



TOPRAK KİRLENMESİ DERSİ
DERS NOTLARI
Prof.Dr.Rıdvan KIZILKAYA
Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Ziraat Fakültesi
Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Samsun



Ders İçerikleri

- Toprak kirliliğine giriş, tanımı
- Toprakların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri
- Ağır metaller ve ağır metallerin topraktaki davranışları
- Toprakların ağır metal kaynakları ve toprak özellikleri üzerine etkileri
- Pestisitler ve pestisitlerin topraktaki davranışları
- Pestisitlerin toprak özellikleri üzerine olan etkileri
- Kimyasal gübreler ve topraktaki davranışları
- Kimyasal gübrelerin toprak kirlenmesi üzerine olan katkıları
- Endüstriyel atıkların toprak kirlenmesi üzerine olan etkileri
- Katı atıkların toprak kirlenmesi üzerine olan etkileri
- Radyoaktif atıkların toprak kirlenmesi üzerine olan etkileri
- Toprak kirliliğinin giderilme yöntemleri
- Fitoremedasyon, Biyoremedasyon

PESTİSİDLERİN TOPRAKTA TUTULMALARI**Rıdvan KIZILKAYA****O.M.Ü. Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü, Samsun****Geliş Tarihi: 13. 03. 1996**

ÖZET: Tarımsal üretimi artırma amacına yönelik olarak kullanılan pestisidler, uygulama dozuna, şekline ve formülasyonuna bağlı olarak çevrede ve son depolanma yeri olan toprakta belirli bir davranış şekli ile hareket ederler. Fazla kullanılan miktarları topraklarda birikmekte ve bir kirlilik oluşturmaktadır. Çeşitli şekillerde toprağa bulaşan pestisidler, toprak yapısına bağlı olarak bir takım tutulma mekanizmaları ile toprakta alıkonmaktadır. Toprakta alıkonmayan pestisidler ya yüzey veya drenaj suları ile ya da bitkiler tarafından alınarak besin zincirinde artan konsantrasyonda birikebilmektedir.

ABSTRACT: The pesticides are used to increase agricultural products act in definite ways environment and in soil where is the final storage plays for pesticides (them). This actions depends on applied amount of pesticides, forms and formulation of pesticides. Extra- used of pesticides stay in the soil and make pollution. They are touched to soil in several forms and kept in there, by using the certain kind of mechanism which is related to soil structure. Certain amount of pesticides, are not saved in the soil, with down either by surface or drenaj system water or by plant and are accumulated in the increasing nutrition- chain concentration.

1. GİRİŞ

İçinde bulunduğumuz çevre çeşitli etkenlerle sürekli olarak kirlenmeye maruz bırakılmaktadır. Bilindiği gibi çevre kirlenmesinde önemli payı olan etkenlerden birisi de tarımsal üretimi artırma amacına yönelik pestisid kullanımıdır. Üretilen pestisidler veya biyosidler tamamen doğaya yabancı karakterde (xenobiotica; xenos: yabancı, bios: yaşam, doğal olarak bulunmayan) maddelerdir. Tarımsal faaliyetler sonucu oluşan Pestisid Kirlenmesi; toprak erozyonu ve sürüklenme yoluyla uygulama noktalarından ayrılıp çevreye dağılmasıyla sonuçlanabilir. Pestisidlerin daha fazla miktarları, aşırı kullanma, kazayla dökülme, depoların uygun olmayan şekilde temizlenmesi, boşaltım yerlerindeki sızmalar veya üretim ve formülasyondan boşaltılan atıklarla artmaktadır.

Pestisidlerin devamlı kullanılmasının limitini çeşitli faktörler tayin etmektedir. Bunlar; bazı hastalık etkeni organizmaların zamanla kendilerini etkileyen kimyasal maddelere karşı dirençli hale gelmeleri, bazı pestisidlerin kolaylıkla biyo-ayrışmaya uğrayıp, uygulandıkları veya taşındıkları çevrede dirençli olarak kalmalarıdır. Tüm bu nedenlerden dolayı pestisidlerin yararlı ve devamlı kullanılma olanağının sağlanması amacı ile ekolojik koşulların daha iyi araştırılması gerekmektedir. Toprakta pestisidlerin hareket ve değişimlerini saptayabilmek için, onların bazı karakteristiklerini, topraktaki reaksiyon ve interaksiyonlarını tartışmak gerekmektedir.

2. PESTİSİDLERİN TOPRAKTAKİ DAVRANIŞLARI

Pestisidler, genel olarak bitki yapraklarına, toprak yüzeyine veya toprağın içine dahil olacak şekilde uygulanırlar. Pestisidler kimyasal stürüktürleri bakımından çok değişkenlik gösteren kimyasal maddelerdir. Toprak bünyesinde bu özelliklerinden dolayı davranışları farklılık göstermektedir. Pestisidlerin çevre ile olan etkileşimleri şu şekilde özetlenebilir.

1. Pestisidler uygulandıktan sonra belirli bir süreç içinde toprakta birikebilirler,
2. Buharlaşabilirler ve herhangi bir değişikliğe uğramaksızın atmosfere karışma yolu ile topraktan kısmen uzaklaşabilirler,
3. Toprak yüzeyinde ışık enerjisi etkisiyle fotodekompozisyona uğrayabilirler,
4. Toprak kolloidleri tarafından absorbe edilerek inaktive edilirler,
5. Sızma suları ile toprağın alt katlarına yıkanır ve topraktan uzaklaşır, fakat su kaynaklarında birikebilirler,
6. Toprak aktif yüzeyleri ve ortam koşullarının etkisiyle kimyasal yıkıma uğrarlar,
7. Mikrobiyal etkilerle ayrışırlar,
8. Bitkilerce alınırlar (Haktanır, 1987).

2.1. Buharlaşma

Pestisidler, buharlaşma ve daha sonraki atmosfere karışma bakımından değişik özellik gösterirler. Buharlaşma yoluyla kayıplar biosidin buharlaşma basıncı ve ortam sıcaklığı ile ilgilidir. Ayrıca bunu artan su kapsamında teşvik

eder; bunun nedeni suyun etkisi ile topraktan desorpsiyonudur. Buharlaşıma ve daha sonra hava yoluyla nakledilmek suretiyle bu kimyasal maddelerin uygulama alanından uzaktaki yerlere ulaştığı bilinmektedir. Dolayısıyla bu türden kimyasal maddelerin topraktan atmosfere doğru olan kaybına sadece yağışlar ile tekrar toprağa dönünceye kadar olan göreceli bir kayıp nazarı ile bakılması mümkündür. Toprak fumigantı olan metil bromid ($\text{CH}_3 \text{Br}$), 20°C 'de 1380 mmHg 'lik yüksek buharlaşma basıncına sahiptir. EPTC, CDEC, trifluralin gibi herbisidler ile PCNB gibi fungusidler ise, buharlaşma yoluyla kayba uğrayacak derecede buharlaşma basıncına sahiptirler ($10^{-4} - 10^{-1}$ mmHg). Buna karşılık klorlu hidrokarbonlar sadece $10^{-4} - 10^{-7}$ mmHg 'lık düşük buhar basıncına sahiptir. Buharlaşıma kaybı artan su içeriği ile birlikte artmaktadır (biosidlerin H_2O yoluyla desorpsiyonu), ancak bazen su içeriğinden bağımsız olmaktadır. Çok kuru topraklarda kayıp genellikle sıfıra yakın olmaktadır.

2.2. Yıkanma

Pestisidlerin sızma sular ile toprak profili içerisinde alt katlara yıkanma eğilimi onların toprak kolloidlerince adsorbe edilme gücü ile yakından ilgilidir. Diğer bir deyimle, sorbsiyonu artıran koşullar, bu moleküllerin yıkanmasını azaltacaktır. Genel olarak toprak profilinde herbisidler diğer fungusid veya insektisidlerden daha hareketli görülmektedir. Örneğin, asit karakterli pichloram en hareketli, linuron ve S-triazinler gibi fenil üreler orta ve lindan gibi klorlu hidrokarbonlar ile parathion gibi fosfor esterleri az hareketli grubu oluşturmaktadırlar.

2.3. Ayrışma Olayları

2.3.1. Fotokimyasal Ayrışma

Pestisidlerin toprak yüzeyinde direk güneş ışığının etkisiyle ayrışması toprak içerisindeki ayrışmalara oranla çok daha düşük seviyededir. Yüksek enerjili ve kısa dalga boylu ultraviyole ışınları bazı kimyasal bağların kırılması için yeterli enerjiyi taşımaktadır. Karbon - karbon bağlarının kırılması için gerekli enerji yaklaşık 88 kcal / mol ve karbon - hidrojen bağları içinde 98 kcal / mol'dür. Ancak kısa dalga boylu ışınların atmosferde önemli düzeyde absorblanmasından dolayı, bu şekilde meydana gelen ayrışmanın miktarı

toprak bünyesinde cereyan eden kimyasal ve biyolojik ayrışmalar kadar önemli değildir.

2.3.2. Kimyasal Ayrışma

Çok sayıdaki pestisid saf kimyasal olaylar ile ayrışabilir. Bunu oluşturan kimyasal reaksiyonlar toprak bileşenleri tarafından katalizlenen veya katalizlenmeyen reaksiyonlar şeklinde ikiye ayrılabilir. Katalizlenmeyen kimyasal ayrışma reaksiyonları; Hidroliz, Oksidasyon, İzomerizasyon ve Tuz oluşumundan ibarettir. Örneğin organofosfat bileşikler alkali hidrolize uğrayarak ayrışabilirler. Asidik hidroliz de 2,4-D gibi bileşikler etkileyen reaksiyonlardandır. Fenil karbamatlardan proximham asid, nötral ve alkali koşullarda hidroliz olabilmektedir. Toprak tarafından oluşturulan katalizlenme olaylarında özellikle topraklar asit karakterli ise, silikat kil fraksiyonu önemli rol oynamaktadır.

Toprak elemanlarının katalitik etkisi genellikle kil minerallerinin yakınındaki artan H konsantrasyonuna atfedilmektedir. Yine, demir oksitler ve amorf alüminyum gibi özel bileşiklerde kimyasal ayrışmayı katalizlemektedir. (Kılıç, 1985).

2.3.4. Biyolojik Ayrışma

Pestisid ayrışmasının bu türü mikroorganizmalar tarafından kontrol altında tutulmaktadır. Bu olay toprakta normal mikrobiyal aktiviteyi etkileyen faktörlerin etkisindedir. Bunlar; toprak sıcaklığı, nem içeriği, organik madde, pH ... vs'dir. Ayrıca mikrobiyal gelişme üzerine etkileri çok değişik olabilmektedir. Kimyasal bileşiklerin toksik konsantrasyonları tüm populasyonları benzer şekilde etkilememektedir. Bazen kullanılan ilaçlar hiç beklenmedik şekilde patojenlerin birinde artmaya neden olabilmektedir. Bunun nedeni patojenik organizmanın teşvik edilmesi olmayıp bu organizma ile rekabet halinde olan veya ona antagonistik diğer türleri inhibe olması şeklinde ortaya çıkabilmektedir. Topraklardaki transformasyon olaylarında görev alan bir çok enzim aktivitesinin tepkileri pestisid türüne, uygulama dozuna ve diğer toprak faktörlerine bağlı olmak üzere çok farklı olmaktadır (Haktanır, 1989).

Biyodegradasyon esnasında oluşturulan metabolitler de ilk defa uygulanan pestisidler kadar ayrışmaya karşı dayanıklı olabilmektedir. Böylece

orjinal pestisidin ayrışma ürünleride toksik etkiyide sürdürebilmektedir. Bunun en güzel örneği, ayrışmaya karşı çok dirençli olan DDT (1,1,1-triklor-2,2-bis(p-klorfenil)-etan)'nin ayrışma ürünleri olan DDE (diklor feniletan) ve TDE (DDD) (tetraklor difenil etan)'dir. DDE'de en az DDT kadar dirençli bir formdur. Yapılan araştırmalar, DDT ile bulaşmış toprakların ıslahı için bu toprakları su altında bırakarak DDT'nin nisbeten daha hızlı bir şekilde ayrışmasının sağlanabileceğini belirtmektedirler (Kearney ve ark. 1969). Bazı Pseudomonas ve Bacillus türlerinin dieldrini 3 ile 10 bilinmeyen metabolite ayrıştırdığı saptanmıştır.

3. PESTİSİDLERİN TOPRAKTA TUTULMASINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Alıkonma veya tutulma organik kimyasal maddelerin toprak su çevrelerindeki akıbet ve davranışlarına etkin olan temel olaylardan biridir. Alıkonma olayı bir pestisid veya her hangi bir organik molekülün toprakta tutulma kabiliyeti ile ilgili olup, o molekülün toprak matriksi içinde ve dışında hareketine engel olmaktadır. Alıkonma olayı kimyasal maddenin atmosfere, yeraltı sularına ve yüzey sularına taşınmasını kuvvetle etkilemektedir.

Adsorpsiyon, prespirasyon ve absorbsiyonun birbirinden ayrımlanması oldukça zor olan olaylardır. Adsorpsiyon, bir toprak parçacık yüzeyinde moleküler tabaka halinde tutulma olayını yansıtırken , çökme (prespirasyon) katı bir yüzey üzerine, ayrı bir katı fazın birikmesi veya bir toprak yüzeyi ile kovalent bağlanma, absorbsiyon ise bir toprak parçacığının veya organizmanın içerisine giriş olarak özetlenebilir (Haktanır, 1994).

Adsorpsiyon toprak - hava veya toprak - su ara yüzeylerinde bir pestisid veya diğer bir organik molekülün birikmesi olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon terimi çoğunlukla reversible bir olay olarak nitelendirilir. Bir kimyasal maddenin toprak parçacıkları yüzeyinde tutulması ve bu kimyasal maddenin o yüzeye olan affinitesine bağlı olarak zamansal bir boyutunun olması adsordsiyonda önem taşımaktadır. Adsordsiyon olayları oldukça çeşitlilik göstermekte, ve bu çeşitlilik öncelikle toprağın heterojenliğinden ve toprakla temasta olan biyolojik, atmosferik ve su sistemlerinden kaynaklanmaktadır.

Pestisidlerin topraktaki adsorpsiyonunun kuvvetini genel olarak aşağıdaki faktörler tayin etmektedir.

3.1. Pestisid molekülünün niteliği

Toprağa ulaşan pestisid molekülünün çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri biyolojik parçalanmalarını ve topraktaki adsorpsiyonunu önemli oranda etkilemektedir. Bu etkilemenin kökeninde,

1. Pestisid molekülünün uçuculuk özelliği,
2. Pestisid molekülünün çözünürlük özelliği,
3. Pestisid molekülünün kimyasal yapısı,
4. Formülasyon şekli gibi özellikler rol oynamaktadır.

Toprak yüzeylerinde olduğu gibi organik bir molekül yüzeyindeki fonksiyonel gruplar kimyasal alıkonma mekanizmasının gücünü etkilemektedir. Örneğin, fenil üre herbisidlerde fenil halkasında Cl^- veya Br^- gibi bir halojenlerin girmesi veya Kloro fenoksi grubu bağlanması zincir uzunluğunun artması ve ilgili alkiloksi türevleri ile ilgili olarak dialkillerin yer alması sonucu adsorpsiyon artış gösterir. Hidroksil, metil, halojen veya nitro gibi fonksiyonel grupların tipi, sayısı bağların gücünü olduğu kadar bağlanma için elverişliliği de tayin eder. Genel olarak molekül büyüklüğü arttıkça adsorpsiyon da artmaktadır.

3.2. Toprak kolloidinin türü

Pestisidlerin toprakta adsorbe edilmesinde başlıca rolü kil mineralleri ve organik madde oynamaktadır. Ancak eğer toprağın adsorpsiyon kompleksinde egemen ölçüde oksitler ve hidroksitler varsa, bu takdirde bunlarda pestisid tutulmasında özel bir önem taşıyabilir. Bu durum genellikle organik maddece fakir olan alüminyum ve demir içeren kumlu topraklar ve lateratik topraklarda söz konusudur (Frissel, 1961).

3.2.1. Organik maddeye bağlanma

Organik maddelerin yüksek yüzey alanı ve katyon kapasitesi yanında yüzeyinde çok çeşitli fonksiyonel grupların (hidroksil, karbonil, karboksil ve amino) ve birden fazla kondanase olmuş aromatik çekirdeklerin bulunması organik maddeye çok farklı yapıdaki kimyasalları tutabilme yeteneği kazandırmaktadır. Organik madde bir bakıma çok çeşitli bakteriler üzerinde etkili olan seçici olmayan geniş spektrumlu bir antibiyotiğe benzetilmektedir.

İşte organik maddenin yüzeyinde hem polar (hidrofil) fonksiyonel grupların hemde apolar (hidrofob) aromatik çekirdeklerin bir arada olması değişim yolu ile, çeşitli şekillerde pestisidlerin bağlanmasına yol açmaktadır. Üstelik bir pestisid molekülünün çeşitli gruplarının organik maddenin çeşitli grupları ile birden fazla bağ yapabilmesi organik maddeye bir kere bağlanan pestisid molekülünün kolay kolay yerinden oynamamasına yol açmaktadır. Gerçekten su ile yapılan desorpsiyon çalışmaları organik maddeye tutulan pestisidlerin sınırlı derecede desorbe olduğunu ancak kloroform, aseton, dietileter gibi çözücülerle ekstrakte edilebileceğini göstermiştir. Organik maddelerin ortamdaki kimyasal oksidantlarla uzaklaştırılmasıyla pestisid desorpsiyonunun tama yakın olduğu gözlenmiştir. Örneğin, aldicarb ile bu duruma rastlanmıştır (Kay ve Elrick, 1967).

Lindan'ın topraktaki davranışı şu şekildedir. Adsorbentin (= Adsorbe edici maddelerin) Ca ile doymuş formda olması ve lindan - denge çözeltisi konsantrasyonunun 0.1 mg/lt. olması durumunda smektit 0.8 ; % 6 humus içeren smektitçe zengin kil fraksiyonu 6.4 ve % 22 humus içeren turbamsı (anmoorig) topraklar 35 µg/g adsorbe etmektedir (Mills ve Bilggar, 1969).

Tok'un (1982) Çukurova Bölgesi topraklarında yapmış olduğu tarama çalışmalarında toprak organik maddesi ile toplam DDT (DDT + DDE + DDD) ve toplam organik klorlu kalıntılar arasında sırası ile $r = + 0.912$ ve $r = 0.905$ şeklinde önemli bir ilişki belirlenmiştir. Toprak organik maddesinin topraktaki niceliği yanında niteliği de önem taşımaktadır.

3.2.2. Kil minerallerine tutulma

Kil minerallerinin yüzeylerinde organik maddenin aksine yalnız hidrojen ve hidroksil grupları bulunmaktadır. Eksi yüklü olan bu toprak bileşenlerinin katyonik formda olan pestisidleri (örneğin, paraquat, diquat gibi herbisidleri) ancak iyon değişimi yoluyla tutabilmesi veya pestisidlerde mevcut fonksiyonel gruplarla oldukça zayıf hidrojen bağları yapabilmesi açısından kil minerallerinin pestisidleri tutmada sınırlı kapasitelerinin olabileceği sanılabilir. Ancak bu minerallerin organik maddede bulunmayan bir özelliği vardır ki oda bunların yüzeyindeki suyun anormal yapısıdır. Polarite ile kile bağlanmış olan su

moleküllerinin yoğunluğunun normal suyun yoğunluğundan farklı olduğu ve bu suyun özellikle kil yüzeyinde küçük değerlikli ve yüksek yüklü iyonların bulunması halinde ve yüzey suyunun az olduğu koşullarda kuvvetli bir şekilde disosiyeye olduğu, böylece yüzeydeki asitliğin toprak asitliğinin 2-4 ünite aşağısına indirdiği bilinmektedir. Buna göre de düşük pH değerinde katyon formuna dönebilen s-triazin gibi pestisidlerin kil yüzeyine yaklaştığında hidrojen kazanması ve iyon değişimi yoluyla kil ile sıkı bir şekilde tutulması mümkün olacaktır. Bunun yanı sıra bu pestisidler hidrolize uğrayarak hidrosi formuna dönebilecektir. Bu dönüşüm aynı zamanda pestisidin zehir etkisinin ortadan kalkması demek olacağından killer pestisidler zehirsiz forma dönüştürüyor demektir. Bu dönüşüm sonucu meydana gelen ürünlerin suda çözünürlükleri aniden artmakta, tekrar toprak çözeltisine geçtiklerinde ise fazla su ile (ancak bu sefer zehirsiz formda) toprak kolonundan uzaklaşmaları imkan dahilinde girmektedir. Kil minerallerinin pestisidler zehirsiz forma çevirip toprakta bir çeşit tampon görevi görmeleri, bu minerallerin pestisid akıbetini belirleyen çok önemli bir toprak bileşeni olduğunu açıkça ortaya koymaktadır (Haktanır, 1994). Ilıman iklim bölgelerindeki topraklarda pestisid tutulmasında rol oynayan kil minerallerinden kaolonit, illit ve montmorillonit sırasıyla gittikçe artan pestisid adsorpsiyon kapasitesine sahiptir (Frissel, 1961). Malathion ve Parathion gibi katyonik veya anyonik özellikte olan pestisidlerin kil mineralleri tarafından tutulmaları artmaktadır. Organoklorlu bileşikler daha çok non - polar özellikte oldukları için topraktaki kil mineralleri tarafından tutulmamaktadırlar (Tok, 1993).

3.2.3. Kalsit ile demir ve alüminyum oksitlere tutulma

Organik madde ve kil mineralleri yanında toprakta pestisidler tutacak diğer bileşenleri Kalsit ile demir ve alüminyum oksitlerdir. Tutulma bir yüzey olayı olduğundan ancak ince kil boyutunda CaCO_3 ve Fe ve Al oksitler tutulmada etkinlik gösterebilirler. Bu minerallerinin yüzeylerinin kil yüzeylerinde olduğu gibi oksijen ve hidroksil gibi polar grupların olması ve topraklarda kil minerallerine göre daha düşük oranlarda bulunmaları bunların pestisid tutulmasına olan katkı paylarını azaltmaktadır. Diğer taraftan bu minerallerin yüzeylerinin ne organik nede kil mineralleri yüzeyindeki anormal suyun

bulunmaması bunların adsorpsiyondaki güçlerinin ikinci planda olmasına yol açmaktadır.

3.3. Toprak Reaksiyonu (pH)

pH, pestisidlerin killer ve organik madde ile olan interaksiyonlarında kontrol edici etkin bir faktördür. Genellikle pH hem adsorbe eden hemde edilenin adsorpsiyon özelliklerini etkiler. pH'ya bağlı olarak bazı pestisidler (+) veya (-) yüklenmekte böylece toprak kolloidlerine tutulabilen katyon veya anyon niteliği kazanmaktadır. Düşük pH'da (+), yüksek pH'da (-) yüklenen 2,4-D, picloram gibi asit karakterli pestisidlerle, düşük pH'da proton kabul ederek (+) yüklenen zayıf baz karakterindeki triazinler buna örnek olarak verilebilir (Weber, 1970). Organofosforlu bileşiklerin toprağın pH derecelerinden etkilenme oranı diğer pestisidlere oranla daha nettir. Bu durum söz konusu bileşiklerin daha çok iyonik karakterde olması ile açıklanmaktadır. Farklı organofosforlu preparatlar konu edilerek yapılan denemelerde organofosforlu bileşiklerin asit karakterli topraklarda daha uzun süre kalıcı olduklarının bulgulanmasına karşın, sırası ile diazinon ve malathion ile yapılan persistans denemelerinde kalıcılık sürelerinin hafif alkalın koşullarda daha fazla olduğu bulunmuştur (Tok, 1993).

3.4. Toprak kolloidlerinin yüzeylerinde bulunan sature katyonların çeşidi

3.5. Toprağın nem içeriği

Su, toprak yolu ile pestisidlerin alıkonmasında önemli bir role sahiptir. Hem pestisid için bir solvent olarak, hemde adsorpsiyon yüzeylerinde moleküllerle rekabete girmesi yönünden etki söz konusudur. Toprağın nem düzeyi azaldıkça adsorpsiyon artmaktadır. Toprağın su tutma tansiyonunun tarla kapasitesinin hemen altındaki sınır değerlerde bulunması halinde pestisidlerin büyük kısmının mineralizasyonu optimal düzeyde meydana gelmektedir.

3.6. Pestisidlerin ve kalıntılarının toprak kolloidleri ile kontakt halde kalma süreleri

3.7. Toprak Sıcaklığı

Topraktaki pestisid adsorbsiyonu ekzotermik bir süreçtir. Bu nedenle toprak sıcaklığı yükseldikçe bir miktar desorpsiyon meydana gelmektedir. Ancak mezofilik floranın optimal bir şekilde çalışması için sıcaklığın belli bir seviyede (30-35 °C) bulunması gereklidir (Haktanır, 1987).

3.8. Pestisidlerin suda çözünürlük derecesi

Pestisidlerin adsorbe olma gücü suda çözünürlük gibi faktörlerle yakından ilişkilidir. Asit özellikteki maddelerin (örn. pickloram) suda çözünürlükleri oldukça iyidir, hemen hiç bağlanmazlar ve bu nedenle çok mobildirler. Fenilüre (örn. linuran) ve S-triazinler (örn. simazin) orta derecede mobildirler. Klorlanmış hidrokarbonlar (örn. lindan) ve P-esterler (örn. parathion) ise az mobildirler. Ayrıca biyosidler oldukça gevşek bağlıdırlar ve toprak çözeltisinin seyrelmesi durumunda (örn. kuvvetli yağmur) tekrar çözeltiye geçmektedirler (Litz ve Blume, 1985). Böyle bir durumda kök bölgesini terkeden biyosidler özellikle humusca fakir, soğuk, yarı humid iklimlerin kumlu topraklarında taban suyuna ulaşmaktadır. Kuzey Almanya'da bir kaç yıl süre boyunca mısıra uygulanan yoğun atrazin sadece mısırı izleyen buğday bitkisini olumsuz etkilemekle kalmamış, aynı zamanda kumlu topraklarda taban suyunun önemli ölçüde kontaminasyonuna (6µg/lit.'ye kadar) neden olmuştur (Ahisdorf, 1987).

4. PESTİSİDLERİN ADSORBSİYON İZOTERMLERİ

Adsorbsiyon izotermi; sabit basınç ve sıcaklık altında katılar tarafından çözeltielerin adsorbsiyonunu uygun bir şekilde kantitatif olarak tanımlayan bir terim olup adsorbe olan miktarı göstermektedir. Adsorbsiyon miktarı, adsorbe edicinin adsorbe olanı çekme gücüne bağlıdır. Yöntemde prensib olarak bir adsorbe ediciye belli miktarda adsorbe edilen maddelerden ilave edilir. Daha sonra çözeltiden uzaklaşan yani adsorbe edilen miktarı belirlenir. Fakat burada denge koşulları hakim olmalıdır. Bu nedenle ortam koşulları dengede ve sabit tutulmalıdır (Usta, 1995). Adsorbsiyon izotermi için kullanılan matematiksel tanımlar "Freundlich" ve "Langmuir" eşitlikleridir.

4.1. Langmuir Eşitliği

Langmuir adsorbsiyon izotermi, orjinal olarak gazların adsorptif yüzeyler üzerinde adsorbe olmalarını açıklamak için türetilen bu eşitlik aşağıdaki şekilde formüle edilmektedir.

$$x/m = \frac{K_b \cdot Co}{1 + K \cdot Co}$$

x/m = Beher ünite adsorbent ağırlığının adsorblandığı miktar.

Co = Adsorbsiyonun gerçekleştiği andaki adsorbe edilen bileşiğin denge konsantrasyonu

K = Bağlanma enerjisi ile ilgili sabite

b = Adsorbsiyon maksimumu veya adsorbentin tamamen sature olduğuındaki miktarı.

(Haan ve Zwerman, 1978).

4.2. Freundlich Eşitliği

Freundlich Eşitliği daha çok seyreltik çözeltilerde kullanılmakta olup, eşitlik teorik değil deneysel olarak belirlenmiştir. Bu nedenle adsorpsiyon enerjisi fraksiyonların yüzey alanlarının artışı ile logaritmik olarak azalmaktadır.

$$x/m = k \cdot Co^{1/n}$$

x/m = Adsorbe olan maddenin adsorbe edicinin miktarına olan oranı

Co = Çözeltideki pestisidin denge konsantrasyonu

k ve n = Belirli bir sistem ve belirli bir sıcaklık için sabitelerdir.

(Haan ve Zwerman, 1978).

5. PESTİSİDLERİN TOPRAKTA TUTULMA MEKANİZMALARI

Adsorpsiyon ve desorpsiyon dinamik bir olay olup moleküller sürekli olarak katı yüzey ile sıvı arasında transfer edilmektedirler. Pestisidler ile toprak komponentleri arasında meydana gelen çeşitli bağlanma mekanizmaları vardır. Toprakta meydana gelen adsorpsiyon olayları genellikle iki veya daha fazla mekanizmanın kombinasyonu ile olmaktadır. En önemli interaksyonlar şunlardır (Kızılkaya, 1995).

5.1. London Vander Walls kuvvetleri ile fiziksel bağlanma

Bu tür bağlanmalar kısa mesafeli bağlar olup yakın iki molekülün elektronik hareketleri ile korele edilebilecek küçük net bir elektrostatik çekim meydana gelir. Bu tür interaksyonların gücü nisbeten düşük (2-4 kJ/mol) olup mesafeye bağlı olarak hızla azalmaktadır. Temas yüzeyi arttıkça sorpsiyon

oranında artmaktadır. Gerçekte London - van der waals kuvvetleri dipol - dipol, iyon - dipol, dipol - indüktifdipol (elektriki etki altında dipol özelliği gösteren), indüktifdipol - indüktifdipol interaksiyonlarının kombine sonucudur. Hance (1965); üre herbisidlerinin neburon > linuron > diuron > monuron > fenuron sırasındaki azalan adsorpsiyonlarını, zincir uzunluğunun artışı ile London van der waals kuvvetlerine artan katkısı ile açıklamıştır. Bu kuvvetlerin enerjisi, genellikle artan moleküler büyüklük ile artmakta, özellikle bu artış çiftli ve üçlü bağların artışı yoluyla oluyorsa adsorpsiyon enerjisi yükselmektedir (Bailey ve White, 1970).

5.2. Elektrostatik bağlanma (Protonlaşma veya iyon değişimi)

Bu bağlanma mekanizması şayet pestisid bir katyon ise veya protonlaşma ile katyon haline gelmesi durumunda Diquat ve paraquat gibi pestisidler katyonik formda olup, kil mineralleri veya toprak organik maddesinin katyon değişim kompleksleri üzerinde doğrudan adsorbe olurlar (Haan ve Zwerman, 1978). Bir herbisidin protonlaşması, mineral bir yüzey üzerinde organik fonksiyonel bir grubun bir yüzey protonu ile kompleks oluşturması olarak tanımlanabilir. Bu mekanizma özellikle düşük pH ve düşük su kapsamında Al, H veya diğer metal katyonları varlığında asidik mineral yüzeylerde bazik fonksiyonel tutulması ile ilgilidir. Özellikle amino ve karboksil grupları içeren organik moleküllerin tutulmasında bu mekanizma etkindir (Haktanır, 1994).

5.3. Hidrojen bağlanması

Bu mekanizmaya tamamlanmamış protonlaşma şeklinde bakılabilir. Diğer bir deyimle elektron verici ve alıcı arasında sadece kısmi bir yük transferi vardır. Bu yük transferi gerçek protonlaşma olduğu taktirde tamdır (Haktanır, 1983). Hidrojen bağları elektropozitif H çekirdeği ile elektronegatif atomların elektron çiftleri arasındaki elektronegatif çekimle ilgili olup Vander Walls interaksiyonundan daha kuvvetlidir. Bu bağlar -NH....O-, -NH....N-, -OH....O-, -OH....N- şeklinde olabilir. H bağları hem moleküller arası hemde molekül dışı olabilir ve enerjileri 2-4 kJ / mol'den 60kJ / mol'e kadar değişebilir (Kızılkaya, 1995).

5.4. Ligant değişim bağları (Koordinasyon bağları)

Çeşitli kompleks formasyonların meydana gelmesi şeklinde açıklanabilir. Böyle kompleksler ağır metallerin organik madde ile meydana getirdiği oluşumlarla benzerlik gösterir. Ligant değişimi anyon değişimi veya diğer 'köprü' mekanizmalarından daha kuvvetli bir bağlanma şeklidir. Bu tür bir iç-yüzey kompleksi, bir organik fonksiyonel grup , örneğin karboksilat veya hidroksil bulunduğunda bunun ve molekülün inorganik hidroksili veya metal iyonu ile yer değiştirmesiyle oluşur. Bu metal iyonlara toprağın mineral yüzeylerindeki Fe ve Al iyonlarıdır. Ligant değişimi sorpsiyon reaksiyonları götit minerali üzerinde oksalik, benzoik, hümik ve fülvik asitler için tanımlanmıştır (Kızılkaya, 1995). Bağlanmada metal iyonu, pestisid molekülü ile kil mineralleri veya organik madde gibi toprak komponentleri arasında bir köprü görevi yapmaktadır. Co^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} ve Ni^{+2} gibi metal iyonlarının pestisid koordinasyon bağlantılarında etkili olmaktadır (Haan ve Zwerman, 1978).

5.5. Katyon veya tuz, su köprüleri

Zayıf bir adsorpsiyon mekanizmasıdır. Anyonik veya polar bir organik fonksiyonel grup ile değişebilir katyon arasında ve kompleksin iç yüzeylerinde oluşur. Organik fonksiyonel grup ve molekülleri ile yerdeğiştirme yeteneğinde su köprüleri oluşur. Su köprüsü organik fonksiyonel grup ve bir değişebilir katyonun hidratasyon suyundaki proton arasında oluşan bir dış yüzey interaksiyonudur. Tuz köprüleri oluşumu ile meydana gelen ve daha az komplike olan bağlanma koordinasyon bağlanmasına benzerlik gösterir.

5.6. Anyon değişimi

Anyon değişim mekanizması kuvvetli bir bağlanmaya yol açar. Bu olay spesifik olmayan elektrostatik bir davranış olup bir anyonun pozitif yüklenmiş bir toprak yüzeyi üzerinde tutulmasıdır. Anyon değişimi toprakta negatif yüzeylerin hakimiyeti nedeniyle fazla görünmemektedir. Toprakta kaolonit veya amorf alüminosilikat ve demir oksitler fazlaysa asit koşullarda pH'ya bağlı oluşan yükler fonksiyon gösterirler. Örneğin, disosiye olmuş karboksilat grupları organik moleküller üzerinde oluşan anyon değişiminde öncelikli gruplardır.

5.7. Katyon değişimi

Toprakta çok yaygın cereyan eden bir mekanizmadır, unk organik madde ve killerde büyük miktarda negatif yüklü yüzeyler bulunmaktadır. Ancak bu tür bir bağlanma pestisidlerde nadiren görülür, unk pozitif yüklü pestisidlere rastlanmamaktadır. Bu alıkonma mekanizması toprak yüzeyindeki negatif yüzeyler yolu ile aminler veya heterositlik N gibi fonksiyonel katyonik organik grupların elektrostatik çekimleri sonucu meydana gelir. Bu olay genellikle kil yüzeylerinde oluşur. Katyon değişimi doğrudan olduğu gibi protonlaşma ile de olabilir.

5.8. Kovalent bağlar

Aynı türden elektron çiftlerinin iştirak ettiği bağlar elektriki yk taşımaz, bu tür bağlara atom, polar olmayan veya kovalent bağlar adı verilir. Toprakta pek çok pestisid ve diğer organik moleküller için, kimyasal çözelti ile toprak yüzeyinde adsorbe olan kimyasal arasında reversible nitelikli bir denge oluşumuna dayanan bir sorpsiyon meydana gelir. Ancak bazı kimyasal maddeler kovalent olarak irreversible şeklinde bağlanır. Bu bağ ile reversible tutulma arasındaki farkı kimyasal bağlı ve fiziksel tutulmuş şeklinde nitelendirebiliriz.

5.9. Fiziksel tutulma

Organik kimyasal maddelerin toprak matriksinde fiziksel tutulma nedeniyle artan inkübasyon süresi bu maddelerin ekstrakte edilebilirliğini azaltmaktadır. Örneğin, Fluridone'un ekstrakte edildiği zamana bağlı olarak azalmaktadır, unk bu denge zamanı içinde herbisid daha derin katlardaki mikro gözeneklere nüfuz etmektedir. X-ışını difraksiyon çalışmaları bu herbisidin montmorillonit kil minerallerinin ara tabakalarında absorplandığını göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

- Ahisdorf, B., 1987. Mitt. Dtsch. Bodenkdi. Ges. 55, 847 - 852.
- Bailey, G.W. and J.L. White., 1970. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. Residue Reviews. 32 : 1188-1193.
- Frissel, M.J., 1961. The Adsorption of Some Organic Compounds, Especially Herbicides on Clay Minerals. Agr. Res. Rep. 76.

- Haktanır, K., 1983. Çevre Kirliliği. Ankara Ü.Z.F.Yayınları .Teksir No: 107. 46-75. Ankara.
- Haktanır, K., 1987. Toprak Kirliliği ve Bu Konuda Hazırlanacak Yönetmelik Üzerine Düşünceler. Türkiye Çevre Sorunları Vakfı. Çalışma Grubu Raporu 2. 12-21. Ankara
- Haktanır, K., 1989. Pestisidlerin ve Ağır Metallerin Topraktaki Biyolojik Olaylar Üzerine etkileri. Türkiye Çevre Sorunları Vakfı Yayını. 5-7. Ankara.
- Haktanır, K., 1994. Toprak Kirliliği. Ankara Ü.Z.F.Yüksek lisans ders notları. Ankara.
- de Haan, F.A.M. and P.J. Zwerman, 1978. Pollution of soil. (in) Soil Chemistry. ed.G.H. Bolt and M.G.M. Bruggenwert. Elsevier Scientific Publishing Company. 239-255.
- Kay, B.D. and D.E. Elrich, 1967. Adsorption and Movement of lindane in soils. Soil Science, 104, 314-322.
- Kearney, P.C., E.A. Woolson and J.R. Plimmer, 1969. Decontamination of Pesticides in Soil. Residue Review, 29: 137-149.
- Kılıç, M., 1985. Toprak Kirliliği.Cumhuriyet Üniv. Fen-Ed. Fak. Fen Bil. Derg. 3, 111-129.
- Kızılkaya,R.,1995. Pestisidlerin Biyolojik Transformasyonları. (Yüksek Lisans Semineri). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Toprak Anabilim Dalı. Ankara.
- Litz, N. und Blume, H.P., 1985. Z. Pflanzenemahr. Bodenk. 148, 289-305.
- Mills, A. C.and Biggar, J.W., 1969. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 32, 222.
- Tok, H, H., 1982. Çukurova Bölgesinde Yaygın Olan Bazı Toprak Serilerinde Organoklorlu İnsektisid Kalıntılarının Dağılımları ve Bu İnsektisidlerden DDT ve Lindan'ın Biyolojik Mineralizasyonları Üzerinde Bir Araştırma. Doçentlik Tezi. Atatürk Ü.Z.F. Erzurum.
- Tok, H, H., 1993. Toprak Biyolojisi. Trakya Ün. Tekirdağ Zir. Fak. Yayın No : 185 Ders Kitabı No : 20. 172 -199. Tekirdağ.
- Usta, S., 1995. Toprak Kimyası. Ank. Ün. Zir. Fak. Yayın No: 1387, Ders Kitabı : 401. 110-113.
- Weber, J.B., 1970. Mechanism of adsorption of s-triazine by clay colloids and factors affecting plant availability. Res. Rev., 32. 93-130.

ÇEVRESEL TOPRAK SORUNLARI VE GÜBRELERİN ÇEVRE KİRLİLİĞİNE KATKISI

Ahmet KORKMAZ, Rıdvan KIZILKAYA

O.M.Ü. Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü, SAMSUN

Geliş Tarihi : 23. 01. 1998

ÖZET: Bu makalede toprak, su ve gübre kullanımının çevreyi hangi boyutlarda etkiledikleri tartışılmıştır. Konu, toprak erozyonu, toprağın asitleşmesi, drenaj yetersizliği, toprağın çoraklaşması, toprak kirlenmesi, suların kirlenmesi ve ötrofikasyon, sedimentin neden olduğu kirlenme, N₂O'nun ozon tabakasıyla etkileşimi ve sebzelerde nitrat birikimi başlıkları altında incelenmiştir.

Sonuç olarak toprak, su ve gübre tarımda temel üretim faktörü olmasına rağmen teknik tavsiyelere uyulmadan kullanıldıklarında önemli çevre sorunları meydana gelebilir.

ENVIRONMENTAL SOIL PROBLEMS AND THE CONTRIBUTIONS OF FERTILIZER ON POLLUTION OF ENVIRONMENT

ABSTRACT:In the article, Effects of soil, water and fertilizer using on environment have been discussed. The article has a 8 subtitle such as follows: soil pollution, soil acidification, unsufficient drainage, soil alkalinazition, water pollution and eutrophication, pollution caused by sediment, interaction between NO₂ and ozone layer and accumulation of nitrate in vegetables. Hence, Although soil, water and fertilizer are production factors, unless those input use with technical procedure, environmental problem may occur.

1. GİRİŞ

Birbirlerine ayrılmaz bir şekilde bağlı ve biri diğerine sürekli tesir eden toprak, su, bitki, hava ve diğer ekolojik faktörler yaşadığımız çevreyi meydana getirir. Bilindiği gibi çevre canlıların yaşamını sağlayan ve onları sürekli etkisi altında bulunduran faktörler kompleksidir. Çevreyi oluşturan temel unsurlardan hava, su ve toprakta doğal koşullarda ekolojik bir denge bulunmaktadır. Bu denge sonucu canlılar gelişim süreçlerini bir aksaklık göstermeden bu ortamlarda yürütürler. Bu ortamlar için yabancı olan maddeler ve ortamda

bulunup da konsantrasyonları alışılmış değerlerin üzerine çıkan maddeler belirli sınırlardan sonra kirletici olarak nitelendirilirler. Bunların doğaya karşı zararları sadece varlıkları ile değil aynı zamanda miktarları ile de ilgilidir. Kirlilik ortamın doğal özelliklerinin canlılar ile çevre arasındaki tabii dengeyi bozacak ve ortamda yaşamı olumsuz yönde etkileyecek şekilde değişimi olarak tanımlanabilir.

Doğal nitelikli olaylar hariç tutulduğunda çevre kirliliği insanların doğrudan ve dolaylı etkileri sonucu ortaya çıkmaktadır. Günümüzde kirliliği teknolojinin oluşturduğuna dair aşırı bir vurgulama bulunmaktadır. Kesin ve doğru olan husus son yıllarda bazı arzu edilmeyen ve etkileri çok uzun süreli olan kirleticilerle karşılaşmış olmamızdır. Kentsel yerleşimin ve endüstriyel faaliyetlerin hava, su veya toprağı kirlettikleri uzun zamandan beri bilinmektedir.

Tarımsal faaliyetleri yürüten çiftçilerimiz flor gibi baca gazları ve metal tozları ile kirlenmiş havadan bitkileri ve hayvanları zarar gören bir kesim olduğu kadar, toprak, su, zirai ilaçları ve gübreleri tavsiye edilen şekillerde kullanmadıklarında çevreyi kirleten bu kesimde olabilirler. Bununla birlikte endüstriyel atık ve atık maddeleri çöp ve su arıtma çamurlarını gübre olarak değerlendirerek çevre kirliliği ile ilgili bazı problemlerinde çözümüne katkısı olan bir kesimdir. Konu bu boyutları ile bir makale içerisinde tartışılmayacak kadar geniştir. Bu nedenle bu makalede tarımsal faaliyetler arasında toprak, su ve gübre kullanımının çevreyi hangi boyutlarda etkiledikleri ve kirlettikleri tartışılacaktır.

Her şeyden önce şunu belirtmek gerekir ki toprak en temel üretim faktörüdür. Su ve gübre üretim yapabilmek için gerekli girdilerdir. Su ve gübre birbirlerini bütünleyen iki etmen olup, biri olmaksızın öbürü işlevini tam olarak yapamaz. Su sınırlayıcı bir faktör olduğunda uygulanan gübrelemeye karşı verim artışı düşer. Eğer ortamda yeterli su bulunuyorsa gübrelemeye karşı verim artışı belirgin olur. Toprak verimliliği sınırlayıcı bir faktör olduğunda sulamaya karşı verim artışı azalır. Eğer toprak verimliliği gübreleme ile artırılırsa uygun sulama ile verim artışı da sağlanabilir.

Su, bitkileri beslediği gibi boğabilir, erozyonla toprağın tahrip olmasına, organik madde, N, P, S kaybına neden olabilir. Ayrıca su, bitki besin

maddelerini bitkiler tarafından alınabilir duruma getirdiği gibi yıkayıp götürebilir. Su bitki besin maddelerini elverişli duruma getirmeye yarayan mikrobiyal fauna ve florayı desteklediği gibi, yararlı mikrobiyal fauna ve florayı boğabilir. Su erimiş oksijen taşıdığı gibi toprağa havanın girmesini önleyebilir. Toprağın çok soğumasını önlediği gibi çok ısınmasına tava gelmesine engel olabilir. Yine aynı şekilde gübre ürün miktarını artırdığı gibi yakabilir. Ayrıca gübreler toprakta ağır metal birikimine neden olabilir, yüzey ve yer altı sularını kirletebilir, hava kirliliğine neden olabilir.

2. BİTKİSEL ÜRETİMDE TOPRAK, SU VE GÜBRE KULLANIMININ ÇEVREYE ETKİLERİ

Toprak, su ve gübre kullanımının çevreye etkileri toprak erozyonu, toprak asitleşmesi, drenaj yetersizliği, çoraklaşma, toprak kirlenmesi, suların kirlenmesi ve ötrofikasyon, sedimentin neden olduğu kirlenme, N_2O 'nun ozon tabakası ile etkileşimi, sebzelerde nitrat birikimi şeklindeki başlıklar altında incelenecektir.

2. 1. Toprak Erozyonu: Çevrenin korunması bir bakıma toprağın korunmasıdır. Erozyon çevre sorunlarının en önemlisidir. Çünkü bu olay sonucu kaybolan toprakları bir daha geri getirmek mümkün değildir. 1cm kalınlığında bir toprak tabakasının yeniden var olması için bir kaç yüz yıl beklemek gerektirdiği unutulmamalıdır. Ülkemizde her yıl yaklaşık 500 milyon ton toprağın denizlere taşınması, tarımsal üretimin sürekli azalmasına neden olmaktadır. Verimlilik düzeyi yüksek olan üst toprağın taşınarak kaybolması, toprak ekosistemini olumsuz etkileyerek toprak üretkenliğini azaltmaktadır. Yanlış arazi kullanımı, çiftçilerin hiç bir tedbir almadan meyilli alanlarda toprak işlemeli tarım yapmaları, nadas sisteminin yaygın olması, tarım alet ve makinalarının iklim ve toprak özelliklerine göre seçilmeyişi, ormanlardaki yangınlar, tarla açmalar ve usulsüz kesimlerle bitki örtüsünün yok edilmesi sonucu toprak ekosistemlerinin bozulmasında temel etkenlerdir (Sönmez, 1995).

Su erozyonu ile meydana gelecek toprak kaybı miktarı yağışın özelliklerine, arazinin eğim derecesi ve uzunluğuna, uygulanan ekim sistemine, toprakların erozyona karşı duyarlılığına ve toprak muhafaza uygulamalarına