

Topraklarda Kolloid Pestisit İlişkisi

Erdem Yılmaz Zeki Alagöz

Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bölümü, 07059 Antalya

Özet: Toprak ve yer altı sularının tarımsal veya diğer kimyasallar tarafından kirletilmesi önemli bir çevresel sorundur. Pestisitlerin yarım asırdır oldukça yaygın bir şekilde tarımda kullanılması dünyadaki birçok hidrolojik sistemin etkilenmesine neden olmaktadır. Pestisitlerin ve kimyasal gübrelerin kullanımıyla karasal çevreye ağır metal girişi toprak ve yer altı suyu kalitesini önemli düzeyde etkilemektedir. Böylece toprakların kimyasal özellikleri ve biyolojik aktivitesi kirlenmeden dolayı değişikliğe uğramaktadır. Bu nedenle, toprak kolloidlerinin davranışı ve pestisitlerin topraktaki hareket mekanizmasının araştırılması gerekmektedir. Bu derlemenin amacı, çevresel sürdürülebilirlik için önemli olan toprak kolloidlerinin, pestisitlerin tutulumundaki ve hareketindeki etkisini belirlemektir.

Anahtar kelimeler: Çevre, pestisit, kolloid, kirlilik

Relationship between Colloid and Pesticide in Soils

Abstract: The contamination of soil and groundwater by agrochemicals or other chemical factors are a major environmental concern. The widespread use of pesticides over the past half century has led to their detection in many hydrologic systems and of the world. Inputs of heavy metals into the terrestrial environment from fertilizers and pesticides also pose a significant threat to soil and groundwater quality. Furthermore, soil chemical properties and biological activity are constantly changing under field conditions because of pollutions. Therefore, there is a need to examine to relation between soil colloid behavior and pesticide co-transport mechanisms in soil. The aim of this review was to determine the role of soil colloids which is the important for environmental sustainability, in bonding and co-transporting pesticides.

Keywords: Environment, pesticide, colloid, contamination

1. Giriş

Tarım topraklarının ve yer altı su kaynaklarının, kullanılan tarım ilaçları tarafından kirletilmesi önemli bir çevre sorununa neden olmaktadır. Özellikle de son zamanlarda tarım ilacı kullanımındaki hızlı artış bu sorunun daha fazla şiddetlenmesine neden olmaktadır (Triegel and Guo, 1994). Toprağın pestisitlerle kirlenmesi, kullanılan kimyasal maddeler kalıcı olduğu zaman önemli sakıncalar doğurur. Eğer bir pestisit bakteri, fungus, güneş ışığı veya kimyasal yollarla ayrışmamışsa, zamanla toprakta birikerek bitkiler tarafından az miktarda da olsa alınabilir. Tarım ilaçları doğrudan toprak yüzeyine ve içine, bitki üzerine veya tohum ilaçlaması şeklinde uygulanır. Bitki yüzeyine uygulanan ilacın büyük bir kısmı toprağa düşer. Toprağa düşen ilaçlar toprak tipi, çözünübilirlik ve iklim faktörlerine bağlı olarak toprak içinde zamanla hareket edebilirler (Öztürk, 1997). Pestisitlerin toprak organik maddesi ve kil mineralleri tarafından tutulumu yada salınması, pestisitlerin çevredeki durumunu etkileyen önemli faktörlerdir (Carringer et al., 1975).

Kirlilik meydana getiren maddelerin yüzey toprak zonunda hareketli oldukları sıvı faz ile

hareketsiz oldukları katı fazdaki durumlarına ait çalışmalar uzun süredir devam etmektedir. Bu iki fazdaki kirleticilerin hareketinde, kirleticilerin katı faz tarafında adsorbe edilmelerinden dolayı yer altı sularına akışı sıvı ortama göre daha yavaştır (Ibaraki and Sudicky, 1995).

Son zamanlarda bu konuda yapılan çalışmalardan elde edilen verilere göre, henüz net bir şekilde açıklanmamış olan hareketli katı kolloid fazın azımsanmayacak miktarda kirleticilerin hareketini sağladığı, bunun da ötesinde yer altı sularının kalitelerinin bozulmasına neden olabildiği bildirilmektedir (Ouyang et al., 1996; Puls and Powell, 1992). Meydana gelen bu olayda, kolloidlerin geniş yüzey alanına sahip olmasının ($10-500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), kolloidlerin kirletici tutulumunda yüksek eğilim göstermesinin ve makro porlardaki kirletici hareketinin etkili olduğu bildirilmektedir (Liang and McCarthy, 1995). Yapılan birçok çalışmada toprak kolloidlerinin dayanıklılığı ve hareketliliği, kolloid merkezli ağır metal ve herbisit taşınımının büyüklüğü araştırılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen bilgiler ışığında makro porları fazla olan topraklarda, suda dispers olabilen kolloidlerin hareketinin büyük

oranda (% 26) etkilendiği, özellikle bu kolloidlerin yüksek yüzey yüküne sahip olanlarda daha fazla gerçekleştiği ortaya konulmuştur (Seta and Karathanasis, 1997a). Ortamdaki kolloidlerin varlığı ile atrazin taşınımının % 2'den % 18'e çıktığı (Seta and Karathanasis, 1997b), ve ağır metal taşınımının ise (Cu and Zn) 50 kat arttığı bildirilmiştir (Karathanasis, 1999).

Ancak bunun aksine, 1:1 tipi kil mineralleri ile Fe ve Al-hidroksit miktarındaki artış, atrazin ve metal tutulumu ile bunların hareketini engellemektedir. Bununla birlikte, carbamate ve organik fosforlu insektisitlerin toprak organik maddesi tarafından adsorbe edildiği bildirilmektedir (Richard et al., 1975). Toprak organik maddesi kutupsuz pestisitlerin tutulumunda da oldukça önemli bir faktördür (Hamaker and Thompson, 1972; Hassett and ark., 1983; Calvet, 1989).

Bu derleme ile yoğun kimyasal girdi kullanımı gerçekleştirilen tarımsal sistemlerde topraklardaki kolloidal fraksiyonların bu zararlı maddelerin davranışı üzerine olan etkileri incelenmiştir.

2. Organik ve İnorganik Kolloidler Tarafından Pestisitlerin Tutulumu

Toprağın birçok katı maddesi, gaz ve çözülmüş haldeki maddeleri yüzeylerinde tutma, yani adsorbe etme yeteneğine sahiptir. Adsorbe eden bu maddelere adsorbentler, adsorbe edilenlere de adsorbat denir. Adsorbsiyon hem elektrostatik hem de kovalent güçlerle veya her ikisi ile de gerçekleşebilir (Özbek ve ark., 1993).

Toprakta, yüzeylerinde iyon değişimi sağlayan en önemli kolloidal maddeler kil, humifiye olmuş organik materyaller ile metal oksit ve hidroksitleridir. Toprak kolloidleri, adsorbe edilmiş katyonlar, adsorbe edilmiş su ve doğrudan değinim yoluyla birbirlerine etki ederler. Bu suretle yüzeylerdeki pozitif ve negatif yüklü alanların arasında elektrostatik karşılıklı etkileşimler meydana gelir. Kil minerallerinin ve oksitlerin köşelerinde bulunan pozitif yüklerle organik maddenin negatif yükü pH'ya çok bağımlı olduklarından bu elektrostatik karşılıklı etkileşimler toprağın pH'sı tarafından yönlendirilir. Birbirine yaklaşan iki parçacık arasındaki itmenin, karşı iyonların aynı elektriksel yüke sahip olması,

ortamdaki adsorbe edilmiş moleküllerin bağlanma derecesi ve elektriksel çift tabaka alanındaki yoğunlaştırılmış çözücünün varlığı ile gerçekleşebilmektedir. İki parçacık arasındaki çekme, bu parçaların birbirine 15 \AA^0 'dan daha az aralığa kadar yaklaştıklarında meydana gelmekte ve bu olay çeşitli faktörlerin etkisi ile ortaya çıkmaktadır. İki parçacık arasındaki çekimi sağlayan bu faktörlerin, atomlar ve moleküller arasındaki Van der Waals güçleri, zincir moleküller sayesinde köprülerin oluşması, yüzeylerdeki pozitif ve negatif yükler arasındaki Coulomb güçleri ile birbirine karışmayan ögeler arasındaki (su-hava-menisküs güçleri gibi) sınır yüzeyi güçleri olduğu bildirilmektedir (Ünal ve Başkaya, 1981).

Özbek ve ark. (1993) tarafından, humin maddelerin adsorbsiyon gücünün birçok besin maddesinin bağlanmasında etkili olduğu, özellikle turbalar da ve kilce fakir mineral topraklarda bu bağlanmanın boyutunun ileri düzeyde pH'ya bağımlı olduğu belirtilmektedir. Organik maddeler uzun dallanma gösteren, yüksek fleksibiliteye sahip, fazla miktarda reaksiyona girebilen gruplar ihtiva eden molekül zincirlerinden meydana gelmişler ise bu durumda kuvvetli bir bağlanma söz konusudur (Ünal ve Başkaya, 1981).

Pestisitlerin topraklardaki kalıcılığı, pestisit, toprak ve çevre şartlarına bağlı olarak farklılık göstermektedir (Çizelge 1). Pestisitler toprakta iki yolla dağılır. Bunlar: a) Çözünerek ve drenaj sularına karışarak sürüklenme yoluyla b) Mikroorganizmaların biyokimyasal etkileri sonucu hidroliz ve oksidasyonla bozulması, çözünebilir bileşikler oluşturup karbon gazı ve amonyak çıkartıp basit bir mineral yapıya dönüşmek suretiyledir (Öztürk, 1997).

Pestisitlerin fiziko-kimyasal doğası, toprak reaksiyonu, kolloid değişim yüzeylerindeki katyonların doğası, toprak nem içeriği, formülasyon doğası ve sıcaklık pestisitlerin toprak sistemleri tarafından tutulumunda doğrudan etkili olurken, substrat olarak toprağın fiziksel özellikleri ve dış ortamın iklim koşulları dolaylı yoldan etki etmektedir. Son yıllarda insektisit, herbisit ve fungusitlerin topraktaki davranışları konusunda birçok araştırma yapılmaktadır. Adsorbsiyon olgusu birçok araştırmacı için belirli pestisitlerin değişik topraklardaki veya diğer pestisitlerle arasındaki

biyo-aktivite farklılıklarının açıklanması için başvurulan konu olmuştur. Adsorbsiyon, pestisitlerin topraktaki biyo-aktivitesini değişik düzeylerde etkilediği için pestisitlerin farklı

kombinasyonları ile topraklar arasındaki ilişkinin büyüklüğü ve doğası da çeşitlilik göstermektedir (Bailey and White, 1984).

Çizelge 1. Pestisitlerin topraktaki kalıcılık durumları (Öztürk, 1997)

KALICILIK DURUMU	SÜRE	PESTİSİT GRUBU
Kalıcı değil	1-12 hafta	Organik fosforular ve Carbamat'lar
Orta derecede kalıcı	1-18 ay	2,4-D, Atrazin ve diğer birçokları
Kalıcı	2-5 yıl	Klorlandırılmış hidrokarbonlular
Devamlı kalıcı	Hiç bozulmadan devamlı	Civa, arsenik ve kurşun bileşikleri

Martin and Camazano (1991) tarafından yapılan bir çalışmada, organik fosforlu pestisitlerin kimyasal yapısının, bu pestisitlerin toprağın kolloidal bileşenleri tarafından adsorbsiyon'undaki etkileri belirlenmiştir. Çalışmada, methyl parathion, ethyl parathion, methyl paraoxon ve ethyl paraoxon'un farklı kil ve organik madde içeriğine sahip sekiz topraktaki adsorbsiyon düzeyi araştırılmıştır. Araştırmacılar, thiofosfataz methyl parathion ve ethyl parathion'un topraklar tarafından adsorbsiyonunun organik madde içeriği tarafından kontrol edildiği, fosfotaz methyl paraoxon ve ethyl paraoxon'un ise daha çok toprakların kil içeriği ile ilişkili olduğu bildirilmiştir. Araştırmacılar ayrıca genelleştirilme yapılmaksızın, organik maddenin toprak ve sıvı ortamlardaki pestisitlerin adsorbsiyonun' dan sorumlu önemli bir etken olduğunu bildirmişlerdir.

Grover (1966), toprağa organik madde ilavesinin 2-chloro-4,6-bis(etilamino)-s-triazine (simazine)'nin ağır killi topraklardaki etkinliğini azalttığını belirtmiştir. Mersie and Foy (1985) tarafından yapılan bir çalışmada da, klorosulfuron'un fitotoksik etkisi ayrıca toprakların fiziksel ve kimyasal özellikleri ile olan ilişkileri altı farklı topraktaki araştırılmıştır. Çalışmada, oldukça değişkenlik gösteren toprak organik maddesinin klorosulfuron fitotoksitesitesi ile oldukça yüksek ilişki içinde olduğu, organik madde ile klorosulfuron fitotoksitesitesi arasında ters bir ilişkinin bulunduğu, toprakların kil içeriği ile klorosulfuron fitotoksitesitesi arasında ise önemli bir ilişkinin gözlenmediği bildirilmiştir.

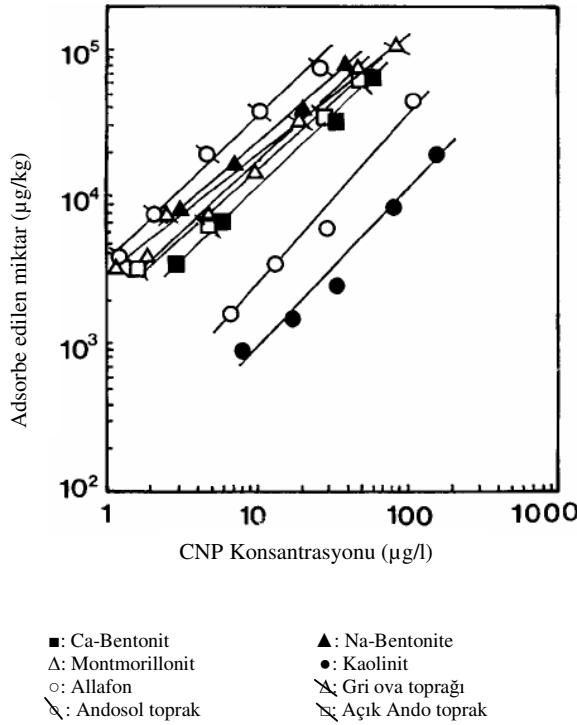
Fushiwaki and Urano (2001) tarafından yapılan bir çalışmada, 10 farklı pestisit için üç farklı toprak (Çizelge 2) ile kil minerallerindeki (Çizelge 3) adsorbsiyon düzeyi ve biyo-degradasyonu araştırılmıştır. Pestisitlerin adsorbsiyon'unun Freundlich eşitliği (Çizelge 4) ile açıklandığı çalışmada, isoprothiolane'nin düşük düzeyde adsorbe olmasına rağmen pentachloronitrobenzene, 2,4,6-trichlorophenyl-4-nitro-phenylether (CNP) ve çeşitli ara ürünlerin topraklarda adsorbe edildiği bildirilmiştir. Araştırmacılar ayrıca pestisitlerin adsorbe olabileceği düzeylerinin allafon ve kaolinit kil mineraline göre montmorillonit, gri taban arazi toprağı ve andosol'de daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada CNP' ye ait adsorbsiyon düzeyi Şekil 1 de verilmiştir. Çalışmada toprakların "k" (bağlanma enerjisi) ve "n" (tutulmuş şiddeti) değerinin kil minerallerinkinden daha büyük değerlerde olduğu, kil mineralleri içinde de en yüksek "k" değerinin montmorillonit, Ca-Bentonit ve Na-Bentonit'in sahip olduğu belirtilmiştir. Araştırmacılar geniş yüzey alanına sahip olan montmorillonit grubu bu kil minerallerinin organik bileşiklerini adsorbe ettiklerini belirtmişlerdir. Çalışmada, allafon ve kaolinit dışında pestisitlerin kil mineralleri tarafından adsorbsiyon kapasitelerinin PCTA>PCB>CNP-H2>CNP~PCA>PCNB>chlorothalonil>Tolclof osmethyl>Oxadiazon>Isoprothiolane olarak gerçekleştiği belirtilmiştir. Araştırmacılar, genel olarak yapılmış olan birçok çalışmada adsorbe olan pestisit miktarının toprakların organik karbon içeriği ile ilişkili olduğunu bildirmesine rağmen aynı sonucu elde edemediklerini belirtmişlerdir.

Çizelge 2. Toprak örneklerinin bazı özellikleri (Fushiwaki ve Urano, 2001)

TOPRAK MATERYALİ	ORGANİK KARBON (%)	YÜZEY ALANI (m ² /g)	KATYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ (meq/100g)
Andosol	5,2	120	29,1
Gri taban arazi toprağı	1,4	36	24,2
Açık Andosol	1,2	27	28,8

Çizelge 3. Kil minerali örneklerinin bazı özellikleri (Fushiwaki ve Urano, 2001)

KİL MİNERALLERİ	YÜZEY ALANI (m ² /g)	KATYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ (meq/100g)
Montmorillonit	323	105
Na-Bentonit	171	55,6
Ca-Bentonit	372	83,1
Allofan	271	45,0
Kaolinit	29	4,6



Şekil 1. CNP'nin Freundlich adsorpsiyon izotermi (Fushiwaki ve Urano, 2001).

Shimizu (1990) tarafından, topraklardaki düşük organik madde içeriğinden dolayı organik karbon ile adsorpsiyon arasında önemli bir ilişkinin bulunmadığı, ayrıca organik kimyasalların topraktaki inorganik maddeler üzerinde adsorbe olduğu belirtilmiştir. Kanazawa (1989), toprakların pestisit adsorpsiyon sabitesi (n) ile pestisitlerin fiziko-kimyasal özellikleri arasında önemli bir ilişkinin bulunduğunu belirtmiştir.

Bailey and White (1970), pestisitlerin topraklardaki adsorpsiyonu üzerine etki eden faktörler üzerine yapmış oldukları bir çalışmada, montmorillonit'in sahip olduğu geniş yüzey alanından dolayı önemli bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Weber et al. (2004) pestisitlerin toprak/çözelti ortamındaki dağılım katsayısının (*K_d*) yaygın olarak toprak tarafından pestisit tutulumu olarak ifade edildiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar yapmış oldukları bir çalışmada, Pestisit gruplarının "*K_d*" değerini 57 adet pestisiti içeren Carboxy asit, amino sulfonil asit, hydroxy asit, zayıf bazlı bileşikler ve iyonize olmayan amide/anilide, carbamate, dinitroaniline, organochlorine, organophosphate, ve phenylurea bileşenli pestisitlerde belirlemişlerdir. Çalışmada organik madde (OM), kil içeriği ve pH gibi toprak özelliklerinin pestisitlerin kimyasal özellikleri ile ilişkili oldukları, tüm pestisitlerin "*K_d*" değerlerinin % OM ve % OM+ % kil ile önemli ilişki içinde bulunduğu bildirilmiştir (Çizelge 5).

Çalışmada ayrıca, pestisit tutulumu ve OM içeriği arasında elde edilen pozitif bir ilişkinin, OM veya organik karbonun (OC) pestisit hareketsizliğinden sorumlu başlıca toprak bileşenleri olduğu açıklanmıştır. Kilin dışındaki tüm toprak özelliklerinin *NHSO₂* asit grubuna ait pestisitlerin "*K_d*" değeriyle eşit ilişki içinde olduğu fakat en yüksek ilişkinin üç toprak özelliği ile (OM, kil ve pH) gerçekleştiği belirtilmiştir (Çizelge 5).

Çizelge 4. Freundlich eşitliğinde “*k*” ve “*n*” değerleri (Fushiwaki ve Urano 2001).

PESTİSİT	$k (l^{1/n} \mu g^{1-1/n} kg^{-1})$								<i>n</i>							
	A	B	C	D	E	F	G	H	A	B	C	D	E	F	G	H
PCNB	2000	1500	300	800	1000	200	40	20	1,0	1,0	0,91	0,91	0,83	0,71	0,83	0,86
PCA	4000	1200	600	300	420	1000	10	4	1,2	1,0	0,91	0,83	0,71	0,83	0,63	0,56
PCTA	30000	20000	9000	20000	42000	-	7000	4400	1,0	0,91	1,2	0,67	0,87	-	0,71	0,80
PCB	15000	10000	4000	8000	12000	9000	80	40	1,7	1,7	1,2	1,2	1,1	1,2	0,74	0,74
CNP	3200	3000	1700	1700	3000	1000	180	80	1,0	1,2	1,0	1,1	1,0	1,0	0,83	0,95
CNP-NH ₂	6500	6000	1700	2000	2000	3000	2000	4000	2,0	2,5	2,2	1,8	1,8	2,0	2,0	2,0
Chlorothalonil	700	500	300	1000	2000	1000	70	110	1,4	1,5	1,3	1,2	-	-	1,3	1,1
Isoprothiolane	40	50	10	70	-	-	60	10	1,2	1,4	1,3	1,2	-	-	1,3	1,1
Oxadiazon	150	120	100	300	-	-	180	80	0,9	0,9	1,0	0,90	-	-	1,1	1,1
Tolclofosmethyl	300	300	50	150	-	-	50	20	1,0	1,1	1,1	0,91	-	-	0,83	0,91

A: Andosol

D: Montmorillonit

G: Allafon

PCA: Pentachloroaniline

CNP: 2,4,6-Trichlorophenyl-4-nitrophenylether

B: Gri taban arazi toprağı

E: Na-Bentonit

H: Kaolinit

PCTA: Pentachlorothioanisole

CNP-NH₂: 2,4,6-Trichlorophenyl-4-aminophenylether

C: Açık andosol

F: Ca-Bentonit

PCNB: Pentachloronitrobenzene

PCB: Pentachlorobenzene

Çizelge 5. Çalışmada kullanılan pestisit ve pestisit gruplarının toprak özellikleri ve “Kd” değerleri ile olan ilişkisi için korelasyon katsayısı (r) ve çoklu korelasyon (R) katsayıları (Weber et al., 2004)

PESTİSİT FAMİLYASI	TOPRAK ÖZELLİKLERİ			OM ve Kil
	OM %	Kil %	OM+Kil %	
Tüm pestisitler	0,04** (2224)	0,02 (2159)	0,08*** (2153)	0,26*** (2153)
COOH asit	0,08 (208)	0,11 (208)	0,13 (208)	0,21*** (208)
NHSO ₂ asit	0,39*** (139)	0,05 (139)	0,45*** (139)	0,33*** (139)
Hydroxy asit	0,64*** (31)	0,54*** (31)	0,70*** (31)	0,44*** (31)
Zayıf baz	0,27*** (976)	0,14*** (922)	0,30*** (918)	0,36*** (922)
Amid/Anilid	0,57*** (106)	0,20** (106)	0,57*** (106)	0,31*** (106)
Carbamate	0,17 (81)	0,03 (81)	0,28 (52)	0,30 (81)
Dinitroaniline	0,14 (47)	0,19 (47)	0,03 (19)	0,40*** (47)
Organochlorine	0,37** (45)	0,23 (45)	0,36 (12)	0,24 (45)
Organophosphate	0,29** (198)	0,17** (198)	0,13 (131)	0,44*** (198)
Phenylurea	0,21*** (270)	0,01 (262)	0,15 (108)	0,03 (262)

OM= organik madde, :%5 (**) ve %1 (***) düzeyinde önemli

Ayrıca hydroxy asit grubuna ait pestisitlerin “Kd” değerlerinin toprakların OM ve kil içeriği ile ilişkili olduğu, pestisit tutulumunun topraktaki OM içeriğindeki artışla birlikte arttığı bildirilmiştir. Zayıf bazik özelliğe sahip pestisitlerin “Kd” değerlerinin OM ve kil içeriği ile ilişkili olmasına rağmen pH ile ilişkili olmadıkları fakat çoklu ilişkide ise OM, pH ve kilin “Kd” değeri üzerinde önemli etkisi olduğu bildirilmiştir (Çizelge 5). Zayıf asidik özellikteki pestisitlerin topraktaki tutulumunda organik maddenin etkisine dair benzer sonuçlar Kozak ve ark. (1983), Liu and Weber,(1985), Shea, (1986), Nicholls and Evans (1991); kilin etkisine ait sonuçlar ise (Weber and Swain, (1993), Seybold and Mersie, (1996), Singh et al. (2001) tarafından yapılan çalışmalarda da belirtilmiştir.

Yine aynı araştırmacılar yapmış oldukları çalışmada, uygulanan 32 pestisitın Kd değerlerinin toprak özellikleri ile yakın ilişki içinde olduğu (Çizelge 5), COOH ve NHSO₂ asit familyasına ait 10 pestisitın Kd değerlerine bakıldığında toprakların OM içeriği ile güçlü bir ilişki içinde olduğunu bildirmişlerdir. Zayıf bazik özellikteki pestisit familyasına ait 8

pestisitın bir veya üçten fazla toprak özelliği ile güçlü bir ilişki içinde olduğu, pestisit tutulumunun OM ve kil içeriğindeki artış pH düzeyindeki azalışla birlikte arttığı belirtilmiştir. Bununla birlikte iyonize olmayan 14 pestisitın Kd değerlerinin toprağın OM ve kil içeriği ile güçlü bir ilişki içerisinde olduğu ve bu toprak bileşenlerinin artışıyla birlikte arttığı belirtilmiştir (Çizelge 5).

Spark and Swift (2002), katı ve çözünmüş organik madde fraksiyonlarının, farklı kil minerali ve organik karbon içeriğine sahip İngiltere’deki Sonning I, Sonning II, Sonning III, Broad ve Denchworth serilerine ait topraklardaki (Çizelge 6) pestisit tutulum davranışları üzerine etkilerini araştırmışlardır. Pestisit olarak atrazin, 2,4-D, isoproturon ve paraquat’ın kullanıldığı çalışmada, atrazin, isoproturon ve paraquat’ın tutulum davranışlarının katı fazdaki toprak bileşenleri tarafından önemli düzeyde etkilendiği ve çözünmüş organik maddenin etkisinin düşük olduğu belirtilmiştir (Şekil 2a, b, c). Araştırmacılar 2,4-D tutulumunun topraktaki çözülebilir organik madde tarafından düşük düzeyde etkilendiği, ancak bu etkinin

adsorbsiyon yüzeylerindeki çözünebilir organik madde ile pestisit arasındaki rekabette kaynaklanmış olabileceği bildirilmiştir. Araştırmacılar ayrıca, söz konusu pestisitlerin tutulumunda katı fazdaki organik fraksiyon ile toprağın kil minerali içeriğinin temel faktör olarak görülebileceğini bildirmişlerdir. Çalışmada ayrıca, tüm topraklardaki pestisit

adsorbsiyon düzeyinin sırasıyla 2,4-D < atrazin < isoproturon < paraquat olarak gerçekleştiği, atrazin ve 2,4-D pestisitlerinin topraklar tarafından tutulum sırasının ise toprakların içerdiği organik karbon miktarındaki yüksekliğe bağlı olarak sırasıyla Sonning I < Sonning II < Sonning III \approx Denchworth < Broad toprak serilerinde meydana geldiği bildirilmiştir.

Çizelge 6. Uygulanan 32 pestisit için ortalama *Kd* değerleri ve toprak özellikleri ile olan ilişkisi (Weber et al., 2004)

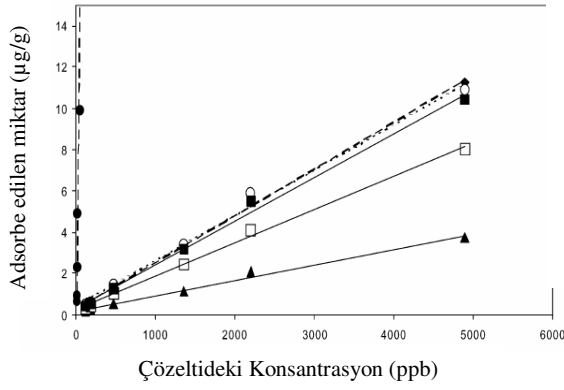
PESTİSİTLER	ORTALAMA <i>Kd</i>	İLGİLİ TOPRAK ÖZELLİĞİ	ÖNEMLİLİK DÜZEYİ ^b
COOH ASİT			
Pyrithiobac	0,27	OM	0,99**
Quinchlorac	1,24	OM	0,99***
NHSO ₂ ASİT			
Azimsulfuron	1,26	pH	0,99**
Bensulfuron	7,47	pH	0,97**
Ethametsulfuron-methyl	2,12	OM	0,98
Flupysulfuron-methyl	0,37	OM, pH	0,89**
Nicosulfuron	0,69	pH	0,99***
Primisulfuron	0,17	pH	0,98***
Rimsulfuron	0,87	pH	0,99**
Tribenuron-methyl	1,08	pH	0,98**
ZAYIF BAZ			
Anilazine	20,6	pH	0,99**
Diniconazole	39,7	OM	0,95**
Dipropetryn	9,84	OM	0,92***
Hexazinone	0,45	OM, pH	0,92***
Propiconazole	6,27	Kil	0,53*
Thiabendazole	9,55	OM, Kil, pH	0,99***
Triadimenol	3,89	OM, pH	0,83**
Tricyclazole	23,0	Kil	0,99**
İYONİZE OLMAYAN CARBAMATE			
Carbaryl	1,63	OM, Kil	0,69*
İYONİZE OLMAYAN DİNİTROANİLİNE			
Ethalfuralin	205	OM	0,99***
İYONİZE OLMAYAN ORGANOPHOSPHATE			
Isazofos	1,48	OM	0,99**
Phorate	6,47	OM	0,96***
Piperphos	31,8	OM, Kil	0,61*
Profenophos	22,0	OM, Kil	0,99**
Triclorfon	0,27	OM, Kil	0,84**
İYONİZE OLMAYAN PHENYLUREA			
Fenuron	0,76	OM	0,82*
Fluometruon	0,99	OM	0,84***
Monuron	2,04	OM	0,42**
İYONİZE OLMAYAN MISC			
Cinmethylin	5,30	OM, Kil	0,99*
Nitrapyrin	4,14	OM	0,91***
Quinomethionate	106	OM, Kil	0,97*
Propargite	107	OM	0,99***

^a: OM= Organik madde, ^b: %10 (*), %5 (**), ve %1 (***) düzeyinde önemli

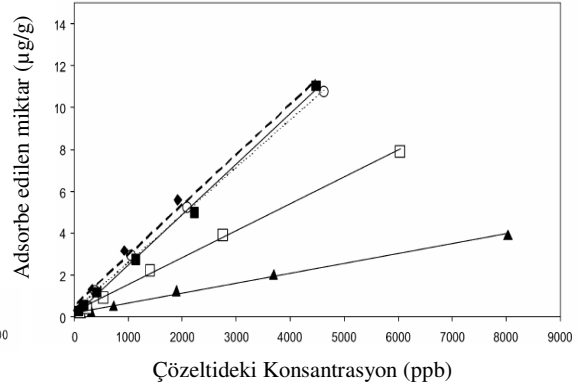
Çizelge 7. Toprak özellikleri (Spark and Swift, 2002)

	Sonning I	Sonning I	Sonning I	Broad	Denchworth
KİL MİNERALLERİ					
Smektit	Az	Az	Orta	Orta	Fazla
Mika	Orta	Orta	Orta	Az	Az
Kaolinit	Orta	Orta	Orta	Az	Az
TOPRAK ÇÖZELTİSİ BİLEŞENLERİ					
pH	7,6	7,0	7,0	7,3	7,4
EC mS/cm	0,19	0,26	0,27	0,80	0,37
DOC (ppm)	23	51	60	117	55
ORGANİK KARBON ÖZELLİKLERİ					
% OC (toplam toprak)	1,25	2,05	3,30	6,3	3,25
DOC/OC (%)	0,18	0,25	0,18	0,19	0,17

DOC: Çözünebilir Organik Karbon OC: Organik Karbon

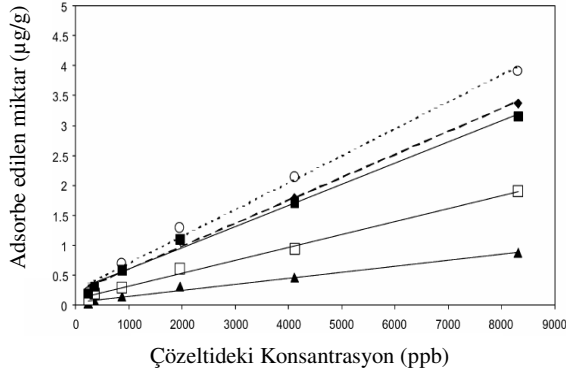


Şekil 2a. Toprak tarafından adsorbe edilen atrazin miktarı (Spark ve Swift, 2002)



(▲): Sonning I (□):Sonning II (■):Sonning III (○):Broad (◆): Denchworth

Şekil 2c. Toprak tarafından adsorbe edilen isotroturon miktarı (Spark ve Swift, 2002)



Şekil 2b. Toprak tarafından adsorbe edilen 2,4-D miktarı (Spark and Swift, 2002)

Grover (1977) yaptığı çalışmada, dicamba (3,6-dichloro-o-anisic acid), picloram (4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid) ve 2,4-D [(2,4-dichlorophenoxy)acetic acid] isimli herbisitlerin topraktaki hareketi Kanada da dağılım gösteren 5 prairie toprakta araştırmıştır. Çalışmada, asidik özellikteki bu üç herbisit hareketindeki azalmanın sırasıyla Asquith kumlu tın > Indian Head tın > Regina ağır kil > Weyburn Oxbow tın > Melfort tın şeklinde gerçekleştiği bildirilmiştir. Çalışmada, genelde herbisit dağılım katsayısının Freundlich sabitesi ‘k’ ile karşılaştırıldığında önemli derecede toprak organik madde içeriği ile ilişkili olduğu, aynı ilişkinin kil içeriğinde gözlenmediği bildirilmiştir. Çalışmada ayrıca her üç herbisit 10 cm’lik toprak derinliğine yığılıp birikme miktarı araştırılmış ve sırasıyla dicamba > picloram > 2,4-D sıralamasının elde edilmiştir.

Almendros (1995) tarafından yapılan bir çalışmada, 12 farklı pestisit (alachlor, atrazine, carbofuran, 2,4-D, 2,4-DB, methyl parathion, metoxuron, monouron, prometryne, propanil, fenoprop and chloranil) farklı metotlarla elde edilmiş 11 humik ürün tarafından tutulumu, nötr ve kireçli topraklarda araştırılmıştır. Çalışmada, nötr ve kireçli topraklara yapılan potasyum humat ilavesi ile pestisit tutulumunda artış elde edilmiştir. En yoğun etkileşimin nötr toprak örneklerinde meydana geldiği ancak humik maddelerin pestisit tutulumu üzerindeki en yüksek etkisinin ise kireçli topraklarda gerçekleştiği bildirilmiştir. Araştırmacı tarafından, tutulumun hidrofobik etkileşim tarafından etkilendiği, tutulumda van der Waals ve moleküler bağlanmanın başlıca rol alan etmenler olduğu bildirilmiştir. Humik asit karakteristikleri ile pestisit tutulumu arasında önemli bir ilişki olduğu, bunda materyalin aromatik/alifatik oranının ve parçacık büyüklüğünün etkili olduğu belirtilmiştir.

Shea (1989) tarafından, organik maddenin herbisit tutulumunda en önemli toprak bileşeni ve birçok pestisit adsorbsiyonunun da humifiye olmuş organik materyalin ideal bir substrat olduğu bildirilmektedir. Ayrıca materyallerin bileşimindeki farklılığın ve materyalin bulunduğu konumdaki dağılım düzeyinin pestisit adsorbsiyonunun da önemli bir etkiye sahip olduğu bildirilmiştir. Topraklar arasındaki herbisit adsorbsiyon dağılım katsayısındaki (K_D) çeşitliliğin, sıklıkla toprakların organik madde ve organik karbon içeriği tarafından etkilendiği ve bu iki faktörün adsorbsiyon dağılım katsayısını azalttığı bildirilmiştir.

3. Sonuç ve Öneriler

Pestisitlerin toprak tarafından adsorbsiyonu organik ve inorganik katı toprak

fazı tarafından etkilenmektedir. Bu konuda gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre topraktaki katı fraksiyonun pestisit tutulumundaki önemi, ortamda bulunan miktarları ile ilişkili olmaktadır. Önemli birçok pestisit topraktaki organik madde tarafından ve genişleyebilir kil mineralleri tarafından güçlü bir şekilde tutulmaktadır. Pestisitlerin kolloidal fraksiyonlar tarafından tutulumunda pestisitlerin yapısal özellikleri de önemli olmaktadır. Asidik özellikteki pestisitler organik madde tarafından orta düzeyde adsorbe edilirken, kil mineralleri ve metal hidroksitler tarafından daha az düzeyde adsorbe edilmektedir. İyonik özelliğe sahip olmayan pestisitler organik madde tarafından oldukça güçlü bir şekilde adsorbe edilmekteyken kil mineralleri tarafından adsorbsiyon daha çok organik fosfatlar ve diğer çeşitli pestisit gruplarında önemli olmaktadır. Toprakların organik fraksiyonları herbisit aktivitesini etkileyen en önemli faktörlerden biridir ve toprakta organik madde miktarı artarken herbisit aktivitesi azalmaktadır. Organik pestisitler hem organik hem de inorganik yüzeyler tarafından tutulmakta ve bu olay kolloidlerin kimyasal özelliklerine bağlı olarak gerçekleşmektedir.

Toprağa bulaşan pestisit ve diğer kirleticilerin yer altı sularına karışması veya yüzey akışı ile farklı bölgelere taşınması önemli riskler taşımaktadır. Özellikle kaba tekstürlü, organik ve inorganik fraksiyon oranı düşük olan topraklarda (kumlu, kumlu tın vb.) kirletici veya pestisitlerin yer altı sularına karışma riski daha fazladır. Organik madde artışıyla hem pestisit tutulumunda sağlanacak artış hem de toprak organizma sayısı artışıyla pestisitlerin biyolojik olarak bozulmasının sağlanması, kirleticilerin meydana getireceği riski azaltacaktır.

Kaynaklar

- Almendros, G., 1995. Sorptive interactions of pesticides in soils treated with modified humic acids. *European Journal of Soil Science* 46 (2): 287-301
- Bailey, G.W. and White, J.L., 1970. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. *Residue Rev.*, 32: 29-92.
- Bailey, G.W. and White, J.L., 1984. Review of Adsorption and Desorption of Organic Pesticides by Soil Colloids, with Implications Concerning Pesticide Bioactivity. *J. Agr. Food Chem.* 12: 324-32.
- Calvet, R., 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Persp.*, 83: 145-177.
- Carringer, R.D., Weber, J.B., and Monaco, T.J., 1975. Adsorption-Desorption of Selected Pesticides by Organic Matter and Montmorillonit *J Agric Food Chem.* 23 (3): 568-574.

- Fushiwaki, Y. and Urano, K., 2001. Adsorption of Pesticides and Their Biodegraded Products on Clay Minerals and Soils. *Journal of Health Science*, 47(4): 429-432.
- Grover, R., 1966. Influence of Organic Matter, Texture, and Available Water on the Toxicity of Simazine in Soil. *Weeds*, 14(2): 148-151.
- Grover, R., 1977. Mobility of Dicamba, Picloram and 2,4-D in Soil Columns. *Weed Science*, 25(2): 159-162.
- Hamaker, J.W. and Thompson, J.M., 1972. Adsorption. In: C.A.J. Goring and J.W. Hamaker (Editors), *Organic Chemicals in the Soil Environment*, 1. Marcel Dekker, New York, pp. 49-143.
- Hassett, J.J., Banwart, W.L., and Griffin, R.A., 1983. Correlation of Compound properties with Sorption Characteristics of non-polar Compounds by Soils and Sediments: Concepts and Limitations. In: C.W. Francis and S.I. Auerbach (Editors), *Environment and Solid Wastes*. Butterworths, Boston, pp. 161-178.
- Ibaraki, M. and Sudicky, E.A., 1995. Colloid-facilitate contaminant transport in discretely fractured porous media 1. Numerical formulation and sensitivity analyses, *Water Resour. Res.* 31: 2945–2960.
- Kanazawa, J., 1989. Relationship between the Soil Sorption Constants for Pesticides and Their Physicochemical Properties. *Environ. Toxicol. Chem.*, 8, 477-484.
- Karathanasis, A.D., 1999. Subsurface Migration of Cu and Zn Mediated by Soil Colloids', *Soil Sci.Soc. Amer. J.* 63, 830–838.
- Kozak, J., Weber, J.B., and Sheets, T.J., 1983. Adsorption of prometryn and metolachlor by selected soil organic matter fractions. *Soil Sci.* 136, 94–101.
- Liu, S.L. and Weber, J.B., 1985. Retention and Mobility of AC 252214 (imazaquin), Chlorsulfuron, Prometryn and SD 95481 (cinmethylin) in Soils. *Proc. South. Weed Sci. Soc.* 38, 465–474.
- Liang, L. and McCarthy, J.F., 1995. Colloidal Transport of Metal Contaminants in Groundwater' in H. E. Allen, C. P. Huang, G. W. Bailey and A. R. Bowes (eds), *Metal Speciation and Contamination of Soil*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, U.S.A., pp 87–112.
- Mersie, W. and Foy, C.L., 1985. Phytotoxicity and Adsorption of Chlorsulfuron as Affected by Soil Properties. *Weed Science*, Vol. 33, No. 4, pp. 564-568.
- Nicholls, P.H. and Evans, A.A., 1991. Sorption of Ionisable Organic Compounds by Field Soils. Part 2: Cations, Bases and Zwitterions. *Pestic. Sci.* 33, 331–345.
- Ouyang, Y., Shinde, D., Mansell, R.S., and Harris, W., 1996. Colloid-enhanced Transport in Subsurface Environments: A review', *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 26, 189–204.
- Özbek, H., Kaya, Z., Gök, M., ve Kaptan, H., 1993. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi Kitabı, Yayın no: 73, Ders Kitapları Yayın no: A-16, ss: 77-119, Adana.
- Öztürk, S., 1997. Tarım ilaçları. 2. Baskı, Ak Basımevi. s: 127-132. İstanbul.
- Puls, R.W. and Powell, R.M., 1992. Transport of Inorganic Colloids through Natural Aquifer Material: Implications for Contaminant Transport', *Environ. Sci. Technol.* 26, 614–621.
- Richard, D.C., Jerome, B.W. and Thomas, J.M. 1975. Adsorption-Desorption of Selected Pesticides by Organic Matter and Montmorillonite. *J. Agric. Food. Chem.* Vol: 23 No: 3, p: 568-572.
- Sanchez-Martin, M.J. and Sanchez-Camazano, M., 1991. Relationship between the Structure of Organophosphorus Pesticides and Adsorption by Soil Components *Soil Science SOSCAK*, Vol. 152, No. 4, p 283-288.
- Seta, A.K. and Karathanasis, A.D., 1997a. Stability and Transportability of Water-Dispersible Soil Colloids', *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 61, 604–611.
- Seta, A.K. and Karathanasis, A.D., 1997b. Atrazine Adsorption by Soil Colloids and Co-Transport through Subsurface Environments. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 61, 612–617.
- Shimizu, Y., 1990. Sorption of Organic Pollutants in Aquatic Environments: The Effects of Solid Composition. Ph.D. Dissertation, University of Texas at Austin.
- Seybold, C.A., and Mersie, W., 1996. Adsorption and Desorption of Atrazine, Deethylatrazine, Deisopropylatrazine, Hydroxyatrazine and Metolachlor in Two Soils From Virginia. *J. Environ. Qual.* 25, 1179–1185.
- Shea, J.P., 1986. Chlorsulfuron Dissociation and Adsorption on Selected Adsorbents and Soils. *Weed Sci.* 34, 474–478.
- Shea, J.P., 1989. Role of Humified Organic Matter in Herbicide Adsorption. *Weed Technology*, 3(1): 190–197
- Singh, N., Kloeppe, H., and Klein, W., 2001. Sorption Behavior of Metolachlor, Isoproturon, and Terbutylazine in Soils. *J. Environ. Sci. Health. B.* 36, 397–407.
- Spark, K.M. and Swift R.S., 2002. Effect of Soil Composition and Dissolved Organic Matter on Pesticide Sorption. *The Science of the Total Environment* 298: 147–161.
- Triegel, E.K. and Guo, L., 1994. Overview of the Fate of Pesticides in the Environment, Water Balance; Runoff vs. Leaching, in R.C. Honeycutt and D.J. Schabacker (eds), *Mechanisms of Pesticide Movement into Ground Water*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, U.S.A., pp. 1–13.
- Ünal, H. ve Başkaya, H.S., 1981. Toprak Kimyası Ders Kitabı. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Yayın No: 759, Ankara.
- Weber, J.B. and Swain, L.R., 1993. Sorption of Diniconazole and Metolachlor by Four Soils, Calcium-Organic Matter and Calcium-Montmorillonite. *Soil Sci.* 156, 171–177.
- Weber, J.B., Wilkerson, G.G., and Reinhardt, C.F., 2004. Calculating Pesticide Sorption Coefficients (Kd) Using Selected Soil Properties. *Chemosphere*, 55: 157–166.