılır (Keith ve Telliard, 1979). Endosulfanın suda çözünebilir formu balık ve diğer biyotalar açısından yüksek zehirleyicidir (Kaur ve ark., 1998). Özellikle soğuk şartlarda endosulfanın dahil olduğu organoklorinler daha kararlı hale geçerler ve ekosistemler organoklorinlerin zarar verme potansiyellerini arttırıcı özellik gösterirler (Olafsdottir ve ark., 2005).

Endosulfanın yüzeysel sularda bulunması, onun insanlar ve sucul yaşam üzerindeki potansiyel olumsuz etkileri nedeniyle büyük ilgi uyandırmıştır (Mersie ve ark., 2003).

2.2.1.1. Akut toksisitesi

EPA'ya göre 0.22 µg/L üzerindeki endosulfan konsantrasyonları sucul organizmalar için olumsuz etkiye neden olacaktır (Mersie ve ark., 2003). Endosulfan oral yol ile alındığında yüksek toksik etkilidir. Belirlenmiş LD₅₀ değeri farelerde 18 ila 160 mg/kg, köpeklerde 77 mg/kg'dır. Deri yolu ile bulaşması halinde yine yüksek toksik etkiye sahiptir. Dermal LD₅₀ değerleri farelerde 78 ila 359 mg/kg'dır (www.extoxnet.orst.edu). LD₅₀ universal değeri, kullanılan test hayvanlarının % 50'sinin akut ölümlerine neden olan zehir miktarının, o grup hayvanın vücut ağırlıklarının kilogramı başına düşen mg cinsinden değeridir (Gümüş, 1998).

Endosulfanın solunum yolu ile daha düşük zehirleyici etkisi vardır. Belirlenmiş solunum LC₅₀ değeri 1 saat için 21 mg/L ve 4 saat için 8 mg/L dir. Hayvanlarda deri veya göz tahrişi belirlenmemiştir. Alfa izomerin beta izomerden daha zehirleyici olduğu düşünülmektedir. Merkezi sinir sisteminin uyarılması endosulfan zehirlenmesinin esas belirleyicisidir. İnsanların akut olarak maruz kaldığı semptomlar; koordinasyon bozukluğu, dengesizlik, solunum güçlüğü, tıkanıklık, kusma, ishal, heyecan, çarpınma ve bilinç kaybı şeklinde not edilmiştir. Bu bileşiklerin yayıldığı alanlarda otlayan ineklerde geçici körlük kaydedilmiştir. Yine kaza sonucu yayılma olan bir alanda otlayan domuzlarda kas koordinasyon eksikliği ve körlük gözlenmiştir (www.extoxnet.orst.edu).

2.2.1.2. Kronik toksisitesi

Farelerde 10 mg/kg/gün oral doz 15 gün süreyle yüksek ölüm oranlarına sebep olmuştur. Ama 5 mg/kg/gün'lük doz aynı periyotta karaciğer büyümesi ve diğer etkilere neden olmuştur. Bu doz seviyesi, 25 ila 30 dakikada ve bunu takiben yaklaşık 60 dakika kalıcı durum için kriz başlamasına da sebep olmuştur. Bu dozun

farelerde 2 yıldan fazla uygulanması, büyüme ve hayatta kalma durumunda azalma, böbrek yapısında değişim ve kan kimyasalında değişiklikler oluşturmuştur. Hayvan çalışmalarında elde edilen veriler en fazla etkilenen organların böbrek, karaciğer, kan ve paratiroid bezleri olduğunu göstermiştir (www.extoxnet.orst.edu). EPA'ya göre 0.056 µg/L'nin üzerindeki kronik endosulfan konsantrasyonları sucul organizmalar için olumsuz etkiye neden olacaktır (Mersie ve ark., 2003).

2.2.2. Endosulfanın üreme üzerinde etkileri

Farelerde 2.5 mg/kg/gün'lük endosulfan dozları üreme üzerinde etki göstermemiştir. Ama 5 mg/kg/gün miktarı artan eş ölümlerine ve resorpsiyona neden olmuştur. 5 ve 10 mg/kg/gün değeri yavrularda kemik gelişiminde anormallikler oluşturmuştur. 78 hafta boyunca 0.1 mg/kg/gün'lük bileşim dozajıyla beslenen dişi farelerin üreme organlarında hasar meydana gelmiştir. Erkek fareler üzerinde 15 gün süreyle 10 mg/kg/gün'lük oral doz semeniferos tüplerinde zarar oluşturmuş ve testis ağırlığını azaltmıştır. Farklı olarak endosulfan insanlarda söz konusu maruz kalma seviyelerinde üremeyi etkileyebilecektir (www.extoxnet.orst.edu).

2.2.3. Endosulfanın mutajenik etkileri

Endosulfan bakteri ve maya hücreleri üzerinde mutajenik rol oynamaktadır. Endosulfan metabolitleri hücresel değişimlere sebep olma eğilimi göstermektedir. Bu bileşik, iki farklı memeli türü üzerinde mutajenik etkilere neden olmaktadır. Böylece endosulfana maruz kalma durumu eğer yeterince büyükse insanlar üzerinde de mutajenik etkiler oluşabilir (www.extoxnet.orst.edu).

2.2.4. Endosulfanın kanserojenik etkileri

Fareler üzerinde uzun dönemli çalışmalarda, her iki grubun erkek fertleri sebep bulunamayan yüksek oranda ölümler yaşamıştır. Buna rağmen her iki türün dişileri, yaklaşık 23 mg/kg/gün üzerini kapsayan bir diyetle beslemeden sonra 78 hafta herhangi bir kanserojenik olay görülmemiştir. En yüksek tolere edilebilir endosulfan

dozu farelerde 18 aydan sonra tümör olaylarında artışa neden olmamıştır. Daha sonraki çalışmalar da fareler üzerinde kanserojenik aktivite belirtileri göstermemiştir.

2.2.5. Maruz kalma düzeyi

Endosulfan hızlı bir şekilde suda çözünebilir bileşiklere indirgenir ve memelilerde gastrointestinal sistemde küçük bir absorpsiyon ile elimine edilir. Tavşanlarda beta izomer, alfa izomerden daha hızlı şekilde kan plazmasından temizlenir. Metabolitler, izomerlerin karışımına ve maruz kalma durumuna bağlıdır. Endosulfanın çoğunun vücuttan birkaç günden birkaç haftaya kadar ayrıldığı gözlenmiştir. Endosulfan izomerlerinin belirlenmiş kan yarı ömürleri sırasıyla 6 saat ve 10 gündür (www.extoxnet.orst.edu). Endosulfanın biyoakkümülyasyonuna hayvanlarda olduğu kadar insanlarda da rastlanmıştır (Yazgan, 2001). Endosulfanın havadaki eşik limit değeri 0.1 mg/m^3 , kısa süreli maruz kalma limiti ise 0.3 mg/m^3 tür. Tatlı su ortamında endosulfana maruz kalma düzeyi $0.03 \text{ } \mu\text{g/L}$ 'dir. Bazı gıdalar için EPA, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve 16.11.1997 tarih ve 23172 sayılı Resmi Gazetede yayınlanan "Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği'nde" Türkiye için belirlenen limit değerler Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

2.3. Endosulfanın Tarımda Kullanılması

Endosulfan tüm dünyada pamukta, sebze ve meyvelerde, tarla bitkilerinden çeltik, sorgum ve yağlı tohumlarda yaygın kullanılan geniş spektrumlu bir insektisittir (Goebel ve ark., 1982). Mısır, sorgum gibi hububat türleri üzerine uygulandığı gibi; çay, kahve, meyve ve sebzelerde de kullanılmaktadır (López-Blanco ve ark., 2002). Sethunathan ve ark.'nın (2002) yaptıkları bir çalışmada endosulfanın pamuktan çeltiğe uzanan geniş bir kullanım alanına sahip olduğu bildirilmiştir.

Martina ve ark. (2005) tarafından bildirildiğine göre pamuk, Batı Afrika'da gelir getiren en önemli ürünlerden birisidir ve iki milyon küçük ölçekli çiftçinin gelirinin yarısından fazlasını oluşturmaktadır. Pamuk ürününe en zararlı böcek türü

olan yeşil kurt (*Helicoverpa armigera*) için büyük miktarda insektisit kullanılmaktadır. 1950'lerden 1980'lere kadar *H. armigera* için yüksek dozlarda endosulfan kullanılmıştır. Avustralya'da pamuk tarlalarına uygulanan 40 değişik insektisit, herbisit ve şartlandırıcı arasında endosulfan en yaygın kullanılanlardan birisidir (Barrett ve ark., 1991).

Çizelge 2.1. Bazı gıdalar için endosulfan limit değerleri (Gümüş, 1998)

FAO/WHO Toleransı	Birim mg/kg
Meyve ve sebzeler	2.0
Havuç, patates, soğan	0.2
Pamuk çekirdeği	1.0
Pamuk çekirdeği yağı	0.4
Pirinç	0.1
Süt ve süt ürünleri	0.5
EPA Toleransı	Birim mg/kg
Elma, kayısı	2.0
Fasulye, brokoli, lahana	2.0
Fındık, ceviz, un	2.0
Havuç, patates, soğan	0.2
Pamuk çekirdeği	1.0
Pirinç	0.5
Et ve yağ	0.1
Domates	0.2
Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği Toleransı	Birim mg/kg
Şeftali erik, kiraz, elma, armut	1.0
Kavun, domates, biber, marul	1.0
Salatalık, lahana, üzüm	1.0
Zeytin	0.5
Badem, kestane, fındık, mısır	0.1
Mercimek, nohut	0.1
Patates, soya, ayçiçeği	0.2
Pamuk tohumu, havuç	0.2

Endosulfan, toprak ilaçlaması şeklinde de uygulanmaktadır. Endosulfan terkibli bir preparatla hazırlanan ilaçlı su bitki diplerine can suyu şeklinde verilerek işlem yapılabilir. Kabak, kavun, salatalık, karpuz ve fasulyelerin çimlenmekte olan tohumlarına zarar veren tohum sineğine karşı, toz endosulfan 32.9 %, 100 g/dekar veya 100 mL sıvı endosulfan 360 g/L, 100 litre suya katılarak uygulanır. Tel kurtları için (larvalarına karşı), endosulfanlı ilaçlardan biri ile ekimden önce toprak ilaçlaması ya da tohum ilaçlaması yapılır. Tel kurtlara karşı, dekara 4 kg 5 % endosulfan uygulanır. Pamuk yaprak biti için, endosulfan 360 g/L, dekara 200 mL, endosulfan 32.9 %, dekara 200 g verilir. İlaçlama bitki tepesinden 30 cm yüksekte yapılır. Pamuk yaprak kurdu için endosulfan 360 g/L, 150 cc/dekar veya 200 mL/dekar uygulanır. Beyaz sinek için de endosulfan kullanılır (www.kkgm.gov.tr).

Susamda fide döneminde bozkurtlar, tel kurtları gibi zararlılar için zehirli yem ilaçlaması yapılır. Zehirli yem için 10 kg kepeğe 150 g endosulfan 35 karıştırılır (www.aari.gov.tr/). Güneydoğu Anadolu Bölgesinde nohut sineği için endosulfan 32.9 kullanılır (www.tb-yayin.gov.tr). Mercimek ve nohut yeşil kurdu için endosulfan 32.5, 150 g/dekar, mercimekte apion için endosulfan 35, 150 cc/dekar uygulanır (www.gap.gov.tr/). Meyve ağaçları ve fidanlarda toprak altı zararlıları için 1 m²'lik taç izdüşüm sahasına 8 g endosulfan 32.9 % verilir (www.ziraatci.com/editor). Thiodan ticari ismi ile satılan endosulfan; dimethoate, malathion, methomyl, monocrotophos, primicarp, triazophos ve parathion gibi diğer pestisitlerle karışım halinde de kullanılmaktadır (Yazgan, 2001).

2.3.1. Şanlıurfa'da endosulfan kullanımı

Şanlıurfa ve çevresinde tarımsal faaliyetlerde hızlı bir gelişme yaşanmaktadır. Bu duruma paralel olarak pestisit kullanımı da her geçen yıl artmaktadır. Bu durum, kullanılan pestisitlerin bir önceki yıla oranla miktarsal artışına ek olarak, yeni pestisitlerin kullanıma girmesi şeklinde de kendini göstermektedir. Şanlıurfa Tarım İl Müdürlüğü Bitki Koruma Şube Müdürlüğü'nden alınan verilere göre 2004 yılından önce sıvı Endosulfan 35 ve islanabilir toz Endosulfan 35 türleri kullanılmadığı halde, 2005 ve 2006'da bu türler kullanılmaya başlanmıştır. Şanlıurfa'da tarımda kullanılan endosulfan miktarlarına bakıldığında, 2001-2006 aralığında Endosulfan 36'nın, 81 234 L/yıl ortalama yıllık tüketim miktarı ile insektisit ve fungusitler arasında ilk sıralarda yer aldığı görülmektedir. Ortalama tüketimdeki artışın, özellikle son yıllarda pamuk tarımının yoğun yapıldığı yörede pamukta kullanılan endosulfan uygulamasının yaygınlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Atasoy, 2006).

2.4. Pamuk Tarımı

Pamuk, lifi ile tekstil, çiğidi ile yağ sanayinde hammadde olması, küspesi ile de hayvancılığın gelişmesine katkıda bulunması nedeniyle önemli bir üründür (Anonim, 1993) (Şekil 2.1). Türkiye'deki 721 723 ha ekiliş alanı içinde Güneydoğu Anadolu Bölgesi 250 103 ha ile Ege Bölgesi'nden sonra ikinci sırada yer almaktadır ve bu

ekiliş alanı ile % 35'lik bir paya sahiptir. Pamuk tarımı yoğun girdi kullanımını gerektirmektedir. Bu girdilerin en önemlilerinden biri de bitki korumada kullanılan pestisitlerdir. Genel olarak mücadele girdilerinin toplam girdiler içerisindeki payı % 25 civarındadır (Tezcan ve Göven, 2000).



Şekil 2.1. Farklı gelişme dönemlerinde pamuk bitkisi

Bölgedeki iklim şartları uygun olmasına karşılık, sulama olanaklarının kısıtlı oluşu pamuk tarımını sınırlandıran en önemli faktördür. Sulanabilir alanların artmasıyla beraber toprak neminde oluşacak artış, bitki deseninin ve pamuk çeşidinin değişmesi, pamuk ekim alanlarının artarak monokültür bir yapı kazanması bazı zararlıları sorun olarak karşımıza çıkarabilecektir (Karaat, 1991). Dolayısıyla, pamuk yüksek gelir sağlayan fakat pek çok zararlının saldırısına uğrayan bir endüstri bitkisidir (Kansu, 1995). GAP Bölgesinde pamuktaki önemli zararlılar yeşilkurt (*H. armigera*), bozkurt (*Agrotis spp.*), tütün tripsi (*T. tabaci*), yaprak bitleri (*A. Gossypii*) ve iki noktalı kırmızı örümcek (*T.urticae*) olarak sıralanabilir (Göven, 1995).

Şanlıurfa'da sulanabilir arazilerin artışıyla birlikte üreticilerin pamuk tarımına süratle yönlendiği bir gerçektir. Uygun iklim ve sulama olanaklarına sahip Şanlıurfa'da pamuğun ikinci ürün olarak yetiştirilebilme imkanının bulunması ve ekonomik açıdan daha karlı bir ürün alternatifini durumunda olması nedeniyle pamuk tarımı yoğun biçimde yapılmaktadır. Bu duruma paralel olarak pamuk zararlılarıyla mücadele için uygulanan pestisit miktarları artmaktadır. Endosulfan pamukta kullanılan bir insektisit türüdür. Son yıllarda ilde tüketilen endosulfan içerikli

ilaçların çeşit ve miktarlarındaki artışın, yoğun pamuk tarımından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Elbetteki pamuk tarımı yanında ürün çeşitliliğinin artması ve endosulfanın geniş bir ürün yelpazesinde kullanılıyor olması da bu artışın önemli nedenleri arasındadır. Şekil 2.2.'de Harran Ovası'nda pamuk ekili bir arazi görülmektedir.



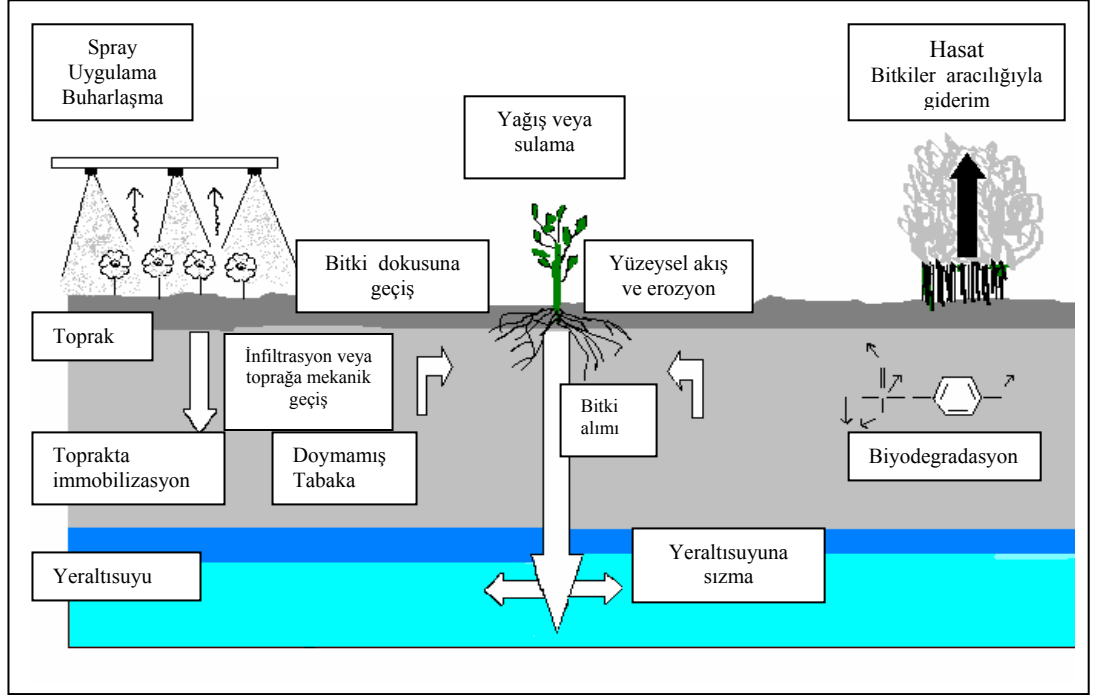
Şekil 2.2. Harran Ovası'nda pamuk ekili bir arazi

2.5. Pestisitlerin Akıbeti (Davranışı)

Şekil 2.3.'ten de görüldüğü gibi, pestisit bir bölgeye uygulandıktan sonra çok farklı davranışlar sergileyebilir. Bir kısmı buharlaşarak atmosfere geçebilir, bir kısmı akış ve erozyonla yüzeysel sulara taşınabilir veya güneş ışığı ile fotodegradasyona uğrayabilir. Toprağa geçen pestisit bitkiler tarafından alınabilir, diğer kimyasal formlarına biyolojik olarak ayrışabilir ya da bitki kök bölgesinin altındaki su ile birlikte derinlere sızabilir. Buharlaşan, sızan, degrade olan veya yüzeysel akış içerisinde yer alan belirli kimyasal madde miktarları, bölge şartlarına, iklime, yönetim yaklaşımlarına, toprak ve pestisit özelliklerine bağlıdır.

Fizikokimyasal özelliklerine, kullanım biçimlerine, bölgesel şartlara bağlı olarak bazı pestisitler, kök bölgesi doğrultusunda sızabilmekte ve belirli alanlarda yer altı sularını kirletebilmektedirler. Bir pestisit için yer altı suları için tehdit oluşturabilme durumunu etkileyen en önemli 2 özelliği, topraktaki kalıcılığı ve hareketliliğidir. Bir pestisit kalıcılığı (etkin olması) onun kimyasal veya biyolojik degradasyona

uğrayıp uğramamasına bağlıdır. Pestisitlerin yer altı sularını kirletme potansiyelini etkileyen diğer ana faktör, pestisit hareketliliğidir. Hareketliliği etkileyen şartlar; toprağın hacimsel yoğunluğu, su ve organik karbon içerikleri, fazla sulama ve yağış miktarı ve pestisit tutulma derecesi gibi özellikleridir (Pierzynski ve ark., 1994).



Şekil 2.3. Pestisitlerin topraktaki davranışı (Pierzynski ve ark., 1994)

Organik kimyasalların davranışını ve hareketini kontrol eden transfer ve degradasyon olayları Çizelge 2.2.'de sıralanmıştır. Fiziksel sürüklenme genellikle pestisit uygulaması sürecinde söz konusudur. Ancak şiddetli rüzgarlarda veya yağışlarla pestisitlerin bitkilerden yıkanması durumlarında da görülebilir (Pierzynski ve ark., 1994). Trifluralin gibi bazı kimyasallar toprak partiküllerine çok sıkı adsorbe olduğundan, aşırı sulama işlemi dahi degrade olmadan önce bunları toprak kök bölgesinin altından hareket ettirememektedir. Ters olarak triazin herbisitleri gibi birçok kimyasal madde toprağa kuvvetli adsorbe olamaz ve toprağa aşırı sulama uygulandığı takdirde degrade olmadan önce kök bölgesinin altında sızma özelliği gösterebilirler (Pepper ve ark., 1996).

Vischetti ve ark. (2002), 2 ayçiçeği herbisitinin (metobromuron ve aclonifen) topraktaki davranışı üzerinde laboratuvar ve arazi çalışması yapmışlardır. Bu

araştırmada farklı inkubasyon şartlarında metobromuron ve aclonifen yarılanma ömürlerinin sırasıyla 19 ila 44 ve 40 ila 49 gün aralığında değiştiği ifade edilmiştir. Aynı çalışmada, test edilen deneysel şartlarda, her iki ayçiçeği herbisitinin de yer altı suyu kirliliği için gerçek bir tehlike arz etmediği vurgulanmıştır.

Çizelge 2.2. Organik kimyasalların çevrede hareketleri ve davranışları (Pierzynski ve ark., 1994)

PROSES	SONUÇ	FAKTÖRLER
Transfer (Yapıları değişmeden organik kimyasalların taşınım prosesleri)		
Fiziksel sürüklenme	Rüzgar sebebiyle organik kimyasalın hareketi	Rüzgar hızı, püskürtme ucu büyüklüğü, fiziksel objelere uzaklığı
Buharlaştırma	Toprak, bitki ve sucul ekosistemlerden buharlaşma ile organik madde kaybı	Buhar basıncı, rüzgar hızı, sıcaklık
Adsorpsiyon	Bitki, toprak ve sedimentlerin birbirleriyle etkileşimi sonucu kimyasal maddenin kaybı	Kil ve organik madde içeriği, kil tipi, nem
Absorpsiyon	Organik kimyasalın bitki kökleri ve hayvanlar tarafından alınması	Hücre membran geçişi, etki süresi
Sızma	Organik kimyasalın toprak içerisinde yatay veya dikey yönde yer değiştirmesi	Su içeriği, makroporlar, toprak tekstürü, kil ve organik madde içeriği
Erozyon	Organik kimyasalın su veya rüzgarla taşınımı	Yağış, rüzgar hızı, kil ve üzerlerine absorbe olan organik kimyasallarla birlikte organik madde parçacıklarının boyutu
Degradasyon (Kimyasal yapıyı değiştiren prosesler)		
Fotokimyasal	Güneş ışığı (ultraviyole ışık) ile organik kimyasalların ayrışması	Organik kimyasalın yapısı, güneş ışığının şiddet ve sürekliliği, maruz kalma
Mikrobiyal	Org. kimyasalların mikroorganizmalar aracılığı ile parçalanması	Çevresel faktörler (pH, nem, sıcaklık), besi maddesi durumu, organik madde içeriği
Kimyasal	Org. maddenin hidroliz, redoks reaksiyonları gibi kimyasal reaksiyonlarla değişimi	Yüksek ve düşük pH, mikrobiyal degradasyon ile aynı faktörler
Metabolizma	Org. kimyasalın bitkiler ve hayvanlar tarafından absorbe edilmesi sonrası kimyasal geçişi	Absorbe edilebilme durumu, organizma metabolizması, organizmadaki etkileşimler

2.5.1. Pestisitlerin toprakta degradasyonu

Pestisitler, biyokimyasal ve kimyasal reaksiyonlar, buharlaşma, sızma, fotoayırışma ve bitkiler tarafından alım gibi bir takım prosesler aracılığıyla yok edilebilirler (Masutti, 2003). Çevredeki pestisitler ve diğer organik kirleticiler için degradasyon, temel bir azalma olayıdır. Bu olay; mikroorganizmalarla kimyasal ve toprak unsurlarının etkileşimlerini kapsayan birçok faktörden etkilenebilir. Genellikle, sorpsiyonun pestisitlerin toprak sıvı fazındaki oranlarını azaltarak degradasyonu sınırladığı kabul edilmektedir (Guo ve ark. 2000).

Toprak karmaşık bir sistem olduğundan, herbisitlerin degradasyonu, pH, sıcaklık, nem, toprak sürüm sistemi ve ürün çeşitleri gibi bir çok faktörden etkilenebilmektedir (Khoury ve ark., 2003). Birçok araştırmacı, toprak pH'sı, organik madde içeriği, pestisit uygulama hız ve zamanı gibi parametreler yanında arazi şartlarında önemli ölçüde değişiklik gösteren toprak nem ve sıcaklığının pestisit degradasyon hızı üzerinde ana etkenler olduğunu ifade etmişlerdir (Ghadiri ve Rose, 2001). Topraklarda pestisitlerin mikrobiyal degradasyonunu kontrol eden iki ana çevresel parametre sıcaklık ve nemdir. Kuru topraklarda pestisit degradasyonu, genelde nemli topraklardan daha yavaştır (Masutti, 2003). Bileşiğin 50 %'sinin degrade olması (ayrışması) için gerekli süreyi ifade eden biyokimyasal yarılanma ömrü, derin toprak horizonlarında, düşük mikrobiyal aktivite sebebiyle daha yüksektir. Bazı pestisitler için, pestisit degradasyon sürecinin ortalarında üretilen potansiyel olarak toksik metabolitler, topraktaki pestisitlerin yaşam süresini etkili biçimde uzatır (Hesterberg, 1998).

Tariq ve ark. (2006) pamuk için kullanılan birtakım pestisitler üzerinde yaptıkları bir çalışmada, steril topraklardaki degradasyon değerlerini, steril olmayan topraklardaki kadar önemli olmasa bile yüksek bulmuşlardır. Bunun sebebinin, mikrobiyal aktivitenin ana kökeni olan besin elementleri ve organik karbonun toprakta düşük miktarlarda (0.3 %'den daha az) bulunmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Boivin ve ark. (2005-a), 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)'in 3 farklı toprakta mikroorganizmalar tarafından hızlıca mineralize olduğunu

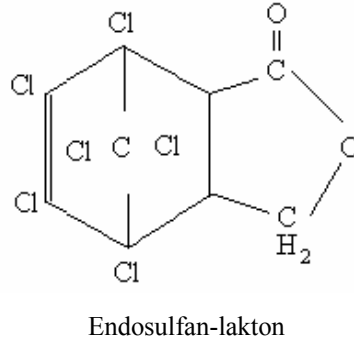
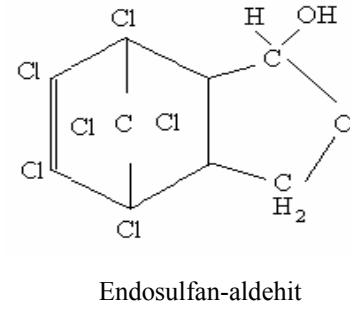
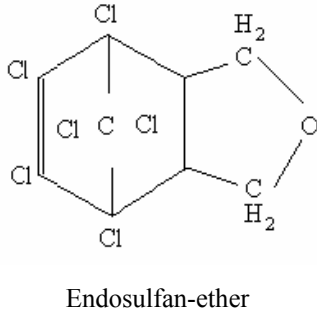
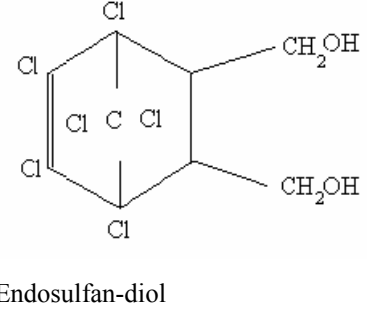
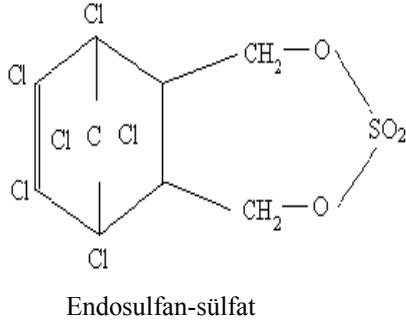
bulmuşlardır. Mineralizasyonun bu kimyasalın varlığını sınırlayan en önemli olay olduğunu ifade etmişlerdir. Roon ve ark.'nın (2005) pestisit olarak uygulanan monoterpene'lerin ($C_{10}H_nO_n$) toprak içerisindeki davranış ve taşınmasını araştırdıkları çalışmalarında ise monoterenler için topraktaki en önemli olayın biyodegradasyon olduğu ifade edilmiştir.

Tarımda kullanılan birçok pestisit, yer altı suyu kalitesini etkilemeyecek şekilde düşük kalıcılığa sahiptir. Buna acephate örnek olarak verilebilir. Yarı ömrü aerobik topraklarda 3 günden daha kısadır. Acephate'ın birçok degradasyon ürünü kumlu topraklarda bile hareketsiz olarak bilinmektedir (Pepper ve ark., 1996). Masutti ve Mermut (2007), laboratuvar şartlarında fipronilin degradasyonunu incelemişlerdir. Fipronilin değişen hızlarda biyodegrade olduğunu bulmuşlardır. Degradasyon deneyleri, laboratuvar şartlarında steril ve steril olmayan toprakların inkubasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Fipronilin yarılanma ömrü 0.978 µg/g ve 0.689 µg/g başlangıç konsantrasyonları için sırasıyla 83 ve 200 gün bulunmuştur. Chlordane, DDT, heptachlor ve dieldrin gibi pestisitler yüzey topraklarda 2 ila 10 yıl aralığında değişen biyokimyasal yarılanma ömrüne sahiptir (Hesterberg, 1998).

2.5.1.1. Endosulfanın degradasyonu

Endosulfan degradasyonunun 5 bilinen ara ve son ürünü vardır (Şekil 2.4) (Yazgan, 2001). Endosulfan-diol, endosulfan-sülfat, endosulfan-aldehit (endosulfan α -hidroksi ether), endosulfan-ether ve endosulfan-lakton degradasyon sırasında oluşan ana metabolitler olarak kabul edilir (Awasthi ve ark., 2000). Bunlardan en önemlisi endosulfan-sülfattır. Endosulfan oksidasyon ile daha toksik olan endosulfan-sülfata çevrilebilir (Sethunathan ve ark., 2002). Endosulfan-sülfat suda çok az çözünmekte ve genel olarak kolloidlere ve su içerisindeki katı maddelere bağlı olarak bulunmaktadır (Yazgan, 2001).

Toprak ve bitki yüzeylerinde birinci bozunma ürünü endosulfan sülfattır. Az miktarda endosulfan diol ve endosulfan lakton oluşur (Gümüş, 1998). Endosulfan bitkilerde, mikrobiyal kültürlerde veya toprakta degrade olarak, toksik olmayan veya



Şekil 2.4. Endosulfanın önemli metabolitleri (Hengpraprom, 2000)

daha az toksik endosulfan-diole de dönüşebilir. Endosulfan-sülfat oluşumu temelde mikroorganizmalar aracılığıyla olurken, endosulfanın endosulfan-diole hidrolizi özellikle alkalın ve/veya mikrobiyal şartlarda kimyasal olabilir (Sethunathan ve ark., 2002). Endosulfan ve metabolitleri hidrofobik bir özellik gösterdiğinden yağ dokularında daha fazla çözünmektedirler. Bu özelliğinden dolayı endosulfan biyoakkümülyasyon özelliği göstermekte ve beslenme zincirindeki bir organizmadan diğerine geçerek birikme yapabilmektedir (Yazgan, 2001).

Alfa ve beta endosulfan fotodegradasyona oldukça dayanıklıdır. Fakat iki yıkım ürünü olan endosulfan-sülfat ve endosulfan-diol fotolize hassastır. Teknik endosulfan nem, asit ve alkalilere karşı hassastır ve yavaşça hidroliz olarak SO₂ ve arada endosulfan-sülfattan geçerek endosulfan-alkol verir. Endosulfan diğer organoklorlu pestisitler ile karşılaştırıldığında sudaki çözünürlüğü çok daha yüksek, lipidlere affinitesi (sempatisi) ise daha azdır. Bu nedenle gıda zincirinde endosulfanın birikiminin olacağı düşünülmektedir (Gümüş, 1998).

Endosulfan-sülfat toprakta endosulfanın en kalıcı metaboliti olarak görülür ama pamuk bitkisi üzerinde hızlı degradasyona uğrar. Pamuk veya pirinç üzerine endosulfan uygulamasından sonra, toprakta endosulfan-sülfat bir kez oluşursa, düşük adsorpsiyon ve yüksek desorpsiyon özelliğinden dolayı yakın bileşiklerinden daha hareketli olabilir. Böylece yer altı sularına ve nehirlere karışmaya daha eğilimlidir. Endosulfan-diol daha çabuk oluşur ve anaerobik (su altında kalmış çeltik ekili koşullarda) topraklarda endosulfanın esas metabolitidir. Pamuk ekili topraklar gibi aerobik topraklarda yüksek zehirliliği ve uzun kalıcılığı sebebiyle endosulfan-sülfat oluşumu istenmez (Sethunathan ve ark., 2002).

Endosulfanın ortalama arazi yarılanma ömrü 50 gündür. Böylece toprakta orta derecede kalıcı olduğu düşünülebilir. Endosulfanın iki izomeri (alfa ve beta) toprakta farklı degradasyon zamanlarına sahiptir. Nötr şartlarda alfa izomerin yarılanma ömrü 35 gün, beta izomerin ise 150 gündür. Bu kimyasal bileşik, toprakta mantar ve bakteriler tarafından ayrıştırılır. Endosulfanın sudaki çözünürlüğü düşüktür (www.extoxnet.orst.edu). Endosulfanla aynı kimyasal sınıfta bulunan DDT'nin topraktaki degradasyonunun ancak 4-30 yılda % 75 ila % 100 olduğu söylenmektedir (Golfinopoulos ve ark., 2003).

Endosulfanın su içerisindeki yarı ömrü 1 haftadan kısa olduğu için hızlı degradasyon özelliği gösterir. Bununla birlikte sedimente bağlanmış endosulfanın yarı ömrünün suda çözünmüş formundan daha uzun olacağı anlaşılmıştır (Kaur ve ark., 1998). Oda sıcaklığında ve ışığa maruz kalan ham nehir suyunda endosulfanın her iki izomeri de 4 hafta kalabilir. İlk hafta ile birlikte ilk bozunma ürünü belirir.

Suda bozunma nötr şartlarda 5 hafta, asidik veya bazik şartlarda daha yavaştır (5 ay). Kuvvetli alkalın koşullarda bileşimin yarılanma ömrü 1 gündür. Uygulama alanlarının yakınındaki yüzeysel sularda büyük miktarlarda endosulfan bulunabilir. Yerleşim yerine doğru yüzey sularında da çok düşük konsantrasyonlarda bulunur (www.extoxnet.orst.edu.).

Alfa endosulfan toprağın su içeriğindeki değişiklikten beta izomeri sıcaklıktan daha fazla etkilenir. Alfa endosulfanın degradasyonu, toprak nem içeriği ve sıcaklığın her ikisinin de yüksek olması durumunda çok hızlıdır (ortalama yarılanma ömrü 7 gün civarındadır). Düşük nem içeriği ve sıcaklıkta bu durum yaklaşık 27 güne yükselir. Su altında kalmış topraklarda ise 50 gün civarındadır. Toprağa bağlı alfa endosulfanın degradasyonu aerobik ve anaerobik şartların her ikisinde de beta endosulfandan daha hızlıdır (Ghadiri ve Rose, 2001). Endosulfanın farklı topraklarda elde edilen degradasyon hızları Çizelge 2.3.'te gösterilmiştir.

Ghadiri ve Rose (2001), deneysel çalışmalarında alfa ve beta endosulfan izomerlerinin degradasyon hızları ve desenleri üzerinde toprak nem içeriği ve toprak sıcaklığının en önemli etkileyici faktörler olduğunu bulmuşlardır. Arazi şartlarında endosulfan degradasyonu için aerobik ayrışmanın hakim olduğunu, ancak pestisit araziden taşınıp ta suya karışınca artık akarsu ve göllerin dip çamurlarındaki şartlar nedeniyle anaerobik degradasyonun baskın olay durumuna geçtiğini bildirmişlerdir.

Kaur ve ark. (1998), endosulfanın suda ve topraktaki degradasyonu üzerinde sıcaklığın ve pH'nın önemini araştırmışlardır. Bu faktörlerin alfa ve beta endosulfanın her ikisinin de yarı ömürlerini ciddi biçimde etkilediklerini bulmuşlardır. Kumar ve Philip (2006).a, sistemin pH değerinin endosulfan degradasyonunda önemli bir etkiye sahip olduğunu bildirmişlerdir. Laboratuvar şartlarında hazırladıkları anerobik toprak reaktör performansının aerobik olanlarla karşılaştırıldığında toprak tipine bakılmaksızın, daha iyi olduğunu ve maksimum endosulfan degradasyon veriminin kumlu toprakta gözleendiğini ifade etmişlerdir.

Çizelge 2.3. Farklı topraklarda endosulfanın degradasyon hızları (Ghadiri ve Rose, 2001)

Toprak tipi	Deneme şekli	Sıcaklık (°C)	pH	Diğer deneysel şartlar	Yarılanma ömrü (gün)	
					α endo.	β endo.
Brezilya kumlu kil (Laabs ve ark., 2000)	Arazi çalışması	23	4.3	Serbest drenaj	2.5	-
Nötr toprak (Howard, 1991)	Kontrollü şartlar	20	7		35	38
Asit topraklar (Howard, 1991)	Kontrollü şartlar	20	5.5		151	187
Tanımlanmamış (Howard, 1991)	Arazi çalışması	-	-	6.7 kg/ha uygulama hızı	60	800
Gezira, Sudan (El Beit ve ark., 1981)	Kontrollü şartlar	37	-	Steril olmayan, nemli	43	30
Gezira, Sudan (El Beit ve ark., 1981)	Kontrollü şartlar	37	-	Steril, nemli	58	60
Avustralya killi toprak (Kennedy ve ark., 1994)	Arazi çalışması	-	7	NSW pamuk arazisi	30	50
Avustralya killi toprak (Kennedy ve ark., 1998)	Arazi çalışması	-	7	NSW pamuk arazisi	30 (4) ^a	87 (5) ^a
Siltli lom (Gildemeister ve Jordon, 1983)	Kontrollü şartlar	22	6.4	3.5 μ g/kg uygulama hızı	27 (154) ^b	27 (154) ^b
Kumlu lom (Gildemeister ve Jordon, 1983)	Kontrollü şartlar	22	4	3.5 μ g/kg uygulama hızı	18 (144) ^b	18 (144) ^b
Kumlu lom (NRA, 1998)	Kontrollü şartlar	28	7	Uyarılmış mikrobiyal aktivite	23	58
Batı Bengal toprakları (Hindistan) (Kaur ve ark., 1998)	Kontrollü şartlar	22	6.3	Test tüp deneyi, 2 g toprak	27	27
Siyah pamuk (Hindistan) (Kaur ve ark., 1998)	Kontrollü şartlar	22	5.5	Test tüp deneyi, 2 g toprak	14	14
Devam eden çalışmalar	Kontrollü şartlar	20	8.5	%5 ila % 45 su içeriği	12	169
	Kontrollü şartlar	30	8.5	%5 ila % 45 su içeriği	7.5	55
	Kontrollü şartlar	40	8.5	%5 ila % 45 su içeriği	6.5	38
	Kontrollü şartlar	20	8.5	Su altında kalmış	43	300
	Kontrollü şartlar	30	8.5	Su altında kalmış	75	150
	Kontrollü şartlar	40	8.5	Su altında kalmış	30	33

2.5.2. Pestisitlerin toprakta adsorpsiyon ve desorpsiyonu

Ara yüzeylerde kimyasal maddenin birikmesi olayına adsorpsiyon denir. Bu, toprak kolloidlerinin yüzey kimyasına bağlı olan reaksiyonlardan birisidir. Yüzey enerjisini azaltan maddeler sıvı-gaz ara yüzeyinde yoğunlaşırken, ara yüzey

enerjisini azaltan maddeler sıvı-katı ara yüzeyinde birikecektir. Topraklardaki adsorpsiyon daha çok katı-sıvı ara yüzeyinde biriken madde tipindedir (Tan, 1998).

Organik kimyasalların kil ve organik maddelerle olan sorpsiyon mekanizması bir veya birkaç etkileşim ile gerçekleşir. Bunlar, Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı, dipol-dipol etkileşimi, iyon değişimi, kovalent bağ, protonlaşma, ligand değişimi, kation köprüsü, su köprüsü, ve/veya hidrofobik bölünme gibi olaylardır. Birçok kirleticinin toprak veya sediment tarafından sorpsiyonu bunların hareketliliğinin azalmasındaki en etkili açıklama olarak kabul edilmiştir. Sorpsiyon, organik kimyasalların biyolojik faaliyetini, kalıcılığını, biyolojik ayrışmasını, sızma ve buharlaşmasını da etkileyebilmektedir. Bir organik kimyasal üzerindeki fonksiyonel grupların tipi ve yapısı geniş ölçüde onun adsorbe olabilme kabiliyetini etkiler. Topraklardaki kil, metal oksit yüzeyler ve organik madde, organik kirleticilerin sorpsiyonundan sorumlu olan baskın materyallerdir (Pierzynski, 1994).

Adsorpsiyon reaksiyonları toprak kolloidlerinin yüzeyinde meydana gelir. Humik maddeler gibi organik kolloidlerde meydana gelen adsorpsiyon olayı, bunların karboksil grupları veya fenolik hidroksil grupları gibi fonksiyonel gruplarıyla olan reaksiyonları ile ilgilidir. İnorganik toprak kolloidleri ile oluşan adsorpsiyon reaksiyonları ise, yüklü yüzeylere bağlı olan yüzeysel reaksiyonlardır. Siloxane, oksihidroksi, silanol, aluminol ve ferrol yüzeyleri gibi değişik yüzey tipleri düşünülebilir. Bu grupların her biri pH'ya bağlı olarak farklı yüklere sahiptir (Tan, 1998).

Pestisit sorpsiyonu önemlidir. Çünkü sulara kirletici unsurun ulaşmasını geciktirir (Tao ve Tang, 2004). Pestisitlerin yüzeysel sulara ve yer altı sularında sık araştırılması, toprakta pestisit adsorpsiyonu üzerindeki deneysel çalışmaların sayısındaki büyük artışla bağlantılıdır. Adsorpsiyon pestisitlerin topraktaki biyoaktivitelerini, hareketliliklerini, kalıcılıklarını, toksisitelerini ve yararlarını etkileyen en önemli prosestir (Iraqi ve Iraqi, 2000).

Bir bileşiğin toprakta alıkonması veya adsorpsiyonu, onun sorpsiyon katsayısını kullanarak ampirik olarak ölçülebilir. Bununla birlikte birçok pestisit organik bileşikler olduğu için “organik karbon sorpsiyon katsayısı (K_{OC})” ifadesi bileşiğin toprak içerisinde tutulmasını tarif etmek için daha sık kullanılır.

$$K_{OC} = K/C_{OC} \quad (2.1)$$

Denklem (2.1)’de K (K_d) belirli topraklar için bileşiğin sorpsiyon katsayısı ve C_{OC} toprağın organik karbon içeriğidir (g OC / g toprak). Bu terim inorganik veya yüksek polar özellik gösteren organik pestisitler için uygun olmamasına rağmen, birçok organik pestisit için çok faydalıdır. Bir pestisit in toprakta alıkonmasının (tutulmasının) hesabında toprağın hacimsel yoğunluğu ve hacimsel su içeriği de önemli faktörlerdir. Bir pestisit in yarı ömrü, onun kirlilik potansiyelinin hesaplanmasında önemli bir varsayımdır. Sorpsiyon katsayılarının ve yarı ömürlerin kullanımı bazı genel durumlar için sadece yaklaşımlar elde etmemize izin verir. Çizelge 2.4., pestisitlerin degradasyon yarı ömürleri olarak belirtilen kalıcılıklarının ve toprakta alıkonma potansiyellerinin tahmini değerlerini içermektedir.

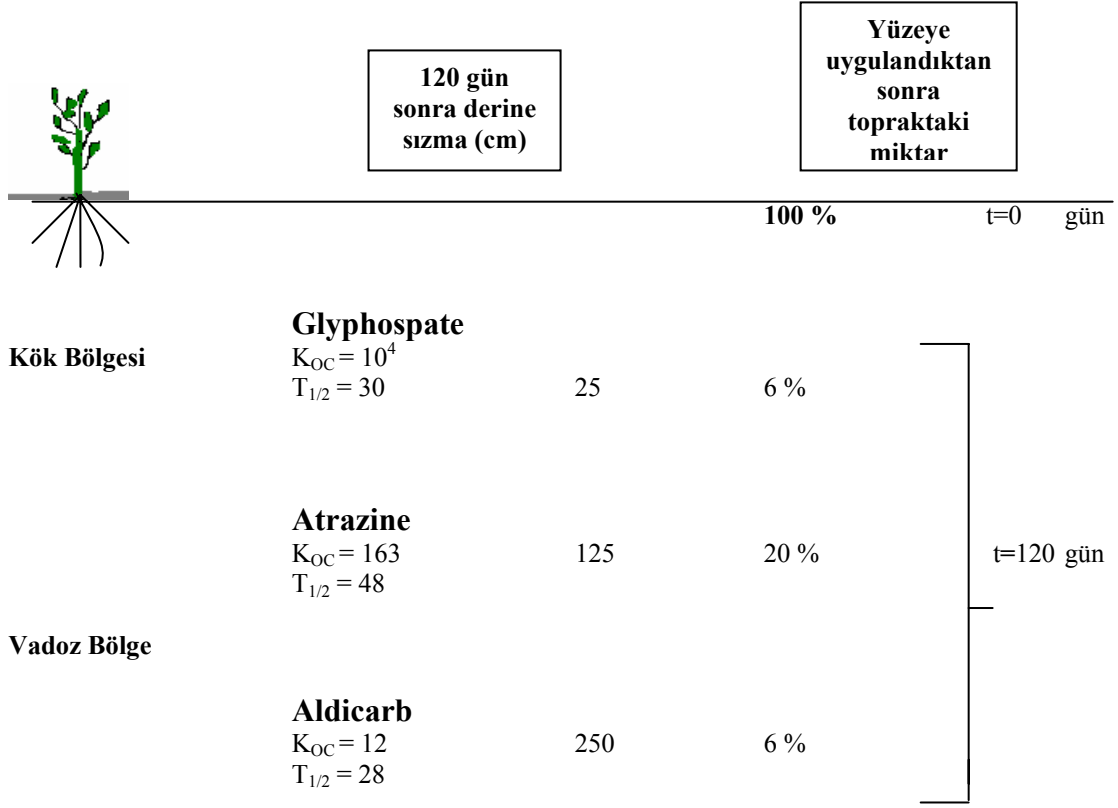
Belirli pestisitlerin kirlilik potansiyellerinin değerlendirilmesinde sorpsiyon katsayısının ve yarılanma ömrünün birlikte belirlenmesi esastır. Mesela, düşük organik karbon sorpsiyon katsayısı (<1 000 mL/g) ve uzun yarılanma ömrüne (100 günden fazla) sahip bir pestisit, özellikle düşük organik madde içeren topraklarda yer altı sularına sızarak önemli bir tehlike yaratır. Diğer taraftan büyük organik karbon sorpsiyon katsayısı (>1 000 mL/g) ve uzun yarılanma ömrüne sahip bir pestisit orta derecede organik karbon içerikli toprak yüzeyinde veya yakınında muhtemelen kalacak ve böylece yüzeysel akış ile göl veya nehirlere taşınma şansı artacaktır. Kısa yarı ömürlü pestisitlerin (30 günden kısa) yüzeysel veya yer altı sularını kirlileme olasılığı esasen hemen uygulama sonrası şiddetli bir yağışın oluşmasına veya sulama yapılmasına bağlıdır. Bunların su olmadan taşınması durumunda, kısa yarı ömürlü pestisitler, toprağın aktif kök bölgesinde biyolojik olarak kalır ve hızlıca degrade olabilirler.

Çizelge 2.4. Seçilmiş bazı pestisitlerin kimyasal özellikleri (Pepper ve ark., 1996)

Ortak ismi	Organik Karbon Sorpsiyon Katsayısı (K _{OC}) (mL g ⁻¹)	Yarılanma Ömrü (T _{1/2}) (gün)
1,3-D	26	10
Alachlor	190	7
Aldicarb	12	28
Atrazine	163	48
Benefin	11 000	30
Bromacil	72	106
Captan	33	3
Carbofuran	29	37
Chlordane	38 000	3 500
Chlorpyrifos	6 070	63
Cyanazine	168	108
Cypermethrin	10 000	30
DBCP	70	180
Diazinon	580	30
Dicamba	2	14
Dicofol	>990 000	60
Dimethoate	8	7
Dinoseb	120	30
Disulfoton	1 603	5
Diuron	383	328
Endrin	8 100	4 300
EPTC	280	30
Fenamiphos	171	10
Fenvalerate	100 000	50
Glyphosate	10 000	30
Heptachlor	24 000	2 000
Linuron	863	75
Malathion	1 797	1
Methomyl	28	8
Methyl parathion	5 102	4
Mevinphos	1	3
Napropamide	900	70
Oxamyl	9	6
Pendimethalin	24 300	60
Phorate	320	14
Picloram	26	138
Prometryn	194	60
Pronamide	990	30
Sethoxydin	50	5
Simazine	138	75
Terbacil	46	50
Trifluralin	14 000	70
Vinclozolin	98	20

Su kalitesinin korunması sürecinde orta büyüklükte sorpsiyon katsayısı ve kısa yarılanma ömrüne sahip pestisitler “güvenli” olarak kabul edilebilirler. Sızmaya hızlı geçmeyecekleri için su ile toprak içerisinde hareket ederler ve böylece kök bölgesinin altında kaybolma şansını azaltırlar. Kuvvetli tutulan (glyphosate), orta

derecede tutulan (atrazine) ve zayıf tutulan (aldicarb) kimyasal maddelerin hareket derinlikleri şematik olarak Şekil 2.5.'te verilmiştir.



Şekil 2.5. Pestisitlerin toprakta rölatif hareketleri ve kalıcılıkları (Pepper ve ark., 1996)

Şekil 2.5.'ten de görüldüğü gibi glyphosate 25 cm derinlikteki kök bölgesinde, atrazine kök bölgesinin dibine yakın (yaklaşık 125 cm) ve aldicarb 250 cm derinlikte yoğunlaşmıştır. Diğer iki pestisit ile karşılaştırılırsa atrazine'nin büyük bir yüzdesi ortamda kalacaktır. Çünkü daha uzun yarılanma ömrüne sahiptir. Gelecek 120 günlük dönemde ise, atrazine'nin % 20'si, aldicarb'ın ve glyphosate'ın % 6'sı ortamda kalacaktır (Pepper ve ark., 1996).

2.5.2.1. Killerin pestisit sorpsiyonunda etkisi

İnorganik kolloidlerin en önemlisi olan kil mineralleri kristal bir yapı gösterir. Genel olarak silikat killeri ılıman bölgelerin topraklarında hakim olduğu halde,

hidrate demir ve alüminyum oksit killeri tropik ve subtropik bölgelerin topraklarında yaygındır (Brady, 1990). Toprak biliminde kil bir kolloid olarak tarif edilir ve 0.2 µm'den küçük boyuttaki toprak fraksiyonu için kolloidal kil tanımı kullanılır (Tan, 1998).

Kaolinit grubu kil minerallerinin kristalleri, bir alüminyum oktahedron ve bir silisyum tetrahedron tabakasını üst üste gelmesiyle meydana gelmiştir. Bu sebeple bunlara 1:1 kristal tipinde olan killeri denir. Kristali oluşturan üniteler birbirlerine oksijen hidroksit bağlantısı ile sıkıca bağlanmışlardır. Kil ıslandığı zaman üniteler arasındaki mesafe genişlemez ve araya su moleküllerinin veya katyonların girmesi çok güçtür. Katyon değiştirme kapasitesi diğer kil mineralleri gruplarından daha düşüktür.

Montmorillonit kristali alt ve üstten iki silisyum tetrahedron tabakası ile kuşatılmış bir alüminyum oktahedron tabakasından oluşmuştur. Silisyum ve alüminyum tabakaları oksijen-oksijen bağlantısı ile gayet zayıf şekilde birbirlerine bağlanmıştır. Montmorillonit kristalleri 2:1 tipindedir. Çapları kaolinit kristallerinden küçüktür. Üniteler arası kolayca genişleyebilir ve katyonlar ve su molekülleri araya kolayca girebilirler. Negatif elektrik yüklü geniş bir iç yüzeyleri vardır. KDK kaolinitin 10-12 mislidir (İnce, 2000).

İllit grubu kristal yapısı 2:1 tipindedir. Silis tabakasındaki silisin yüzde 15'i alüminyumla yer değiştirmiştir. Açıkta kalan valanslar ise geniş ölçüde K tarafından doldurulmuştur. Potasyum atomlarının üniteleri birbirine bağladığı kabul edilmektedir. Üniteler arası fazla genişleme göstermez. Çapları ve KDK, şişme, büzülme, plastiklik gibi özellikler bakımından kaolinit ve montmorillonit arasındadır (Brady, 1990). Güneydoğu Anadolu Platosu'nda yukarıda bildirilen silikat killere ek olarak kloritler ve paligorskitlerin olduğu da bilinmelidir.

Kil, küçük tanecik boyutu ve geniş spesifik yüzey alanı sebebiyle yüksek sorpsiyon kapasitesine sahiptir (McGechan ve Lewis, 2002). Adsorplanan madde miktarı adsorbentin yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli ve ince taneli

adsorbentlerin daha geniş bir yüzey alanına sahip olması adsorpsiyonu arttırmaktadır. Adsorbentlerin yüzey yükleri de adsorpsiyonu büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorbentlerin adsorplama kapasitelerinin artırılması, genellikle bunların kuvvetli bir asit veya bazla aktifleştirilmesiyle sağlanır. Aktifleştirme ile yüzey pozitif veya negatif yüklü iyonların adsorplanması için daha aktif hale getirilir (Ruthven, 1984).

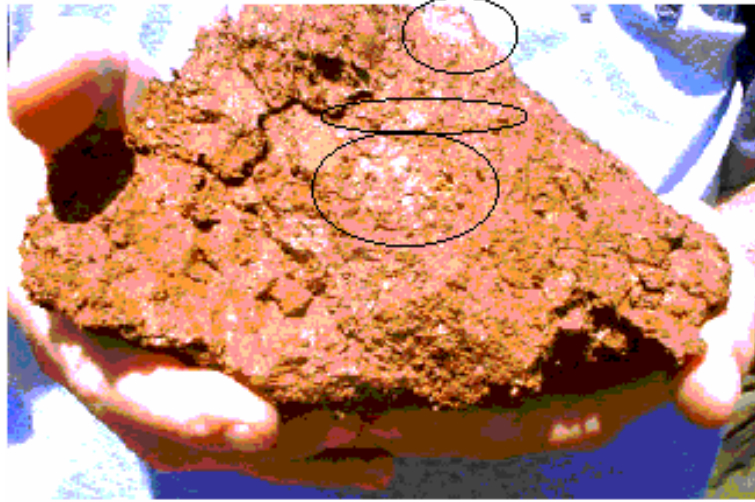
Kil mineralleri, ara tabakalardaki polar organik moleküllere veya orijinal inorganik olanların yerine görev alan organik katyonlara ev sahipliği yapabilmektedir (Socias-Viciana ve ark., 1998). Doğal killer için, sulu ortamda güçlü hidrate olan ve yüzeylerine hidrofilik özellik kazandıran inorganik katyonlara sahip olmalarının bir dezavantajı vardır. Doğal killer iyonik veya polar bileşikler için iyi adsorbent olmalarına rağmen, birçok pestisit gibi iyonik olmayan veya hidrofobik organik bileşikler için iyi değildir. Bu bileşikler, adsorpsiyon yerleri için su ile rekabet edemezler ve killerden daha çok organik madde üzerinde adsorpsiyona eğilimlidirler (Sanchez-Martin ve ark., 2006).

Bentonitler pestisit formülasyonlarında adsorbent olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Birçok araştırmacı pestisitlerin kil mineralleri üzerindeki adsorpsiyonunu incelemiştir. Sawhney ve Singh (1997) Al^{+3} ve Ca^{+2} ile doyurulmuş simektitlerde atrazine adsorpsiyonunu araştırmıştır. Organik katyonlarla zenginleştirme işlemi farklı hidrofobik herbisitlerin adsorpsiyonunu arttırmaktadır (Nennemann ve ark. 2001). Prometron'un inorganik simektitler üzerindeki sorpsiyonu düşüktür. Organokiller ise herbisit etkileşimini ilerleten organik ara tabakaların hidrofobisitesi nedeniyle yüksek sorpsiyon gösterirler (Socias-Viciana ve ark., 1998).

Torrents ve Jayasundera (1997),alachlor, metolachlor ve linuron herbisitlerinin, kaolinit ve Na-montmorillonit üzerindeki adsorpsiyon desorpsiyon özelliklerini ve bu killere tutunan doğal organik maddenin etkisini incelemişlerdir. Adsorpsiyon yoğunluğunun herbisit ve kilin bir fonksiyonu olduğu ve her üç herbisitinin kaolinit üzerindeki adsorpsiyonunun Na-montmorillonite göre çok küçük boyutta gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu çalışmada sonuçlar ortaya koymuştur ki, kil

yüzeyle ve organik karbon ile kaplanmış killer üzerinde herbisitlerin sorpsiyonu, sorbe olan herbisitlerin yapısından, kil tipinden ve kaplamanın oluşumundan etkilenmektedir.

GAP Bölgesi toprakları genel olarak kil tekstürlüdür. Harran ovasında yapılan çalışmada ovada baskın kil tipinin 2:1 tipi smektit ve tanımlanan 25 toprak serisinden 21'inin kil tekstürlü vertikal özellik gösteren topraklar olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bölgede araştırmacıların değişik zamanlarda yürüttükleri çalışmalarda benzer sonuçlar rapor edilmiştir. Bölge toprakları çoğunlukla Kırmızı Kahverenkli dirler. Fazlaca kalsiyum içeren ve ana madde olarak ince yapıli alüviyal materyalden oluşmuşlardır. Organik madde ve fosfor oranları düşük olan bu topraklar yüksek oranda (% 49-62) kil içerirler (Kanatlı, 2002). Harran ovasında çalışma alanından alınan toprak numunesinde yüksek kil oranı sebebiyle oluşan kayma yüzeyleri Şekil 2.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Üzerinde çalışma yapılan bozulmamış toprak örneğindeki kayma yüzeyleri

2.5.2.2. Pestisit sorpsiyonunda pH'nın etkisi

Toprak çözeltisi doğrudan veya dolaylı olarak sorpsiyon mekanizmasını etkileyebilir. pH değişmesi sorpsiyon girişimlerini doğrudan etkileyerek toprak bileşenlerinin ve/veya iyonize olabilir pestisitlerin net yüklerini değiştirir. Dolaylı etkiler ise toprak çözeltisinin bileşimiyle yakından ilişkili olan toprak agregasyon

derecesindeki değişime bağlıdır (Jonge ve Jonge, 1999). pH'nın düşmesi ile daha fazla moleküler türler oluşur ve sorpsiyon artar. Bunun sebebi düşük çözünürlükteki moleküler türlerin, toprak organik madde kompleksinin lipofilik kısmına, negatif yüklü toprak kolloidleri tarafından itilen çözünürlüğü yüksek anyonik türlerden daha hızlı bağlanmasıdır (Thorstensen ve ark., 2001).

Düşük pH'larda adsorbent yüzeyi, pozitif yüklenme ihtimali arttığından, negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH'larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir (Brady, 1990). Sheng ve ark. (2005) elektronörolitesi sebebiyle diuron sorpsiyonunun pH'dan etkilenmediğini, bromoxynilin ise yüksek pH'larda anyonik türler oluşturduğunu belirtmişlerdir. Toprakta bromoxynil sorpsiyonunun pH 3'e göre pH 7'de daha düşük olduğu bulunmuştur.

Boivin ve ark. (2005-b) atrazine, isoproturon ve trifluralin adsorpsiyonundan farklı olarak, bentazon adsorpsiyonunun toprak pH'sı ile yönlendirildiğini ifade etmiştir. Carbendazim sorpsiyonuna pH'nın etkisi tamamı ile farklı olmuştur. Kumlu bir topraktaki sorpsiyon, pH azalmasıyla artmıştır. Asit sülfat toprak üzerinde ise pH azalmasıyla sorpsiyon da azalmıştır. Asit sülfat toprakların birçoğu yüksek organik karbon ve kil içeriğine sahiptir. Böylece carbendazim, toprak kolloidleriyle olan etkileşimi sebebiyle yeterli zaman aralıklarında toprakta kimyasal olarak hareketsiz durumda kalabilecektir. Diğer taraftan bu bölgedeki kumlu topraklar organik karbon ve kil bakımından zayıftır. Dolayısıyla carbendazim, potansiyel olarak yer altı ve yüzeysel suları kirletecek şekilde sızma özelliği gösterebilmektedir (Berglöf ve ark., 2002).

2.5.2.3. Pestisit sorpsiyonunda organik maddenin etkisi

Worrall ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada, organik uygulamaların toprak içerisinde pestisit sızmasını kontrol eden bir metot olarak düşünüldüğü ifade edilmiştir. Çalışmada carbofuran sorpsiyonunun, toprak organik karbonu tarafından kontrol edildiği, degradasyonun önemli bir şekilde pH'ya bağlı olduğu ve asidik

organik tabakanın degradasyon karşısında sorbe edilen carbofuranı koruduğu bulunmuştur. Carboxylate ve phenolate gibi anyonik gruplar bulundurabilen iyonize olabilir pestisitler için de sorpsiyon ve organik karbon arasında çok sıkı bir ilişki olduğu gözlenmiştir (Dubus ve ark., 2001).

Si ve ark., (2006) organik madde uygulaması sonrası asidik toprakta ethametsulfuron-methyl'in sorpsiyon ve sızmasını araştırmışlardır. Bu araştırmacılar, toprağa organik madde uygulaması ile herbisit sorpsiyonundaki artışın sebebini, toprağa eklenen çözünemeyen organik maddenin yüksek adsorplama kapasitesine dayandırmışlardır. Analizlerden elde edilen sonuçlara dayanarak, çok fonksiyonlu hidrojen bağlarının organik madde üzerindeki ethametsulfuron-methyl adsorpsiyonuna karıştığı ifade edilmiştir. Organik madde uygulamasının ethametsulfuron-methyl sızmasını önemli biçimde azalttığı ve bu uygulamanın pestisit sızmasını kontrol etmek için önemli bir yönetim olduğu vurgulanmıştır.

Park ve ark. (2004), atrazine sorpsiyon katsayılarının toprağın organik karbon içeriğiyle güçlü biçimde bağlantılı olduğunu bulmuşlardır. İncelenen beş toprak için, sorpsiyon dağılım katsayıları (K_d), K-montmorillonit hariç toprak yaşının artmasıyla birlikte artış göstermiştir. Li ve ark.'nın (2005), farklı topraklara uygulanan organik gübrelerin, 2,4-Dichlorophenoxyacetic asit (2,4 D) ve chlorpyrifos sorpsiyonu üzerindeki etkilerini belirlemek üzere batch denge tekniklerini kullanarak yaptıkları bir çalışmada, her iki kimyasal için, çözünmüş organik madde konsantrasyonunun artmasıyla sorpsiyon kapasitesi önemli şekilde azalmıştır. Bulunan sonuçlara göre, çözünmüş organik madde, topraklarda uygulanan kimyasalların taşınmasında rol oynayabilmektedir. Dolayısıyla, pestisit uygulamasından hemen sonra topraklara organik gübre verilmesi önerilmemektedir.

Celis ve ark.'nın (1998) sıvı arıtma çamuru (çözünemeyen ve çözünen organik madde içeren) uyguladıkları topraklar üzerinde atrazin sorpsiyonunu araştırdıkları çalışmalarında, sıvı arıtma çamuru eklenmiş topraklarda -içeriğindeki çözünemeyen organik maddenin yüksek sorpsiyon kapasitesi nedeniyle- atrazin sorpsiyonunun arttığı belirtilmiştir. Bunun aksine, düşük ağırlıktaki moleküllerden oluşmuş sıvı atık

çamur içeriğindeki çözülmüş organik maddenin topraklarda atrazin sorpsiyonunu azalttığı ifade edilmiştir. Çözülmüş organik maddenin topraktan atrazin desorpsiyonunu arttırdığı ancak çözünemeyen ve çözünen organik madde içeren sıvı çamur uygulanmış topraklarda desorpsiyonun önemli şekilde azaldığı gözlenmiştir.

2.6. Endosulfanın Toprakta Adsorpsiyon ve Desorpsiyonu

Genelde endosulfanın degradasyonu ile ilgili çalışmalar literatürde yoğunluk kazanırken, tarım topraklarında endosulfanın adsorpsiyon-desorpsiyon özelliklerini belirlemek üzere yapılan araştırma sayısının çok sınırlı olduğu görülmektedir. Örneğin, Ghadiri ve Rose (2001) endosulfanın, toprağa orta derecede bağlanma veya adsorplanma kapasitesine sahip olduğunu bildirmişlerdir. Endosulfanın taşınımının büyük olasılıkla endosulfan eğer yüzeysel akışta adsorbe edilirse gerçekleştiğini, muhtemelen çok hareketli olmadığını ve yer altı suyu için bir tehlike oluşturmadığını savunmaktadırlar. Toprak nem içeriği, toprak sıcaklığı ve bunların etkileşimleri endosulfanın topraktaki kalıcılığını ve sonuçta toprak ortamından yok olmasını belirlemektedir.

Endosulfan giderimi için esas mekanizma endosulfanın toprak yüzeyinde adsorpsiyonudur. Endosulfan için toprak adsorpsiyon katsayısı (K_{OC}) 12 400'dür. Bu K_{OC} değeri, endosulfanın hareketsiz olduğunu ve toprağa sıkı bağlandığını belirtmektedir (Mersie ve ark., 2003). İraqi ve İraqi (2000) endosulfan adsorpsiyonunun topraktaki organik madde yüzdesine bağlı olduğunu; yüksek organik madde içeriğinin yüksek adsorpsiyona sebep olduğunu bildirmişlerdir. Bu araştırmacılar, çalışmalarında 4 % organik madde içeriğine sahip kumlu-tınlı toprakta endosulfan adsorpsiyonunun 1 % organik maddeye sahip killi topraktan daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Aynı kaynağa göre topraktaki endosulfan adsorpsiyonu mevcut çözücü miktarı ile de ilgilidir (çözücü miktarı arttıkça adsorpsiyon azalmaktadır.) İzotermeler karşılaştırıldığında, aseton-su sisteminde endosulfan sorpsiyonu metanol-su sisteminden daha yüksek bulunmuştur.

Endosulfan ve endosulfan sülfatın topraktaki kalıcılığı ile ilgili olarak Sethunathan ve ark. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, alfa endosulfan adsorpsiyonunun (K_d : 78.9), endsulfan sülfattan (K_d : 65.1) daha fazla olduğu bildirilmiştir. 4 saatlik dengeye ulaşma sürecinde endosulfan sülfat (9.5 %), alfa endosulfandan daha hızlı (5 %) desorbe olmuştur. Böylece düşük adsorpsiyon ve yüksek desorpsiyon özelliğinden dolayı -uygulama sonrası tarımsal topraklarda- endosulfan sülfatın, yakın bileşiklerine göre, daha hareketli olabileceği; ve yer altı suları ve nehirlere taşınmaya daha yatkın bulunacağı belirtilmiştir. Suda 0.3 mg/L'den daha düşük çözünürlüğü nedeniyle uygulanan endosulfanın büyük bir kısmının toprak partiküllerine tutunması beklenir. Böylece uygulama zamanından uzun süre sonrası için kirlilik kaynağı oluşturur (Kaur ve ark., 1998).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Toprak Profili ve Horizon Tanımlaması

23 Mayıs 2004 tarihinde Harran Serisi üzerinde açılan bir profilde horizonlar saptandıktan sonra toprak örnekleri alınmıştır. Toprak profili, Ziraat Fakültesi Eyyübiye Kampüsü'nden Uğurlu Köyü'ne doğru 7 km güneyde Melikler'in arazisi olarak bilinen bir tarım arazisinde açılmıştır (Koordinatlar, K: 37° 0.2'266'' - D: 38° 52'633'').

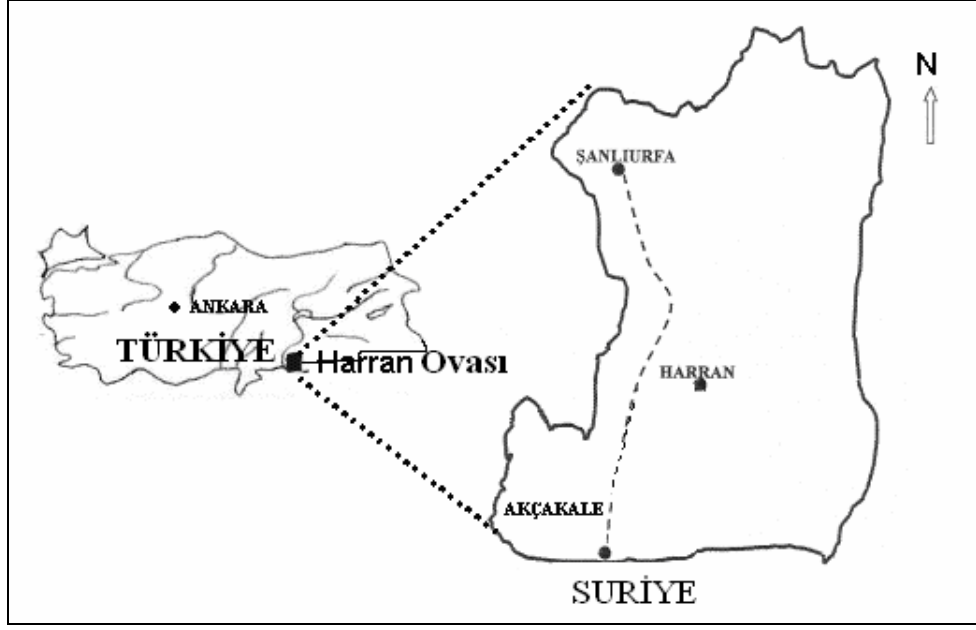
Toprak örneği alınan bölgede karasal iklim hüküm sürmektedir. Rakım 375 m'dir. 30 yıllık iklim verilerine göre, yıllık ortalama sıcaklık 18 °C olup, en yüksek yıllık ortalama sıcaklık 31.4 °C ile Temmuz ayında, en düşük sıcaklık ise yıllık ortalama 5.8 °C ile Ocak ayında yaşanmaktadır. 30 yıllık ortalamalara göre, 1980 yılında en yüksek sıcaklık 46.7 °C ve 1979 yılında en düşük sıcaklık -15.1 °C olarak belirlenmiştir. Ortalama yıllık bağıl nem % 57, ortalama toplam yağış miktarı 284.2 mm, ortalama kar yağışlı günler sayısı 1.8, en yüksek kar örtüsü kalınlığı 7 cm'dir. Ortalama rüzgar hızı (bofor) 1.1 ve en hızlı esen rüzgarın yönü Doğu istikametli olarak bildirilmiştir (Yeşilnacar ve ark., 2007).

Bölgede genel olarak pamuk tarımı yapılmaktadır. Şekil 3.1.'de toprak örnekleri alınan profilin lokasyon haritası yer almaktadır. Çiftçiler arazide endosulfan içerikli herhangi bir ilaç kullanmadıklarını ifade etmişlerdir. Şekil 3.2'de ise toprak profilinin genel görünüşü izlenmektedir.

3.2. Toprak Analizleri

Harran serisinde açılan profilde 5 farklı derinlikten toprak örnekleri alınmıştır. 0-27 cm, 27-40 cm, 40-55 cm, 55-70 cm, 70-85 cm ve 85-100 cm derinliklerden alınan örnekler, kuruduktan sonra 2 mm lik elekten geçirilmiştir. Altta kalan toprak

analizlerde kullanılmak üzere kapalı cam kavanozlarda saklanmıştır. Topraklar hacim ağırlık, nem, toprak tekstürü, KDK, organik madde içeriği, pH, kireç miktarı açısından incelenmiştir. Tüm toprak analizleri 3 paralelli gerçekleştirilmiş ve ortalamaları rapor edilmiştir.



Şekil 3.1. Toprak örneklerinin alındığı Harran Ovasının lokasyon haritası



Şekil 3.2. Örnekleme ve horizon tanımlaması yapmak için açılan toprak profili

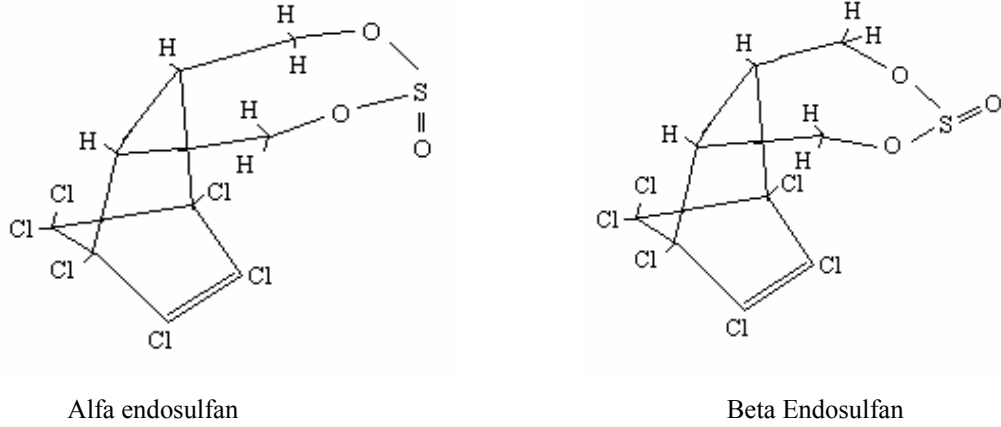
Hacim ağırlık, bozulmamış örneklerde silindir metoduyla; nem miktarı, gravimetrik yöntemle; toprak bünyesi (tekstürü), Bouyocus hidrometre metodu ile; kation değişim kapasitesi, sodyum asetat metodu ile; organik madde, modifiye Walkley-Black yöntemi (yaş yakma) ile (Tüzüner ve ark., 1990); pH, 1:1 oranında toprak-CaCl₂ (0.01 M) karışımında Consort marka pH metre ile; kireç miktarı, kalsimetrik yöntem ile belirlenmiştir (Kaçar, 1996).

3.3. Pestisit

Endosulfan geniş çeşitlilikteki böcek ve akarlar üzerinde kontakt etki yoluyla zehirleyici özelliğe sahip organoklorlu bir insektisit ve akarisitir. 1954 yılında ilk defa Frensh ve Goebel tarafından bulunan bu insektisit, 1956 yılında W. Finkenbrink tarafından sentezlenmeye başlamıştır. Hoechst ilaç firması tarafından piyasaya sürülen pestisit, Thiodan ticari ismiyle satılmaktadır (Yazgan, 2001).

Materyal olarak, insektisit endosulfanın 2 farklı izomeri (alfa ve beta endosulfan izomerleri) kullanılmıştır. İzomer kimyasal formülü aynı fakat yapısı farklı olan moleküldür. % 99 saflıktaki alfa ve beta endosulfan, Riedel de Haen / Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. GC analizlerinde kullanılan endosulfan standart çözeltileri aseton içerisinde; adsorpsiyon-desorpsiyon testlerinde kullanılan endosulfan stok çözeltileri ise 0.01 M CaCl₂ içerisinde hazırlanmıştır. Ancak endosulfanın sudaki çözünürlüğü çok düşük olduğu için (0.335 mg/L), sulu CaCl₂ çözeltisine eklenmeden önce, endosulfan metanolde çözülmüştür. CaCl₂ çözeltisine % 1 oranında katılmıştır. Tüm çözeltiler 4 °C'de saklanmıştır.

Çizelge 3.1.'de fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiş olan endosulfan, kimyasal olarak hexachlorocyclopentadiene ve cis-butene-diol-1.4 karışımına thionylchloride eklenmesiyle elde edilmektedir. Teknik endosulfan, endosulfanın iki moleküler formunun yani alfa ve beta izomerlerinin 70:30 oranında karışımından oluşmaktadır (Yazgan, 2001). Endosulfanın iki izomeri Şekil 3.3.'te yer almaktadır.



Şekil 3.3. Alfa ve beta endosulfan molekülleri (Kumar ve Philip, 2006.b)

Çizelge 3.1. Endosulfanın fiziksel ve kimyasal özellikleri (Gümüş, 1998; Yazgan, 2001)

Görünüş:	Saf endosulfan renksiz kristal görünümündedir. Teknik endosulfan ise sarı-kahverengidir.
CAS no:	115-29-7 (alfa-izomer, 959-98-8; beta-izomer, 33213-65-9)
Molekül ağırlığı:	406.96 g
Molekül formülü:	$C_6H_6Cl_6O_3S$
Kimyasal sınıfı:	Klorlu hidrokarbon
Kimyasal ismi:	<p>a)6,7,8,9,10,10-hekzakloro-1,5,5a,6,9,9a-hekzahidro-6,9-metano-2,4,3-benzadioksatepin3-oksit (www.extoxnet.orst.edu)</p> <p>b)1,4,5,6,7,7-hekzakloro-5-nonbornene-2,3-dimetanol siklik sülfid</p> <p>c)α,β-1,2,3,4,7,7-hekzaklorbisiklo[2,2,1]-hepten-2 isoksimetilen-5,6-sülfid</p>
Suda çözünürlük:	0,32 mg/L
Diğer çözücülerde çözünürlük	Toluen ve heksanda çözünür.
Erime noktası	Teknik madde, 70-100 °C (α izomeri: 109.2 °C; β izomeri: 213.3 °C)
Buhar basıncı	1 200 mPa (80 °C), 0.83 mPa (20 °C)
K_{ow} log P	(α için) 4.74; (β için) 4,79 (her ikisi için pH 5'de)
Henry sabiti	(α için) 1.48 Pa m ³ mol ⁻¹ ; (β için) 0.07 Pa m ³ mol ⁻¹
Bölünme katsayısı	Belirlenmemiş
Adsorpsiyon katsayısı	12 400 (www.extoxnet.orst.edu)

3.4. Adsorpsiyon-Desorpsiyon Testleri

Adsorpsiyon-desorpsiyon çalışması sadece A_P ve B_{W2} horizonlarından alınan toprak örneklerinde yapılmıştır. Endosulfanın toprak profili içerisindeki hareketi sırasında özellikle üst horizonta (A_P) ve B_{W2} horizonundaki adsorpsiyon mekanizmasının bilinmesi, Harran Ovası topraklarının yönetimi açısından büyük önem taşımaktadır. Üst horizon, endosulfan metabolitleri ile ilk temasın gerçekleştiği topraklar olduğu için; B_{W2} horizonu ise alt horizonlara ve özellikle yer altı sularına endosulfanın ulaşma riskine karşı bir geçiş bölgesi görevi üstlendiği için adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmasında bu iki horizon kullanılmıştır. Her iki toprak örneği üzerinde alfa ve beta endosulfanın adsorpsiyon ve desorpsiyonu incelenmiştir.

Toprakta adsorpsiyon-desorpsiyon testleri, OECD Guidelines, 2000 Batch denge metoduna göre yapılmıştır (OECD, 2000). İşlemler sırasında 50 mL'lik polipropilen santrifüj tüpleri kullanılmıştır. Katı/sıvı oranı 1/5 olarak seçilmiştir (5 g toprak/25 mL çözelti). Ekstraksiyon düzeneğinin büyük hacimler için kullanılıyor olması sebebiyle ve ekstraksiyondan daha yüksek verim almak için 25 mL hacimde çalışılmıştır.

Öncelikle alfa ve beta endosulfanın toprak örnekleri üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyonunda dengeye ulaşma süresinin tahmini için kinetik testler yapılmıştır. Adsorpsiyon-desorpsiyon kinetik çalışmalarında başlangıç konsantrasyonları endosulfanın sudaki çözünürlüğünün yarısından daha düşük olarak uygulanmaktadır (OECD, 2000). Dolayısıyla alfa endosulfan için 0.15 mg/L, beta endosulfan için 0.075 mg/L başlangıç konsantrasyonu seçilmiştir. Beta endosulfan, alfa endosulfan konsantrasyonunun yarısı kadar hazırlanmıştır (teknik endosulfan piyasada 2:1 alfa:beta oranında satılmaktadır). Bu kurala adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm çalışmalarında da uyulmuştur. Çözeltilerin hazırlanışı bölüm 3.4.3'te açıklanmıştır.

Adsorpsiyon kinetik çalışmasında A_P (0-27 cm) ve B_{W2} (40-55 cm) horizonlarından alınan 5 g toprak örneği (iki paralelli olarak), 25 mL hacimlerde 0.15 mg/L alfa endosulfan ve 0.075 mg/L beta endosulfan çözeltileriyle 105 rpm veya

vuruş/dakika ayarlı (25 °C’de) Nüve marka çalkalayıcıda ve güneş ışığı girmeyen ortamda (alfa endosulfan 1-2-3-6-10-24 saat, beta endosulfan 1-2-3-4-6-8-12-24 saat) ayrı ayrı çalkalanmıştır. Tüplere alınan 5 g toprak örnekleri 1 gece önceden 0.01 M CaCl₂ ile (22.5 mL) 16 saat çalkalanarak şartlandırılmıştır. Tüplerden biri toprak içermeyen sadece endosulfan bulunan kontrol çözeltisi, diğeri de toprak bulunan ancak endosulfan eklenmemiş blank çözeltisi olarak kullanılmıştır. Dolayısıyla her saat için 1 numune, 1 blank, 1 kontrol olmak üzere 2 paralelli toplam 6 adet tüp hazırlanmıştır. Çalkalama sonrasında tüpler santrifüj edilmiş (Rotofix 32 marka santrifüj, 3100 x g, 15 dakika), üstte kalan sulu çözeltilerden endosulfan kartriç kullanılarak ayıklanmış ve GC’de analizi yapılmıştır.

Desorpsiyon kinetik çalışmasında A_P (0-27 cm) ve B_{W2} (40-55 cm) horizonlarından alınan toprak örnekleri üzerinde alfa ve beta endosulfanın ayrı ayrı desorpsiyon kinetikleri araştırılmıştır. Daha önce adsorpsiyon kinetik çalışmasında esas alınan başlangıç konsantrasyonları, çalkalama ve santrifüj şartları uygulanmıştır (farklı olarak desorpsiyon kinetiği için çalkalama süreleri her iki endosulfan türevi üzerinde 1, 2, 3, 6, 10, 24 saat olarak denenmiştir). Her toprak örneği ve endosulfan türevi için adsorpsiyon çalkalama süresi, adsorpsiyon kinetik çalışmasında elde edilen grafiklerdeki dönüm noktalarına bağlı olarak belirlenmiştir. Alfa endosulfan her iki toprak üzerinde 3’er saat, beta endosulfan A_P üzerinde 3, B_{W2} üzerinde 6 saat adsorpsiyon çalkamasına tabi tutulmuştur. Toprak ve çözelti karışımları santrifüj edilmiş ve üst sıvı uzaklaştırılmıştır. Endosulfan içermeyen ve uzaklaştırılan çözelti hacmine eş 0.01 M CaCl₂ eklenmiş ve toprak ile çözelti cam bagetle iyice karıştırılmıştır. 1, 2, 3, 6, 10, 24 saatlik çalkalama yapılmıştır. Çalkalama sonrasında tüpler santrifüj edilmiş (Rotofix 32 marka santrifüj, 3100 x g, 15 dakika) ve üstte kalan sulu çözeltilerden endosulfan kartriçten geçirilmek suretiyle ekstrakte edilerek GC’de analizi yapılmıştır. Desorpsiyon için dönüm noktaları belirlenmiştir.

Alfa ve beta endosulfan türevlerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri de A_P ve B_{W2} horizonları üzerinde çalışılmıştır. 16 saat CaCl₂ ile şartlandırılmış 5 g toprak örneği, farklı konsantrasyonlardaki 25 mL endosulfan çözeltileriyle çalkalanmıştır (alfa endosulfan A_P horizonu üzerinde 3 saat, B_{W2} horizonu üzerinde 3

saat, beta endosulfan A_P horizonu üzerinde 3 saat, B_{W2} horizonu üzerinde 6 saat). Çalkalama sonrasında tüpler santrifüj edilmiş (Rotofix 32 marka santrifüj, 3100 x g, 15 dakika) ve üstte kalan sulu çözeltiler kartriçlerden geçirildikten sonra endosulfan ekstrakte edilerek GC’de analizi yapılmıştır.

Desorpsiyon izoterm deneylerinde de aynı şartlar ve prosedürler izlenmiştir. Ancak 25 mL endosulfan içermeyen 0.01 M $CaCl_2$ çözeltisi kullanılmıştır ve çalkalamalar için desorpsiyon kinetik çalışmasında elde edilen süreler uygulanmıştır (alfa endosulfan A_P horizonu üzerinde 1 saat, B_{W2} horizonu üzerinde 2 saat, beta endosulfan A_P horizonu üzerinde 1 saat, B_{W2} horizonu üzerinde 1 saat çalkalanmıştır). Çalkalama sonrasında tüpler santrifüj edilmiş (Rotofix 32 marka santrifüj, 3100 x g, 15 dakika) ve üstte kalan sulu çözeltilerden endosulfan ekstrakte edilerek GC’de analizi yapılmıştır. Tüm sonuçlar iki paralelli ölçümlerin ortalaması olarak verilmiştir. GC’de kalibrasyon için hazırlanan endosulfan standartları da SPEC disk kartriçlerden geçirilerek ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Endosulfanın adsorpsiyon ve desorpsiyonunda uygulanan deneysel şartlar Çizelge 3.2’de yer almaktadır.

Çizelge 3.2. Endosulfanın adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmasında uygulanan deneysel şartlar*

Örnek	Başlangıç alfa endosulfan konsantrasyonu (mg/L) [¶]		Başlangıç beta endosulfan konsantrasyonu (mg/L) [¶]	
	Adsorpsiyon	Desorpsiyon	Adsorpsiyon	Desorpsiyon
A_P horizonu[§] (0-27 cm)	0.020	0.018	0.010	0.009
	0.050	0.045	0.025	0.021
	0.080	0.072	0.040	0.033
	0.120	0.106	0.060	0.050
	0.144	0.127	0.075	0.062
B_{W2} horizonu[¥] (40-55 cm)	0.020	0.017	0.010	0.009
	0.050	0.042	0.025	0.023
	0.080	0.067	0.040	0.036
	0.120	0.100	0.060	0.053
	0.144	0.119	0.075	0.066

* Blank (endosulfan içermeyen), kontrol (toprak içermeyen) çözeltileri ve örnekler 2 paralelli çalışılmıştır.

¶ Kontrol çözeltilerinin pH ve elektriksel iletkenliği (EC) sırasıyla, 6.6 ve 2.04 mS cm^{-1}

§ A_P horizonu için blank çözeltisinin pH ve EC’si sırasıyla, 7.5 ve 2.10 dS m^{-1} , toprak+çözelti karışımının pH ve EC’si sırasıyla, 7.2 ve 2.12 dS m^{-1}

¥ B_{W2} horizonu için blank çözeltisinin pH ve EC’si sırasıyla, 7.12 ve 2.09 dS m^{-1} , toprak+çözelti karışımının pH ve EC’si sırasıyla, 7.00 ve 2.07 dS m^{-1}

3.4.1. Çözeltilerin hazırlanması

Çalışmada 0.01 M CaCl_2 çözeltisi, 1.5 mg/L stok alfa endosulfan çözeltisi, 0.75 mg/L stok beta endosulfan çözeltisi ve izoterm çalışması için 5 farklı konsantrasyona sahip alfa ve beta endosulfan çözeltileri kullanılmıştır. Adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm çalışmasında, 0.144, 0.120, 0.080, 0.050, 0.020 mg/L başlangıç alfa endosulfan; ve 0.075, 0.060, 0.040, 0.025, 0.010 mg/L başlangıç beta endosulfan konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmıştır.

3.4.1.1. CaCl_2 çözeltisinin hazırlanması

0.01 M CaCl_2 çözeltisi için, 2.94 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2 litrelik balonjojeye alınmış, üzerine bir miktar deiyonize su eklenmiş, karıştırılarak çözünmesi sağlanmış ve çizgisine kadar tamamlanmıştır. Bu çözelti adsorpsiyon-desorpsiyon testlerinde kullanılan toprağın 1 gece önceden şartlandırılmasında ve stok endosulfan çözeltilerinde kullanılmıştır.

3.4.1.2. Stok alfa endosulfan çözeltisinin hazırlanması

Kinetik çalışmada kullanılan 1.5 mg/L alfa endosulfan stok çözeltisi için, öncelikle 150 mg/L alfa endosulfan+metanol çözeltisi hazırlandı (7,5 mg alfa endosulfan. 50 mL metanolda çözüldü). Bu çözeltiden 10 mL alındı ve 0.01 M CaCl_2 ile 1 000 mL'ye tamamlandı (% 1 hacimsel oran korundu). Bu yeni çözelti 1.5 mg/L stok alfa endosulfan çözeltisidir. 5 g toprak ile 1 gece önceden yaklaşık 16 saat çalkalanmış 22.5 mL CaCl_2 çözeltisine (0.01 M), stok çözeltiden 2.5 mL ilave edildi (toplam 25 mL oldu, % 10 hacimsel oran korundu). Böylece testlerde kullanılan 0.15 mg/L başlangıç alfa endosulfan konsantrasyonuna sahip çözelti+toprak karışımı elde edildi.

3.4.1.3. Stok beta endosulfan çözeltisinin hazırlanması

Kinetik çalışmada kullanılan 0.75 mg/L beta endosulfan stok çözeltisi için, 75 mg/L beta endosulfan+metanol çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden 5 mL alınarak 0.01

M CaCl₂ çözeltisiyle 500 mL'ye tamamlandı. Bu yeni çözelti 0.75 mg/L stok beta endosulfan çözeltisidir. Stok çözeltiden 2.5 mL alındı ve 5 g toprak ile 1 gece önceden yaklaşık 16 saat çalkalanmış 22.5 mL CaCl₂ çözeltisine (0.01 M) ilave edildi. Böylece testlerde kullanılan 0.075 mg/L başlangıç beta endosulfan konsantrasyonuna sahip çözelti+toprak karışımı elde edildi.

Saf su gerektiren tüm işlemlerde Human marka saf su cihazından elde edilen deiyonize su kullanılmıştır. Çalışmada yararlanılan aseton, metanol, etanol, CaCl₂ gibi kimyasallar Merck firmasından satın alınmıştır.

3.4.2. Kalibrasyon çalışması

Adsorpsiyon-desorpsiyon kinetik çalışmasında ve adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin belirlenmesinde, alfa ve beta endosulfan çözeltileri için ayrı ayrı kalibrasyon yapılmıştır. Adsorpsiyon-desorpsiyon kinetik çalışmasında 0.075, 0.15, 0.30, 0.45 ve 0.75 mg/L konsantrasyonlara sahip 5 alfa endosulfan standartı, ekstraksiyon işleminden sonra viallere alınarak Gaz Kromatografisinde kalibrasyon amacıyla okutulmuştur. 0.030, 0.045, 0.15, 0.30, 0.45 mg/L konsantrasyonlarında 5 beta endosulfan standartı aynı şekilde ekstraksiyon işleminden sonra Gaz Kromatografisinde okunmuş ve kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Kinetik çalışması için oluşturulan alfa ve beta endosulfan kalibrasyon eğrileri Ek Şekil 1. ve Ek Şekil 2.'de verilmiştir.

Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin belirlenmesinde 0.01, 0.02, 0.05 ve 0.1 mg/L alfa endosulfan; 0.008, 0.02, 0.038 ve 0.05 mg/L beta endosulfan standartları kalibrasyon amacıyla kullanılmıştır. HP marka gaz kromatografisinde okumaları yapıldıktan sonra kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur.

3.5. Alfa ve Beta Endosulfan Ekstraksiyonu

Alfa ve Beta endosulfan çözeltileri Gaz Kromatografisine verilmeden önce ekstraksiyon işlemine alınmıştır. Katı faz ekstraksiyon yöntemi olarak EPA metot

3535A uygulanmıştır (US EPA, 1992). Bu işlem için, Şekil 3.4'te (a-b) yer alan ekstraksiyon düzeneği ve hazır ekstraksiyon diskleri kullanılmıştır (SPEC 47 C18AR Solid Phase Extraction Discs. Cat. No. A74819). Numuneler, blank ve kontrol çözeltileri ve standartların tümü ekstraksiyon işleminden sonra GC'de okunmuştur.



Şekil 3.4.a Ekstraksiyon düzeneği (Kartriç)



Şekil 3.4.b Ekstraksiyon düzeneği (Cam holder)

Diskler öncelikle ön temizleme işlemine alınmıştır. Bunun için 5 mL elusyon solventi (aseton) diskten geçirilmiştir. 1 dk süresince SPEC diskleri ıslatması sağlanmıştır. Aseton SPEC diskten geçirilerek 15 in Hg vakum altında 5 dk kurutulmuştur (tüm solventi uzaklaştırmak için). Diskleri şartlandırma aşamasında SPEC diske 5 mL metanol eklenmiş ve 1 dk süresince diskin metanol ile ıslanması sağlanmıştır. Diskten hava geçmesine veya diskin üst yüzeyine havanın ulaşmasına izin verilmemiştir.

Numune geçirilmeden hemen önce diske 5 mL deiyonize su eklenmiştir. Vakum yaklaşık 10 in Hg değerine ayarlanmıştır. Örnek eklemesi başlayınca, tüm örnek diskten geçene kadar diskin kurumasına fırsat verilmemiştir. Daha sonra SPEC disk yaklaşık 25 in Hg vakum altında 5 dk kurutulmuştur. Endosulfan elusyonu için 5 mL aseton eklenmiş ve solventin vakit kaybetmeden diskten toplama kabına düşük vakumla akması sağlanmıştır (1-2 in Hg). 5 mL'lik solventler uygun hacimlerde GC viallerine alınarak GC'de okumalar gerçekleştirilmiştir. Her bir numunenin ekstraksiyon işlemi ortalama 45 dk sürmüştür.

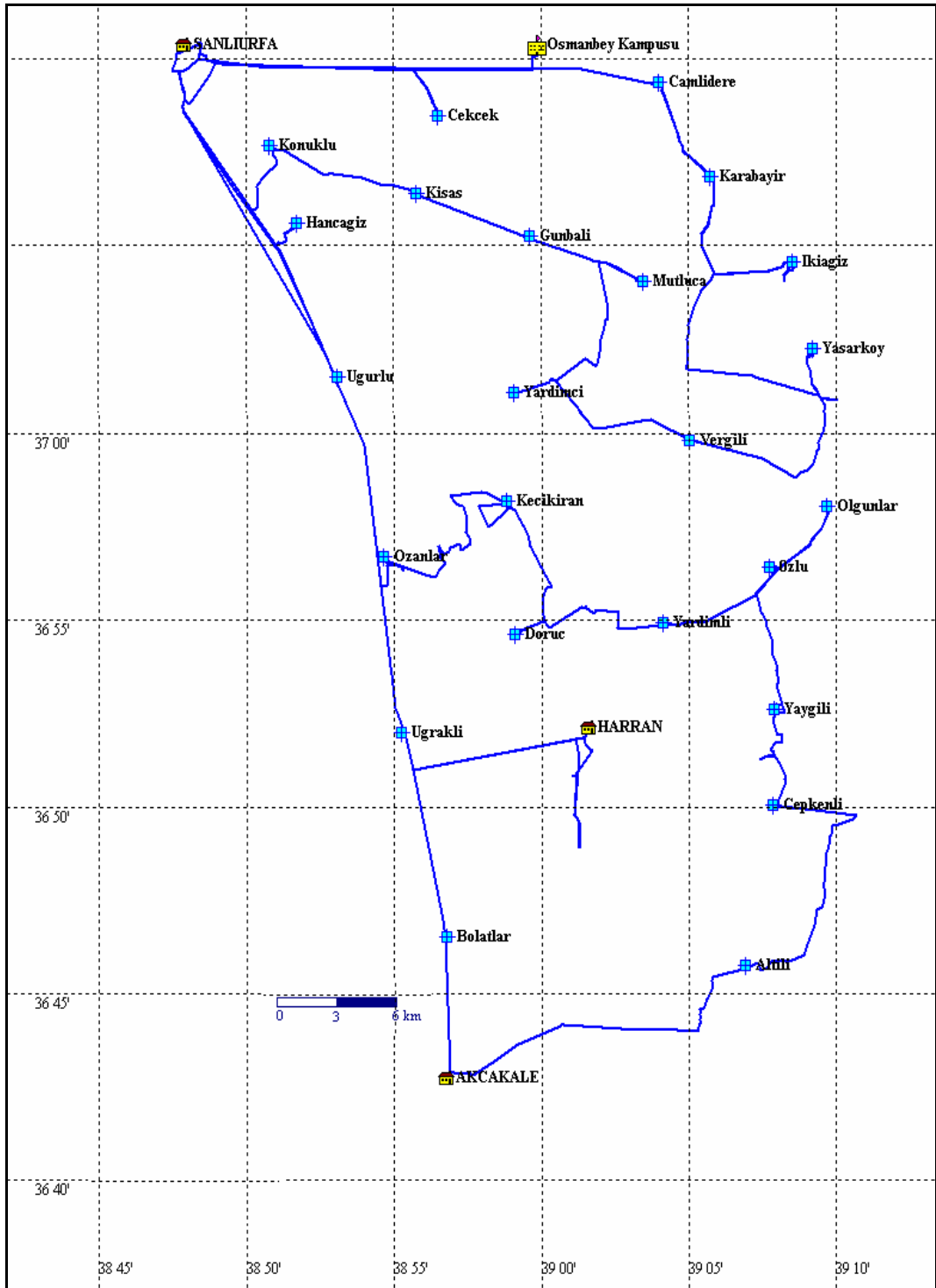
3.6. Yeraltısuyu Analizleri

Yer altı suyunda kalıntı endosulfan analizleri toplam 24 adet sondaj kuyusundan alınan su numuneleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Harran Ovası'na en yakın 7 adet kuyudan Haziran ve Temmuz 2006 aylarında toplam 2 kez numune alınmış, kalıntı alfa ve beta endosulfan miktarları araştırılmıştır. Ayrıca ovadan biraz daha uzak mevkilerde yer alan 17 adet kuyudan sadece Eylül döneminde alınan su numuneleri üzerinde de kalıntı analizi yapılmıştır. Kuyuların isimleri ve mevkilerine ait bazı bilgiler Çizelge 3.3'de yer almaktadır. Su numunelerinin alındığı noktaları gösterir harita Şekil 3.5'te sunulmuştur.

Haziran ve Temmuz aylarında kalıntı endosulfan analizi yapılan 7 adet kuyunun isimleri: Kızıldoruç (Doruç), Yardımlı, Yaygılı, Cepkenli, Altılı, Bolatlar, Uğraklı şeklinde sıralanmaktadır. Sadece Eylül ayında kalıntı analizi yapılan 17 adet kuyunun isimleri ise: Ozanlar, Keçikıran, Özlü, Olgunlar, Vergili, Yardımcı, Mutluca, Yaşarköy, İkiâğız, Günbalı, Karabayır, Çamlıdere, Çekçek, Kısa, Konuklu, Hancağız ve Uğurlu sondaj kuyularıdır. Kuyulardan usulüne uygun olarak alınan su örnekleri 1 litrelik ağzı kapalı plastik kaplarda laboratuara getirilmiş, aynı gün ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon sırasında SPEC disklerden geçirilen 1 litrelik örnekler üzerinde, 10 mL aseton ile elusyon işlemi yapılmıştır (Hacimsel olarak 100 kat derişim gerçekleşmiştir). 2 mL'lik viallere alınarak GC'de okumaları gerçekleştirilmiştir.

3.7. Kromotografik Analizler

Alfa ve beta endosulfan ölçümleri EPA metot 8081'e göre GC-ECD ile gerçekleştirilmiştir (US EPA, 1996). Analizler Mersin Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde bulunan otomatik örnekleyicili HP (6890 Series GC System) marka Gaz Kromotografisinde yapılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.5. Kuyu suyu örnekleme noktalarının lokasyonu (Yeşilnacar ve ark., 2007)

Çizelge 3.3. Örnekleme yapılan sondaj kuyularının koordinatları ve yeraltı su seviyeleri (Yeşilnacar ve ark., 2007)

Kuyu No	Mevki	Koordinat			Su seviyesi (zemin yüzeyinden) (m)
		Boylam	Enlem	Kot (m)	
1	Kızıldoruç	37498728 D	4084946 K	374	2.28
2	Yardımlı	37506171 D	4085531 K	367	3.50
3	Yaygılı	37511805 D	4081203 K	388	3.00
4	Çepkenli	37511736 D	4076434 K	380	1.82
5	Altılı	37510358 D	4068515 K	372	3.37
6	Bolatlar	37495294 D	4069889 K	365	7.50
7	Uğraklı	37492993 D	4080025 K	369	1.0
8	Ozanlar	37492138 D	4088787 K	374	3.40
9	Keçikıran	37498333 D	4091534 K	384	2.30
10	Özlü	37511538 D	4088236 K	382	2.53
11	Olgunlar	37514445 D	4091260 K	394	1.62
12	Vergili	37507533 D	4094542 K	382	4.35
13	Yardımcı	37498748 D	4096830 K	397	6.00
14	Mutluca	37505210 D	4102340 K	413	8.40
15	Yaşarköy	37513723 D	4098979 K	409	52.00
16	İkiağz	37512697 D	4103305 K	435	4.35
17	Günbalı	37499478 D	4104528 K	430	9.45
18	Karabayır	37508583 D	4107479 K	441	1.95
19	Çamlıdere	37505956 D	4112201 K	467	1.58
20	Çekçek	37494875 D	4110536 K	471	11.00
21	Kısas	37493783 D	4106671 K	440	3,34
22	Konuklu	37486437 D	4109036 K	458	2.35
23	Hancağz	37487792 D	4105184 K	438	1.50
24	Uğurlu	37489830 D	4097599 K	414	4.15

Kullanılan metot: İnjektör: 275 °C, Pressure: 11.0 psi, Toplam akım (total flow): 100 mL/dk, Kolondaki basınç: 11.0 psi, Akım: 1.4 mL/dk, Fırın: 200 °C---240 °C (3 °C/dk)---290 °C (100 °C/dk)---1.17 dk bekleme, Detektör: 300 °C, Taşıyıcı gaz: N₂ (80 mL/dk), Detektör: micro ECD, Kolon özellikleri: HP 19091 J-413 max 325 °C, HP-S % 5, Phenyl methyl siloxane capillary 30.0m x 320 µm x 0.25 µm nominal.

Alfa endosulfan piki 7.14. dakikada, beta endosulfan ise 8.9. dakikada elde edilmiştir (Ek Şekil 3.). Kalibrasyon eğrileri, alfa ve beta endosulfanın aseton içerisinde hazırlanmış standart çözeltileri kullanılarak oluşturulmuştur.



Şekil 3.6. Analizlerde kullanılan HP marka GC

3.8. Veri Analizleri

Adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerinin analizleri Freundlich ve Langmiur İzotermine göre yapılmıştır. Adsorpsiyon-desorpsiyon olaylarını açıklamak için geliştirilmiş bir çok eşitlikler bulunmaktadır. Bu eşitlikler deneysel çalışmalara dayanmakta ve adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi olarak bilinmektedir. Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilmektedir. Özellikle pestisit adsorpsiyonunda en yaygın kullanılan iki izoterm, Freundlich ve Langmiur izotermidir (Ruthven, 1984).

Adsorpsiyon izotermelerinin tabiatı üzerinde genel bir anlaşma yoktur. Bailey ve White (1970) organik maddenin adsorpsiyonunun Freundlich eşitliği ile daha iyi ifade edileceğini bildirmektedirler. Ancak Weber (1970) organik madde adsorpsiyonunun Langmiur denklemine uyduğunu belirtmiştir. Freundlich denklemine göre teorik olarak adsorpsiyon, konsantrasyon artışıyla artmaktadır. Diğer taraftan Langmiur denklemi, kil yüzeyleri üzerinde organik madde adsorpsiyonunun bir maksimum seviyeye ulaşma eğiliminde olduğunu göstermektedir (Tan, 1998). Kumar ve Philip (2006).b, Hindistan topraklarında endosulfanın adsorpsiyon ve desorpsiyon özelliklerini araştırmışlardır. Bu çalışmada dört farklı toprak için maksimum spesifik adsorpsiyon kapasitesi Langmiur modeli ile hesaplanmıştır (Kumar ve Philip, 2006.b).

Langmiur eşitliği, toprak ve kilin sınırsız adsorplama kapasitesine sahip olmadığı ve sonuçta doygun hale geleceğini söylemektedir. Langmiur tipi eşitliğe uyan humik asit ve bunun gibi organik bileşiklerin adsorpsiyonu, Inoue ve Wada (1973) ve Tan ve ark. (1975) tarafından da not edilmiştir. Tan ve ark. (1975), kaolinit ve smektit mineralleri üzerindeki adsorpsiyon denemelerinde, adsorpsiyon izotermelerinin eğimlerinin sıcaklığın 25 °C'den 35 °C ve 50 °C'ye yükselmesiyle birlikte azaldığını göstermişlerdir. Buna göre adsorpsiyon, olayı aksatan moleküllerin kinetik enerjisindeki artış sebebiyle genellikle sıcaklık artışıyla birlikte azalmaktadır (Tan, 1998).

Freundlich eşitliği linearize edilmiş şekilde denklem (2.2) ile ifade edilmektedir. K_f (mL/g) ve $1/n_f$ (birimsiz) deneysel freundlich sabitleri, C_s ($\mu\text{g/g}$) toprağa adsorbe olan miktar, C_e ($\mu\text{g/mL}$) ise çözültideki pestisit miktarı olarak verilmiştir. Denklem $\log C_e$ ve $\log C_s$ arasındaki bir doğruyu belirttiği için doğrunun eğimi $1/n_f$ değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta, $\log K_f$ değerini verecektir.

$$\log C_s = \log K_f + (1/n_f) \cdot \log C_e \quad (2.2)$$

$$C_e/C_s = 1/k \cdot b + C_e/b \quad (2.3)$$

Langmiur eşitliği (denklem 2.3) de linearize edilmiş şekliyle adsorpsiyon-desorpsiyon verilerini tarif etmek için kullanılmaktadır. Bu denklemde, k (mL/ μ g) Langmiur sabiti, b (μ g/g) adsorbe edilebilecek olan maksimum adsorbent miktarıdır. Denklem C_e/C_s ve C_e değerleri arasında bir doğru belirttiği için, doğrunun eğimi $1/b$ değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta ise $1/kb$ değerini vermektedir (Masutti, 2003).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Toprak Özellikleri

Harran serisinde açılan toprak profili (0-100 cm) için horizon tanımlaması arazide yapılmıştır. Buna göre; 0-27 cm için; Ap, 5YR 4/4 (Nemli), kırmızı kahverengi, kil tekstürlü, masif strüktürlü, kıvam nemli iken dağılgan ve plastiktir. 0-2 cm de kabuk oluşumu belirlenmiştir. Bazı bitki kökleri vardır. HCl asitte şiddetli köpürme görülmüştür ve horizon sınırı düzdür. 27-40 cm için; B_{w1}, 5YR 3.5/4 (Nemli), kırmızı kahverengi, kil tekstürlü, orta köşeli blok strüktür, kıvam nemli iken dağılgan ve plastiktir. Bitki köklerine rastlanmamıştır. HCl asitte şiddetli köpürme görülmüştür ve horizon sınırı düzdür.

40-55 cm için; B_{w2}, 5YR 4/4 (Nemli), kırmızı kahverengi, kil tekstürlü, orta yarı köşeli blok strüktür, kıvam nemli iken dağılgan ve plastiktir. Bitki köklerine rastlanmamıştır. HCl asitte şiddetli köpürme görülmüştür ve horizon sınırı düzdür. 55-70 cm için; B_{w3}, 5YR 4/4 (Nemli), kırmızı kahverengi, kil tekstürlü, zayıf yarı köşeli blok strüktür, kıvam nemli iken dağılgan ve plastiktir. Bitki köklerine rastlanmamıştır. HCl asitte şiddetli köpürme görülmüştür ve horizon sınırı düzdür.

70-85 cm için; B_{ss1}, 5YR 4/4 (Nemli), kırmızı kahverengi, kil tekstürlü, zayıf yarı köşeli blok strüktür, kıvam nemli iken dağılgan ve plastiktir. Bitki köklerine rastlanmamıştır. Kayma yüzeyleri belirlenmiştir. HCl asitte şiddetli köpürme görülmüştür ve horizon sınırı düzdür. 85-100 cm için; B_{ss2k}, 5YR 5/4 (Nemli), kırmızı kahverengi, kil tekstürlü, zayıf yarı köşeli blok strüktür, kıvam nemli iken dağılgan ve plastiktir. Bitki köklerine rastlanmamıştır. Kayma yüzeyleri ve kireç birikimleri (kireç nodül oluşumu) belirlenmiştir. HCl asitte şiddetli köpürme görülmüş ve horizon sınırı düzdür. Toprak örneklerine ait fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 4.1.'de sunulmuştur.

Horizonlar ve derinlik (cm)	Hacim Ağırlık (Mg/m ³)	Nem (%)	Toprak tekstürü				KDK (cmol/kg)	Organik madde (%)	pH	Kireç (% CaCO ₃)
			% kil	% kum	% silt	Bünye sınıfı				
A _p (0-27)	1.30	20	60	16	24	kil	32.53	1.0	7.6	17.10
B _{w1} (27-40)	1.47	21	62	16	22	kil	27.57	1.1	7.6	16.30
B _{w2} (40-55)	1.49	20	63	17	20	kil	28.65	0.8	7.5	17.25
B _{w3} (55-70)	1.39	20	60	20	20	kil	27.12	1.0	7.5	17.10
B _{SS1} (70-85)	1.44	20	64	13	23	kil	30.50	0.8	7.5	18.20
B _{SS2k} (85-100)	1.54	20	62	18	20	kil	28.88	0.9	7.5	16.50

Çizelge 4.1. Horizonlardan alınan toprak örneklerinin bazı temel özellikler

Kurak ve yarı kurak bölgelerde yaygın olarak bulunan koyu renkli, ağır veya çok ağır tekstürlü ve düşük organik madde içeren topraklar, Vertisoller ordosunda toplanmıştır. Dolayısıyla, yörede Harran serisinin de dahil olduğu birçok toprak serisi kurak ve yarı kurak iklim şartlarında oluşmuş Vertisol grubunda bulunan topraklardır. En önemli özellikleri simektit içeriklerinin yüksek olması nedeniyle, yılın belli dönemlerinde kuruduklarında, büzülme sonucunda çatlamalardır. Vertisoller genelde bölgede koyu kırmızımsı kahverenkli topraklardır. Mikromorfolojik çalışmalar, yaygın opak volkanik minerallerin yanında anaerobik koşullarda oluşmuş koyu renkli demir ile manganın bu renge katkıda bulunabileceklerini göstermiştir (Ahmad ve Mermut, 1996).

Kil miktarları derinlikle çoğu kez değişmez veya çok az artış gösterir. Kaba prizmatik strüktür çatlama sonrasında oluşur ve Vertisollerin tipik çatlaklarını oluşturur. Söz konusu çatlaklar yaklaşık 10 cm genişlikte olup, 1 m derinliğe kadar inebilirler. Bu iri strüktür birimleri mevsimsel olan sürekli şişme-büzülme nedeniyle, bazı toprak parçacıklarının diğerlerinin üzerinde kaymasına (slipping) ve topraklarda parlak ve kaygan kayma yüzeyleri (slickensides) ve kama mikrostrüktür birimleri oluşmasına zemin hazırlarlar.

Vertisollerin oluşumundaki ana proses pedotürbasyondur. Bu topraklarda üst horizonlarda sürekli olarak çatlaklardan dökülen materyalin, profil boyunca yer

değiştirmesi söz konusudur. Vertisollerde horizonlar birbirlerine geçişlidirler ve aralarındaki kesin sınırların saptanması güçtür. Pedotürbasyon olayı horizonların birbirlerine geçmesini sağlamakla birlikte daha çok çakıl, kum ve silt boyutundaki materyalin çeşitli sürelerle profil içinde hareketini sağlar.

Vertisollerin ana renkleri (hüe) genelde 2.5 YR veya 10 YR arasında değişir. Valü'ler ise düşüktür (2 ve 3). Yaygın olarak Vertisollerde karbonat nodülleri topraklarda profil boyunca tekdüze dağılım gösterebilecekleri gibi, toprağın yaşına bağlı olarak yüzey ve yüzey altı horizonlarında birikim gösterebilirler. Vertisoller Güneydoğu Anadolu'da pamuk tarımı için uygun topraklardır. Verimlilikleri ve bitki besin düzeyleri genellikle iyidir. Harran Ovası'nda yer alan bir Vertisol üzerinde yapılan bir çalışmada, fosfor adsorpsiyon-desorpsiyonuna silikat killeri yanında Fe-oksihidroksitlerin önemli düzeyde etki yaptıkları saptanmıştır (Dinç ve ark., 1995).

Açılan profilde horizonların genel toprak özellikleri birbirlerine oldukça yakın bulunmuştur. B_{SS2k} horizonu diğer horizonlardan daha büyük hacim ağırlığına sahiptir (1.54 Mg/m³). Kil içeriği yüksek olan horizonların birim hacim ağırlıkları daha fazladır. Nem içeriği B_{w1} horizonunda % 21 diğerlerinde % 20 olarak not edilmiştir. Profilde kil içeriği B_{SS1} horizonunda % 64, A_p horizonunda ise % 60 bulunmuştur. Tüm horizonlar kil sınıfına girmektedir. Vertisollerin kil içerikleri genelde belirli bir derinliğe değin, bazen de tüm profil boyunca yüksektir.

Tüm Vertisollerde kil boyutunun başat minerali simektit olmasına rağmen, diğer kil mineral tiplerine de farklı düzeylerde rastlanmaktadır. Yüksek düzeyde simektit ıslanma ve kurumada, toprağın hacmini % 25-50 düzeyinde arttırarak derin çatlamasını sağlamaktadır. En iyi kristalize olmuş simektiti, bazalt üzerinde oluşmuş Vertisoller içermektedirler. Vertisollerde kaolinitlere ve diğer kil minerallerine de rastlanmaktadır (Coulombe ve ark., 1996).

Üzerinde çalışılan profilde katyon değişim kapasitesi 27.12 ila 32.53 cmol/kg arasında değişmektedir. KDK değeri A_p horizonunda daha fazladır. Vertisollerde katyon değişim kapasitesi ise 25-80 cmol/kg arasında değişmektedir ve baz

doygunlukları genellikle yüksektir. Organik madde içerikleri en düşük % 0.8 (B_{W2} ve B_{SS1} horizonları), en yüksek % 1.1 (B_{W1} horizonu) olarak bulunmuştur. Vertisollerde organik madde içerikleri genelde % 1-2'yi geçmemektedir. Toprak pH'sı ortalama 7.5 civarında belirlenmiştir. Güneydoğu Anadolu'da bulunan vertisollerin pH ları 6.0 ile 8.5 aralığında değişmektedir (Dinç ve ark., 1995).

Kireç içeriği sırasıyla A_p ve B_{W1} horizonlarında % 17.10 ve % 16.30; B_{W2} ve B_{W3} horizonlarında % 17.25 ve % 17.10; B_{SS1} ve B_{SS2k} horizonlarında ise % 18.20 ve % 16.50 olarak hesaplanmıştır. Vertisoller, tozumsu birikintiler veya konkresyonlar biçiminde ikincil $CaCO_3$ içerirler. Ortak özellikler olarak, tüm horizonlar kırmızı kahverenkli dir. Nemli iken dağılgan ve plastik, kil tekstürlü, düşük organik madde içeriğine sahip ve kireç bulunduran ağır topraklardır.

4.2. Alfa ve Beta Endosulfanın Adsorpsiyonu

Alfa endosulfanın başlangıç konsantrasyonu 0.15 mg/L olarak seçilmiştir. Batch metodunda, pestisit başlangıç konsantrasyonu için, sudaki çözünürlüğünün yarısından daha düşük bir değer alınması gerektiği ifade edilmektedir. Endosulfanın sudaki çözünürlüğü 0.32 mg/L (www.extoxnet.orst.edu) olduğu için, 0.15 mg/L başlangıç alfa endosulfan konsantrasyonunun uygun olacağı düşünülmüştür. Beta endosulfanın başlangıç konsantrasyonu, alfa endosulfandan daha düşük düzeyde ve 0.075 mg/L olarak seçildi. Çünkü endosulfan içerikli ilaçlarda alfa ve beta endosulfan belirli bir oranda bulunmaktadır. Genellikle alfa:beta oranı 2:1 dir. Kinetik çalışmasında da iki izomer arasındaki bu orana uyulmaya çalışılmıştır.

4.2.1. Alfa endosulfanın adsorpsiyon kinetiklerinin belirlenmesi

Alfa endosulfan adsorpsiyonu, başlangıçta süratli, takiben daha yavaş hızlarda gerçekleşmiştir. Alfa endosulfan için, A_p ve B_{W2} horizonlarından alınan toprak örnekleri üzerinde 3'er saatte adsorpsiyon dengesine ulaşılmıştır (Şekil 4.1.). İlk 1 saat içerisinde A_p üzerinde başlangıç konsantrasyonunun (0.15 mg/L) % 78'i, B_{W2}

üzerinde ise % 73'ü adsorbe olmuştur. Alfa endosulfanın A_P ve B_{W2} örnekleri üzerinde adsorbe edilen miktarlarını gösteren tablo, Çizelge 4.2.'de yer almaktadır.

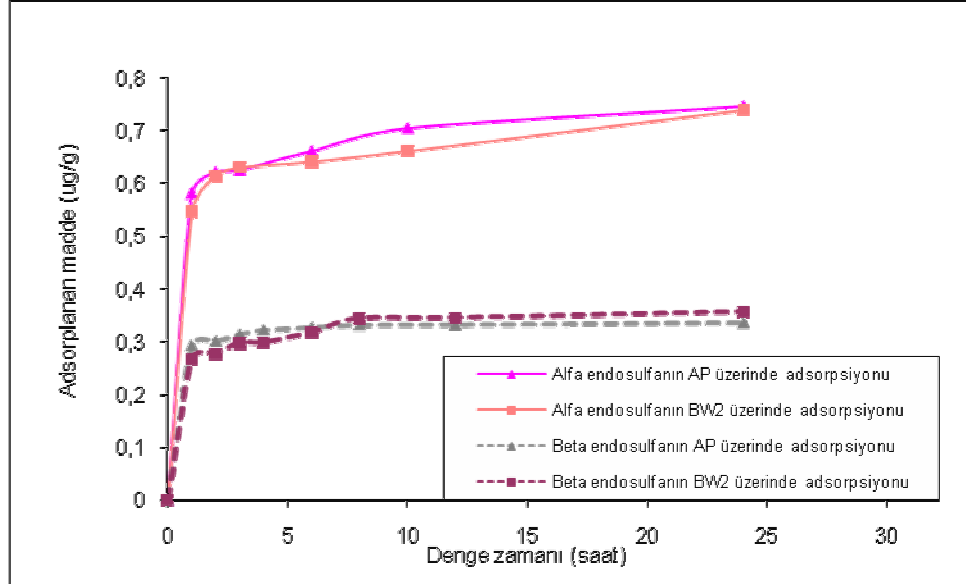
Adsorpsiyon, her iki örnek üzerinde 2 saat yavaş hızda devam etmiştir. 3. saatte yaklaşık dönüm noktalarına ulaşıldığı için, alfa endosulfanın adsorpsiyon çalkalama süreleri A_P ve B_{W2} örnekleri üzerinde 3'er saat olarak alınmıştır. Bu süre sonunda her iki örnek üzerinde de başlangıç konsantrasyonunun % 84'ü adsorbe edilmiştir. 24 saat sonunda ise A_P ve B_{W2} horizonlarından alınan topraklarda, % 99 adsorpsiyon gerçekleşmiştir.

Genellikle, kil mineralleri ile humik maddeler gibi toprak bileşenlerinde veya toprakta pestisit adsorpsiyonu, başlangıçta hızlı; bunu takiben belirli bir denge anına kadar daha yavaş hızlarla karakterize edilir. Başlangıç reaksiyonları sorbent yüzeyinden/yüzeyine pestisit difüzyonu ile ilişkilidir. Bunun aksine, daha yavaş reaksiyonlar sorbentin mikro gözenekleri içine veya dışına doğru partikül difüzyonu ile bağlanırlar (Masutti, 2003).

Çizelge 4.2. A_P ve B_{W2} horizonlarından alınan topraklarda alfa endosulfanın adsorpsiyonu

Horizon	Denge süresi	Çözeltide kalan miktar (mg/L)	Adsorplanan miktar (mg/L)	Birim g toprak tarafından adsorplanan endosulfan miktarı(µg/g)
A_P Horizonu (0-27 cm)	1. saat	0.0338	0.1163	0.5813
	2. saat	0.0257	0.1243	0.6217
	3. saat	0.0248	0.1252	0.6262
	6. saat	0.0177	0.1323	0.6617
	10. saat	0.0090	0.1410	0.7050
	24. saat	0.0007	0.1493	0.7466
B_{W2} Horizonu (40-55 cm)	1. saat	0.0405	0.1095	0.5473
	2. saat	0.0272	0.1228	0.6141
	3. saat	0.0239	0.1261	0.6304
	6. saat	0.0217	0.1283	0.6416
	10. saat	0.0177	0.1323	0.6617

	24. saat	0.0021	0.1479	0.7396
--	----------	--------	--------	--------



Şekil 4.1. A_p ve B_{w2} horizonlarında alfa ve beta endosulfanın adsorpsiyon kinetikleri

4.2.2. Beta endosulfanın adsorpsiyon kinetiklerinin belirlenmesi

Beta endosulfanın A_p ve B_{w2} örnekleri üzerindeki adsorpsiyonunda dengeye ulaşma süreleri farklılık göstermiştir (Şekil 4.1.). A_p üzerinde 3. saatte yaklaşık dönüm (denge) noktasına ulaşılmış ve 0.075 mg/L başlangıç konsantrasyonunun % 84'ü adsorbe edilmiştir. B_{w2} üzerinde ise 6 saat sonunda ilk konsantrasyonun % 85'i adsorbe edilmiştir. Dolayısıyla dönüm noktası olarak 6. saat dikkate alınmıştır. Beta endosulfan için 1. saatteki adsorpsiyon hızlı gerçekleşmiştir. İlk saatte A_p üzerinde başlangıç miktarının % 78'i, B_{w2} üzerinde % 72'si adsorbe olmuştur. 24 saat sonuna kadar adsorpsiyon yavaş hızda devam etmiştir. 24. saat sonunda A_p üzerinde % 90, B_{w2} üzerinde % 95 beta endosulfan adsorpsiyonu gerçekleşmiştir. Beta endosulfanın A_p ve B_{w2} örnekleri üzerinde adsorbe edilen miktarlarını gösteren tablo, Çizelge 4.3'te yer almaktadır.

Kumar ve Philip (2006).b tarafından farklı Hindistan toprakları üzerinde yapılan bir çalışmada, alfa ve beta endosulfanın kumlu toprakta 1.5 saatte, killi

toprakta ise 4 saatte denge durumuna ulaştığı bildirilmiştir. Araştırmacılar, dengeye ulaşma s¼recinde alfa ve beta endosulfanın ¼nemli bir farklılık g¼stermediđini ve 20 saat sonunda endosulfan konsantrasyonunda ilk safhaya g¼re sadece % 2'lik bir değişim olduğunu belirtmişlerdir. Harran topraklarında yapılan bu çalışmada ise, her iki izomer, A_P horizonundan alınan ¼rnekler ¼zerinde eşit ve 3 saat sonunda denge durumuna geçmektedir. B_{w2} horizonundan alınan ¼rnekler ¼zerinde alfa ve beta endosulfanın dengeye ulaşma s¼releri farklılık g¼stermiřtir. Parkpian ve ark. (1998) da endosulfanın topraklardaki sorpsiyonunun başlangıçta hızlı olduğunu ifade etmişlerdir. Hızlı sorpsiyonun ilk aşamalarındaki pestisit yerleşme oranı ile karşılaştırıldığında, uzun s¼reli davranışta yerleşen pestisit miktarının oldukça d¼ř¼k d¼zeyde olduğu vurgulanmıştır.

Çizelge 4.3. A_P ve B_{w2} horizonlarından alınan topraklarda beta endosulfanın adsorpsiyonu

Horizon	Denge s¼resi	¼zeltide kalan miktar (mg/L)	Adsorplanan miktar (mg/L)	Birim g toprak tarafından adsorplanan endosulfan miktarı (µg/g)
A _P Horizonu (0-27 cm)	1. saat	0.01688	0.05812	0.29062
	2. saat	0.01495	0.06005	0.30025
	3. saat	0.01239	0.06261	0.31303
	4. saat	0.01073	0.06427	0.32137
	6. saat	0.00957	0.06543	0.32716
	8. saat	0.00860	0.06640	0.33200
	12. saat	0.00852	0.06648	0.33240
	24. saat	0.00769	0.06731	0.33657
B _{w2} Horizonu (40-55 cm)	1. saat	0.02138	0.05362	0.26811
	2. saat	0.01945	0.05555	0.27777
	3. saat	0.01533	0.05967	0.29834
	4. saat	0.01520	0.05980	0.29898
	6. saat	0.01136	0.06364	0.31820
	8. saat	0.00608	0.06892	0.34459
	12. saat	0.00584	0.06916	0.34579
	24. saat	0.00353	0.07147	0.35733

Endosulfan hidrofobik bir yapıya sahip olduğu için toprak partik¼lleri içerisindeki boşluklar başlangıçta hızlı doldurulmaktadır. Adsorpsiyon s¼reci devam ettikçe boşluklar ve molek¼l bağları azaldığı için yer bulmada g¼¼kl¼r meydana

gelmekte, dolayısıyla adsorpsiyonda giderek azalma olmaktadır. Her iki endosulfan izomeri için, dönüm noktasına ulaşıldıktan sonra adsorpsiyon olayının yavaş hızlarda devam ettiği görülmektedir. Dönüm (denge) noktasına ulaşma süresine kadar ilk konsantrasyonların önemli bir yüzdesi adsorbe edildiğinden, adsorpsiyon çalışmalarının alfa endosulfan için her iki horizondan alınan örneklerde 3 saat; beta endosulfan için A_p horizonundan alınan toprakta 3, B_{w2} horizonundan alınan toprakta ise 6 saat süre ile yapılması uygun görülmüştür. Dönüm noktasına ulaşma süreleri ileriki adsorpsiyon çalışmalarında da (adsorpsiyon izotermleri) kullanılmıştır.

Endosulfan molekülünün hidrofobik özelliği ve kullanılan elektrolit çözeltisi nedeniyle, her iki toprak horizonunda bu pestisit yüksek oranlarda adsorbe olması beklenmektedir. Endosulfan, toprak partikülleri içerisindeki boşluklarda sürekli yer bulma arayışına girmektedir. Uygun bir yerde çekim gücü elde ettiği anda, buralarda birikme çabası göstermektedir. Endosulfan çalışma pH'sında iyonize olamadığı için, elektrolit çözeltisi olarak $CaCl_2$ kullanılmaktadır. Böylece normal koşullarda nötr bir molekül olan endosulfan için, negatif yüklü kil yüzeyler ve endosulfan molekülünün etrafında bol miktarda bulunan pozitif Ca^{+2} iyonları arasında bir çekim gücü meydana gelmektedir. Bir başka deyimle, endosulfan pozitif Ca^{+2} iyonlarını aracı olarak kullanarak, killer üzerinde zayıf çekim gücüyle ya da fiziksel yolla adsorbe olmaktadır. Ancak aradaki bağlar zayıf olduğu için fiziksel adsorpsiyonda tutunma çok sıkı ve uzun süreli olmayacağından aynı ortamda desorpsiyonun gözleneceği düşünülmektedir.

4.2.3. Alfa ve beta endosulfanın adsorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi

Adsorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi aşamasında, alfa ve beta endosulfan için 2 farklı toprak örneği üzerindeki adsorpsiyon yüzdeleri ve adsorbe edilen madde miktarları Çizelge 4.4.'te sunulmuştur. Alfa endosulfanın A_p horizonundaki adsorpsiyon yüzdeleri, tüm konsantrasyonlar için B_{w2} örneğinden daha büyük bulunmuştur. Beta endosulfan için tam tersi olarak, A_p üzerindeki adsorpsiyon yüzdeleri tüm konsantrasyonlar için B_{w2} örneğinden daha düşüktür. Giles

sınıflandırmasına (Giles ve ark., 1960) göre adsorpsiyon izotermi şekilsel olarak ifade edilecek olursa, A_p ve B_{W_2} horizonları için alfa endosulfanın durumu, tipik olarak toprağın alfa endosulfan için yüksek afinitesini (çekiciliğini) ifade eden L tipi izoterme uymaktadır (Şekil 4.2.).

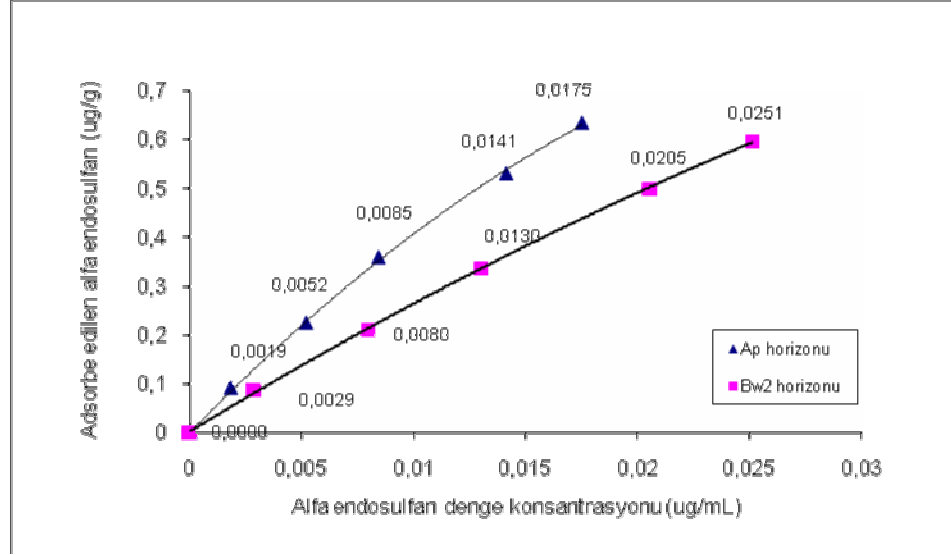
Çizelge 4.4. A_p ve B_{W_2} 'den alınan toprak örneklerinde alfa ve beta endosulfanın adsorpsiyon yüzdeleri

Başlangıç alfa endosulfan konsantrasyonu (mg/L)	Adsorbe edilen alfa endosulfan (mg/L)		Çözeltide alfa endosulfan denge konsantrasyonu (mg/L)		% adsorpsiyon	
	A_p	B_{W_2}	A_p	B_{W_2}	A_p	B_{W_2}
0.020	0.0181	0.0171	0.0019	0.0029	90.7	85.6
0.050	0.0448	0.0420	0.0052	0.0080	89.6	84.1
0.080	0.0716	0.0670	0.0085	0.0130	89.4	83.8
0.120	0.1059	0.0995	0.0142	0.0205	88.2	82.9
0.144	0.1265	0.1189	0.0175	0.0251	87.8	82.6
Başlangıç beta endosulfan konsantrasyonu (mg/L)	Adsorbe edilen beta endosulfan (mg/L)		Çözeltide beta endosulfan denge konsantrasyonu (mg/L)		% adsorpsiyon	
	A_p	B_{W_2}	A_p	B_{W_2}	A_p	B_{W_2}
0.010	0.0086	0.091	0.0015	0.0009	85.5	91.0
0.025	0.0213	0.0226	0.0038	0.0025	85.0	90.2
0.040	0.0333	0.0357	0.0067	0.0043	83.2	89.2
0.060	0.0498	0.0529	0.0102	0.0071	83.0	88.2
0.075	0.0615	0.0659	0.0135	0.0091	82.0	87.8

Aynı sınıflandırmaya göre beta endosulfanın A_p ve B_{W_2} horizonları üzerindeki adsorpsiyonu, toprağın beta endosulfan için yüksek afinitesini (çekiciliğini) ifade eden L tipi izoterme daha yakın bulunmuştur (Şekil 4.3.). Adsorpsiyon çalışmalarında çözünen maddenin yüksek afinitesine karşı organik çözücüler kullanılmaktadır. Organik çözücü, çözünürlüğü artırırken, toprak partikülleri ve pestisit arasındaki çekim gücünü dolayısıyla adsorpsiyonu azaltmaktadır. Sudaki çözünürlüğü düşük olan alfa ve beta endosulfanın her ikisi için de çözücü olarak metanol kullanılmıştır. Ancak her iki endosulfan türü için yüksek afinitenin aşılamadığı görülmektedir.

Pal ve Vanjara (2001), malathion ve butachlor'un killer ve organokiller aracılığıyla sulu çözeltilerden giderimini araştırdıkları çalışmalarında, butachlor'un killer ve organokillerle yüksek adsorpsiyon özelliği göstermesini, onun malathion'a göre sudaki çözünürlüğünün daha düşük oluşuna bağlamışlardır. Endosulfana benzer

hidrofobik özellik gösteren pestisit türleri veya organik maddelerin de aynı davranışı sergileyebileceği düşünülmektedir.

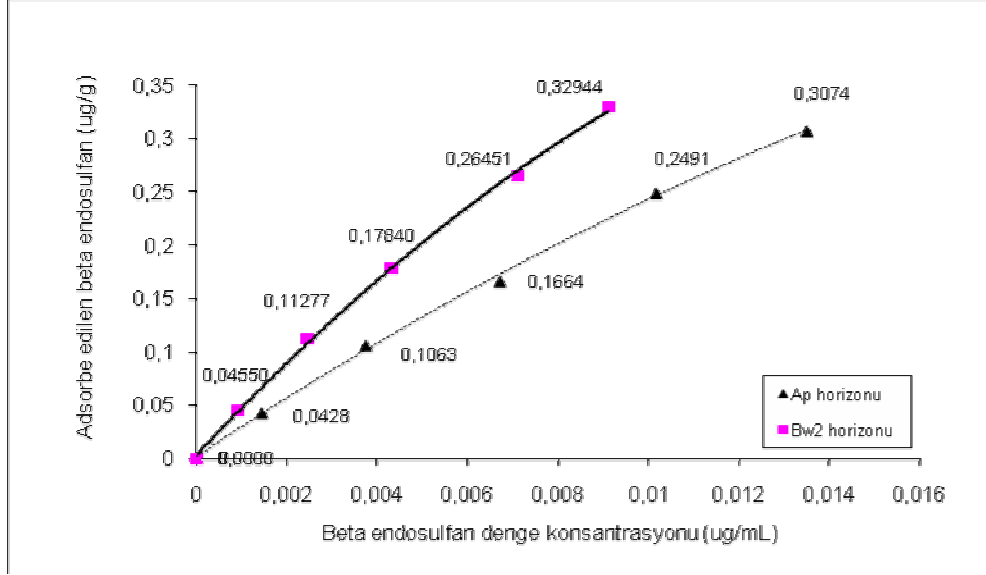


Şekil 4.2. Ap ve Bw₂ horizonlarında alfa endosulfanın adsorpsiyon izotermi

L tipi izotermilerin oluşması, toprak örnekleri üzerinde alfa ve beta endosulfanın yüksek afiniteye sahip olduğunu göstermektedir. L tipi izoterm, artan adsorbat konsantrasyonları üzerinde azalan eğim ile karakterize edilir. Çünkü adsorbentin etrafı kaplandıkça boş adsorptif bölgelerin sayısı azalmaktadır. Bu durum, seçilen toprak örnekleri için düşük konsantrasyondaki endosulfan izomerlerinin yüksek affinitesini ifade etmektedir; bununla birlikte konsantrasyonları arttıkça affinite azalmaktadır. L tipi adsorpsiyon eğrileri, Langmiur adsorpsiyon izotermine benzer özellikte olduğundan, alfa ve beta endosulfan adsorpsiyonunun Langmiur izotermine de uyumu yüksek olmuştur.

Şekil 4.2. ve Şekil 4.3. incelendiğinde, endosulfan için adsorpsiyon izotermi ilk bakışta “sabit dağılım” izotermi olarak bilinen C tipi izoterm ile de benzerlik göstermektedir. C tipi izotermelerde adsorpsiyon olayı, çözelti ve toprak örnekleri arasında çözünenin sabit dağılımı ile karakterize edilmektedir. Adsorbatın çözülden adsorbe edilmesi ile, yeni adsorpsiyon yerlerinin ortaya çıkması söz konusudur. Çizelge 4.5.’te, L tip izotermilerin göstergesi olacak biçimde $1/nf$ değerleri < 1 olarak yer almaktadır. Ancak tüm değerler yaklaşık 0.9 olarak bulunmuştur (1’e oldukça

yakın). Dolayısıyla şekiller C tipine yakın ama L tipine daha uygun izoterm özelliği göstermektedirler.



Şekil 4.3. Ap ve Bw₂ horizonlarında beta endosulfanın adsorpsiyon izotermi

4.2.4. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine göre değerlendirilmesi

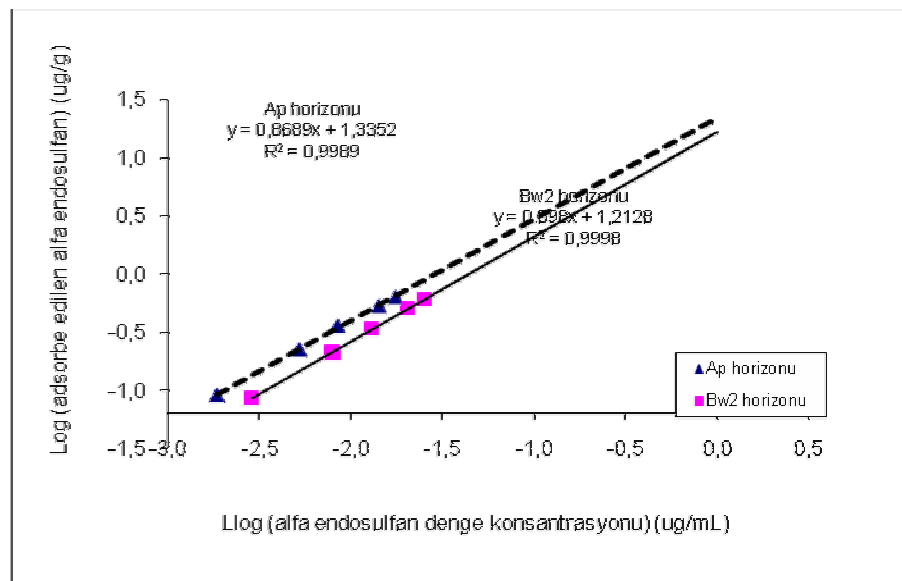
Alfa ve beta endosulfanın A_P ve B_{W2} horizonları için hesaplanmış Freundlich katsayıları (K_f ve $1/n_f$), determinasyon katsayıları (R^2), organik karbona göre normalize edilmiş adsorpsiyon dağılım katsayıları (K_{oc}) ve Kd değerleri, Çizelge 4.5.'te verilmiştir. Alfa endosulfan izotermi A_P ve B_{W2} horizonları için Freundlich adsorpsiyon eşitliğine uymaktadır ($R^2 > 0.99$) (Şekil 4.4.). Aynı şekilde $R^2 > 0.99$ değeri ile beta endosulfan izotermi de her iki toprak örneği için Freundlich eşitliğine uygun bulunmaktadır (Şekil 4.5.).

A_P üzerinde, alfa endosulfanın adsorpsiyonu K_f değeri 21.63 ile beta endosulfandan daha yüksek bulunmuştur (K_f değeri 14.01). B_{W2} horizonunda ise alfa endosulfanın K_f değeri 16.33, beta endosulfanın 17.98 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.5.). Buna göre beta endosulfanın B_{W2} horizonunda adsorpsiyonu A_P'ye göre bir miktar daha yüksek çıkmıştır. Alfa endosulfan A_P horizonunda, tüm diğer örneklerden daha fazla adsorbe edilmiştir. Benke ve ark. (1998), çözülmüş organik madde adsorpsiyonu üzerinde yaptıkları bir çalışmada, demir oksitlerin adsorpsiyon

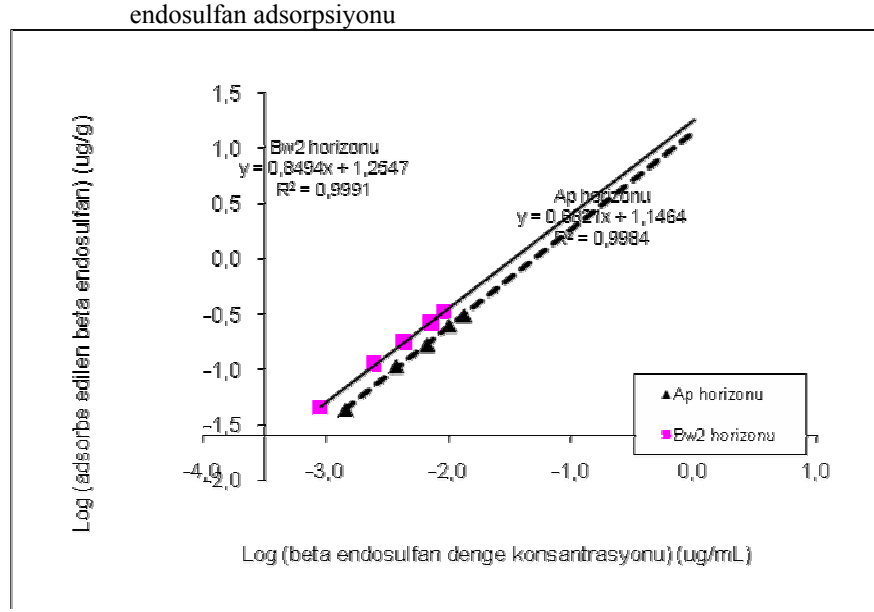
üzerinde büyük rol aldıklarını ortaya koymuşlardır. Harran serisindeki topraklarda önemli miktarlarda demir oksit bulunmaktadır. Vertisol topraklara kırmızılık rengi veren minerallerin genellikle demir oksitler olduğu söylenmektedir (Ahmad ve Mermut, 1996). Organik moleküller demir oksitler üzerinde yüksek adsorpsiyon özelliği gösterdiğinden, toprakta bulunan demir oksitlerin de adsorpsiyon için önemli bir etken olduğu düşünülmektedir. B_{w2} horizonundan alınan toprak, A_p horizonuna göre daha fazla kil, daha az organik madde içermektedir. Bilinen bir gerçek vardır ki, üst horizontan yağış ve sulama etkisiyle yıkanan demir oksitler, B horizonlarında birikme özelliği gösterdiği için B horizonlarında A_p horizonundan daha fazla demir oksit bulunmaktadır. Killer, metal oksitler ve organik madde; kimyasal reaksiyonlar için katalitik yüzeyleri sağlarlar (Masutti, 2003).

Çizelge 4.5. A_p ve B_{w2} horizonlarında endosulfan adsorpsiyonuna ait Freundlich katsayıları ve adsorpsiyon dağılım sabitleri

Örnek	K _f (mL/g)	log K _f (mL/g)	1/n _f	R ²	K _d (mL/g)	K _{oc} (mL/g)	log K _{oc} (mL/g)
Alfa Endosulfan							
A _p	21.63	1.34	0.87	> 0.99	41.50	7 155	3.85
B _{w2}	16.33	1.21	0.90	> 0.99	25.97	5 646	3.75
Beta Endosulfan							
A _p	14.01	1.15	0.88	> 0.99	25.99	4 481	3.65
B _{w2}	17.98	1.26	0.85	> 0.99	42.28	9 191	3.96



Şekil 4.4. A_p ve B_{w2} horizonlarında Freundlich eşitliği ile ifade edilen alfa



Şekil 4.5. A_p ve B_{w2} horizonlarında Freundlich eşitliği ile ifade edilen beta endosulfan adsorpsiyonu

Horizonların kil, organik madde ve demiroksit içerikleri bakımından bir miktar farklılık göstermesi, alfa ve beta endosulfanın her iki horizonsunda farklı oranlarda adsorpsiyonuna neden olmaktadır. Dolayısıyla, alfa endosulfan için, organik madde üzerinde killerden daha fazla tutunma eğilimi olduğu, bunun aksine beta endosulfanın killer ve demir oksitler üzerinde organik maddeye göre daha büyük adsorpsiyon eğilimi taşıdığı varsayılmaktadır. Alfa ve beta endosulfan, molekül ağırlıkları eşit olan iki farklı izomerdir. Atom dizilişlerinin farklılığı sebebiyle birbirlerinden ayrılırlar. Bu iki izomerin kil, organik madde ve demir oksitler üzerinde farklı adsorpsiyon özelliği göstermesinde, atomların diziliş şekillerinin ya da molekül biçimlerinin ve toprağın yüzey morfolojisinin de etkili olduğu düşünülmektedir. Şekli farklı olan iki molekül, adsorbentler üzerinde bulunan boşluklarda aynı oranda yer bulamayabilmektedir. Dolayısıyla, alfa ve beta endosulfan izomerlerinden birisi mevcut boş bir alana yerleşebilirken, diğeri burada tutunamamaktadır.

Çözününün konsantrasyonu ve adsorbe edilen miktarı arasındaki lineariteyi ifade eden $1/n_f$ değeri, A_p ve B_{w2} horizonları üzerinde alfa endosulfan adsorpsiyonu için yaklaşık 0.9 olarak belirlenmiştir. Beta endosulfan adsorpsiyonunda da $1/n_f$ değeri her iki toprakta 1.0'den küçüktür (Çizelge 4.5.). Dolayısıyla tüm örnekler

üzerinde L tipi izoterm gözlenmiştir. Diğer bir deyimle; sistemde başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon azalmaktadır. L tipi adsorpsiyon eğrileri, Langmiur izotermi destekler özellikler gösterdiği için, endosulfan adsorpsiyonu Langmiur izotermine uygunluk açısından da incelenecektir.

K_{oc} değerleri, K_d : adsorpsiyon dağılım katsayısı, % OC: organik karbon yüzdesi olmak üzere Denklem (4.1)'de yer alan eşitlik ile hesaplanmıştır;

$$K_{oc} = K_d \cdot 100 / \% OC \quad (\text{mL/g}) \quad (4.1)$$

Topraklarda pestisit tutunma seviyesi, genellikle bilinen ağırlıktaki toprakta, bilinen bir konsantrasyon içerisinde adsorbe edilen pestisit miktarının ölçülmesiyle belirlenir. Adsorbe veya desorbe edilen pestisit, çözeltide kalan pestisit miktarına oranı K_d olarak bilinir ve bu değer, söz konusu kimyasalın belirli topraklar tarafından sorpsiyon kapasitesinin göstergesidir (Weber ve ark., 2004). Adsorpsiyon dağılım katsayısının (K_d) hesaplanması Denklem (4.2)'de yer almaktadır.

$$K_d = (m_s(\text{eq}) / m_{aq}(\text{eq})) \cdot (V_0 / m) \quad (\text{mL/g}) \quad (4.2)$$

Burada, m_s (eq): adsorpsiyon dengeye ulaştığında toprakta adsorbe edilen madde (endosulfan) miktarı; m_{aq} (eq): adsorpsiyon dengeye ulaştığında çözeltide bulunan madde (endosulfan) miktarı; V_0 : toprakla temas eden sulu fazın başlangıç hacmi; m : kuru toprak ağırlığı olarak sistemde kullanılan toprak miktarı olarak alınmıştır (OECD, 2000). Toprakta oluşan pestisit konsantrasyonları üzerinde K_d değerleri genellikle, toprağı tarla kapasitesine getirecek düzeyde yağış şartlarında belirlenir

Alfa endosulfan için K_{oc} değerleri, A_p ve B_{w2} horizonları için sırasıyla 7 155 mL/g ve 5 646 mL/g; beta endosulfan için ise A_p ve B_{w2} horizonları için sırasıyla 4 481 mL/g ve 9 191 mL/g olarak bulunmuştur. Toprakların pestisitleri adsorbe etme kapasitesini ifade eden bu değer; A_p horizonu üzerinde alfa endosulfan için, B_{w2} üzerinde ise beta endosulfan için daha yüksek bulunmuştur. Genel bir kural olarak

verilen bir toprak için pestisitlerin ölçülen organik karbon sorpsiyon katsayısının büyük olması, toprağın derinliklerine doğru pestisitlerin daha yavaş hareket etmesi ve yer altı suyunu daha az kirletmesi anlamına gelmektedir. Aynı açıdan bakılırsa, organik karbon sorpsiyon katsayısının büyük olması ile söz konusu pestisit, uzun süre toprak yüzeyine bağlı bulunacağından toprak erozyonuna maruz kalacak ve daha büyük ihtimalle yüzeysel suları kirletecektir.

Organik karbon genelde pestisit sorpsiyonunu etkileyen en önemli toprak özelliğidir (Thorstensen ve ark., 2001). Ancak Kumar ve Philip (2006).b tarafından farklı özellikteki Hindistan topraklarında yapılan çalışmada, alfa ve beta endosulfanın her ikisi için de killi topraktaki adsorpsiyonlarının kompost toprağa göre yüksek olduğu belirtilmiştir. Harran serisi topraklar üzerinde yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar, beta endosulfan için Kumar ve Philip (2006).b tarafından yapılan araştırma bulguları ile paralellik göstermektedir. Ancak alfa endosulfan için sonuçlar farklılık göstermiştir. Organik madde içeriği biraz yüksek olan üst toprakta alfa endosulfanın adsorpsiyonu beta endosulfandan daha yüksek bulunmuştur. Si ve ark. (2006), düşük organik madde içeriğine sahip topraklar için pestisit hareketliliğinin, kil fraksiyonun oluşturduğu inorganik kısmın aktif bileşenlerine bağlı olduğunu ve kil içeriğindeki artışın pestisit hareketliliğini azaltacağını belirtmişlerdir.

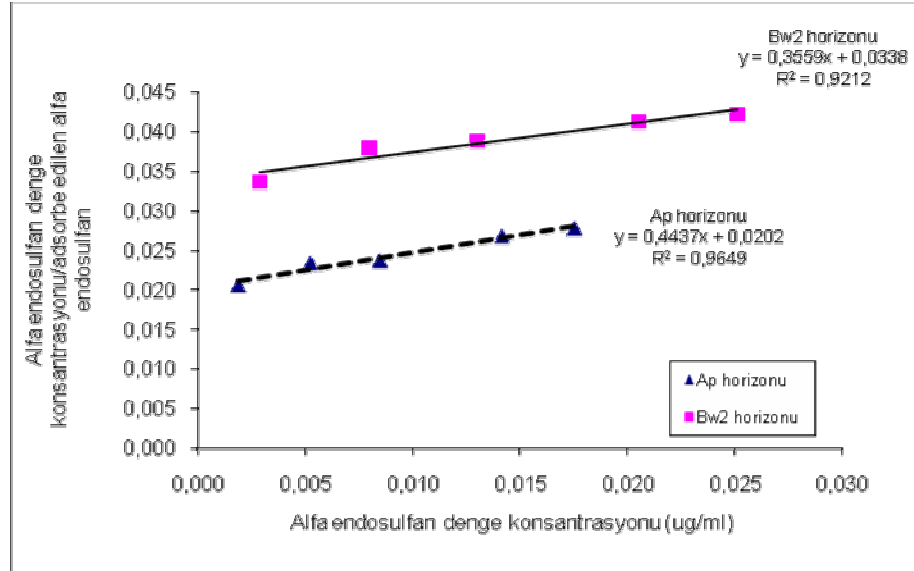
Aydın ve ark. (2004)'nın sulardaki aldrinin doğal killerle uzaklaştırılması üzerinde yaptıkları çalışmada doğal killerin aldrini adsorplama kapasiteleri belirlenmiştir. Üç farklı su ortamı için de, simektit kilinin k değerlerinin, dolayısıyla adsorplama kapasitesinin bentonit kiline göre daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Harran Ovası'nda başat kil tipinin 2:1 tipi simektitlerden oluştuğu bilinmektedir (Dinç ve ark., 1995). A_p ve B_{w2} horizonlarında sırasıyla % 60 ve % 63 düzeyinde bulunan ve yüzey alanları çok geniş olan bu tip killer, endosulfan adsorpsiyonunda en önemli etken olmuştur. Organik madde içerikleri çok düşük ve tüm horizonlarda homojen dağılım gösteren bu topraklarda adsorpsiyon olayı çoğunlukla kil yüzeyler arasında gerçekleşmiştir. Aynı şekilde Kumar ve Philip (2006).b, alfa ve beta endosulfanın maksimum adsorpsiyonun sırasıyla killi, kompost

ve kırmızı toprakta gerçekleştiğini bulmuşlardır. Killi toprağın kristal kafes yapısının endosulfan adsorpsiyonunda önemli bir rol oynadığını ve killerin organik maddeden daha etkili olduğunu bildirmişlerdir.

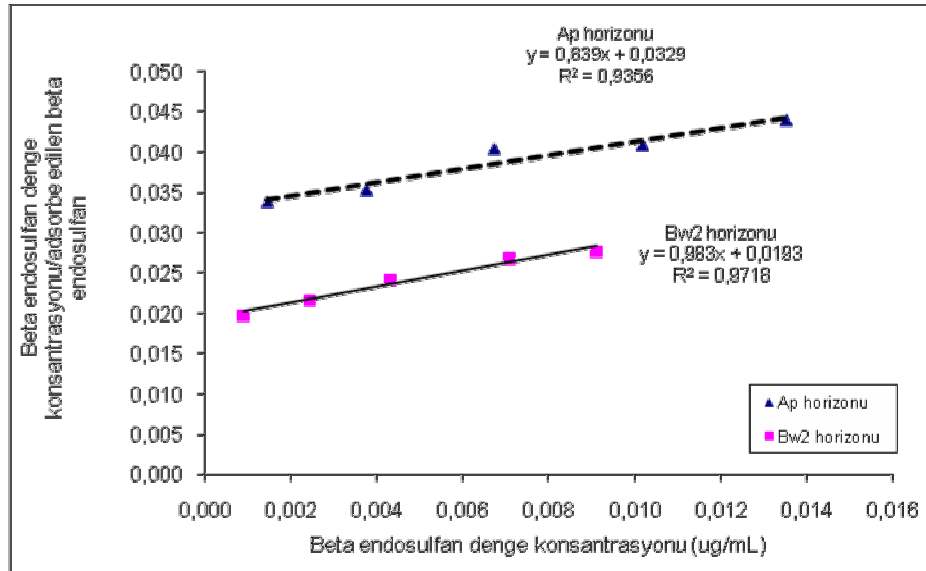
4.2.5. Adsorpsiyonun Langmiur izotermine göre değerlendirilmesi

Alfa ve beta endosulfanın A_P ve B_{W2} horizonlarından alınan örnekler üzerinde adsorpsiyonu Langmiur izotermine de uyum göstermektedir. Kumar ve Philip (2006).b çalışmaları dört farklı toprak için maksimum adsorpsiyon kapasitesini Langmiur modeliyle açıklamışlardır. Şekil 4.6. ve Şekil 4.7.'de alfa ve beta endosulfanın Langmiur izoterm eğrileri yer almaktadır. Alfa endosulfanın A_P ve B_{W2} üzerinde adsorpsiyonunda, Langmiur izotermine uygunluğunu ifade eden R^2 değerleri sırasıyla 0.97 ve 0.92 olarak bulunmuştur. Beta endosulfan için A_P ve B_{W2} örnekleri üzerinde R^2 değerleri sırasıyla 0.94 ve 0.97'dir.

Alfa ve beta endosulfan için Langmiur sabitleri Çizelge 4.6.'da sunulmuştur. Alfa ve beta endosulfan adsorpsiyonunun L tipi izoterm eğrileri oluşturması, adsorpsiyonun Langmiur izotermine uyum sağladığını göstermiştir. R^2 değerlerinin yüksek oluşu bunu desteklemektedir. Alfa endosulfan için k sabiti A_P horizonu üzerinde 21.98 mL/ μ g değeri ile B_{W2} 'nin (10.53 mL/ μ g) yaklaşık 2 katı kadardır. b katsayısı ise A_P üzerinde 2.25 μ g/g ve B_{W2} üzerinde 2.81 μ g/g değerleri ile birbirine yakındır. Beta endosulfan için k katsayısı alfa endosulfandan farklı olarak B_{W2} üzerinde A_P örneğinin yaklaşık 2 katı kadar bulunmuştur (50.93 mL/ μ g). Öte yandan, iki horizon için b katsayıları da yine birbirine oldukça yakın olup, A_P için 1.19 μ g/g ve B_{W2} için 1.02 μ g/g olarak belirlenmiştir. Alfa ve beta endosulfan, alt ve üst toprak horizonlarında Langmiur izotermine göre de aynı adsorpsiyon davranışında bulunmuşlardır. Freundlich izotermine destekler nitelikte, alfa endosulfan A_P horizonunda daha fazla adsorbe olurken, beta endosulfan B_{W2} horizonunda daha iyi tutulmaktadır. Dolayısıyla bu konuda yapılacak tartışma ve açıklamalar "Adsorpsiyonun Freundlich izotermine göre değerlendirilmesi" kısmında yapılanlar ile paralellik göstereceğinden, tekrar niteliği taşıması açısından aynı konulara girilmemiştir.



Şekil 4.6. Ap ve B_{w2} horizonlarında Langmiur eşitliği ile ifade edilen alfa endosulfan adsorpsiyonu



Şekil 4.7. Ap ve B_{w2} horizonlarında Langmiur eşitliği ile ifade edilen beta endosulfan adsorpsiyonu

Çizelge 4.6. A_P ve B_{W2} horizonlarında endosulfan adsorpsiyonuna ait Langmiur sabitleri

Örnek	1/k.b (g/mL)	1/b (g/µg)	k (mL/µg)	b (µg/g)	R ²
Alfa Endosulfan					
A _P	0.020	0.44	21.98	2.25	0.97
B _{W2}	0.034	0.36	10.53	2.81	0.92
Beta Endosulfan					
A _P	0.033	0.84	25.50	1.19	0.94
B _{W2}	0.019	0.98	50.93	1.02	0.97

4.3. Alfa ve Beta Endosulfanın Desorpsiyonu

4.3.1. Alfa ve beta endosulfanın desorpsiyon kinetiklerinin belirlenmesi

24 saatlik süre zarfında alfa ve beta endosulfan desorpsiyon kinetikleri, adsorpsiyon kinetiklerinden daha hızlı gerçekleşmektedir (Çizelge 4.7.). Alfa endosulfan her iki toprak üzerinden başlangıçta hızlıca desorbe olmaktadır. A_P üzerinden ilk 1 saatte maksimum % 15, B_{W2} üzerinden ise 2 saatte maksimum % 13 desorpsiyon gözlenmektedir. Yaklaşık 4 saatte her iki örnek üzerinde bir denge oluşmaktadır. Beta endosulfanın desorpsiyonu 1. saatte maksimum oranlarda kaydedilmiştir. A_P üzerinde % 15 ve B_{W2}'de % 8 oranlarında desorpsiyon görülmüştür. İlerleyen saatlerde desorpsiyon yüzdelerinde azalmalar oluşmakta ve yaklaşık 6. saatte denge durumuna varılmaktadır (Çizelge 4.7.). İlk saatlerden sonra re-adsorpsiyon olayı gerçekleşmiştir. 1. saatte maksimum oranlarda desorbe olan endosulfan izomerleri, ilerleyen sürelerde tekrar adsorbe olarak belirli bir denge haline ulaşmıştır. Re-adsorpsiyon olayının yaşanmasında toprağın endosulfan molekülleri üzerindeki yüksek çekiciliğinin (affinitesinin) etkili olduğu düşünülmektedir.

Alfa ve beta endosulfanın her ikisi de A_P horizonu üzerinden maksimum % 15 oranında desorbe olurken, 24. saatte alfa endosulfan desorpsiyonu % 9, beta endosulfan desorpsiyonu ise % 6 olarak kaydedilmiştir. Dolayısıyla A_P horizonunda beta endosulfan için re-adsorpsiyon olayı daha büyük oranda belirlenmiştir. B_{W2}

horizonu üzerinden maksimum desorpsiyon değerleri, alfa endosulfan için % 13, beta endosulfan için % 8 bulunmuştur. 24. saatteki desorpsiyon yüzdeleri ise; alfa endosulfan için % 9, beta endosulfan için % 5 olarak kaydedilmiştir. Bu durumda B_{W2} horizonunda alfa endosulfanın re-adsorpsiyonu daha fazla gerçekleşmiştir. Bir süre sonra re-adsorpsiyon durumunun meydana gelmesi, toprağa adsorbe olan endosulfanın ortamdaki güçlkle uzaklaşabileceğini ifade etmektedir.

Çizelge 4.7. A_P ve B_{W2} horizonlarında alfa ve beta endosulfanın desorpsiyon kinetikleri

Denge süresi	Alfa Endosulfan			
	A _P horizonu		B _{W2} horizonu	
	Çözültideki miktar (mg/L)	% Desorpsiyon	Çözültideki miktar (mg/L)	% Desorpsiyon
1	0.01845	15	0.01425	11
2	0.01244	10	0.01655	13
3	0.01174	9	0.01181	9
6	0.01148	9	0.00937	7
10	0.01370	11	0.01064	8
24	0.01157	9	0.01153	9
Denge süresi	Beta Endosulfan			
	A _P horizonu		B _{W2} horizonu	
	Çözültideki miktar (mg/L)	% Desorpsiyon	Çözültideki miktar (mg/L)	% Desorpsiyon
1	0.00956	15	0.00483	8
2	0.00781	12	0.00390	6
3	0.00632	10	0.00414	7
6	0.00450	7	0.00400	6
10	0.00427	7	0.00342	5
24	0.00351	6	0.00332	5

4.3.2. Alfa ve beta endosulfanın desorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi

Desorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi aşamasında oluşan deneysel koşullar ve desorpsiyon oranları Çizelge 4.8.'de sunulmuştur. Farklı konsantrasyonlarda oluşturulan adsorpsiyon denemelerinden sonra desorpsiyon çalışmasına geçilmiştir. A_P horizonu üzerinden alfa endosulfan desorpsiyonu % 13 ila % 17 aralığında değişirken, beta endosulfan desorpsiyonu daha fazla oluşmakta ve % 18 ila % 23 aralığında gerçekleşmektedir. B_{W2} örneği üzerinden alfa ve beta endosulfanın her

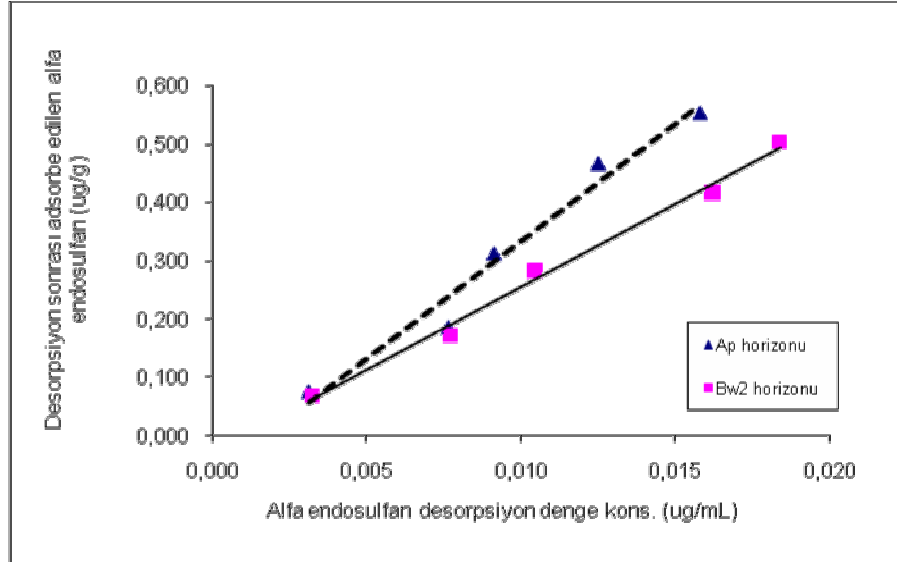
ikisinin desorpsiyonu da aynı ve % 15 ila % 19 aralığında kaydedilmektedir. Şekil 4.8. ve Şekil 4.9.'da alfa ve beta endosulfan desorpsiyon izotermi yer almaktadır. Her iki örnek üzerinde alfa ve beta endosulfan desorpsiyonu, C tipi izoterm eğrilerine uyum göstermektedir.

Çizelge 4.8. A_p ve B_{w2} horizonlarında alfa ve beta endosulfanın desorpsiyon oranları

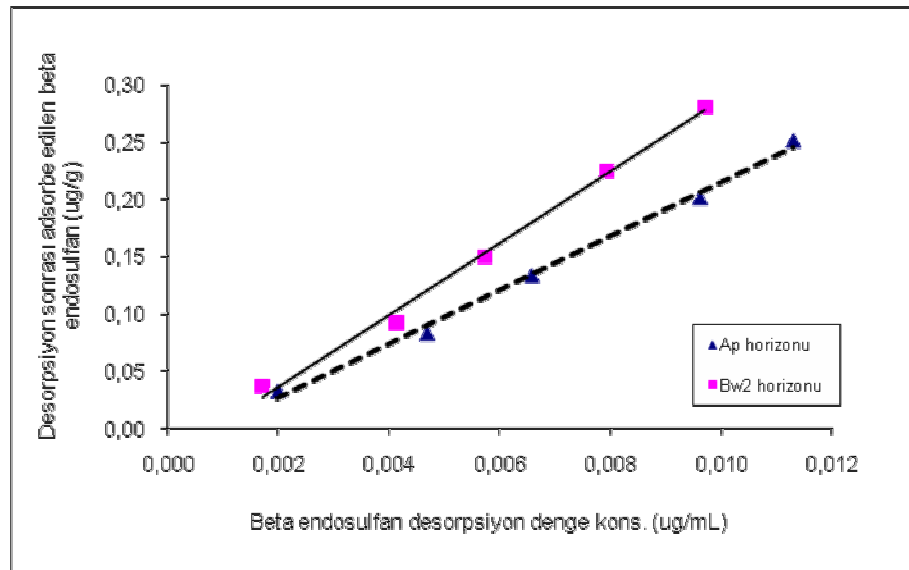
Adsorbe edilen miktar		Desorbe olan miktar		Desorpsiyon sonrası adsorbe edilen miktar		Desorpsiyon	
Alfa	Beta	Alfa	Beta	Alfa	Beta	Alfa	Beta
(µg/g)						(%)	
A_p Horizonu							
0.0907	0.0428	0.0157	0.0099	0.0750	0.0329	17	23
0.2239	0.1063	0.0383	0.0234	0.1856	0.0829	17	22
0.3577	0.1664	0.0458	0.0329	0.3120	0.1335	13	20
0.5293	0.2491	0.0626	0.0481	0.4666	0.2010	12	19
0.6324	0.3075	0.0791	0.0565	0.5533	0.2509	13	18
B_{w2} Horizonu							
0.0856	0.0455	0.0163	0.0086	0.0693	0.0369	19	19
0.2102	0.1128	0.0387	0.0206	0.1715	0.0922	18	18
0.3350	0.1784	0.0524	0.0286	0.2826	0.1498	16	16
0.4975	0.2645	0.0812	0.0396	0.4163	0.2249	16	15
0.5946	0.3294	0.0920	0.0485	0.5026	0.2810	15	15

Belirli oranlarda desorpsiyon eğiliminin olması, endosulfanın farklı yerlere taşınabileceğini ifade etmektedir. Desorpsiyon çalışmasından elde edilen sonuçlar, pH 7.0-7.5 aralığında ve 25 °C sıcaklıkta kaydedilmiş değerlerdir. Toprak pH'sında veya sıcaklığındaki iniş çıkışlar desorpsiyon oranlarını da değiştirebilecektir. Nitekim Kumar ve Philip (2006).b, endosulfanın desorpsiyonunu nötr pH ile karşılaştırılırsa asidik ve alkali pH aralıklarının her ikisinde de yüksek bulmuşlardır. Eğer desorpsiyonu arttırıcı yönde bir farklılaşma yaşanırsa, bu durum normalde topraklarda mobilitesi düşük olarak bilinen endosulfanın hareketliliğini tekrar

yükseltecektir. Yen ve ark. (2000), acephate'ın topraktaki hareketliliğinin methamidophos'tan daha hızlı olması sebebiyle, acephate'ın yer altı sularını kirletme eğiliminin normal şartlarda methamidophos'tan daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Endosulfanın topraktan desorbe olarak hareketlilik kazanması, yer altı sularına endosulfan bulaşması riskini arttırmaktadır.



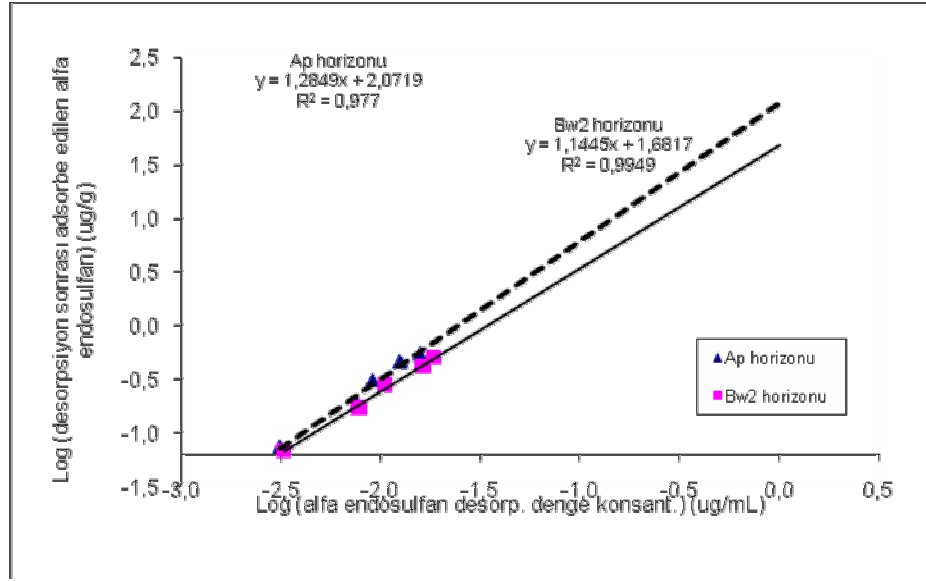
Şekil 4.8. Ap ve Bw₂ horizonlarında alfa endosulfan desorpsiyon izotermi



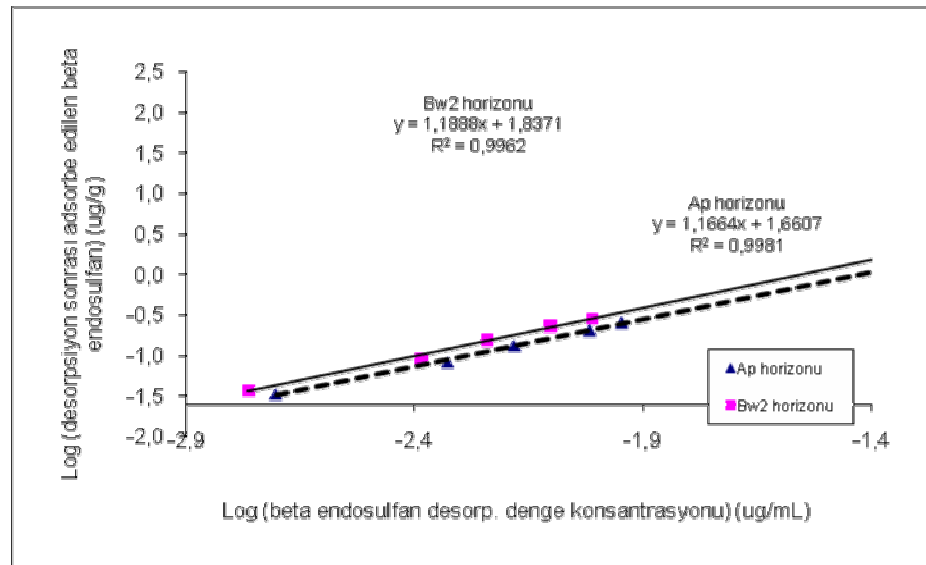
Şekil 4.9. Ap ve Bw₂ horizonlarında beta endosulfan desorpsiyon izotermi

4.3.3. Desorpsiyonun Freundlich izotermine göre değerlendirilmesi

Alfa endosulfanın A_p ve B_{w2} horizonlarından alınan toprak örneklerinde desorpsiyonu, sırasıyla $R^2 = 0.98$ ve $R^2 > 0.99$ determinasyon katsayıları ile Freundlich izotermine oldukça iyi uyum sağlamaktadır (Şekil 4.10.). Beta endosulfanın A_p ve B_{w2} horizonlarından desorpsiyonu da her iki örnek için $R^2 > 0.99$ katsayısı ile Freundlich izotermine uymaktadır (Şekil 4.11.).



Şekil 4.10. A_p ve B_{w2} horizonlarında Freundlich eşitliği ile ifade edilen alfa endosulfan desorpsiyon grafiği



Şekil 4.11. A_p ve B_{w2} horizonlarında Freundlich eşitliği ile ifade edilen beta endosulfan desorpsiyon grafiği

Alfa ve beta endosulfan için Freundlich desorpsiyon katsayıları, determinasyon katsayıları ve desorpsiyon dağılım sabitleri Çizelge 4.9.'da yer almaktadır. Alfa endosulfanın desorpsiyon katsayısı K_{fd} , A_p horizonu için 118.03 mL/g, B_{w2} horizonu için 48.08 mL/g olarak hesaplanmıştır. Alfa endosulfanın A_p horizonundan desorpsiyonu daha büyük olmuştur. Beta endosulfan için K_{fd} değeri, A_p horizonunda 45.81 mL/g, B_{w2} horizonunda 68.71 mL/g bulunmuştur. Beta endosulfanın B_{w2} horizonundan desorpsiyonu A_p 'ye göre bir miktar daha yüksek bulunmuştur. Yani, üst horizonta beta endosulfan toprağa daha sıkı tutunurken, B_{w2} horizonunda alfa endosulfan toprağa daha sıkı bağlanacaktır. Alfa endosulfanın A_p horizonundan desorpsiyonu diğerlerinden oldukça büyük çıktığı için üst horizontan derinlere alfa endosulfan geçişi olabilecektir. Bu durumda, alfa endosulfanın toprakta daha hareketli davranacağı ve beta endosulfana göre yer altı sularına karışma ihtimalinin daha yüksek olacağı düşünülmektedir.

Çizelge 4.9. A_p ve B_{w2} horizonlarından endosulfan desorpsiyonuna ait Freundlich katsayıları ve desorpsiyon dağılım sabitleri

Örnek	K_{fd} (mL/g)	$\log K_{fd}$ (mL/g)	$1/n_{fd}$	R^2	$K_{fd}-K_f$ (mL/g)	$K_{d_{des}}$ (mL/g)	K_{ocd} (mL/g)	$\log K_{ocd}$ (mL/g)
Alfa Endosulfan								
A_p	118.03	2.07	1.29	0.98	96.40	30.87	5 322	3.73
B_{w2}	48.08	1.68	1.15	>0.99	31.75	24.66	5 362	3.73
Beta Endosulfan								
A_p	45.81	1.66	1.17	>0.99	31.80	19.55	3 371	3.53
B_{w2}	68.71	1.84	1.19	>0.99	50.73	25.46	5 535	3.74

Ayrıca Vertisol topraklarda büzülme oranları yüksek killerin bulunması nedeniyle, kurak dönemlerde derin çatlaklar oluşmaktadır. Mevsimsel değişimlere bağlı olarak yüzeyde granüler yapıdaki toprak parçacıkları döküntü şeklinde bu çatlaklardan derinlere inmektedir. Harran topraklarının bu tipik özelliği doğrultusunda, partiküllere tutunan endosulfan molekülleri de toprağın alt derinliklerine ulaşmaktadır. Böylece endosulfan, desorpsiyon mekanizması ile toprak içerisinde hareket edebileceği gibi, toprağın bu özel durumu nedeni ile alt horizonlara geçerek hedef dışı alanlara taşınabilecektir. Ayrıca bölgede önemli bir

sorun olan erozyonun bu hareketi hızlandıracağı düşünülmektedir. Bu durumda endosulfanın yer altı sularını kirletme ihtimali yıllara bağlı olarak artacaktır.

$1/n_f$ değerleri alfa ve beta endosulfan için 1'den büyüktür. Değerler yaklaşık 1.2 civarında hesaplanmış, alfa endosulfan ve A_p horizonu için bu değer 1.3 olarak kaydedilmiştir. Alfa endosulfan için K_{ocd} değerleri A_p üzerinde 5 322 mL/g ve B_{W2} üzerinde 5 362 mL/g ile birbirlerine yakın bulunmuştur. K_{ocd} değerleri, beta endosulfan ve A_p için 3 371 mL/g, B_{W2} için 5 535 mL/g olarak hesaplanmıştır. Tüm K_{ocd} katsayıları birbirine yakın olduğu halde, beta endosulfanın A_p horizonundan desorpsiyonunu ifade eden değer diğerlerinden düşük çıkarak farklılık göstermiştir., Bu durum; daha önce de belirtildiği gibi, beta endosulfanın A_p horizonunda daha sıkı tutulduğunu ve buradan daha düşük oranlarda desorbe olduğunu ortaya koymaktadır.

Desorpsiyon olayının deseni, adsorpsiyon ile benzerlik göstermektedir. A_p üzerinde alfa endosulfanın, B_{W2} üzerinde beta endosulfanın daha fazla adsorbe ve sonra desorbe olduğu belirlenmiştir. Bu da daha fazla adsorbe olan molekülün, daha fazla desorpsiyona uğradığı anlamına gelmektedir. Adsorpsiyonu yüksek olan örnekte desorpsiyonun da fazla olması, endosulfanın bu horizonlarda daha çok fiziksel adsorpsiyon ile tutulduğunu göstermektedir. Fiziksel adsorpsiyon geri dönüşümlüdür (tersinirdir). Adsorpsiyonun tersinirliği, adsorpsiyon deneylerinden hesaplanan K_f ve desorpsiyon deneyleri ile bulunan K_{fd} katsayılarındaki değişimler ile değerlendirilir. Desorpsiyon K_f katsayılarının, adsorpsiyon K_f değerlerinden büyük çıkması prosesin tersinir olduğunu ifade etmektedir. Dolayısıyla, $K_{fd} > K_f$ ise (pozitif hipotez) adsorpsiyon-desorpsiyon hipotezi oluşur. Alfa ve beta endosulfanın her ikisi için de A_p ve B_{W2} üzerinden desorpsiyon olayında $K_{fd} > K_f$ hipotezi gerçekleşmiştir.

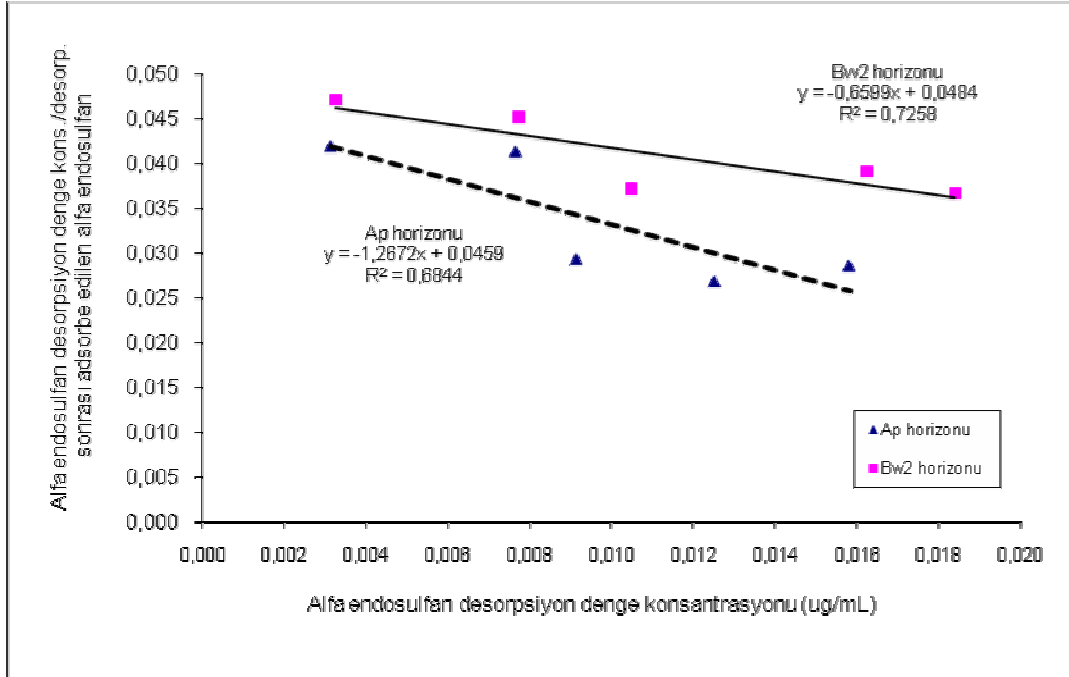
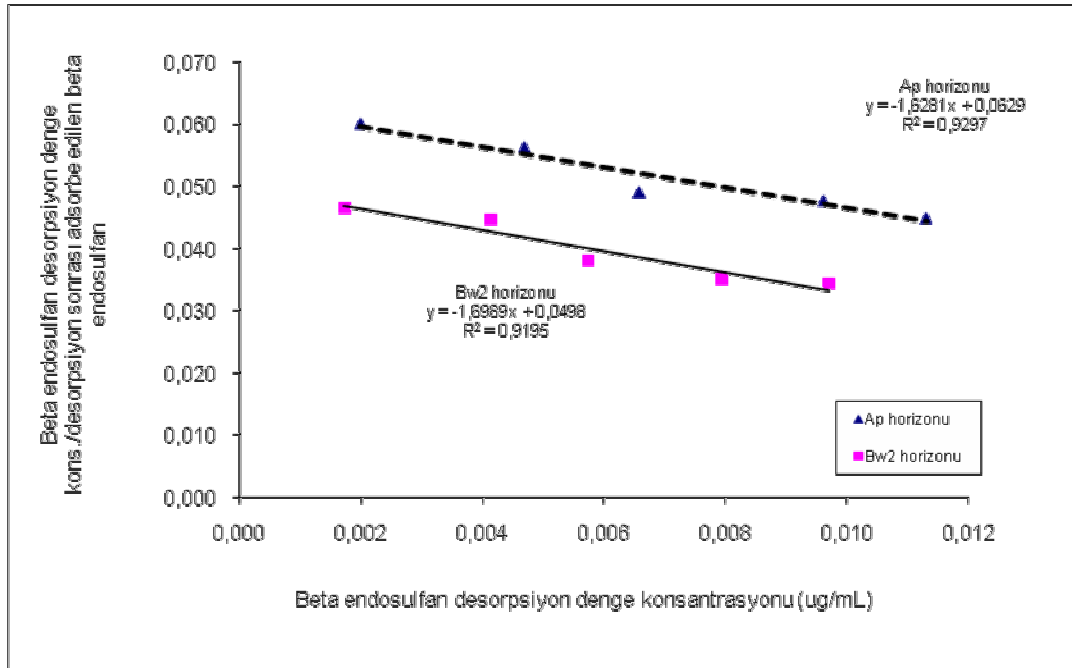
Fiziksel adsorpsiyon, endosulfan gibi iyonize olmayan (non-polar) pestisitler için meydana gelen bir durumdur. Loffredo ve ark. (1999) topraklardan alınan humik asitler üzerinde chlordan adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Elde edilen bulgulara göre, chlordan'ın humik asitlere sadece fiziksel (hidrofobik) mekanizmalarla adsorbe olduğu bildirilmiştir. Endosulfan molekülü 22 atomdan oluşan ve 407 g

ağırlığında, büyük boyutta bir organik bileşik olduğu için, uzun zincirler şeklinde kil tabakaları arasında yer bulmaya çalışmakta; bir kısmı kil tabakaları arasına yerleşirken, bir bölümü de çalışma pH'sında iyonlarına ayrılmadığından, yüzeyde düşük çekim gücünden veya Van der Waals gibi kuvvetlerden meydana gelen fiziksel adsorpsiyona maruz kalmaktadır. Fiziksel adsorpsiyona uğrayan endosulfan zayıf bağlarla toprak partiküllerine tutunmaktadır. Aralarındaki düşük adsorpsiyon enerjileri nedeniyle belirli oranda endosulfan desorpsiyonu gerçekleşmektedir.

Ancak gerek endosulfanın hidrofobik yapısı nedeniyle, gerekse sistemde kullanılan elektrolit çözeltisinden kaynaklanan katyonların, adsorpsiyonda etkin olan polar uçları oluşturması sonucunda, desorpsiyon sonrası re-adsorpsiyon olayı meydana gelmektedir. Böylece moleküllerin adsorbent tarafından salıverilmesi güçleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyonun görüldüğü ortamlarda yüksek desorpsiyon eğiliminin olması beklenirken, endosulfan için orta seviyelerde desorpsiyon kaydedilmesinin nedeninin buradan kaynaklandığı düşünülmektedir. Dolayısıyla endosulfanın, Harran topraklarında yüksek adsorpsiyon özelliği gösterdiği ve topraktaki mobilitesini arttıracak yönde belirli oranda desorpsiyon eğiliminin de olduğu düşünülmektedir.

4.3.4. Desorpsiyonun Langmiur izotermine göre değerlendirilmesi

Alfa endosulfanın A_p ve B_{W2} horizonlarından alınan topraklar için desorpsiyonlarının Langmiur izotermine uyumu zayıf olmuştur. A_p horizonu için Langmiur izoterm eğrisinin R^2 değeri 0.68, B_{W2} için R^2 değeri, 0.73 olarak bulunmuştur (Şekil 4.12.). Beta endosulfanın A_p ve B_{W2} örneklerinden elde edilen desorpsiyon verileri açısından, Langmiur izotermine uyum sağlamadığı görülmüştür. A_p örneği için Langmiur izoterm eğrisinin R^2 değeri 0.93, B_{W2} örneği için 0.92 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.13.). Ancak katsayılar bakımından Langmiur izotermi, toprak ortamında beta endosulfanın desorpsiyonunu açıklayamamaktadır. Katsayılar negatif değerlerde kaydedilmiştir.

Şekil 4.12. Ap ve B_{w2} horizonlarında Langmiur eşitliği ile ifade edilen alfa endosulfan desorpsiyonuŞekil 4.13. Ap ve B_{w2} horizonlarında Langmiur eşitliği ile ifade edilen beta endosulfan desorpsiyonu

4.4. Yeraltısuyunda Kalıntı Endosulfan Analizleri

Harran Ovası'nı çevreleyen 7 kuyudan Haziran ve Temmuz 2006 aylarında alınan örneklerdeki alfa ve beta endosulfan miktarları Çizelge 4.10.'da sunulmuştur. Bu kuyulardan alınan su örneklerine ait kromatogramlar, Ek Şekil 4., Ek Şekil 5., ... Ek Şekil 17.'de yer almaktadır. 7 kuyu dışında, yine il sınırları içerisinde bulunan ancak, Harran Ovasına biraz daha uzak mesafedeki 17 adet kuyudan Eylül 2006 ayında alınan su örneklerinde kalıntı alfa ve beta endosulfan konsantrasyonları araştırılmıştır. Bu 17 sondaj kuyusunda alfa ve beta endosulfan değerleri deteksiyon düzeyinin altında bulunmuştur.

Çizelge 4.10. Harran Ovası'nda kuyularda kalıntı endosulfan miktarları

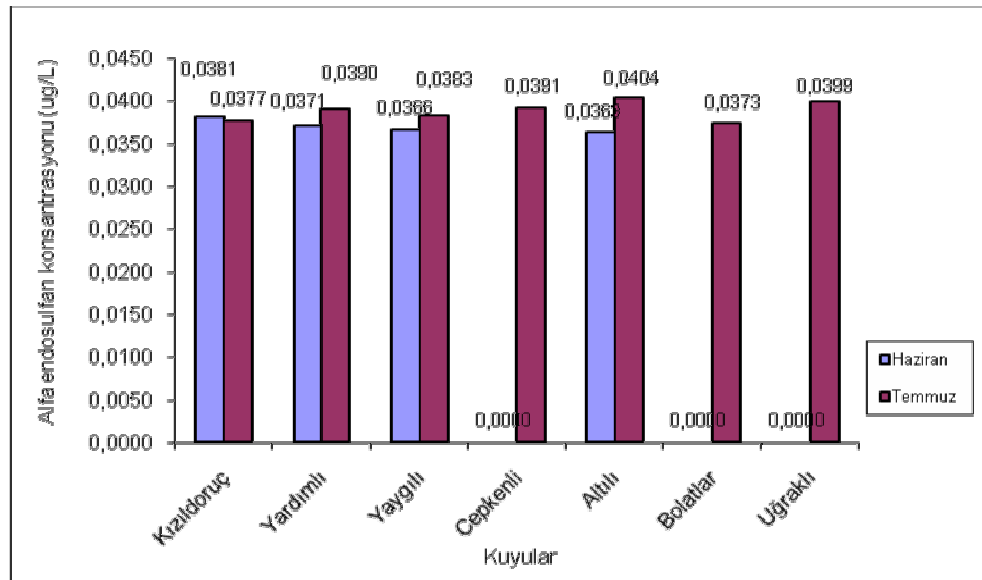
Numune alma tarihi	Kuyu no	Kuyu ismi	Alfa endosulfan konsantrasyonu (µg/L)	Beta endosulfan konsantrasyonu (µg/L)
Haziran 2006	1	Kızıldoruç	0.0381	0.0015
	2	Yardımlı	0.0371	0*
	3	Yaygılı	0.0366	0*
	4	Cepkenli	0*	0*
	5	Altılı	0.0363	0*
	6	Bolatlar	0*	0*
	7	Uğraklı	0*	0*
Temmuz 2006	1	Kızıldoruç	0.0377	0*
	2	Yardımlı	0.0390	0*
	3	Yaygılı	0.0383	0*
	4	Cepkenli	0.0391	0.0032
	5	Altılı	0.0404	0*
	6	Bolatlar	0.0373	0*
	7	Uğraklı	0.0399	0.0016

* Deteksiyon limitinin altında

Çizelge 4.10. incelendiğinde, Harran Ovasını çevreleyen 7 kuyudan Cepkenli, Bolatlar ve Uğraklı'da Haziran 2006 ayında alfa endosulfan kalıntısı kaydedilememiştir. Diğer tüm kuyularda bu ayda yaklaşık 0.04 µg/L düzeyinde alfa endosulfan bulunmuştur. Temmuz 2006 ayında ise tüm kuyularda yine yaklaşık 0.04 µg/L alfa endosulfana rastlanmıştır. Beta endosulfan ise Haziran 2006 ayında sadece Kızıldoruç kuyusunda 0.0015 µg/L seviyesinde saptanmıştır. Diğer kuyularda bu ayda beta endosulfana rastlanamamıştır. Temmuz ayında Kızıldoruç da dahil 5

kuyuda beta endosulfan, deteksiyon limitinin altında çıkmıştır. Ancak Cepkenli’de 0.0032 µg/L, Uğraklı’da 0.0016 µg/L düzeylerinde beta endosulfan bulunmuştur.

Şekil 4.14.’te Harran Ovası’nda bulunan kuyularda Haziran ve Temmuz ayları için alfa endosulfan miktarlarındaki değişimi gösteren bir grafik yer almaktadır. Buna göre, Kızıldoruç haricindeki diğer altı kuyuda Temmuz ayında alfa endosulfan miktarlarında artış kaydedilmiştir. Kızıldoruç kuyusu için, Haziran ve Temmuz ayı alfa endosulfan miktarları birbirine oldukça yakın olmakla birlikte, Temmuzda azalma olduğu görülmektedir. Cepkenli, Bolatlar, Uğraklı kuyularında Hazirandan Temmuz ayına geçerken büyük oranda bir artışın olduğu fark edilmektedir. Bu üç kuyuda başlangıçta alfa endosulfana rastlanmadığı halde, Temmuz ayında diğer kuyulardakine yakın değerlerde endosulfan bulunmuştur. Tüm kuyulardaki alfa endosulfan konsantrasyonlarının birbirlerine yakın olduğu göze çarpmaktadır. Bu durum kuyular etrafında bölgesel bir sızmadan çok, yer altı suyu hareketi ile düşük kottaki bu kuyulara endosulfanın taşındığını ortaya koymaktadır. Yer altı suyunun akış hızının oldukça hızlı olduğu düşünülmektedir. Bir ay içerisinde Cepkenli, Bolatlar ve Uğraklı kuyularında alfa endosulfan, sıfırdan 0.04 µg/mL seviyelerine yükselmiştir.



Şekil 4.14. Kuyularda Haziran ve Temmuz aylarında alfa endosulfan miktarlarındaki değişim

Su Ürünleri Yönetmeliği'ne göre alıcı ortamda kabul edilebilir maksimum pestisit değerleri içerisinde endosulfanın kabul edilebilir değeri 0.2 µg/L'dir (Ün, 2000). Yer altı suyu analiz sonuçlarına göre tüm kuyular için bulunan değerler 0.2 µg/L düzeyindeki maksimum limitin altındadır. Bazı ülkelerde yer altı sularında yüksek değerlerde endosulfan kalıntılarına rastlanabilmektedir. EPA tarafından ABD'de öncelikli bölge olarak tespit edilen 1 416 bölgenin 143'ünün yer altı suyu, yağmur suyu, kar suyu ve sediment numunelerinde 0.2 ile 0.8 µg/mL düzeylerinde endosulfan bulunmuştur. Özellikle yoğun çeltik tarımının yapıldığı Hindistan ve Pasifik Okyanusu sahillerinde endosulfan konsantrasyonları çok yüksek çıkmıştır (Yazgan, 2001). Golfınopoulos ve ark. (2003), Kuzey Yunanistan'da yüzeysel sularda aldrin, dieldrin ve endosulfan sülfat gibi organoklorlu pestisit kalıntılarında rastlamışlardır. Bulunan konsantrasyon değerlerinin AB kalite hedeflerinden yüksek seviyelerde olduğu bildirilmiştir.

Ghadiri ve Rose (2001), toprağa bağlı alfa endosulfanın degradasyonunun aerobik ve anaerobik şartların her ikisinde de beta endosulfandan daha hızlı olduğunu bildirmişlerdir. Buna rağmen Harran Ovası'nda yapılan çalışmada alfa endosulfan daha fazla kuyuda saptanmış ve konsantrasyonu, beta endosulfana göre daha yüksek düzeylerde kaydedilmiştir. Bu durumun, zirai ilaçların içeriğinde alfa endosulfanın beta endosulfandan daha büyük oranlarda (2:1) bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Önceki kısımlarda da belirtildiği gibi, adsorpsiyon desorpsiyon çalışmalarının sonuçlarına göre alfa ve beta endosulfanın her ikisi Harran serisi topraklar üzerinde yüksek adsorpsiyon özelliği göstermektedirler. Pepper ve ark. (1996)'na göre; toprağa kuvvetle adsorbe olan klorlu hidrokarbonlar, pestisitler içerisinde yer altı suyu kirleticileri olarak düşük potansiyele sahiptirler. Bunların birçok ülkede kullanımı yasaklanmıştır. Çünkü bu bileşikler, adsorbe oldukları toprakların erozyon etkisiyle taşınması sonucunda yer altı ve yüzey sularına karışabilmektedirler.

Bu topraklarda kullanılan endosulfana, yer altı sularında rastlanması, tarımda çok önemli miktarlarda ve uzun yıllardır endosulfan içerikli ilaçların uygulandığını

ortaya koymaktadır. Endosulfan yüksek adsorpsiyon özelliği göstermekle birlikte, bu kimyasal için yine aynı topraklarda belirli oranda desorpsiyon eğilimi de belirlenmiştir. Endosulfanın yer altı sularına kadar ulaşması çok kapsamlı birtakım olaylarla birlikte desorpsiyon eğiliminin beklenen bir sonucu şeklinde düşünülebilmektedir. Bu da kullanılan pestisitinin tutulma gücünün zayıf olduğunu göstermektedir.

Toprak tipi, pH, organik madde gibi toprak özelliklerinin endosulfanın adsorpsiyon ve desorpsiyonunu önemli şekilde etkilediği belirtilmiştir. Killi toprakta endosulfan adsorpsiyonu pH azalmasıyla önemli biçimde azalmıştır. Desorpsiyon ise nötr pH ile karşılaştırılırsa asidik ve alkali pH aralıklarının her ikisinde de yüksek bulunmuştur (Kumar ve Philip, (2006).b). Bu yüzden, pH'da oluşabilecek bir artış veya azalış, endosulfanın beklenmeyen oranlarda desorpsiyona uğramasına fırsat verebileceği için, yüzeysel veya yer altı sularına endosulfan karışımı olabilmektedir.

Endosulfanın topraktaki yarılanma ömrünün uzun süreli olduğu bildirilmektedir (www.extoxnet.orst.edu). Ghadiri ve Rose (2001) ise endosulfanın, üzerinde çalıştıkları toprak üzerinde orta derecede bağlanma veya adsorplanma kapasitesine sahip olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar, endosulfanın taşınımının büyük olasılıkla endosulfan eğer yüzeysel akışta adsorbe edilirse gerçekleştiğini, muhtemelen çok hareketli olmadığını ve yer altı suyu için bir tehlike oluşturmadığını savunmaktadırlar. Ayrıca, toprak nem içeriği, toprak sıcaklığı ve bunların etkileşimlerinin endosulfanın topraktaki kalıcılığını ve sonuçta toprak ortamından yok olmasını belirlediğini bildirmişlerdir.

Triazin herbisitlerinden metribuzin üzerinde yapılan bir çalışmada, Khoury ve ark. (2003) metribuzin'in kumlu ve killi 2 toprak üzerinde alıkonma ve degradasyon özelliklerini araştırmışlardır. Sonuçlar, her iki toprak üzerinde metribuzin'in çok düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve bu az miktarda adsorbe olan fraksiyonun kolay desorbe olduğunu ortaya koymuştur. Metribuzin'in arazide ve toprak kolonlarındaki degradasyon ve hareketliliğinin çok kuvvetli ve hızlı olduğu

bildirilmiştir. Kolay desorbe olan pestisitlerin toprak içerisindeki hareketliliği yüksek olmaktadır.

Harran serisine ait olan topraklara yüksek oranlarda adsorbe olduğu bulunan, dolayısıyla düşük mobiliteye sahip endosulfan, toprak ortamında uzun süre bozunmadan varlığını sürdürecektir. Bölge topraklarında erozyon önemli bir problem olduğu için, toprakta adsorbe olmuş endosulfan molekülleri de erozyon ile değişik alanlara taşınmaktadır. Bu topraklarda görülen pedotürbasyon, endosulfanın alt horizonlara inmesine neden olmaktadır. Böylece yer altı veya yüzeysel suların kirlenmesi ya da hedef dışı organizmaların etkilenmesi tehlikesi oluşmaktadır. Harran Ovası'nı çevreleyen sondaj kuyularında endosulfana rastlanması, bu olayla açıklanabilmektedir.

Harran Ovası çanak şeklinde bir yapı gösterdiği için yer altı suyunun akış yönü ovanın ortasına doğru gerçekleşmektedir. Dolayısıyla yükseklerde kullanılmış olan pestisit kalıntılarının sürekli olarak Harran Ovası'na doğru taşındığı sanılmaktadır. Kuyularda endosulfan kalıntılarında rastlanması bunu doğrulamaktadır. Bu yüzden ova yakınındaki kuyularda endosulfana rastlandığı halde, ovaya uzak mesafedeki kuyularda alfa veya beta endosulfan kalıntıları bulunamamıştır. Ayrıca Harran Ovası, diğer köylerle kıyaslandığında daha yoğun tarımın yapıldığı, dolayısıyla daha fazla zirai ilacın kullanıldığı bir alan olması itibarıyla de, bu alanda endosulfan yer altı sularına kadar ulaşabilmiştir. Sonuçlar, aynı zamanda sulama suyunun taban suyu oluşturarak ovada düşük kotlara doğru hızla hareket ettiğini ve pestisitleri de beraberinde taşıdığını ortaya koymaktadır. Bu durum ovada gelişmekte olan tuzlulukla da bir paralellik göstermektedir.

Pestisit sızmasını önlemek için değişik uygulamalar yapılmaktadır. Boivin ve ark. (2005-b) pestisit adsorpsiyonunun toprak organik madde içeriği ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Toprak organik maddesi pestisitlerin sorpsiyonuna yardım eden esas toprak bileşeni olduğundan ve sorpsiyonun da bu kimyasalların topraktaki hareketliliklerini azaltan esas proses olması sebebiyle; toprağa organik madde ilavesi, pestisit sızmasını azaltacak bir metot olabilmektedir (Cox ve ark., 1997).

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

5.1.1. A_P ve B_{W2} horizonlarından alınan örneklerin özellikleri

Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde özellikle Harran Ovası'nda yaygın şekilde kullanılan ve iki farklı izomeri bulunan (alfa ve beta) endosulfanın Harran serisinde A_P ve B_{W2} horizonlarından alınan topraklar üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Üzerinde çalışılan profil, kurak ve yarı kurak iklim şartlarında oluşmuş bir Vertisol toprağıdır. Her iki horizon da kil tekstürlü, düşük organik madde içeriğine sahip ve yüksek oranda kireç bulunduran topraklardır

Kil içerikleri A_P ve B_{W2} horizonları için sırasıyla % 60 ve % 63 tür. Organik madde içeriği, A_P için % 1; B_{W2} için % 0.8 olarak belirlenmiştir. Kireç miktarları her iki örnekte de % 17; KDK A_P horizonu için 32.53 cmol/kg, B_{W2} için 28.65 cmol/kg olarak hesaplanmıştır. A_P örneğinin hacim ağırlığı 1.3 Mg/m³, B_{W2}'nin 1.49 Mg/m³ bulunmuştur. A_P ve B_{W2} için pH, sırasıyla 7.6 ve 7.5 değerlerindedir. İki farklı horizonun temel özellikleri birbirlerine oldukça yakındır.

5.1.2. Alfa ve beta endosulfan adsorpsiyonu

Alfa ve beta endosulfanın adsorpsiyon kinetikleri üzerinde yapılan çalışma, ilk 1 saat içerisinde A_P ve B_{W2} horizonları için her iki izomerin de en az % 72 oranında adsorbe olduğunu ortaya koymuştur. Adsorpsiyon olayı ilk saatlerde hızlı daha sonra yavaşlayan ve belirli bir süreden sonra sabitleşen bir süreç izlemektedir. Alfa ve beta endosulfan, aynı şekilde ilk 3 saatte en az % 80 oranında adsorbe olmuş, 24. saate kadar adsorpsiyonun hızı azalmış ancak olay devam etmiştir. Endosulfanın hidrofobik yapısı sebebiyle toprak partikülleri içerisindeki boş alanlar başlangıçta hızlıca doldurulmuş, daha sonra molekül bağlarının azalması ve yer bulmadaki

güçlükler nedeniyle, adsorpsiyonda giderek azalma oluşmuştur. Endosulfanın sudaki düşük çözünürlüğü nedeniyle organik çözücü olarak metanol kullanılmıştır. Bununla birlikte endosulfanın toprak partikülleri üzerindeki affinitesi oldukça yüksek bulunmuştur.

Alfa ve beta endosulfan izomerlerinin A_p ve B_{w2} horizonları üzerindeki adsorpsiyonlarının L tipi izoterme benzediği gözlenmiştir. L tipi adsorpsiyon eğrileri, Langmiur adsorpsiyon izotermi ile aynı esasları belirttiğinden, endosulfan adsorpsiyonunun Langmiur izotermine uyumu yüksek olmuştur Ancak bu çalışmada, endosulfan türlerinin adsorpsiyon mekanizmalarının Freundlich izotermine çok daha iyi uyum sağladığı görülmüştür.

Endosulfan türlerinin iki toprak örneği üzerindeki adsorpsiyonunun büyüklüğünü ifade eden K_f Freundlich adsorpsiyon katsayıları beta endosulfan için A_p horizonu üzerinde en düşük değerde bulunmuş (14 mL/g), alfa endosulfan için A_p horizonu üzerinde ise en yüksek (22 mL/g) olarak belirlenmiştir. K_{OC} katsayıları ise, alfa endosulfan için A_p horizonu üzerinde daha yüksek ve 7 155 mL/g, beta endosulfan için ise B_{w2} horizonunda daha büyük ve 9 191 mL/g olarak kaydedilmiştir. Langmiur adsorpsiyon katsayıları (k değerleri) ise en düşük olarak alfa endosulfan için B_{w2} horizonu üzerinde ve 10.53 mL/ μ g değerinde, en yüksek olarak beta endosulfan için B_{w2} horizonu üzerinde ve 50.93 mL/ μ g bulunmuştur.

Alfa endosulfanın A_p horizonundan alınan topraktaki adsorpsiyonu B_{w2} horizonuna göre daha fazladır. Beta endosulfanın B_{w2} üzerindeki adsorpsiyonu ise A_p 'ye göre daha yüksektir. İki endosulfan metabolitinin değişik oranlarda adsorpsiyon özellikleri göstermelerinin sebebinin, A_p ve B_{w2} horizonlarında farklı miktarlarda bulunan organik madde, kil ve demir oksitten kaynaklandığı sonucuna varılmaktadır. Dolayısıyla, alfa endosulfanın organik madde üzerinde daha iyi adsorbe olduğu, beta endosulfanın killer ve demir oksitler üzerinde daha yüksek adsorpsiyon özelliği gösterdiği varsayılmaktadır. Ayrıca endosulfan metabolitlerinin molekül biçimleri ve toprağın yüzey morfolojisinin de adsorpsiyonda etkili olabileceği düşünülmektedir. Bu sebepten, alfa ve beta endosulfanın Harran serisine

dahil olan topraklarda yüksek adsorpsiyon özelliği göstermesinde gerek pestisit, gerek ortam özellikleri önem taşımaktadır.

5.1.3. Alfa ve beta endosulfan desorpsiyonu

Alfa ve beta endosulfanın desorpsiyon kinetikleri adsorpsiyon kinetiklerinden daha hızlı gerçekleşmiş ve alfa endosulfan için yaklaşık 4 saat, beta endosulfan için yaklaşık 6 saat sonra denge durumuna varılmıştır. 1. saatten sonra re-adsorpsiyon oluşmuştur. İlk saatlerde maksimum oranda desorbe olan endosulfan, ilerleyen sürelerde tekrar toprak partiküllerine adsorbe olarak denge haline ulaşmıştır. Alfa ve beta endosulfan desorpsiyonu Freundlich izotermine iyi uyum sağlamıştır. Freundlich desorpsiyon katsayıları (K_{fd}), en düşük beta endosulfan için A_p horizonunda ve 45.81 mL/g, en yüksek alfa endosulfan için A_p horizonunda ve 118.03 mL/g olarak bulunmuştur. Alfa endosulfanın Langmiur izotermine uyumu zayıf olurken, beta endosulfan desorpsiyonu, katsayılar bakımından Langmiur izotermi ile açıklanamamıştır.

Alfa endosulfanın A_p horizonundan desorpsiyonu B_{W2} 'den daha fazla, beta endosulfanın ise B_{W2} horizonundan desorpsiyonu A_p 'den daha büyük bulunmuştur. A_p horizonundan alfa endosulfanın desorpsiyonu B_{W2} 'nin 2 katından daha yüksek çıkmıştır. Yani, üst horizonta beta endosulfan toprağa daha sıkı tutunurken, B_{W2} horizonunda alfa endosulfan toprağa daha sıkı bağlanmaktadır. Alfa endosulfanın A_p horizonundan desorpsiyonu diğerlerinden oldukça büyük çıktığı için üst horizontan derinlere alfa endosulfan geçişi olabilecektir. Vertisol toprak özellikleri ve erozyon olayının bu hareketi hızlandırabileceği düşünülmektedir.

Desorpsiyon olayı endosulfan adsorpsiyonu ile benzerlik göstermektedir. Çünkü, A_p üzerinde alfa endosulfanın, B_{W2} üzerinde beta endosulfanın daha fazla adsorbe ve sonra desorbe olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyonu yüksek olan örnekte desorpsiyonun da fazla olması, endosulfanın bu horizontlarda daha çok fiziksel adsorpsiyon ile tutulduğunu göstermektedir. Bir başka deyişle, toprak partikülleri ile endosulfan molekülleri düşük çekim gücü ile bir arada bulunmaktadır. Dolayısıyla

endosulfan topraklarda yüksek adsorpsiyon, belirli oranlarda desorpsiyon özelliği göstermektedir.

5.1.4. Endosulfanın toprakta taşınımı ve çevreye etkisi

Harran Ovası'nı çevreleyen kuyulardan alınan su numunelerinde kalıntı endosulfan saptanmıştır. Beta endosulfan konsantrasyonları çoğunlukla deteksiyon limitinin altında çıkarken, alfa endosulfan değerleri yaklaşık 0.04 µg/L düzeylerinde belirlenmiştir. Zirai koruma ilacı olarak kullanılan teknik endosulfan 2:1 alfa:beta oranında endosulfan içermektedir. Yani toprağa veya bitkiye verilen endosulfanlı ilaçlarda alfa endosulfan, beta endosulfanın yaklaşık iki katı kadar bulunmaktadır. Dolayısıyla kuyularda alfa endosulfana daha yüksek konsantrasyonlarda rastlanması ilgi çekicidir.

Endosulfanın yer altı sularına kadar ulaşmasında, endosulfan desorpsiyonunun da önemli bir rolü bulunmaktadır. A_p ve B_{w2} horizonları için bulgularda elde edilen endosulfan desorpsiyon oranları, laboratuvar şartlarında ulaşılan değerlerdir. Tarımda verimi arttırmak için toprağa birçok kimyasal veya doğal madde uygulanmaktadır. Dolayısıyla, bu elemanlar, toprakta endosulfan desorpsiyonunu arttırıcı yönde birtakım olası değişiklikler yaparak, endosulfanın yer altı sularına kadar ulaşmasına zemin hazırlamaktadır. Alfa endosulfanın üst horizonttan desorpsiyonu, beta endosulfanın iki katından daha fazla bulunmuştur. Dolayısıyla alfa endosulfanın hareketliliği biraz daha fazladır. Bu durum yer altı sularında alfa endosulfanın betaya göre yüksek değerlerde çıkmasında bir etken olabilmektedir.

Endosulfan için, toprağa çok iyi adsorbe olduğu halde, adsorpsiyon gücünün azlığı nedeniyle belirli oranda desorbe olduğu sonucuna ulaşılması, bu pestisitinin çevre kirliliği açısından potansiyel bir tehlike oluşturduğunu ortaya koymaktadır. Bu yüzden belirli yerlere taşınarak, gerek toprakta gerek sularda bulunan canlılar için olumsuz etkiler oluşturması mümkün hale gelmektedir. Her yıl tekrarlanan endosulfan uygulaması, bu kimyasalın topraklarda degradasyon ile azalma sürecini uzatarak, sürekli endosulfan birikimine neden olacaktır. Sularda ve toprakta

endosulfan konsantrasyonu arttıkça bu doğal kaynakların kullanımı kısıtlanacak, bilinçsiz kullanılması durumunda ise çok önemli sağlık problemleri yaşanacaktır.

5.2. Öneriler

Endosulfanın, üzerinde çalışılan topraklarda adsorpsiyon-desorpsiyon mekanizması ile ilgili elde edilen sonuçlara bağlı olarak; endosulfan eğer toprağa uygulanacak ise, kullanılan miktarın büyük bölümünün toprak partikülleri tarafından adsorbe edileceği ve pestisit yararlılığının en az düzeyde olacağı bilinmelidir. Dolayısıyla, bitkiye veya tohuma yararı sağlanmak için sürekli endosulfan dozajını yükseltmenin uygun olmayacağı, endosulfanın, topraktan desorpsiyonunu arttıran bir ajanla beraber kullanılması gerektiği düşünülebilir.

Topraktan endosulfan desorpsiyonunu arttıran kimyasalların kullanımına büyük önem gösterilmesi gerekir. Bu işlem yapıldığı takdirde, endosulfanın topraktaki mobilitesi artacağı için, yüzeysel ve yer altı sularının kirlenme riski de fazlalaşacaktır. Sağanak yağışın beklendiği dönemlerde yine bu uygulama bazı riskler taşıyacaktır. Bunu önlemek için aşırı sulamadan sakınılması gerekecektir. Ayrıca, endosulfan eğer toprağa değil de, bitki üzerinde uygulanacaksa, toprağa organik madde ilavesi ile, toprağa geçen endosulfanın yer altı sularına sızması önenebilecektir.

Mevsimsel değişiklikler ile birlikte tarımda kullanılan gübreler, toprakta sıcaklık ve pH farklılaşmasına yol açmaktadır. Bu farklılaşmanın, toprağa veya bitkiye uygulanan endosulfan içerikli ilaçların topraktaki adsorpsiyon veya desorpsiyon olayında büyük rol oynadığı bilinmelidir. Dolayısıyla, endosulfan uygulaması sırasında gübre kullanımına dikkat edilmesi ve gübrenin toprak pH'sını asidik veya bazik olarak hangi yönde değiştirebileceğinin doğru tahmin edilmesi önemlidir.

Hidrofobik yapısı sebebiyle zaten topraktaki adsorpsiyonu yüksek olan endosulfanın pH veya sıcaklıktaki ani bir değişim sebebiyle toprağa beklenenden

daha büyük oranlarda adsorbe olması, ilacın yararışlılığını azaltacak ve toprakta bu zehirli organik maddenin birikimine neden olacaktır. Endosulfan sorpsiyonunun ortamın pH'sı ve sıcaklığından ne şekilde etkileneceğinin bilinmesi ile, endosulfan sorpsiyonunu değiştiren çevresel şartlar daha iyi anlaşılacak ve çevreye verilen zararlar en aza indirgenebilecektir.

Harran Ovası'nda ileride yapılacak modelleme çalışmaları, yer altı sularının kirlenmesi ile ilgili olasılıkların değerlendirilmesinde, horizonlar arası endosulfan geçişleri veya taşınımları gibi durumların göz önüne alınması gerekmektedir. Horizonlar birbirine yakın toprak özellikleri göstermeleri nedeniyle, aralarındaki farklar az olsa bile, bunların adsorpsiyon-desorpsiyon mekanizmasını nasıl yönlendirebileceği pestisit kullanımı açısından önemlidir.

Bu çalışmanın, endosulfanın veya diğer benzer pestisitlerin bölge topraklarındaki davranışını ve bunu etkileyen şartları konu alan diğer araştırmalar için önemli bir altyapı oluşturduğu düşünölmektedir. pH, sıcaklık, nem değişimi, gübre, organik madde uygulaması, vb. etkenlerin endosulfanın adsorpsiyon-desorpsiyonunu ne şekilde değiştirebileceğine yönelik araştırmaların sayısının arttırılması gerekmektedir. Endosulfanın bölge topraklarındaki degradasyonu ile ilgili çalışmaları bir an önce başlatılması ve diğer pestisit türlerinin de ele alınması büyük önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- AHMAD, N. and MERMUT, A., 1996. Vertisols and Technologies for Their Management. Development in Soil Science. 24, Elsevier, Amsterdam.
- ANONİM, 1993. Tarımsal Yapı ve Üretim 1990. T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü. Yayın No.1594, 427s.
- ATALAY, D. A., ŞAKAR, D., SAĞIR, A., BAŞBAĞ, M. ve DEMİREL, R., 1997. GAP'ın Tarımsal Yapı Üzerine Etkileri. GAP'ın Ekolojiye ve Tarıma Etkileri, Türkiye Çevre Vakfı Yayını, 30-31 Ekim, 37s.
- ATASOY, A. D. ve RASTGELDİ C., 2006. Şanlıurfa'da Pestisit Kullanımı. GAP V. Mühendislik Kongresi, 26-28 Nisan, Şanlıurfa, s.1462-1467.
- AWASTHI, N., AHUJA, R and KUMAR, A., 2000. Factors Influencing the Degradation of Soil-Applied Endosulfan Isomers. Soil Biology and Biochemistry, 32:1697-1705.
- AYDIN, M. E., ÖZCAN, S. ve SARI, S., 2003. Konya Ana Tahliye Kanalında Su ve Sedimentte Organoklorlu Pestisitler (OCPs). TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 1-4 Ekim, Ankara, s.112-125.
- AYDIN, M.E., ÖZCAN, S. ve SARI, S., 2004. Sulardaki Aldrin'in Doğal Killerle Uzaklaştırılması. Çevre 2004 I. Ulusal Çevre Kongresi, 13-15 Ekim, Sivas, s.451-457.
- BAILEY, G. W. and WHITE, J. L., 1970. Factors Influencing the Adsorption and Movement of Pesticides in Soils. Residue Reviews, Vol.32, F.A.Gunther and J.D Gunther (eds.). Springer-Verlag, New York, NY, pp.29-92.
- BALKAYA, N., 2000. Pestisitlerin Canlılar Üzerindeki Toksik Etkileri. GAP-Çevre Kongresi, 16-18 Ekim, Cilt I, Şanlıurfa, s.529-538.
- BARRETT, J. W., PETERSON, S. M and BEATLEY, G. E. (1991). The Impact of Pesticides on the Riverine Environment with Specific Reference to Cotton Growing. A Report for CRDC and LWRRDC. Barrett Purcell and Associates Pty. Ltd. NSW., Australia.
- BENKE, M. B., MERMUT, A. R. and SHARIATMADARI, H., 1998. Retention of Dissolved Organic Carbon from Vinasse by a Tropical Soil, Kaolinite and Fe-Oxides. Geoderma, 91:47-63.
- BERGLÖF T., DUNG, T. V., KYLIN, H., and NILSSON, I., 2002. Carbendazim Sorption-Desorption in Vietnamese Soils. Chemosphere, 48:267-273.
- BOIVIN, A., AMELLAL, S., SCHIAVON, M. and GENUCHTEN, M., 2005 (a). 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) Sorption and Degradation Dynamics in Three Agricultural Soils. Environmental Pollution, 138:92-99.
- BOIVIN, A., CHERRIER, R. and SCHIAVON, M., 2005 (b). A Comparison of Five Pesticides Adsorption and Desorption Processes in Thirteen Contrasting Field Soils. Chemosphere, 61:668-676.
- BRADY, N. C., 1990. The Nature and Properties of Soils. 10th Edition, MacMillan Publ. Comp., New York.
- CALDERÓN, M. J., ORTEGA, M., HERMOSIN, M.C., GARCIA-BAUDIN, J. and CORNEJO, J., 2004. Hexazinone and Simazine Dissipation in Forestry Field Nurseries. Chemosphere, 54:1-8.

- CARRIZOSA, M. J., KOSKINEN, W. C., HERMOSIN, M. C. and CORNEJO, J., 2001. Dicamba Adsorption-Desorption on Organoclays. *Applied Clay Science*, 18:223-231.
- CELIS, R., BARRIUSO, E. and HOUOT, S., 1998. Effect of Liquid Sewage Sludge Addition on Atrazine Sorption and Desorption by Soil. *Chemosphere*, 37(6):1091-1107.
- CLAVER, A., ORMAD, P., RODRIGUEZ, L. and OVELLEIRO, J. L., 2006. Study of the Presence of Pesticides in Surface Waters in the Ebro River Basin (Spain). *Chemosphere*, 64:1437-1443.
- COULOMBE, C. E., DIXON, J. B. and WILDING, L. P., 1996. Minerology and Chemistry of Vertisols. In, N. Ahmad and A. Mermut (eds). *Vertisols and Technologies for Their Management*, Elsevier Pbl., Amsterdam, pp.115-200.
- COX, L., CELIS, R., HERMOSIN, M. C., BECKER, A. and CORNEJO, J., 1997. Porosity and Herbicide Leaching in Soils Amended with Olive-Mill Wastewater. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 65:151-161.
- DİNÇ, U., ŞENOL, S., KAPUR, S., ATALAY, İ. ve CANGİR, C., 1995. Türkiye Toprakları. Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları No:51, Ders Kitabı: 12, Adana, s.93-105.
- DUBUS, I. G., BARRIUSO, E. and CALVET, R., 2001. Sorption of Weak Organic Acids in Soils: Clofencet, 2,4-D and Salicylic Acid. *Chemosphere*, 45:767-774.
- EL-KABBANY, S., RASHED, M. M. and ZAYED, M. A., 2000. Monitoring of Pesticide Levels in Some Water Supplies and Agricultural Land, in El-Haram, Giza (A.R.E.). *Journal of Hazardous Materials*, A72:11-21.
- GHADIRI, H. and ROSE, C. V., 2001. Degradation of Endosulfan in a Clay Soil from Cotton Farms of Western Queensland. *Journal of Environmental Management*, 62:155-169.
- GILES, C. H., MACEWAN, T. H. and NAKHAVA, S. N., 1960. Studies in Adsorption. Part XI. A system of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanism and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *J. Chem. Soc.*, 111:3973-3993.
- GOEBEL, H., GORBACH, S., KNAUF, W., RIMPAU, R. H. and HUTTENBACH, H., 1982. Properties, Effects, Residues and Analytics of the Insecticide Endosulfan. *Residue Reviews*, 83:1-122.
- GOLFINOPOULOS, S. K., NIKOLAOU, A. D., KOSTOPOULOU, M. N., XILOURGIDIS, N. K., VAGI, M. C. and LEKKAS, D. T., 2003. Organochlorine Pesticides in the Surface Waters of Northern Greece. *Chemosphere*, 50:507-516.
- GÖVEN, M. A., 1995. Güneydoğu Anadolu Bölgesi Pamuk Ekim Alanlarındaki Zararlılar ile İlgili Sorunlar ve Çözüm Önerileri. GAP Bölgesi Bitki Koruma Sorunları ve Çözüm Önerileri Sempozyumu, 27-29 Nisan, Şanlıurfa, s.1-21.
- GUO, L., JURY, W. A., WAGENET, R. J. and FLURY, M., 2000. Dependence of Pesticide Degradation on Sorption: Nonequilibrium Model and Application to Soil Reactors. *Journal of Contaminant Hydrology*, 43:45-62.
- GÜMÜŞ, F. U., 1998. Endosulfanın Kalıntı Analizlerine Uygun Yeni Yöntemlerin Geliştirilmesi. Marmara Üniversitesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 3, 12-14, 17s.

- HENGPRAPROM, S., 2000. Temperature Dependence of the Hydrolysis of Endosulphane. Graduate School of Clemson University, Master Thesis, USA.
- HESTERBERG, D., 1998. Biogeochemical Cycles and Processes Leading to Changes in Mobility of Chemical in Soils. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 67:121-133.
- [HTTP://www.aari.gov.tr/etae-uretim/susamtarimi.htm](http://www.aari.gov.tr/etae-uretim/susamtarimi.htm), 2006.
- [HTTP://www.extoxnet.orst.edu](http://www.extoxnet.orst.edu), 2006
- [HTTP://www.gap.gov.tr/turkish/tarim/tarlayt/mercimek.html](http://www.gap.gov.tr/turkish/tarim/tarlayt/mercimek.html), 2006.
- [HTTP://www.kkgm.gov.tr/birim/bitkikoruma/teknik_talimat/pamuk_hast_zar/pamuk_cizgili_yaprak_kurdu.pdf](http://www.kkgm.gov.tr/birim/bitkikoruma/teknik_talimat/pamuk_hast_zar/pamuk_cizgili_yaprak_kurdu.pdf), 2006.
- [HTTP://www.tb-yayin.gov.tr/basili/1999/zirai_mucadele_II_orta.htm](http://www.tb-yayin.gov.tr/basili/1999/zirai_mucadele_II_orta.htm), 2006.
- [HTTP://www.ziraatci.com/editor](http://www.ziraatci.com/editor), 2006
- INOUE, T. and WADA, K., 1973. Adsorption of Humified Clover Extracts by Various Clays. *Trans. 9th Int. Cong. Soil Sci.*, Vol. 3, Adelaide, Australia, 1968. American Elsevier, New York, NY, 289-298.
- IRAQI, S. M. U. and IRAQI, E., 2000. Sorption of the Pesticide Endosulphan on Two Indian Soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 224:155-161.
- İNCE, F., 2000. Toprak Bilgisi. Harran Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bölümü, Şanlıurfa, s.136-150.
- JONGE, H. and JONGE, L., W., 1999. Influence of pH and Solution Composition on the Sorption of Glyphosate and Prochloraz to a Sandy Loam Soil. *Chemosphere*, 39(5):753-763.
- KAÇAR, B., 1996. Bitki ve Toprağın Kimyasal Analizleri : III, Toprak Analizleri. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Eğitim, Araştırma ve Geliştirme Vakfı Yayınları, No:3, Ankara, 98-101s, 76-81s.
- KANATLI, M., 2002. GAP Bölgesi Toprak Kaynakları. GAP Bölge Kalkınma İdaresi Bölge Müdürlüğü, Tarım Bülteni, Eylül-Ekim, 6, 35:10-11.
- KANBER, R. ve ÜNLÜ, M., 2001. GAP Yöresinde Çevre Bağlamında Enerji, Sulama ve Tuzluluk., GAP Yöresinde Nüfus, Çevre ve Kalkınma Konferansı, 13-14 Ekim, (Türkiye Çevre Vakfı Yayını), Diyarbakır, s.101-118.
- KANSU, İ. A., 1995. Tarımsal Savaşımın Önemi. GAP Bölgesi Bitki Koruma Sorunları ve Çözüm Önerileri Sempozyumu, 27-29 Nisan, Şanlıurfa, 1-21.
- KARAAT, Ş., 1991. İki noktalı Kırmızı örümcek (*Tetranychus urticae* Koch.)'in Güneydoğu Anadolu Bölgesinde Yetiştirilmesi Öngörülen Bazı Pamuk Çeşitlerindeki Biyolojik Parametreleri ve Populasyon Değişimi Üzerinde Araştırmalar. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi. Adana, 62s.
- KATHPAL, T. S., SINGH, A., DHANKHAR, J. S. and SINGH, G., 1997. Fate of Endosulfan in Cotton Soil Under Sub-tropical Conditions of Northern India. *Pesticide Science*, 50:21-27.
- KAUR, I., MATHUR, R. P., TANDON, S. N. and DUREJA, P., 1998. Persistence of Endosulfan (technical) in Water and Soil. *Environmental Technology*, 19:115-119.
- KEITH, L. H. and TELLIARD, W. A., 1979. Priority Pollutants I: A Perspective View. *Environmental Science and Technology*, 13:416-423.
- KHOURY, R., GEACHAN, A., COSTE, C. M., COOPER, J. F. and BOBE, A., 2003. Retention and Degradation of Metribuzin in Sandy Loam and Clay Soils of Lebanon. *Weed Research*, 43:252-259.

- KIRIMHAN, S., 1997. Sürdürülebilir Tarım ve Uygulamaları. Türkiye'nin Tarım Politikası ve Çevre, 9-10 Ekim (Türkiye Çevre V. Yayını), Ankara, s.33-43.
- KUMAR, M. and PHILIP, L., 2006 (a). Bioremediation of Endosulfan Contaminated Soil and Water-Optimization of Operating Conditions in Laboratory Scale Reactors. *Journal of Hazardous Materials B*, 136:354-364.
- KUMAR, M. and PHILIP, L., 2006 (b). Adsorption and Desorption Characteristics of Hydrophobic Pesticide Endosulfan in Four Indian Soils. *Chemosphere*, 62:1064-1077.
- LI, K., XING, B. and TORELLO, W. A., 2005. Effect of Organic Fertilizers Derived Dissolved Organic Matter on Pesticide Sorption and Leaching. *Environmental Pollution*, 134:187-194.
- LOFFREDO, E., D'ORAZIO, V., BRUNETTI, G. and SENESI, N., 1999. Adsorption of Chlordane onto Humic Acids from Soils and Pig Slurry. *Organic Geochemistry*, 30:443-451.
- LÓPEZ-BLANCO, M. C., REBOREDA-RODRIGUEZ, B., CANCHO-GRANDE, B. and SIMAL-GÁNDARA, J., 2002. Optimization of Solid-Phase Extraction and Solid-Phase Microextraction for the Determination of α and β -Endosulfan in Water by Gas Chromatography-Electron-Capture Detection. *Journal of Chromatography A*, 976:293-299.
- MARTINA, T., OCHOUB, G. O., DJIHINTOC, A., TRAORED, D., TOGOLAE, M., VASSALA, J. M., VAISSAYREA, M. and FOURNIERF, D., 2005. Controlling an Insecticide-Resistant Bollworm in West Africa. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 107:409-411.
- MASUTTI, C. S. M., 2003. Fate of Fipronil in Soils under Sugar Cane Cultivation from the Northeast of Brazil: Sorption and Degradation. University of Saskatchewan, Department of Soil Science, PhD Thesis, Saskatoon, Saskatchewan, Canada, 20, 22, 25pp.
- MASUTTI, C. S. M. and MERMUT A. R., 2007. Degradation of Fipronil under Laboratory Conditions in a Tropical Soil from Sirinhaém Pernambuco, Brazil. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 42:33-43.
- MCGECHAN, M. B. and LEWIS, D. R., 2002. Transport of Particulate and Colloid-sorbed Contaminants through Soil, Part I: General Principles. *Biosystems Engineering*, 83(3):255-273.
- MERSIE W., SEYBOLD, C. A., MCNAMEE, C. and LAWSON, M. A., 2003. Abating Endosulfan from Runoff Using Vegetative Filter Strips: The Importance of Plant Species and Flow Rate. *Agriculture, Ecosystem and Environment*, 97:215-223.
- NEMETH-KONDA, L., FÜLEKY, G., MOROVJAN, G. and CSOKAN, P., 2002. Sorption Behaviour of Acetochlor, Atrazine, Carbendazim, Diazinon, Imidacloprid and Isoproturan on Hungarian Agricultural Soil. *Chemosphere*, 48:545-552.
- NENNEMANN, A., KULBACH, S. and LAGALY, G., 2001. Entrapping Pesticides by Coagulating Smectites. *Applied Clay Science*, 18: 285-298.
- OECD (Organization for Economic Co-operation and Development), 2000. Guidelines for Testing Chemical, Guideline 106: Soil Adsorption/Desorption, Using a Batch Equilibrium Method.
- OLAFSDOTTIR, K., PETERSEN, Æ., MAGNÚSDOTTIR, E. V., BJÖRNSSON, T. and JÓHANNESSON, T., 2005. Temporal Trends of Organochlorine

- Contamination in Black Guillemots in Iceland from 1976 to 1996. *Environmental Pollution*, 133:509-515.
- PAL, O. R. and VANJARA, A. K., 2001. Removal of Malathion and Butachlor from Aqueous Solution by Clays and Organoclays. *Separation and Purification Technology*, 24:167-172.
- PARK, J. H, FENG, Y., CHO, S. Y., VOICE, T. C. and BOYD, S. A., 2004. Sorbed Atrazine Shifts into Non-desorbable Sites of Soil Organic Matter during Aging. *Water Research*, 38:3880-3892.
- PARKPIAN, P., ANURAKPONGSATORN, P., PAKKONG, P. and PATRICK, W. H., 1998. Adsorption, Desorption and Degradation of Alfa Endosulfan in Tropical Soils of Thailand. *J. Environmen. Sci. Health B33 (3):211-233*.
- PEPPER, I. L., GERBA, C. P., BRUSSEAU, M. L. and BRENDECKE, J. W., 1996. *Pollution Science*. Academic Press, Inc., San Diego, California, USA, 259-263.
- PIERZYNSKI, G., SIMS, J. T. and VANCE G. F., 1994. *Soils and Environmental Quality*. Lewis Publishers, USA, 192-193, 198, 199pp.
- RAO, D. M. R. and MURTY, A. S., 1980. Persistence of Endosulfan in Soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28:1099-1101.
- ROON, A., PARSONS, J. R., KRAP, L. and GOVERS, H. A. J., 2005. Fate and Transport of Monoterpenes through Soils. Part II: Calculation of the Effect of Soil Temperature, Water Saturation and Organic Carbon Content. *Chemosphere*, 61:129-138.
- RUTHVEN, D. M., 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley and Sons, New York.
- SANCHEZ-MARTIN, M. J., RODRIGUEZ-CRUZ, M. S., ANDRADES, M. S., SANCHEZ-CAMAZANO, M., 2006. Efficiency of Different Clay Minerals Modified with a Cationic Surfactant in the Adsorption of Pesticides: Influence of Clay Type and Pesticide hydrophobicity. *Applied Clay Science*, 31:216-228.
- SAWHNEY, B. L. and SINGH, S. S., 1997. Sorption of Atrazine by Al- and Ca-saturated Smectite. *Clays and Clay Minerals*, 45:333-338.
- SCHULZ, R., 2001. Rainfall-Induced Sediment and Pesticide Input from Orchards into the Lourens River, Western Cape, South Africa,: Importance of a Single Event. *Water Research*, 35(8):1869-1876.
- SETHUNATHAN, N., MEGHARAJ, M., CHEN, Z., SINGH, N., KOKANA, R. S. and NAIDU, R., 2002. Persistence of Endosulfan and Endosulfan Sulfate in Soil as Affected by Moisture Regime and Organic Matter Addition. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 68:725-731.
- SHENG, G., YANG, Y., HUANG, M. and YANG, K. 2005. Influence of pH on Pesticide Sorption by Soil Containing Wheat Residue-Derived Char. *Environmental Pollution*, 134:457-463.
- SHUKLA, G., KUMAR, A., BHANTI, M., JOSEPH, P. E. and TANEJA, A., 2006. Organochlorine Pesticide Contamination of Ground Water in the City of Hyderabad. *Environment International*, 32:244-247.
- SI, Y., ZHANG, J., WANG, S., ZHANG, L. and ZHOU, D., 2006. Influence of Organic Amendment on the Adsorption and Leaching of Ethametsulfuron-methyl in Acidic Soils in China. *Geoderma*, 130:66-76.
- SIMONICH, S. L. and HITES, R. A., 1995. Global Distribution of Persistent Organochlorine Compounds, *Science*, 269(5232):1851-1854.

- SOCIAS-VICIANA, M. M., HERMOSIN, M. C. and CORNEJO, J., 1998. Removing Prometrone from Water by Clays and Organic Clays. *Chemosphere*, 37(2):289-300.
- SOULAS, G. and LAGACHERIE, B., 2001. Modelling of Microbial Degradation of Pesticides in Soil. *Biol. Fertil. Soils*, 33:551-557.
- STEWART, D. K. R. and CAIRNS K. G., 1974. Endosulfan Persistence in Soil and Uptake by Potato Tubers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 22:984-986.
- TAN, K. H., 1998. Principles of Soil Chemistry. Marcel Dekker, Inc., New York, USA, pp. 177-292.
- TAN, K. H., MUDGAL, V. G. and LEONARD, R. A., 1975. Adsorption of Poultry Litter Extracts by Soil and Clay. *Environ.Sci.Technol*, 9:132-135.
- TANIK, A., GÜREL, M., TORÖZ, İ. ve GÖNENÇ, İ. E., 2000. Tarım İlaçlarının Çevreye Etkileri ve Yönetim Yaklaşımları. GAP-Çevre Kongresi, 16-18 Ekim, Cilt I, Şanlıurfa, s.11-20.
- TAO, Q. H. and TANG, H. X., 2004. Effect of Dye Compounds on the Adsorption of Atrazine by Natural Sediment. *Chemosphere*, 56:31-38.
- TARIQ, M. I., AFZAL, S. and HUSSAIN, I., 2006. Degradation and Persistence of Cotton Pesticides in Sandy Loam Soils from Punjab, Pakistan. *Environmental Research*, 100:184-196.
- TEZCAN, F. ve GÖVEN, M. A., 2000. GAP Yöresi Pamuk Yetiştiriciliğinin Bitki Koruma Sorunlarına Çevresel Açından Bir Bakış ve Çözüm Önerileri. 2000 GAP-Çevre Kongresi, 16-18 Ekim, Cilt I, Şanlıurfa, s.65-68.
- THOMAS, K. V., HURST, M. R., MATTHIESSEN, P., SHEAHAN, D., and WILLIAMS, R. J., 2001. Toxicity Characterisation of Organic Contaminants in Stormwaters from an Agricultural Headwater Stream in South East England. *Water Research*, 35(10):2411-2416.
- THORSTENSEN C. W., LODE, O., EKLO, O. M. and CHRISTIANSEN, A., 2001. Sorption of Bentazone, Dichlorprop, MCPA and Propiconazole in Reference Soils from Norway. *Journal of Environmental Quality*, 30:2046-2052.
- TORRENTS, A. and JAYASUNDERA, S., 1997. The Sorption of Nonionic Pesticides onto Clays and the Influence of Natural Organic Carbon. *Chemosphere*, 35(7):1549-1565.
- TÜZÜNER, A., KURUCU, N., BÖREKÇİ, M., GEDİKOĞLU, İ., SÖNMEZ, B., EYÜPOĞLU, F. ve AĞAR, A., 1990. Toprak ve Su Analiz Laboratuvarları El Kitabı, T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Ankara, 21, 61-65, 105, 180, 232s.
- US Environmental Protection Agency (EPA), 1992. Test Methods for Evaluation of Solid Waste, Vol. 1B: Laboratory Manual, Physical/Chemical Methods (SW-846), Method 3535A, Solid-phase extraction, SPE, Revision 1.
- US Environmental Protection Agency (EPA), 1996. Test Methods for Evaluation of Solid Waste, Vol. 1B: Laboratory Manual, Physical/Chemical Methods (SW-846), Method 8081A, Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls by Gas Chromatography, Revision 1.
- Ün Z.B., 2000. Fate and Reactions of Organic Chemicals in Aquatic Environment. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

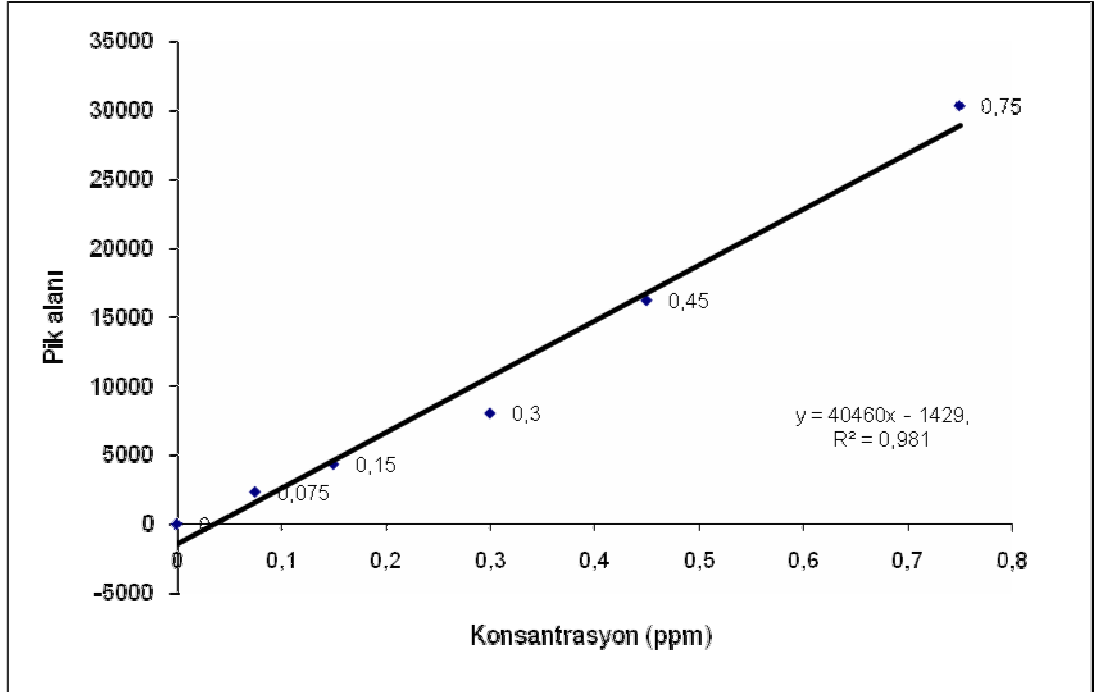
- VERSCHUEREN, K., 1983. Endosulfan. In: Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, Van Nostrand Reinhold, New York, pp.604-607.
- VISCHETTI, C., MARUCCHINI, C., LEITA, L., CANTONE, P., DANUSO, F. and GIOVANARDI, R., 2002. Behaviour of Two Sunflower Herbicides (Metobromuron, Aclonifen) in Soil. European Journal of Agronomy, 16:231-238.
- WARE, G. W., 1988. Chlordane. Review of Environmental Contamination and Toxicology, 104:47-62.
- WEBER, J. B., 1970. Mechanism of Adsorption of S-Triazines by Clay Colloids and Factors Affecting Plant Availability. Residue Reviews, Vol. 32, F.A.Gunther and J.D Gunther (eds.). Springer-Verlag, New York, NY, pp.90-130.
- WEBER, J. B., WILKERSON, G. G. and REINHARDT, C. F., 2004. Calculating Pesticide Sorption Coefficients (K_d) Using Selected Soil Properties. Chemosphere, 55:157-166.
- WORRALL, F., FERNANDEZ-PEREZ, M., JOHNSON, A. C., FLORES-CESPEREDES, F. And GONZALEZ-PRADAS, E., 2001. Limitations on the Role of Incorporated Organic Matter in Reducing Pesticide Leaching. Journal of Contaminant Hydrology, 49:241-262.
- YAZGAN, M., 2001, Endosulfanın Sulardan Ozon Oksidasyonu ile Giderilmesi İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 4-6, 59, 64s.
- YEN, J. H., LIN, K. H. and WANG, Y. G., 2000. Potential of the Insecticides Acephate and Methamidophos to Contaminate Groundwater. Ecotoxicology and Environmental Safety, 45:79-86.
- YEŞİLNACAR, M. İ., DEMİR, F., UYANIK, S., YILMAZ, G. ve DEMİR, T., 2007. Harran Ovası Yeraltı Suyu Kalitesi ve Kirlenme Potansiyelinin Belirlenmesi. TÜBİTAK Projesi, Çevre, Atmosfer, Yer ve Deniz Bilimleri Araştırma Grubu (ÇAYDAG), Proje Kodu: 104Y188.

ÖZGEÇMİŞ

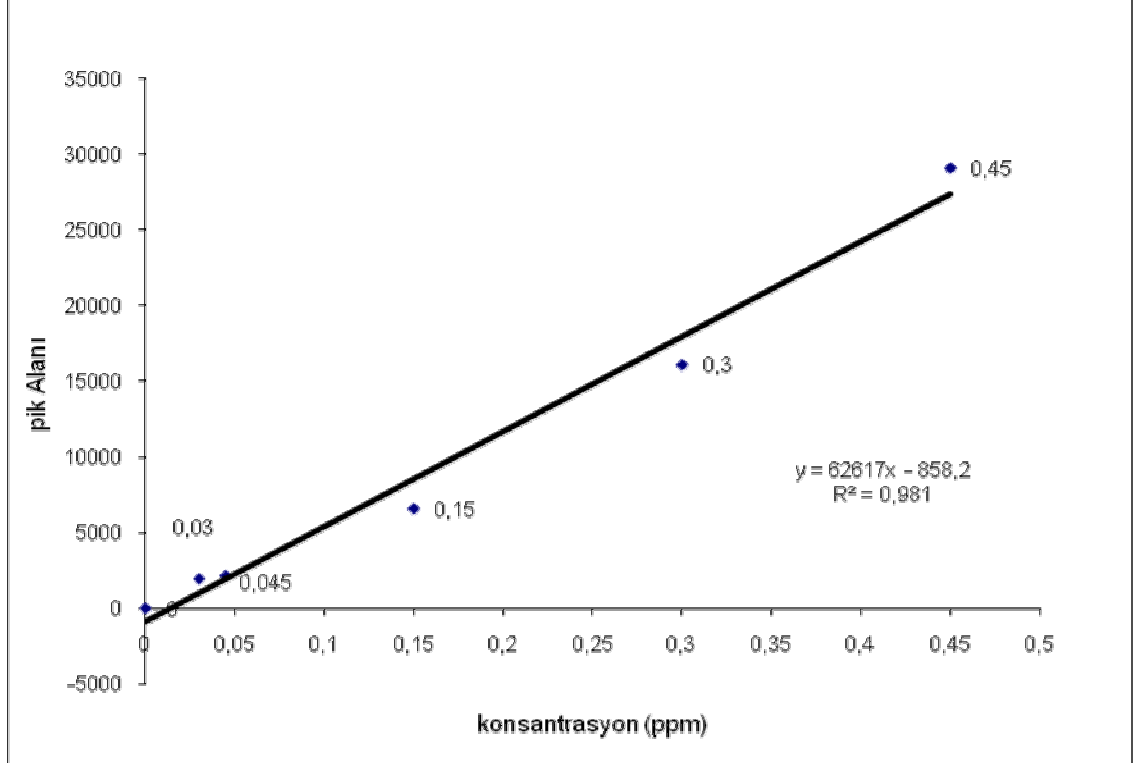
A. Dilek Atasoy, 1975 tarihinde Şanlıurfa'da doğmuştur. İlk öğrenimden sonra Orta ve Lise öğrenimini Şanlıurfa Anadolu Lisesinde tamamlamıştır. 1997 yılında Harran Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun olmuştur. Yaz dönemi stajlarına DSİ XV. Bölge Müdürlüğü kimya laboratuvarlarında devam etmiştir. 1997-2000 yılları arasında, yine aynı bölümde "Atatürk Baraj Gölü'nde Kafeslerde Yetiştiriciliği yapılan Alabalıkların Göl Ortamında Oluşturacağı Kirlilik" konusu üzerine yüksek lisans yapmıştır. 2001 yılında Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Ana Bilim Dalında açılan doktora programını kazanan Atasoy, halen doktorasına devam etmektedir. Çalışma alanları, su ve toprak kirliliği, pestisitler, adsorpsiyon gibi konulardan oluşmaktadır.

1998-2000 yılları arasında Ziraat Bankasında memur statüsünde çalışmıştır. 2000 yılından bu yana Çevre Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisidir. Bölümde değişik dönemlerde "Su Temini, Atıksuların Uzaklaştırılması, Deniz Bilimleri, Hidroloji" derslerini yürütmüştür. Evli ve bir çocuk annesidir.

EKLER



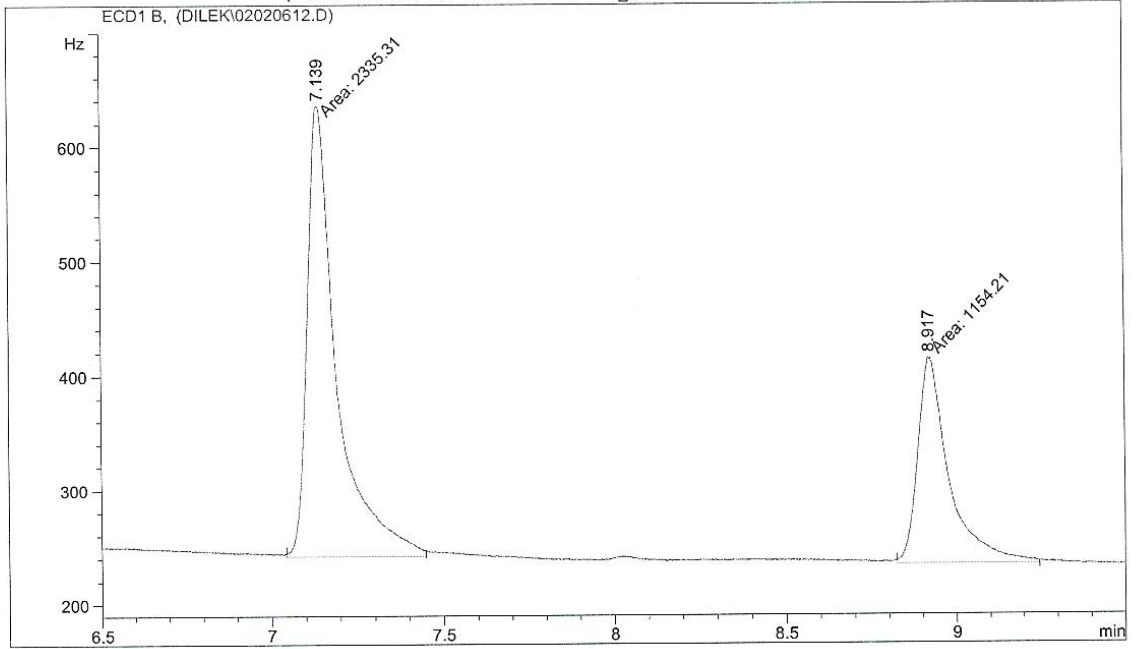
Ek Şekil 1. Alfa endosulfan için elde edilen kalibrasyon eğrisi



Ek Şekil 2. Beta endosulfan için elde edilen kalibrasyon eğrisi

```
=====
Injection Date   : 02.02.2006 13:20:56           Seq. Line :    7
Sample Name     : 10 0.05extrakt                 Vial      :   14
Acq. Operator   : hüdaverdi                     Inj       :    1
                                                    Inj Volume: 1 µl

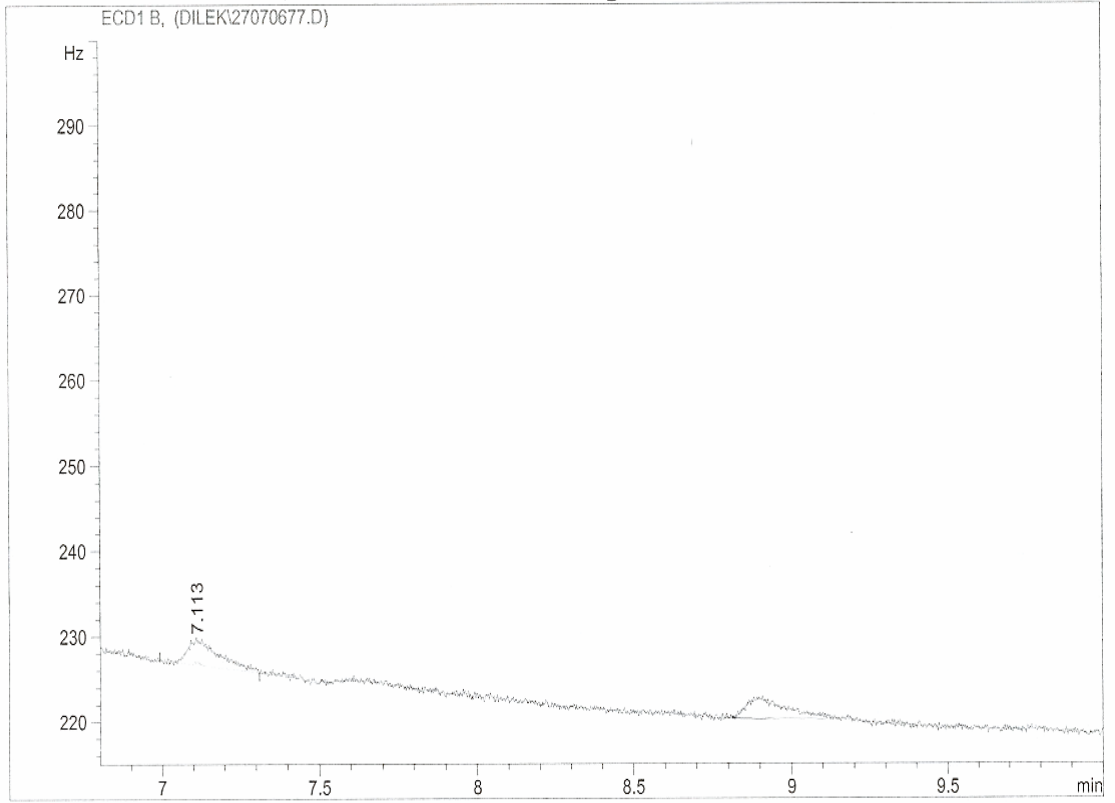
Acq. Method     : C:\HPCHEM\1\METHODS\DILEK.M
Last changed    : 02.02.2006 13:19:32 by hüdaverdi
                (modified after loading)
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\DILEK.M
Last changed    : 02.02.2006 14:48:17 by hüdaverdi
                (modified after loading)
=====
```



```
=====
External Standard Report
=====
```

Ek Şekil 3. Alfa ve beta endosulfan çözeltisine ait örnek kromotogram

=====
Injection Date : 29.07.2006 02:42:15 Seq. Line : 78
Sample Name : 73 Kızıldoruç Haziran Vial : 78
Acq. Operator : hüdaverdi Inj : 1
Inj Volume : 1 µl
Acq. Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\DILKBETA.M
Last changed : 27.07.2006 09:46:08 by hüdaverdi
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\D2707APH.M
Last changed : 29.07.2006 11:38:32 by hüdaverdi
(modified after loading)

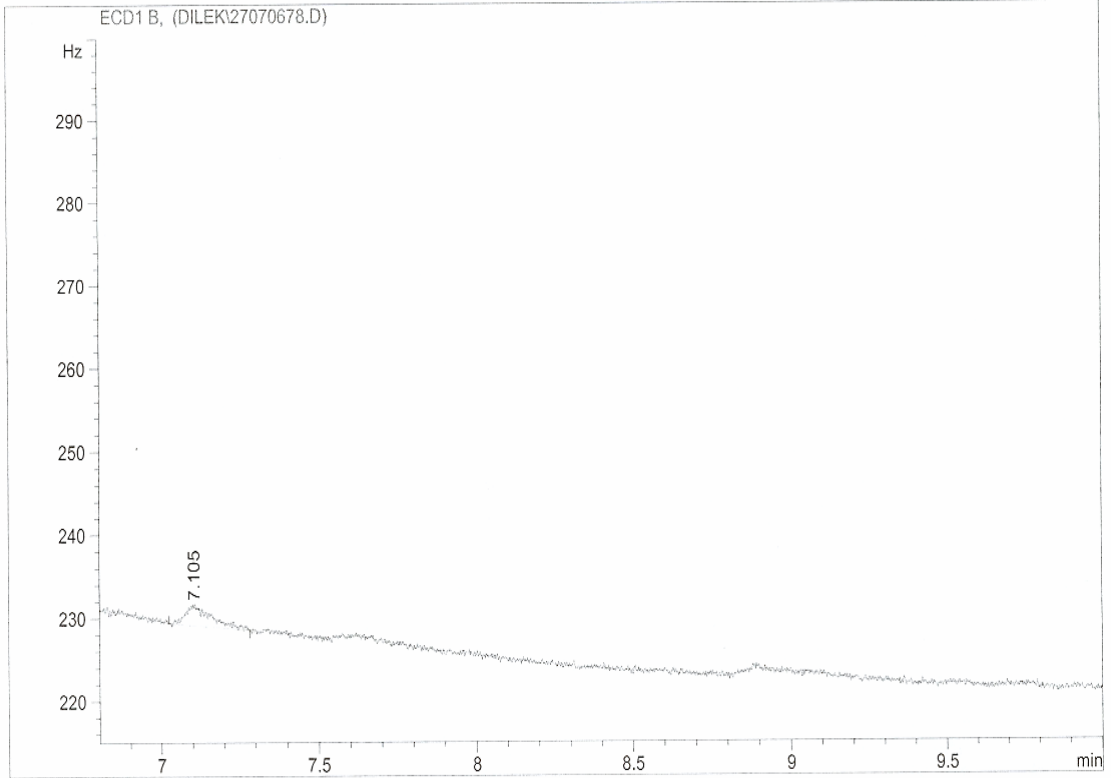


=====
External Standard Report
=====

Ek Şekil 4. Kızıldoruç kuyusunda Haziran ayı endosulfan miktarını gösteren kromotogram

```
=====
Injection Date   : 29.07.2006 03:32:36           Seq. Line : 79
Sample Name     : 74 Yardimli-Haziran            Vial : 79
Acq. Operator   : hüdaverdi                      Inj : 1
                                                    Inj Volume : 1 µl

Acq. Method     : C:\HPCHEM\1\METHODS\DILKBETA.M
Last changed    : 27.07.2006 09:46:08 by hüdaverdi
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\D2707APH.M
Last changed    : 29.07.2006 11:38:32 by hüdaverdi
                (modified after loading)
=====
```

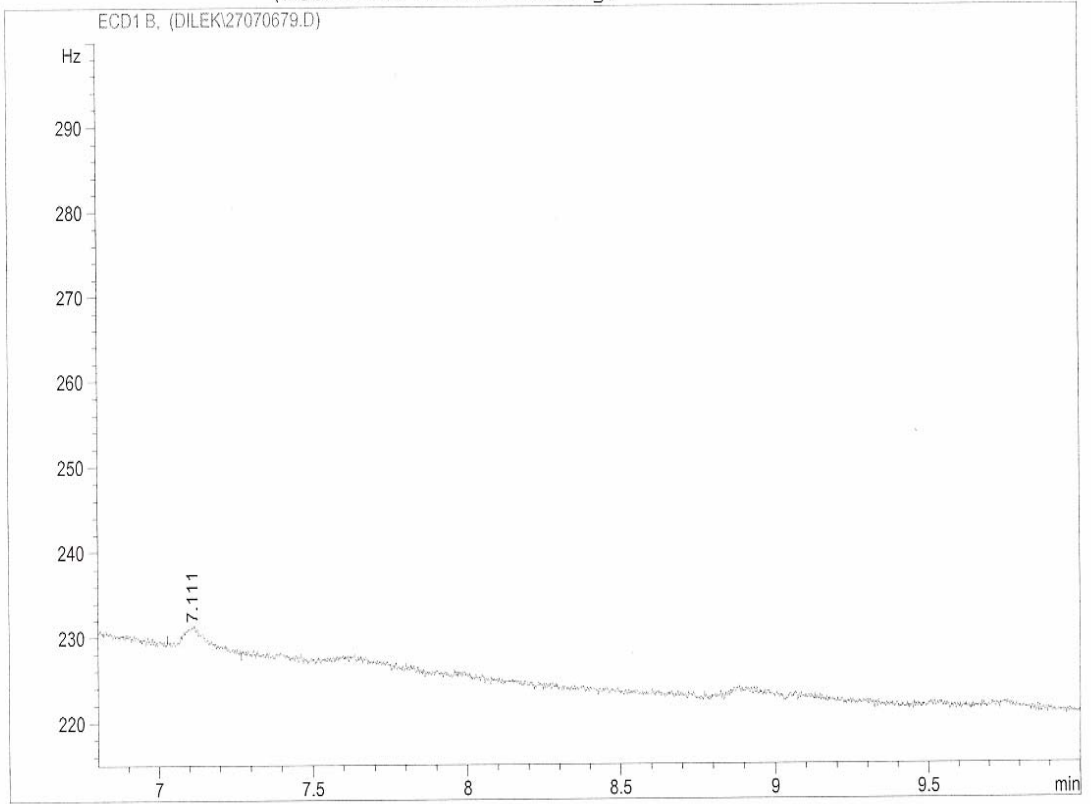


```
=====
External Standard Report
=====
```

Ek Şekil 5. Yardımlı kuyusunda Haziran ayı endosulfan miktarını gösteren kromotogram


```
=====
Injection Date   : 29.07.2006 04:21:59           Seq. Line : 80
Sample Name      : 75 Yayırlı Haziran             Vial       : 80
Acq. Operator    : hüdaverdi                     Inj        : 1
                                                    Inj Volume : 1 µl

Acq. Method      : C:\HPCHEM\1\METHODS\DILKBETA.M
Last changed     : 27.07.2006 09:46:08 by hüdaverdi
Analysis Method  : C:\HPCHEM\1\METHODS\D2707APH.M
Last changed     : 29.07.2006 11:38:32 by hüdaverdi
                  (modified after loading)
=====
```

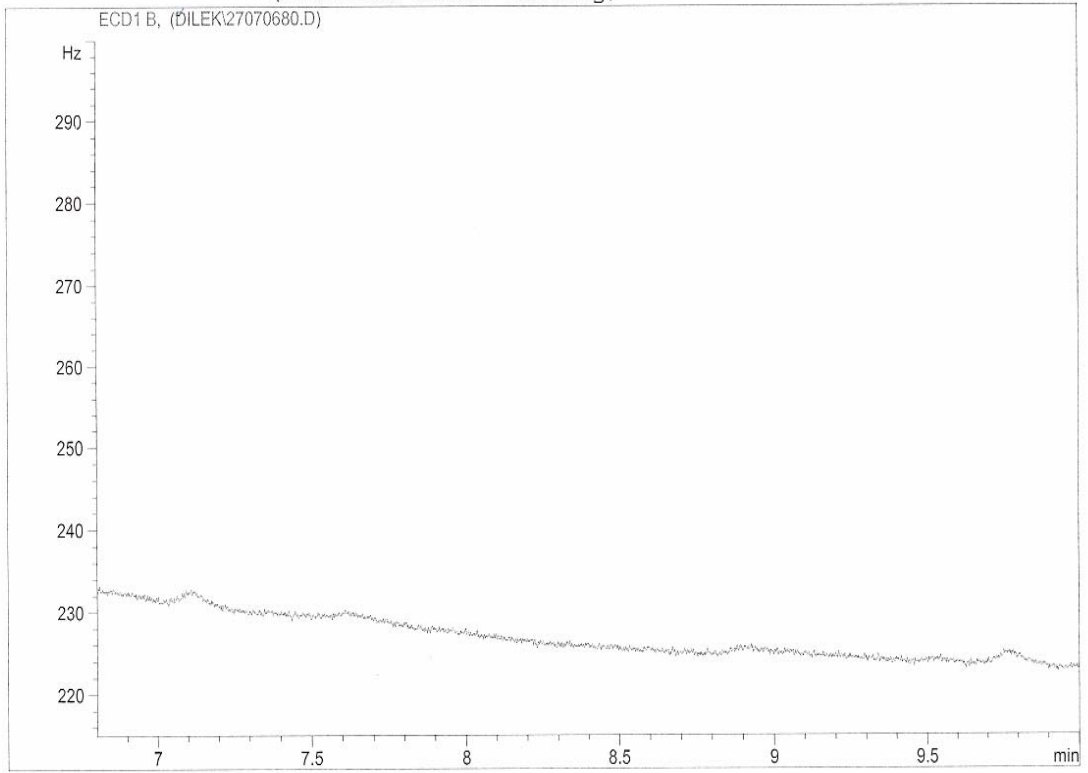


```
=====
External Standard Report
=====
```

Ek Şekil 6. Yayırlı kuyusunda Haziran ayı endosulfan miktarını gösteren kromotogram

```
=====
Injection Date   : 29.07.2006 05:15:02           Seq. Line : 81
Sample Name     : 76 Cepkenli - Haziran          Vial      : 81
Acq. Operator   : hüdaverdi                     Inj       : 1
                                                    Inj Volume: 1 µl

Acq. Method     : C:\HPCHEM\1\METHODS\DILKBETA.M
Last changed    : 27.07.2006 09:46:08 by hüdaverdi
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\D2707APH.M
Last changed    : 29.07.2006 11:38:32 by hüdaverdi
                 (modified after loading)
=====
```

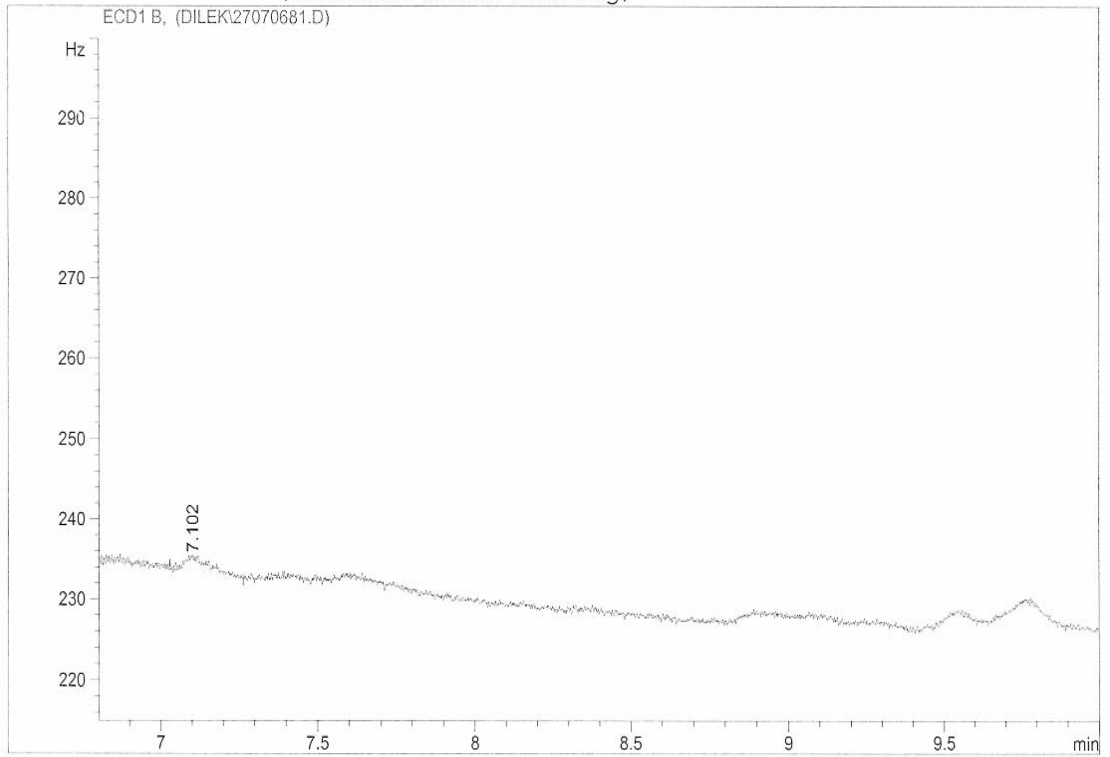


```
=====
External Standard Report
=====
```

Ek Şekil 7. Cepkenli kuyusunda Haziran ayı endosulfan miktarını gösteren kromotogram

```
=====
Injection Date   : 29.07.2006 06:04:01           Seq. Line :   82
Sample Name     : 77 Alfılı - Haziran           Vial      :   82
Acq. Operator   : hüdaverdi                     Inj       :    1
                                           Inj Volume: 1 µl

Acq. Method     : C:\HPCHEM\1\METHODS\DILKBETA.M
Last changed    : 27.07.2006 09:46:08 by hüdaverdi
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\D2707APH.M
Last changed    : 29.07.2006 11:38:32 by hüdaverdi
                (modified after loading)
=====
```

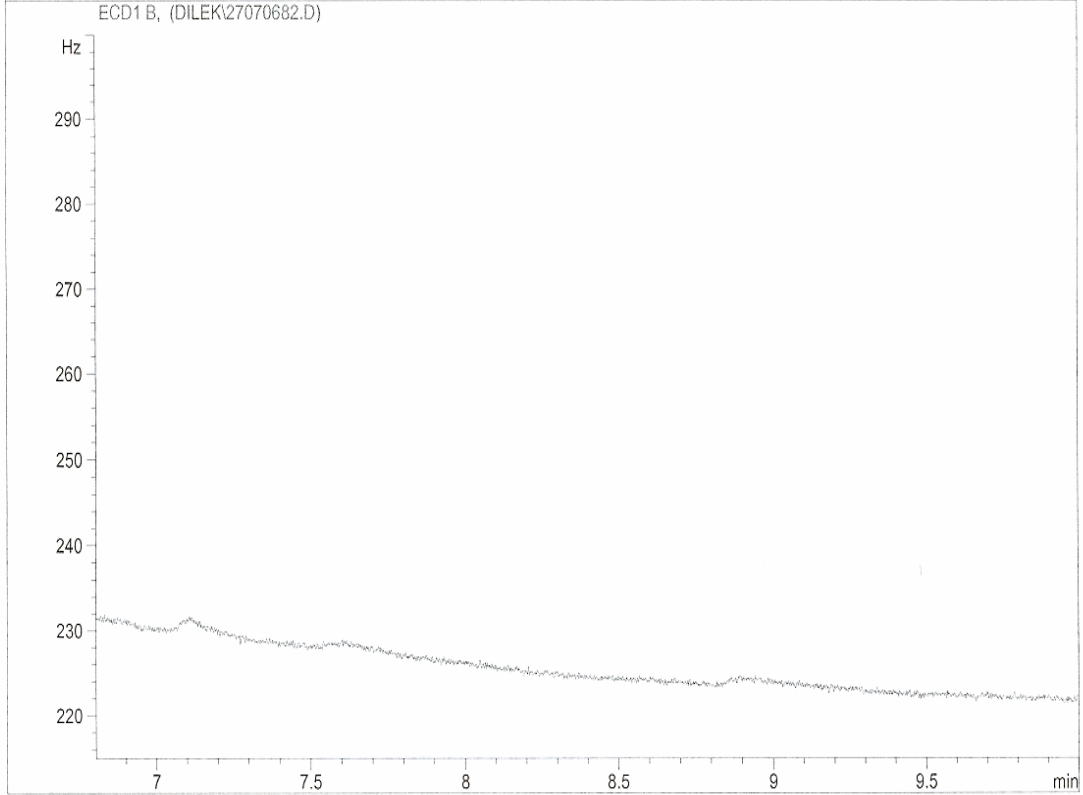


```
=====
External Standard Report
=====
```

Ek Şekil 8. Altılı kıyusunda Haziran ayı endosulfan miktarını gösteren kromotogram

```
=====
Injection Date   : 29.07.2006 06:57:23           Seq. Line : 83
Sample Name      : 78 XXXXXXXXXX Bolatlar-Haziran      Vial : 83
Acq. Operator    : hüdaverdi                     Inj : 1
                                                    Inj Volume : 1 µl

Acq. Method      : C:\HPCHEM\1\METHODS\DILKBETA.M
Last changed     : 27.07.2006 09:46:08 by hüdaverdi
Analysis Method  : C:\HPCHEM\1\METHODS\D2707APH.M
Last changed     : 29.07.2006 11:38:32 by hüdaverdi
                  (modified after loading)
=====
```

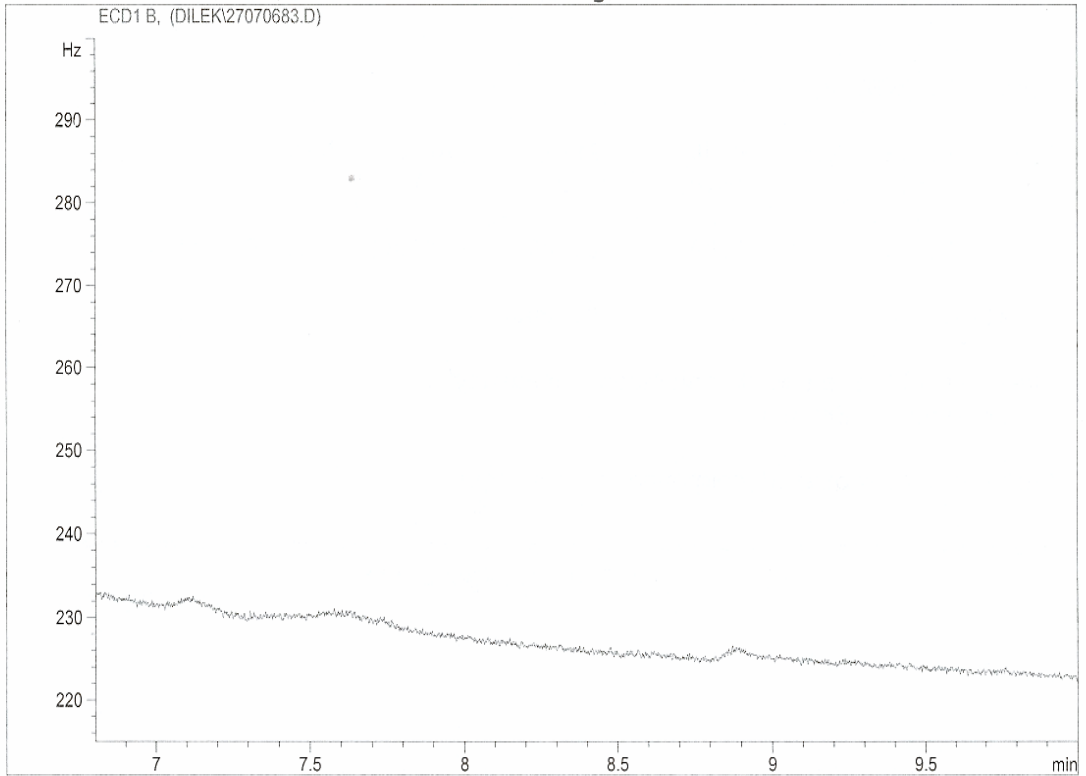


```
=====
External Standard Report
=====
```

Ek Şekil 9. Bolatlar kuyusunda Haziran ayı endosulfan miktarını gösteren kromotogram

```
=====
Injection Date : 29.07.2006 07:42:50          Seq. Line : 84
Sample Name    : 79 Uğraklı - Haziran         Vial : 84
Acq. Operator  : hüdaverdi                     Inj : 1
                                           Inj Volume : 1 µl

Acq. Method   : C:\HPCHEM\1\METHODS\DILKBETA.M
Last changed  : 27.07.2006 09:46:08 by hüdaverdi
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\D2707APH.M
Last changed  : 29.07.2006 11:38:32 by hüdaverdi
                (modified after loading)
=====
```

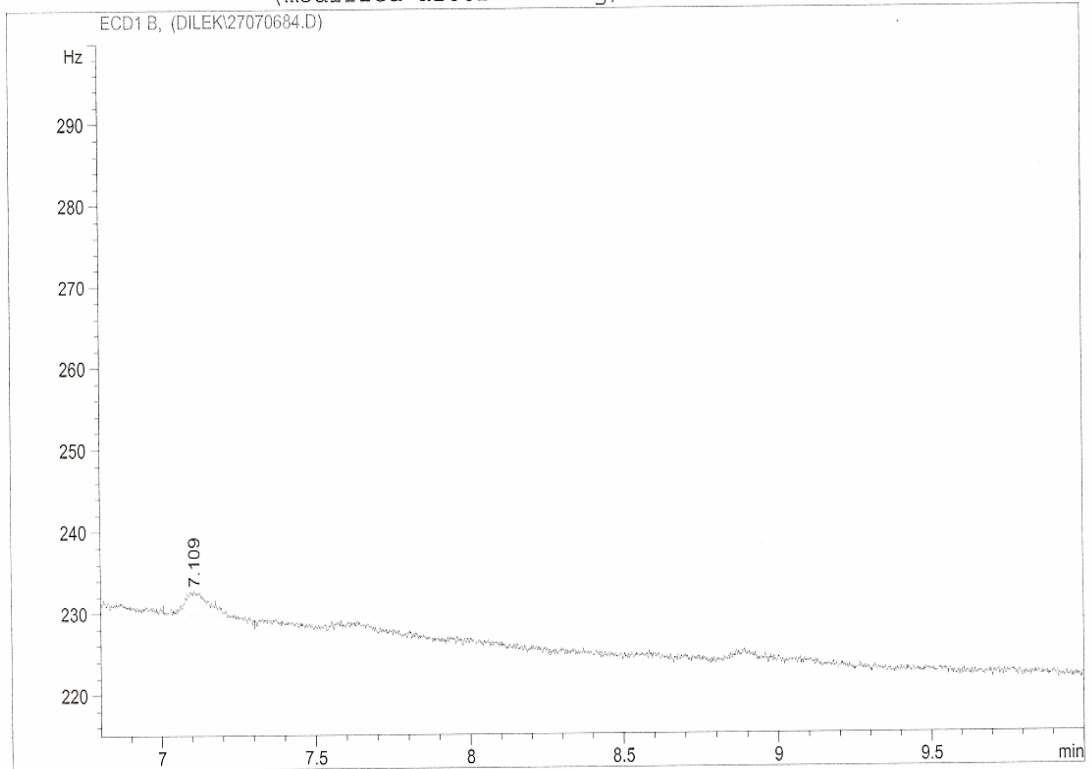


```
=====
External Standard Report
=====
```

Ek Şekil 10. Uğraklı kuyusunda Haziran ayı endosulfan miktarını gösteren kromatogram

```
=====
Injection Date   : 29.07.2006 08:34:19          Seq. Line : 85
Sample Name     : 80 Kızıldoruç - Temmuz       Vial : 85
Acq. Operator   : hüdaverdi                    Inj : 1
                                                    Inj Volume : 1 µl

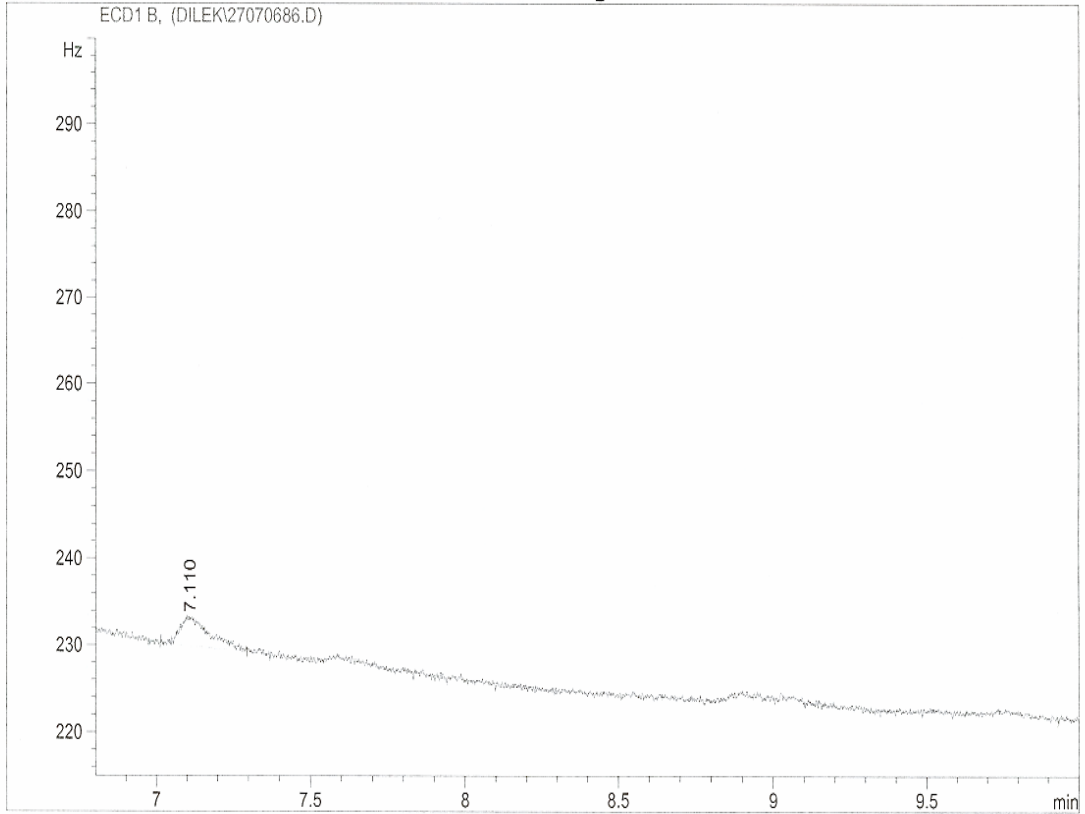
Acq. Method     : C:\HPCHEM\1\METHODS\DILKBETA.M
Last changed    : 27.07.2006 09:46:08 by hüdaverdi
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\D2707APH.M
Last changed    : 29.07.2006 11:38:32 by hüdaverdi
                (modified after loading)
=====
```



```
=====
External Standard Report
=====
```

Ek Şekil 11. Kızıldoruç kuyusunda Temmuz ayı endosulfan miktarını gösteren kromotogram

=====
Injection Date : 29.07.2006 10:11:26 Seq. Line : 87
Sample Name : 82 *Yaygılı - Temmuz* Vial : 87
Acq. Operator : hüdaverdi Inj : 1
Inj Volume : 1 µl
Acq. Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\DILKBETA.M
Last changed : 27.07.2006 09:46:08 by hüdaverdi
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\D2707APH.M
Last changed : 29.07.2006 11:38:32 by hüdaverdi
(modified after loading)

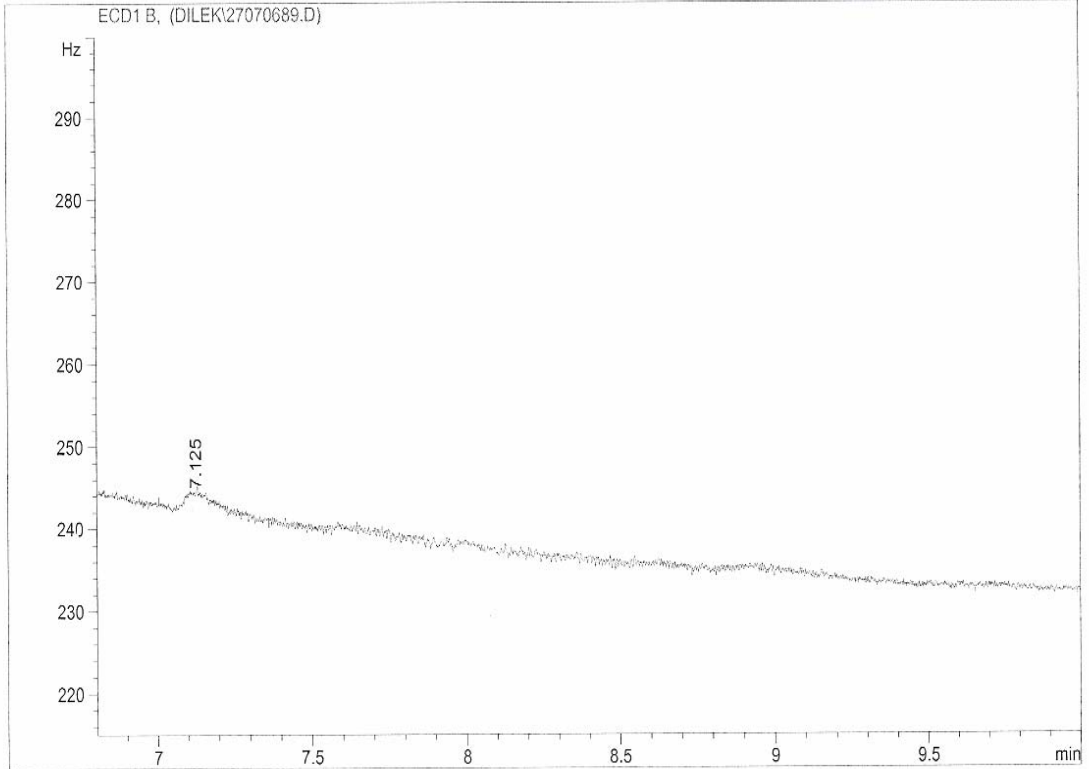


=====
External Standard Report
=====

Ek Şekil 13. Yaygılı kuyusunda Temmuz ayı endosulfan miktarını gösteren kromotogram


```
=====
Injection Date   : 29.07.2006 11:35:16           Seq. Line :   90
Sample Name      : 85 Bolatlar - Temmuz           Vial       :   90
Acq. Operator    : hüdaverdi                      Inj         :    1
                                                    Inj Volume : 1 µl

Acq. Method      : C:\HPCHEM\1\METHODS\DILKBETA.M
Last changed     : 27.07.2006 09:46:08 by hüdaverdi
Analysis Method  : C:\HPCHEM\1\METHODS\D2707APH.M
Last changed     : 29.07.2006 11:38:32 by hüdaverdi
                  (modified after loading)
=====
```

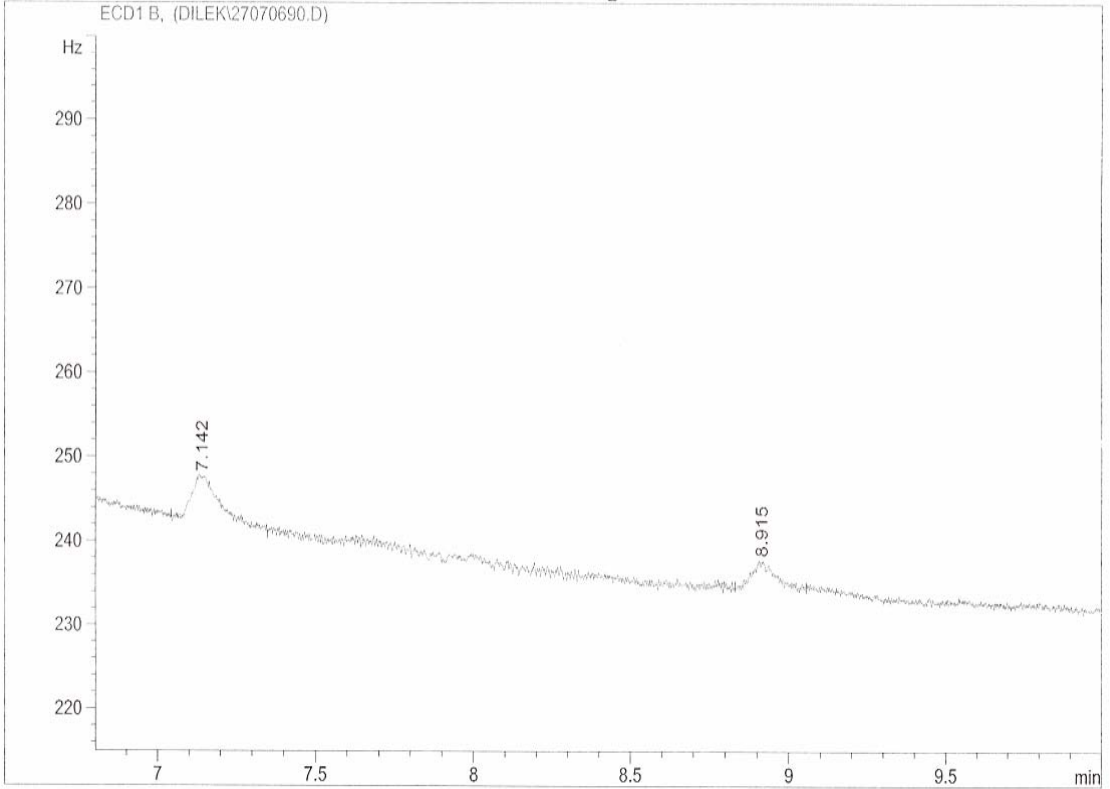


```
=====
External Standard Report
=====
```

Ek Şekil 16. Bolatlar kuyusunda Temmuz ayı endosulfan miktarını gösteren kromotogram

```
=====
Injection Date   : 29.07.2006 11:52:26           Seq. Line : 91
Sample Name      : 86 Uğraklı Temmuz             Vial       : 91
Acq. Operator    : hüdaverdi                     Inj        : 1
                                                    Inj Volume : 1 µl

Acq. Method      : C:\HPCHEM\1\METHODS\DILKBETA.M
Last changed     : 27.07.2006 09:46:08 by hüdaverdi
Analysis Method  : C:\HPCHEM\1\METHODS\D2707APH.M
Last changed     : 29.07.2006 11:38:32 by hüdaverdi
                  (modified after loading)
=====
```



```
=====
External Standard Report
=====
```

Ek Şekil 17. Uğraklı kuyusunda Temmuz ayı endosulfan miktarını gösteren kromotogram

ÖZET

Bölgemiz tarımsal üretimin oldukça yoğun gerçekleştirildiği, sürekli nüfus artışının yaşandığı ve buna bağlı olarak gıda tüketiminin her geçen gün artma eğilimi gösterdiği bir yerdir. Artan ihtiyaca paralel olarak birim alandan en fazla ve kaliteli ürünü elde etmek esas amaç haline gelmiştir. Tarımda bu amacı gerçekleştirmek için son zamanlarda zirai mücadele ilaçları yaygın şekilde kullanıma geçmiştir. Zararlı böcek, ot ve mantarlara karşı kullanılan kimyasalların genel adı olan pestisit ifadesi son yıllarda tarımda yoğun kullanımı ve doğal ortamlarda oluşturduğu kirlilik nedeniyle oldukça sık gündeme gelmektedir. Herbisit, fungusit, akarisit ve insektisitler doğada güç ayrışan, insan ve hayvanlar açısından toksik etkiye sahip ve uzun dönemde canlı vücutta birtakım zararlar oluşturan bileşiklerdir. Pestisitlerin kontrollü kullanımlarıyla birlikte topraktaki davranışları bilinmelidir.

Bu çalışma kapsamında seçilen pestisit (endosulfan), yörede yoğun kullanılan ve toprakta kalıcı özellik gösteren bir türdür. Şanlıurfa'da pamuk, meyve-sebze, tahıl, pirinç, mısır, sorgum gibi çok çeşitli ürünlere yaygın uygulanan bir insektisit veya akarisittir. Çalışmanın amacı, iki farklı izomeri olan endosulfanın (alfa ve beta) daha çok pamuk tarımı yapılan Harran toprak serisinde davranışını araştırmaktır. Bu doğrultuda,

- Harran serisinden alınan toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi,
- Harran Ovası'nda belirli bir bölgede farklı horizonlardan alınan toprak örnekleri kullanılarak alfa ve beta endosulfanın adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi
- Elde edilecek sonuçlara göre endosulfanın üst ve alt horizonlardaki adsorpsiyon-desorpsiyon durumunun yorumlanması hedeflenmiştir.

Harran serisinde açılan profilde farklı derinliklerden toprak örnekleri alınmıştır. Yüzeyden 0-27 cm, 27-40 cm, 40-55 cm, 55-70 cm, 70-85 cm ve 85-100 cm derinliklerden alınan örnekler, 20-25 °C'de hava kuru hale getirilerek 2 mm lik

elekten elenmiştir. Topraklar hacim ağırlık, nem, toprak tekstürü, katyon değişim kapasitesi, organik madde, pH, kireç miktarı açısından incelenmiştir. Tüm toprak analizleri 3 paralelli gerçekleştirilmiştir. Daha sonra Batch metodu kullanılarak A_p ve B_{W2} horizonları üzerinde endosülfan'ın adsorpsiyon-desorpsiyon kinetikleri ve izotermi araştırılmıştır. 1/5 toprak/çözelti oranı kullanılmıştır (5 g toprak, 25 ml çözelti). Blank ve kontrol çözeltileri de hazırlanmış, iki paralelli çalışılmıştır. Kinetik çalışmada, toprak-çözelti karışımı belirli süreler zarfında çalkalanmış ve santrifüj edilmiş endosulfan miktarları belirlenmiştir. Dengeye ulaşma süresi hesaplanmış ve adsorpsiyon izoterm çalışmasında bu süreler uygulanmıştır. Desorpsiyon kinetik çalışmasında üst sıvı endosulfan içermeyen 0.01 M $CaCl_2$ ile yer değiştirilmiş ve aynı işlemler gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi aşamasında 5 farklı konsantrasyon ile çalışılmıştır. Tüm adsorpsiyon desorpsiyon denemelerinin Freundlich ve Langmiur izotermelerine uygunluklarına bakılmıştır.

Alfa ve beta endosulfanın adsorpsiyonu ilk saatlerde hızlı gerçekleşmiştir. Yaklaşık 3. saatte dengeye ulaşmıştır. 24. saate kadar adsorpsiyonun hızı azalmış ancak proses devam etmiştir. Alfa ve beta endosulfan izomerlerinin A_p ve B_{W2} horizonları üzerindeki adsorpsiyonlarının L tipi izoterm dolayısıyla Langmiur izotermine uyduğu gözlenmiştir. Endosulfanın toprak partikülleri üzerindeki affinitesi oldukça yüksek bulunmuştur. Ancak bu çalışmada, endosulfan türlerinin adsorpsiyon mekanizmalarının Freundlich izotermine çok daha iyi uyum sağladığı görülmüştür. Alfa endosulfanın A_p üzerindeki adsorpsiyonu (K_f : 21.63 mL/g), B_{W2} 'ye göre (K_f : 16.33 mL/g) daha fazla bulunmuştur. Beta endosulfanın B_{W2} üzerindeki adsorpsiyonu ise (K_f : 17.98 mL/g), A_p 'ye göre (K_f : 14.01 mL/g) daha yüksektir. Endosulfanın farklı iki izomerinin horizonlar üzerinde farklı adsorpsiyon özellikleri göstermesi, toprakların kil ve organik madde oranlarındaki farklılıkla açıklanmaktadır. Bu bağlamda, alfa endosulfanın organik madde üzerinde killerden daha fazla tutunma eğilimi olduğu, bunun aksine beta endosulfanın killer üzerinde, organik maddeye göre daha büyük adsorpsiyon eğilimi taşıdığı varsayılmaktadır. Bunun yanı sıra endosulfanın topraktaki adsorpsiyonunda gerek pestisit gerek ortam özelliklerinin önem taşıdığı sonucuna ulaşılmaktadır.

Alfa ve beta endosulfanın desorpsiyon kinetiklerinin adsorpsiyon kinetiklerinden daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Alfa ve beta endosulfan desorpsiyonu Freundlich izotermine iyi uyum sağlamaktadır. Alfa endosulfanın Langmiur izotermine uyumu zayıf olurken, beta endosulfan desorpsiyonu, katsayılar bakımından Langmiur izotermi ile açıklanamamaktadır. Alfa endosulfanın A_p horizonundan desorpsiyonu B_{W2} 'den daha fazla, beta endosulfanın ise B_{W2} horizonundan desorpsiyonu A_p 'den daha büyük bulunmuştur. A_p horizonundan alfa endosulfanın desorpsiyonu diğerlerinin 2 katından daha yüksek çıkmıştır. Yani, üst horizonta beta endosulfan toprağa daha sıkı tutunurken, B_{W2} horizontunda alfa endosulfan toprağa daha sıkı bağlanmaktadır.

Bunun yanı sıra Harran Ovası'nı çevreleyen kuyulardan su numuneleri alınmış ve kalıntı endosulfan araştırılmıştır. Belirli oranlarda desorpsiyon eğiliminin olması, endosulfanın farklı yerlere taşınabileceğini ifade etmektedir. Yer altı sularında kalıntı endosulfana rastlanmasında, endosulfan desorpsiyonunun da önemli bir rolü olduğu düşünülmektedir. Ova yakınındaki kuyularda kalıntı endosulfana rastlandığı halde, ovaya uzak mesafedeki kuyularda alfa veya beta endosulfan kalıntıları bulunamamıştır. Bunun sebebinin Harran Ovası'nın çanak şeklindeki yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü yer altı suyunun akış yönü ovaya doğru gerçekleştiği için, üst kısımlarda kullanılmış olan pestisit kalıntıları sürekli Harran Ovası'na yakın kuyulara doğru taşınmış ve bu alanlarda birikim göstermiştir. Ayrıca yer altı suyunu hareketinin de hızlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmadan elde edilen veriler, bölgede henüz araştırılmamış olan endosulfanın topraktaki hareketi veya davranışı gibi önemli bir konuya birtakım açıklamalar getirmiştir. Sonuç olarak endosulfanın Harran serisine dahil topraklarda çok iyi adsorbe olduğu, ancak belirli oranlarda desorpsiyon eğiliminin de bulunduğu, bu iki mekanizmanın toprak ve pestisit özellikleri tarafından yönlendirildiği belirlenmiştir. Toprağa çok iyi adsorbe olduğu bulunan bir pestisit yer altı sularına kadar ulaşabilmesi ise, adsorpsiyon-desorpsiyon olayının birçok şarttan etkilendiğini ve bu şartların kapsamlı biçimde araştırılması gerektiğini ortaya koymaktadır.

SUMMARY

GAP region is a place that has an intensive agricultural production, an increasing population and a gradually raising food consumption related to population. The basis aim in agriculture is to get the high in quality and quantity crops to compensate for the increasing necessities. Therefore pesticides have been used rather wide for the last years. Pesticide is the common name of the chemicals which are used for the harmful insects, fungus and herbs. Pesticides has frequently become a current issue for the environmental pollution caused from the widespread usage of them. Herbicides, fungicides, acaricides and insecticides are the persistent chemicals and they have toxic effects that damage metabolism on the human and the animals. The checking usage and to understand the fate of the pesticides are important topics.

The investigated pesticide (endosulfan) is a persistent chemical in the soil and has used intensely in the region. And it's also an insecticide or acaricide which has applied on the different crops as cotton, fruit, vegetables, grain, rice, corn and sorghum in Şanlıurfa. The aim of the research is to investigate the fate of endosulfan metabolites (alfa and beta) in the Harran soil that usually the cotton has been raised on it. Therefore the objects of the research are;

- To investigate the physical and chemical properties of the soil.
- To determine the adsorption-desorption isotherms of alfa and beta endosulfan on the soil samples which were taken from the diferrent horizones in a profil excavated on the Harran soil series.
- To explain the adsorption-desorption mechanisms on the upper and on the bottom horizones by the results.

The soil samples were taken from a profile excavated in the Harran soil series. The soils which were taken from 0-27 cm, 27-40 cm, 40-55 cm, 55-70 cm, 70-85 cm and 85-100 cm were air dried and sieved (2 mm) and analyzed for the bulk density, particle size distribution, CEC, organic matter, pH and CaCO₃. All the analyses were

made in three replicates. Then adsorption-desorption kinetics and isotherms of endosulfan were investigated on the A_p and B_{w2} by using Batch method. The solid to liquid ratio chosen for the endosulfan adsorption-desorption studies on soils was 1/5. Control and blank solutions were prepared and all the tubes were served as two replicates. Soil samples were mixed with endosulfan solution using a reciprocating shaker for determined periods and centrifuged. Endosulfan contents were computed on GC after the extraction. The kinetic experiment was conducted to establish the equilibration time for the endosulfan adsorption and desorption studies on soils. The equilibration time was applied for the isotherm experiment. An aliquot of 0.01 M $CaCl_2$ without endosulfan was mixed with the soil to carry out the desorption experiment and the same processes were carried out. Five different concentrations were used in the isotherm experiment and they were examined for the fittingness to the Freundlich and Langmiur equations.

The adsorption of alfa and beta endosulfan was on rapid phase initially followed by a slower phase. Adsorption leveled off after 3 h. The adsorption rate decreased within 24 h but process has continued. The adsorption on the A_p and B_{w2} horizons were type L which is typical for the Langmiur Isotherm. Endosulfan has a high affinity for the soil particulates. On the other hand Freundlich equation provided a beter fit to the endosulfan adsorption. Alfa endosulfan adsorption on A_p with K_f : 21.63 mL/g was higher than B_{w2} with K_f : 16.33 mL/g. As for beta endosulfan adsorption on B_{w2} with K_f : 17.98 mL/g was higher than A_p with K_f : 14.01. The difference of K_f values could be explained the difference of organic matter and clay content between the two soils. It's concluded that either the pesticide or the soil characteristics had the important effects on the endosulfan adsorption.

The kinetics of alfa and beta endosulfan desorption was more rapid than their adsorption kinetics. Freundlich equation provided a good fit to the alfa and beta endosulfan desorption. Therefore Langmiur equation yielded a poor fit to the alfa endosulfan desorption. Beta endosulfan desorption couldn't be explained by the Langmiur Isotherms because of the coefficients. Alfa endosulfan desorption from A_p is found higher than desorption from B_{w2} . Beta endosulfan desorption from B_{w2} was

higher than desorption from A_p . Alfa endosulfan desorption from A_p was more than twice that for the others. In other words beta endosulfan adsorbed tightly to upsoil whereas beta endosulfan adsorbed tightly to subsoil.

Endosulfan desorption causes the movement of endosulfan to the different sides and the ground water contamination. So water that sampled from the wells around the Harran plain was analyzed for residual endosulfan. Endosulfan concentration was higher in the wells near the plain than the wells faraway from the plain. Because Harran plain was like a bowl and the ground water flowing side was from the upper wells to the sub wells. Therefore the residual endosulfan was accumulating in the sub wells near the plain.

The research has offered a solution for a new and an important subject that is the fate of endosulfan in the soil. Therefore there are a lot of conditions that affect the adsorption and desorption which are the topics of different studies. In the conclusion high endosulfan adsorption and a medium desorption tendency is found in Harran soils. Two mechanisms are directed by the soil and pesticide characteristics. The contamination of ground water by endosulfan brings up the effects of other conditions that direct the adsorption and desorption processes. These conditions must be researched extensively.