
TOPRAK KİRLİLİĞİ

Toprak sistemi ilişkili olduğu su ve hava sistemlerinin içerdiği kirletici unsurlar için son depolanma noktasıdır. Diğer taraftan toprak, karasal ekosistemin taşıyıcı unsurudur ve toprak kalitesindeki değişim gerek doğal ve gerekse tarım ekosisteminin verimliliğini etkilemektedir. Topraklar kirli hava ve suyun taşımış oldukları unsurlar tarafından kirlendiği gibi, tarımsal uygulamalar ve endüstriyel aktivitelerle de yaygın veya yerel ölçeklerde nitelik değiştirmektedir.

7.1. Kükürt Dioksidin Toprağa Etkisi

Kükürt dioksit yayan emisyon kaynaklarının neler olduğu önceki konularda detaylı olarak verilmişti. Bu gaz, yağış sularında veya toprak çözeltisinde çözünerek sülfüroz aside dönüşebilir. Uzun zaman süreci içinde ve özellikle kireççe zengin toprakların asitleşmesine neden olabilir. Kireççe zengin topraklarda (Çernozyem, Rendzina v.b) sülfüroz asidi kireç etkisi ile nötrleşir. Toprakta bulunan *Thiobacillus* türü bakteriler, sülfiti sülfata okside ettiklerinden bu asidin artıklarına toprakta rastlanmaz. Böylelikle kükürt dioksit etkisinde kalan topraklarda sülfat konsantrasyonu on katı kadar toprağın strüktürünü ve tav durumunu olumsuz yönde etkileyebilir. Toprağın pH değeri düştükçe kütleli bakteri gelişmesinde azalır. Böyle bir ortamın aslında mantarların gelişmesi için uygun olduğu düşünülebilir, fakat SO₂ ile birlikte toprağa ulaşan

diğer maddeler buna imkan vermemektedirler. Hatta kükürt dioksit, bazı mantar türleri için fungusit etkiye sahip olmaktadır.

Kükürt dioksit etkisi ile toprakta oluşan asitleşme, bitki besin maddelerinin yıkanmasını kolaylaştırır. Toprakta bulunan Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Fe^{+2} iyonları bitkilerin SO_2 ve asitleşmeye direncini artırır. Azot noksanlığı ise bitkinin SO_2 'e karşı duyarlılığını artırabilir. Böyle durumlarda gübreleme yaparken asit karakterli gübreler kullanmamaya, nitratlı azot kaynağı vermeye dikkat edilmelidir.

7.2. Flor ve Florlu Bileşiklerin Toprağa Etkisi

Topraklardaki flor miktarı:

- Mika gibi flor içeren minerallerin ayrışmasından,
- Fosfatlı gübrelerin ilavesiyle (% 1.5 -4 flor içeren fosforlu gübrelerle, örneğin 500 kg gübre ile 7.5 -20 kg/ha flor ilave olmaktadır),
- Demir-çelik, alüminyum, seramik, fosfat işletmeleri gibi endüstri bölgelerindeki emisyonlardan ileri gelmektedir.

Kirlenmiş havadan flor, gaz halinde, florik asit, florürler, organik bileşikler şeklinde toprağa ulaşır. Doğal olarak topraklardaki flor miktarı 2-100 ppm civarında iken, kirlenme sonucu bu değer 1200 ppm veya çok daha fazla miktarlara ulaşabilir. Toprakta flor, Fe ve Al oksitler ile kil minerallerine sıkıca bağlandığı gibi, kalsiyum ile de suda çözünmeyen CaF oluşturması nedeniyle yıkanması son derece azdır. Endüstri bölgelerinde yılda bir hektarda biriken flor veya flor bileşiklerin miktarı 10-20 kg kadardır. Özellikle yüksek pH değerlerinde ise flor topraktaki fosfatlar ile birleşerek florapatit oluşturur. Bu nedenle de topraktaki fosfor, bitkiler için yararlı bir şekilde dönüşmüş olur. Endüstri bölgelerinden uzakta yetişen bitkilerin kuru maddelerindeki flor miktarları 10 ppm civarındadır. Yem materyalinde normal bir flor miktarı, hayvanların diş ve kemik oluşumu için gereklidir. Ancak miktarın artması toksik etkiler oluşturmaktadır. Toprakta biriken florun bir kısmı bitkiye ve dolayısı ile bu bitkilerle beslenen hayvanlara geçerek kemiklerde birikir. Kuru maddedeki 30-60 ppm flor değerleri hayvanların sağlıklı gelişimi için uygun olabilmektedir. Kuvvetli flor zehirlenmesi görülen hayvanların kemiklerinde 5000 ppm düzeyinde florun biriktiği saptanmıştır. Bitkilerde flor birikmesi, endüstri alanlarının kilometrelerce uzağında 300 ppm flor düzeyinde ortaya çıkabilmektedir. Fazla miktarda florun topraktaki mikroorganizmaları etkileyerek amonifikasyonu engellediği de saptanmıştır.

Federal Almanya'da müsaade edilir maksimum florid konsantrasyonu 2 $\mu\text{g F/m}^3$ hava (uzun zaman etkisi) ve 4 $\mu\text{g F/m}^3$ hava (kısa zaman etkisi) ve 1.52 mg F/l içme suyu düzeylerindedir.

7.3. Kireç Tozlarının Toprağa Etkileri

Kireç tozları özellikle çimento fabrikalarından etrafa yayılırlar ve çevrede bulunan topraklarda yılda 1000 - 3000 kg/ha kadar birikirler. Çevre sağlığı ve toprak üstü bitki aksamı bakımından zararları bilinmekte ise de, asit karakterli topraklarda bu tür bir kireç birikimi olumlu etki yapmaktadır. pH yükselmesi sonucu mikrobiyal aktivite artar, toprak strüktürü düzelir, uygun humus formları oluşur. Fakat toprakların bor ve mangan dinamiği olumsuz yönde etkilenir, bu nedenle bitkilerde noksanlık belirtileri gözlenir. Toprağın aktif mangan içeriği yarı yarıya düşebilir, benzer şekilde diğer mikro elementlerde immobil hale geçerler.

7.4. Nitroz Gazların Toprağa Etkileri

Bitkilere olan zararlı etkilerine rağmen nitroz gazlar, toprak üzerine doğrudan doğruya bir zarar oluşturmazlar. Hatta bunlar toprak için ek bir azot kaynağı sayılabilirler ve zamanla bu gazlara maruz kalan topraklarda bir azot zenginleşmesi de söz konusu olabilir. Ancak nitroz gazların bitki ve hayvan metabolizması ve fizyolojisi üzerine olan zararlı etkilerini gözden ırak tutmamak gerekir.

Özellikle endüstri bölgelerinde fırtınalı yağışlar ile topraklara önemli miktarda azot birikimi söz konusudur. Almanya'da yapılan ölçümlerde bu miktarın yılda 100 kg N/ha düzeyinde olduğu belirtilmektedir. Federal Almanya'da maksimum müsaade edilebilir NO_2 konsantrasyonu (hava için) 0.1 $\text{mgNO}_2 /\text{m}^3$ (uzun zaman etkisi) ve 0.3 $\text{mgNO}_2 /\text{m}^3$ (kısa süre etkisi) olarak belirtilmektedir.

7.5. Kirli Sular ve Bunlardan Oluşan Arıtma Çamurlarının Toprağa Etkileri

Tarımsal amaçlar ile yapılan sulamalarda kullanılan suların çeşitli materyaller tarafından meydana getirilmiş kirliliği ile kirli sulardan ortaya çıkan arıtma çamurlarının tarımsal amaçlar ile kullanılması sonucu topraklarda fiziksel, kimyasal ve biyolojik yönden etkilenmeler meydana gelebilir. Ayrıca

çevre sağlığı bakımından bazı sorunların ortaya çıkabileceğini de gözden uzak tutmamak gerekmektedir.

7.5.1. Toprağın kimyasal özelliklerinin ve toprak canlılarının etkilenmesi

Kirli sular, çok değişik miktarlarda besin elementleri, tuzlar, organik moleküller ve ağır metallerin yanısıra enterobakteri ve parazit yumurtalarını içerirler. Özellikle endüstriyel sular ve bunlardan çöktürülen arıtma çamurları zehirli ve bitkilere zararlı maddeler içerdiklerinden, bunların tarımda kullanılmaları oldukça sakıncalıdır.

Yerleşim alanlarının kirli suları ve arıtma çamurlarında, sorun (zararlı maddeler bakımından) bu kadar kesin değildir. Bu sular ve bunlardan elde edilen çamurlardaki besin elementleri bakımından tarımda kullanılmaları araştırılmaktadır. Şüphesiz bazı bakımlardan kullanılmalarında dikkatli olunması gerekmektedir.

Yapılan bazı yabancı araştırmalara göre kentsel kirli sular (Municipal sludge, communales abwasser) ve bunların arıtma çamurları, toprakların pH değerlerinde bir miktar artış sağlamaktadır. Kirli suların pH değerleri 7-8 biyolojik olarak arıtılmış kirli suların pH değerleri 7.2-7.6 arasında bulunmaktadır. Biyolojik olarak arıtılmış sulardan çökelen arıtma çamurlarında ölçülen pH değerleri de 7 ile 8 pH birimleri arasında değişmektedir. Kentsel kirli sular ve bunların arıtma çamurları toprağa uygulandığında, topraktaki bitki besin maddelerinin artmasını sağlarlar. Arıtılmış ve arıtılmamış kirli sularda bulunan bitki besin maddelerine ait ortalama değerler aşağıdaki Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Kirli sularda bulunan besin elementleri (mg/l) (Değerler Loub'a göre çeşitli yazarlardan derlenmiştir)

Kirli Su Türü	Toplam				
	N	P	K	Ca	Cl
Ham kirli su	770.0-1090.0	3.1-6.0	21.0-25.0	79.0-89.0	85.0-194.0
Evsel kirli su	109.0	19.0	56.0	83.0	-
Mekanik arıtılmış su	25.0-35.0	6.0	2.20	-	-
Mekanik ve biyolojik arıtılmış su	1.6-3.0	1.0-2.9	1.9-20.0	106.0	116.0

Aritma çamurlarında % 1-5 oranında kuru madde bulunur. Bunun yaklaşık % 50 si organik maddedir. Kurutulmuş arıtma çamurunda, büyük kısmı protein azotu, çok az kısmı NH₄ azotu olarak % 2-5 düzeyinde N, % 7-10 P₂O₅ ve % 0.1-0.2 kadar da K₂O bulunur. Söz konusu çamurdan, daha doğrusu çamurdaki besin maddelerinden, bitkilerin yararlanması sınırlı olmaktadır. Bu husus özellikle azot için geçerli olup azotun yarıyıllılığını artırmak için çamuru mineral azot gübresiyle birlikte uygulamak iyi sonuç vermektedir. Yapılan denemelerde, toprak tipi ve bitki türüne bağlı olarak çamurdaki azottan yararlanma katsayısı farklılık göstermekte ve %10 ile %30 arasında değişmektedir. Buna karşılık çamurdaki fosfordan bitkilerin yararlanması nisbeten iyi olup, Thomas fosfat veya superfosfat gibi etkide bulunmaktadır. Potasyum içeriğinin az olması nedeni ile arıtma çamurunun kullanıldığı durumlarda potasyumun ilave olarak mineral gübre şeklinde verilmesi gerekir. Zira bu gübreleme N/K oranı bitkinin sağlıklı gelişmesi ve çeşitli hastalık ve zararlılara karşı dayanıklılığı açısından çok önemlidir.

Aritma çamurlarının tarımsal amaçlar ile topraklara uygulanmasında, zengin tuz içeriğine ve ağır metal konsantrasyonlarına dikkat etmek gerekir. Aksi taktirde su bilançosu negatif bölgelerde tuzlanma tehlikesi yaratabilir. Ayrıca toprağa birçok mikro elementlerin özellikle ağır metallerin ekleneceği ve bunların toprakta birikerek zararlı düzeye ulaşacağı unutulmamalıdır. Bitki bünyesinde akümüle olan ağır metallerin bitki-hayvan-insan besin zincirinde hareket ederek insanlara toksik düzeyde etki yapması çok muhtemeldir. Bu arıtma çamurlarında ayrıca büyük miktarlarda polisiklik aromatik karbohidratlar (3,4 -Benzpiren; 3,4 Benzfluoranthen v.b) bulunmakta olup bunlar kanserojen bileşiklerdir.

Kirli suların tuz içeriği 400 mg/l yi geçebileceğinden, bu sular ile yapılan sulama, toprakta tuzlanma problemi yaratabilir. Özellikle kentsel sularda tuz olarak fazla miktarda NaCl bulunur. Sodyum iyonları yağışlarla topraktan nisbeten kolay yıkanabilirse de, bunun mümkün olmadığı durumlarda toprak strüktüründe bozukluklar ortaya çıkabilir. Bunların dışında toprakta başka zararlı maddeler de birikebilir. Deterjanlar bitkileri olumsuz etkileyebilirler. Fakat toprakta yeteri kadar kil, humus v.b. adsorbe edici materyal varsa böyle bir etkinin ortaya çıkma olasılığı zayıftır, ayrıca toprakta *pseudomonas* türünden bakteriler deterjanları ayrıştırarak etkisiz duruma getirebilirler.

Bitki gelişmesini ve toprak canlılarını etkileyebilecek diğer maddeler arasında en önemlileri fenoller, asitler, petrol ürünleri ve Pestisitlerdir. Sonuncu grup (pestisitler) detaylı bir şekilde ileri bahislerde verilecektir.

Kirli sular içerdikleri organik madde ve besin elementleri nedeni ile birçok toprak mikroorganizmalarının çoğalmasına olumlu etki yaparlar. Toprağın humus kapsamı %2 ye kadar çıkabilir, böylelikle bakteri ve aktinomisetlerin

sayısında kütleli artışlar görülebilir. Mekanik olarak arıtılmış sular, toprağın CO₂ üretimini iki katına çıkartabilir, buna paralel olarak topraktaki mikroorganizma sayısı ve bu arada özellikle selüloz ayrıştırıcı organizmalar ile nitrifikasyon yapıcılarının popülasyonlarında artış olur. **Azotobacter** sayısında on misline varan artışlar meydana gelir. Arıtma çamurları ile gübreleme halinde de aynı durumlar söz konusudur. Yalnız ahır gübresine nazaran arıtma çamurunda mantarların sayısında daha az artış görülür.

Toprak faunası, kirli sulara karşı olumsuz reaksiyon gösterir. Buna toprağın havalanma durumunun bozulması ve kirli suda bulunan bazı maddelerin ayrışma ürünleri neden olur.

Buraya kadar verilen açıklamalar kentsel atık sular ve onlardan elde edilen arıtma çamurları ile ilgili olup, endüstriyel atık sularda durum farklı olmaktadır. Bu sularda bulunan zehirli maddeler ile çok yüksek düzeydeki ağır metaller toprak canlılarının yaşamına süratle son verebilir.

7.5.2. Çevre sağlığı açısından kirli sular ve arıtma çamurları uygulaması

Kirli sular ile topraklara ulaşan ve bu ortama yabancı olan bakteriler, toprağın üst katmanlarında takılıp kalmazlar. Diğer bir deyimle toprak bu canlılar için bir filtre görevi yapmaz. Bakteriler yağış veya sulama sularının etkileri ile alt katlara göçerken, bir taraftan da sayıları ölümleri nedeniyle yavaş yavaş azalır. Bu nedenle kirli sularla toprak sulandığı zaman (yağmurlama sistemi için geçerli) suyun miktarını, toprağın üst katmanında kalacak şekilde ayarlamak gerekir. Yapılan araştırmalar, bu bakterilerin büyük kısmının uygulamadan 4 hafta sonra yok olduklarını göstermiştir. Bu durumda kirli sularla sulanan yem bitkilerini 4 hafta geçmeden hayvanlara yedirmemek gerekmektedir.

Genel olarak kirli sularda bulunan bakteri türleri için aşağıda Çizelge 7.2.'de belirtilen hayat süreleri kabul edilmektedir.

Çizelge 7.2. Kirli sularda bulunan bakteri türleri için hayat süreleri

Bakteri Türü	Kirli Suda Hayat Süresi	Toprakta Hayat Süresi
<i>Salmonella typhi</i>	4 hafta	Yaklaşık 2 ay
<i>Salmonella paratyphi</i>	4 haftadan fazla	Yaklaşık 2 ay
<i>Salmonella enteridis</i>	3 hafta-3 ay	2 aydan biraz fazla
<i>Escherichia coli</i>	Araştırılmamış	Yaklaşık 3 ay

Ayrıca kirli sularda bulunan askarid yumurtaları da toprakta birkaç ay yaşayabilme yeteneğindedir. Kirli sular veya taze arıtma çamuru (schlamm,

sludge) nun bu tür tehlikelerine karşılık, çürütülmüş veya sıcaklık etkisiyle kurutulmuş çamurların zararsız olduğu belirtilmektedir.

7.6. Pestisitler

Pestisitler veya biyosidler arzu edilmeyen organizmaları yok etmekte kullanılan sentetik, organik bileşiklerdir. Pestisit kelimesi latince kökenli olup hastalık öldürücü anlamına gelmektedir. Tam olarak tanımlamak gerekirse, Pestisitler, zararlılar ile mücadele ve bitki koruma amacıyla kullanılan her türlü ilaç ve preparatlar ve bunların imalinde kullanılan maddelerdir.

Üretilen bu maddeler tamamen doğaya yabancı karakterde (xenobiotica; xenos: yabancı, bios: yaşam, doğal olarak bulunmayan) maddelerdir. Bu maddeler ile bunların kimyasal ve biyolojik değişim ürünleri (metabolit) sadece biyosid etkileri bakımından değil, aynı zamanda toplam ekosistem içindeki hedef ve etkileri bakımından da ilgi çekmektedir.

İnsanlar, hayvanlar ve bitkilere çeşitli derecelerde zararı dokunabilecek 10.000 den fazla böcek, 600 yabancı ot, 1500 den fazla bitki hastalığı ve 1500 tür nematod bilinmektedir.

Çağımıza gelinceye kadar insanlar çeşitli türden zararlılarla çeşitli şekillerde mücadele etmeye çalışmışlardır. Özellikle zirai mücadele alanında ıslah, mekanik önlemler, rotasyon gibi çarelere başvurulmuştur. Hastalıkların kontrol altında tutulması amacı ile kimyasal maddelerin gittikçe artan dozlarda kullanılmaya başlanması yüzyılımıza ait bir uygulamadır. Gerçi eski kültürlerde bazı bitki hastalıklarına karşı kükürt kullanıldığı tarım tarihinde belirtilmekte ise de 19. yüzyıl başlarında Pasteur'ün bazı bitkisel ve hayvansal hastalıklara ait mikropları keşfetmesi ile bunu takiben bu organizmaları etkileyebilecek ilaçların araştırıldığı ve kullanılmaya başlandığını söyleyebiliriz. Örneğin bakır içeren bordo bulamacının kullanılışı Pasteur keşiflerinden hemen sonraki tarihlere rastlamaktadır. Sonraları doğal olarak bulunan ve İnsektisit özelliği taşıyan rotenon ve pyrethrin'lerin yoğun bir şekilde kullanıldığı belirtilmektedir.

7.6.1. Sentetik Pestisitler

Günümüzde de kullanılmakta olan bazı kimyasal maddelerden DDT'nin İnsektisital özelliklerinin 1939 da ve 2,4 -D nin Herbisital etkilerinin 1941 yılında keşfi ve kullanılmaya başlanması ile tarımda doğrudan doğruya "kimyasal bir devrim" in başladığı söylenebilir.

Zararlılara olan etkilerinin yanısıra, insanlar tarafından ekonomik bir şekilde imal edilebilmeleri de bu maddelerin geniş ölçüde kullanılabilmelerindeki

unsurlardan biridir. Bu tür kimyasal maddelerden onbinlercesi formüle edilmiş, geliştirilmiş, test edilerek kullanıma arz edilmiştir. Sadece 1970'lerde ABD de 454 bin ton dan fazla pestisit uygulandığı ve bunun yaklaşık % 50 sinin tarımsal amaçlar için kullanıldığı bildirilmektedir (Çizelge 7.3.). Günümüzde 900 çeşit kimyasal madde ve bunların 60.000 tür değişik formülasyonu geliştirilmiş ve zararlı ve hastalıklara karşı kullanılmaktadır.

Çizelge 7.3. 1962-1970 yılları arasında ABD de kullanılan organik pestisitlerin miktarları (son yıllardaki Herbisit kullanımının artışı dikkat çekicidir)

Organik Pestisitler (Bin ton olarak)				
Yıllar	Fungisitler	Herbisitler	İnsektisitler	Toplam
1962	44.04	43.13	200.67	287.84
1964	43.13	69.00	202.03	314.17
1966	53.57	100.33	227.91	381.81
1968	59.02	144.40	231.99	435.39
1970	58.57	139.83	201.12	399.52

7.6.2. Pestisitlerin yararları

Pestisit kullanımındaki en büyük yarar belkide sarı humma, sıtma, beyin iltihabı ve diğer böceklerden oluşan hastalıklardan milyonlarca insanın korunması olayıdır. Ürünlerin ve çeşitli besin maddelerinin pestisitlerle korunması da topluma ekonomik yararlar sağlamaktadır. Kimyasal olarak yabancı ot kontrolü bazı hallerde el çapasını ve hatta toprak işlemlerini yok edebilmektedir. Amerika Birleşik Devletlerinde, pestisitler tarımsal devrimin birincil faktörü olmuştur. Bu sayede bu ülke nüfusunun % 6 dan az bir kısmı, diğer % 94 ünü besleyebilmekte ve yüzlerce milyon dolar değerinde tarım ürünleri ihraç edilebilmektedir. Ancak pestisitler tarım ürünlerini hastalıklardan korumakla birlikte çeşitli yollardan ve sofralarımızdaki besin maddeleri ile bizlere ulaşabilmektedir.

7.6.3. Pestisit kullanımında sorun ve tehlikeler

Pestisitlerin devamlı kullanılmasının limitini üç ana sorun tayin etmektedir. Bunlardan birincisi bazı hastalık etkeni organizmaların (özellikle böcekler) zamanla kendilerini etkileyen kimyasal maddelere karşı dirençli hale gelmeleridir. Bu durum zararlılar ile mücadelede ya daha yüksek dozların kullanılmasına ya da zararlıların direnç kazandıkları kimyasal maddeler yerine

yenilerinin geliştirilmesini gerektirir. İkincisi, bazı pestisitlerin kolaylıkla biyolojik-ayrışmaya uğramayıp, uygulandıkları veya taşındıkları çevrede dirençli olarak kalmalarıdır. Bu özellik bazı hastalıkları kontrol etmede avantaj olabilirse de, kimyasal maddelerin çevrenin diğer kısımlarına hareketleri yönünden de bir dezavantajdır.

Bu durum kimyasal maddelerin hedef olarak seçildiği zararlı ve hastalık etmeni organizmaların dışındaki diğer canlıları etkilemesine neden olarak üçüncü sorunu oluşturur. Toprak fauna ve florası da diğer doğal yaşam içindeki canlılarda olduğu şekilde, bu etkiden zarar görebilir. Problem bu kimyasal maddelerin organizma dokularına iştirak etme eğilimleri ile besin zincirinde tırmanması nedeni ile ortaya çıkar. Kuşlar ve balıklar, ikincil ve üçüncül tüketici varlıklar, bu tür kimyasal maddeleri bünyelerinde konsantre etme eğilimindedirler.

Buraya kadar belirtilen nedenlerden dolayı, pestisitlerin yararlı ve devamlı kullanıma olanağının sağlanması amacı ve ekolojik koşulların daha iyi araştırılması gerekmektedir.

7.6.4. Pestisitlerin türleri

Bu amaçla kullanılmakta olan kimyasal maddeleri çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür, en yaygın sınıflama metodu hedef alınan hastalık etmeni organizma grubuna göre yapılanıdır. Buna göre;

- İnsektisitler (böcek öldürücüler),
- Herbisitler (yabancı ot öldürücüler),
- Fungisitler (mantar öldürücüler),
- Rodentisitler (kemirici öldürücüler),
- Nematositler (nematod öldürücüler) v.b şeklinde isimlendirilirler.

Bunlardan ilk üçü yaygın ve çok miktarda kullanıldığından toprak bulaşmasında en fazla önem verilenlerdir.

Formülasyon şekline göre

Pestisitler, suda çözünen tozlar, tozlar, sulu çözeltiler, emülsiyon konsantre ilaçlar, granüller, aerosoller, zehirli yemler v.b. gibi çeşitli formülasyonda bulunurlar.

Zararlı organizmanın biyolojik dönemine göre

Erginleri, larvaları ve yumurtaları öldüren bileşikler geliştirilmiş olup, larvasit, ovisit gibi genel adla tanınırlar.

Zararlı organizmanın habitatına göre

Kültür bitkisi zararlıları, orman zararlıları, depo ürünleri zararlıları v.b. gibi diğer zararlılara karşı kullanılmalarına göre de bir sınıflama yapmak mümkündür.

7.6.4.1. İnsektisitler

Günümüzde kullanılmakta olan insektisitlerin miktarı diğer pestisit gruplarının herbirinden fazladır. Yaygın kullanılan insektisitler Çizelge 7.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.4. Yaygın kullanılan bazı insektisitler ve kimyasal bileşimleri

Ticari Adı	Kimyasal Grubu	Kimyasal Tanımı
DDT	Klorlanmış hidrokarbon	1, 1,1- triklor, 2, 2- bis (p-klorfenil)-etan
Lindan	Klorlanmış hidrokarbon	Y-1, 2, 3, 4, 5, 6-Heksaklorsikloheksan
Heptaklor	Klorlanmış hidrokarbon	1,4, 5, 6, 7, 8, 8- Heptaklor 3a, 4, 7, 7a-terahidro- 4,7 (endo) metanoinden
Parathion	Organofosfat (fosfor esteri)	O,O -Dietil, O, p-nitrofenilfosforthioat
Propoxur	Karbamat	O, isopropoksifenil- (metilkarbamat).

Görüldüğü gibi bu kimyasal maddelerin çoğu üç genel grupta toplanmaktadır. Klorlu hidrokarbonlar (örneğin DDT) 1970' e kadar geniş ölçüde kullanılmışlardır. Ekonomik açıdan düşük fiyatlı oluşları, genel etkililikleri, dirençli olmaları ve insanlara nispeten az toksik oluşları ile avantajlı görünmelerine rağmen yavaş biyolojik ayrışmaya uğradıkları, ortam koşullarına aşırı dirençli olduklarından birikme özelliği gösterdikleri, kuş ve balıklara toksik etkiye sahip oldukları dikkati çekmiş ve bu nedenle kullanılışları kısıtlanmıştır.

Organofosfat insektisitler genelde biyolojik ayrışma özelliğinde olup toprakta fazlaca birikmeleri daha az olasıdır. Ancak bu bileşikler göreceli olarak

klorlu hidrokarbonlara oranla insanlar üzerinde daha fazla toksik etkiye sahip olduğundan, kullanılmalarında dikkatli olmayı gerektirmektedir. Karbamatlar çevre sağlığı bakımından popüler bileşiklerdir. Zira bu bileşiklerin çoğu toprakta süratle ayrışmaya uğrarlar ve memelilerde daha az toksiktirler.

7.6.4.2. Herbisitler

Yabancı ot mücadelesinde geniş ölçüde kullanılan bu kimyasal bileşikler, tüketim açısından insektisitler ile rekabet halindedir. 2,4 -D adıyla tanınan klorlu fenoksiasetik asit ile başlayan ve sonraları daha pek çok değişik bileşik ve formülasyonları geliştirilen herbisitler; triazinler, fenil üreler, alifatik asitler, karbamatlar, dinitroanilinler ve dipiridiller gibi çeşitli grupları kapsarlar (Çizelge 7.5).

Çizelge 7.5. Yaygın kullanılan herbisitler ve kimyasal bileşimleri

Ticari Adı	Kimyasal Tanımı	Kimyasal Grubu	Kimyasal Karakteri
Diquat	6,7 dihidrodiprido (1,2 a: 2,1-c) pyrazidinium tuzu	Bipiridin tuzu	Katyon
Paraquat	1,1-dimetil-4,4-bipiridinyum tuzu	Bipiridin tuzu	Katyon
2,4-D	2,4-Diklor fenoksiasetik asit	Fenoksiasetik asit	Asit, Anyon
Simazin	2-Kloro-4,6 bis (etilamino)-S-triazin	S-triazin	Baz ,Katyon
Atrazin	2-kloro-4 (etilamino) -6- (isopropilamino)-s-triazin	S-triazin	Baz, Katyon
Diuron	3-(3,4-Diklorfenil)-1,1-dimetil-üre	Fenilüre	Nötral
Dichlobenil	2,6-Diklorbenzonitril	Nitril	
Dicamba	3,6 -Diklor-o-anisin asidi	Benzoik asit	Asit, Anyon
Triallat	S-(2,3,3-triklorallil) diisopropil-tiyokarbamat	Tiyokarbamat	Nötral

Şüphesiz kimyasal maddelerin bileşimlerindeki bu geniş çeşitlilikten ötürü, onların özellikleri de çok çeşitli olacaktır. Genelde denebilir ki herbisitlerin çoğu, memelilere düşük toksisitede olup, toprakta biyolojik olarak ayrışabilme eğilimindedirler.

7.6.4.3. Fungisitler

Tarım ürünleri ve bazı depo ürünlerinin mantar hastalıklarına karşı korunması amacı ile kullanılan Fungisitlerin günümüzdeki tüketimi diğer Herbisit ve insektisitlerden daha azdır. Özellikle meyve ve sebzelerin çürümeye karşı korunmasında, orman ürünlerinin muhafazasında başarı ile kullanılan bileşiklerdir. Çizelgede 7.6'da yaygın kullanılan Fungisitlere ait örnekler verilmiştir.

Çizelge 7.6. Yaygın kullanılan Fungisitler ve kimyasal bileşimleri

Ticari Adı	Kimyasal Tanımı	Kimyasal Grubu	Kimyasal Karakteri
Benomyl	1- (N-Butylcarbamoyl)- 2- (methoxy-carboxamido) -benzimidazol	Karbamat (purin)	Nötral
Thiram	Bis (dimethylthiocarbamoxy) disulfit	Thiokarbamat	Nötral
Captan	N- (Triklorometiltiyo) tetra- hidroftalimid	Phtalimide	Nötral

Fungisitler, fenol ve krezol bileşikleri, arsenik tuzları ve bakırlı bileşikleri hariç genellikle çok zehirli değildirler.

7.6.5. Pestisit-çevre etkileşimleri

Pestisitler belirli canlı türlerini çeşitli yollar ile etkilerler. Pestisit doğrudan etkisi deri, solunum veya pestisit ile bulaşmış gıda maddelerinin kullanılması ile olmaktadır. Pestisit doğrudan toksik etkisinin sonuçları, onun toksisite düzeyine ve canlı türünün pestisit ile temas etme derecesine bağlıdır. İkincil türde etkiler pestisit kalıntılarını içeren bitki ve hayvan dokularının besin maddesi olarak değerlendirilmesi esnasında ortaya çıkar. Özellikle klorlanmış hidrokarbonlar vücut yağ dokusunda birikme özelliğindedirler. Bu tür besin almış olan türde, ölüm veya fizyolojik bozukluklar ortaya çıkmaktadır. Ayrıca Pestisit ikinci derecede konsantre olduğu canlıyı yiyen diğer türler de bundan etkilenmektedirler. Zira besin halkasının sonunda kalıntı konsantrasyonu fazla akümüle olduğundan predatör türler daha geniş ölçüde tehlikeye düşmektedirler.

Herbisitlerin yoğun kullanımı sonucu, şüphesiz yabancı ot türlerinde azalma olmaktadır. Buna bağlı olarak (ekolojik dengenin gereği) bu otlara gereksinim duyan hayvan türlerinin varlığında da azalmalar ve etkilenmeler ortaya çıkmaktadır. Benzer şekilde insektisitlerin fazlaca kullanılması da böceklerle beslenen türlerin besin rejimini önemli şekilde etkilemektedir. Bitkiler

besin maddesi olarak hizmet etmelerinin yanısıra pekçok tür de canlı için bir habitat oluşturmaktadırlar. Herbisitler bunu kısmen veya tamamen tahrip ederek yaşam ortamını bozmaları nedeni ile bazı türleri etkileyebilirler. Ekolojik denge nedeni ile bitki ve hayvanlar kendi türünün dışındaki türlerle ve zaman zaman da türler için rekabet halindedirler. Pestisitlerin dolaylı veya doğrudan etkileri ile türlerden birinin ortadan kaldırılması, rakip türün fazlalaşmasına etki edebilmektedir.

İnsanların pestisitlerden doğrudan zarar görmesi, kazalar hariç tutulduğu takdirde üretim, nakliye, depolama, kullanma ve pestisit kalıntılarını içeren besin maddelerinin tüketimi kademelerinde ortaya çıkmaktadır. Pestisitlerden kullanma sırasında buharlaşma özelliğinde olanlar solunumla, diğerleri de deri yoluyla bünyeye girmektedir.

Arazi uygulamaları, kapalı yerlerde yapılanlara nazaran insanlara daha az tehlikeli olmaktadır. Pestisitlerin sulandırılarak süspansiyon halinde verilmesi solunum yolu ile meydana gelen tehlikeyi azaltmaktadır. Toz uygulamalarının oluşturacağı solunum zehirlenmelerine karşı sıvı formülasyon avantajlı ise de uygulamaları esnasında deri yolu ile bünyeye girme tehlikesi daha fazla olmaktadır.

Pestisitler su ekosistemine çeşitli yollardan ulaşmaktadırlar. Örneğin su bitkileri ve su böcekleri mücadelesi amacı ile doğrudan sulara uygulanmasından, drenaj veya yüzey sularından, ilaç kalıntılarını içeren toprak, bitki ve organizmaların çeşitli yollarla su kaynaklarına taşınmasından, ilaç üretim endüstrisinin atık ve artıklarının doğaya deşarjından, ambalaj malzemesi ve ilaçlamada kullanılan araç gerecin su kaynaklarında yıkanması gibi yollar ile, su ekosisteminde pestisitler varlıklarını göstermektedirler. Bunlardan başka toz veya sıvı ilaç uygulamaları şeklinde atmosfer kirlenmesi yolu ile taşınan pestisit kalıntılarının su kaynaklarına çökmesi sonucu bulaşmalar da mümkündür.

Pestisitlerin su sisteminde yayılması, ortam koşulları, ilacın kimyasal ve fiziksel ve formülasyon tipi ile ilgilidir. Özellikle ilaçların suda çözünebilirlikleri ortamda dağılmalarını etkiler. Ortam pH' sı da ilaçların çözünürlük ve dolayısıyla tesiri üzerine etki yapmaktadır. Sularda çözünmüş diğer tuzlarda, özellikle metal içeren ilaçların tesirine etki edebilir. Böylelikle sularda bulunan pestisitler, kısmen biyolojik, kısmen kimyasal ve fotokimyasal ayrışmaya uğradıkları gibi, su organizmalarının bünyelerine girebilir, böylelikle de diğer organizmalara taşınma olasılığı ortaya çıkar. Bu tür sularla yapılan sulamalar sonucu duyarlı bitkiler pestisit kalıntılarında zarar görebilir ve ayrıca hasat edilen bitkilerde fazla kalıntı bulunmasına neden olabilir. Sularda bulunan ve su hayvanlarının beslenmesinde büyük önemi olan planktonlar, düşük düzeydeki pestisit kalıntılarında etkilenirler, böylelikle besin zincirinde olumsuzluklar görülebilir.

Bazı pestisitler ve bunların formülasyonunda kullanılan aromatik eriticiler su organizmalarına akut veya kronik zehir etkisi yapabilirler. Pestisit kalıntısı içeren su ürünleri, bu ürünleri tüketenler için tehlike kaynağı olabilir. Pestisitler akvatik organizmaların bünyesine girdikten sonra uzun müddet değişmeden kalabildikleri gibi, bozulmaya uğrayıp ara ürünler teşkil ederek de muhafaza edilebilirler. Bu değişim ürünleri, bazen ana maddeden daha toksik etkide olabilir. Su canlılarının ilaçları absorbe, muhafaza veya metabolize etmesi suda bulunan ilaç düzeyine, organizma fizyolojisine, organizmadaki önceden bulunan kalıntı konsantrasyonlarına v.b. faktörlere ilişkindir.

Pestisitler zehir ve birikme etkilerinden başka, balıklara itici etki oluşturarak çevreyi terketmelerine de neden olabilir. Klorlu hidrokarbonlu insektisitlerden DDT' nin balıklarda ortam sıcaklığına uyum mekanizmasına olumsuz etkide bulunduğu belirtilmektedir.

7.6.6. Pestisitlerin topraktaki davranışları

Pestisitler genel olarak bitki yapraklarına, toprak yüzeyine veya toprağın içine karşılaştırılacak şekilde uygulanırlar. Pestisitler kimyasal strüktürleri bakımından geniş varyasyonlar göstermektedirler. Dolayısı ile topraktaki davranışlarının da büyük değişkenlikler göstereceği şüphesizdir. Toprakta pestisitlerin hareket ve değişimlerini saptayabilmek için, onların bazı karakteristiklerini, topraktaki reaksiyon ve intereksiyonlarını tartışmak gerekmektedir.

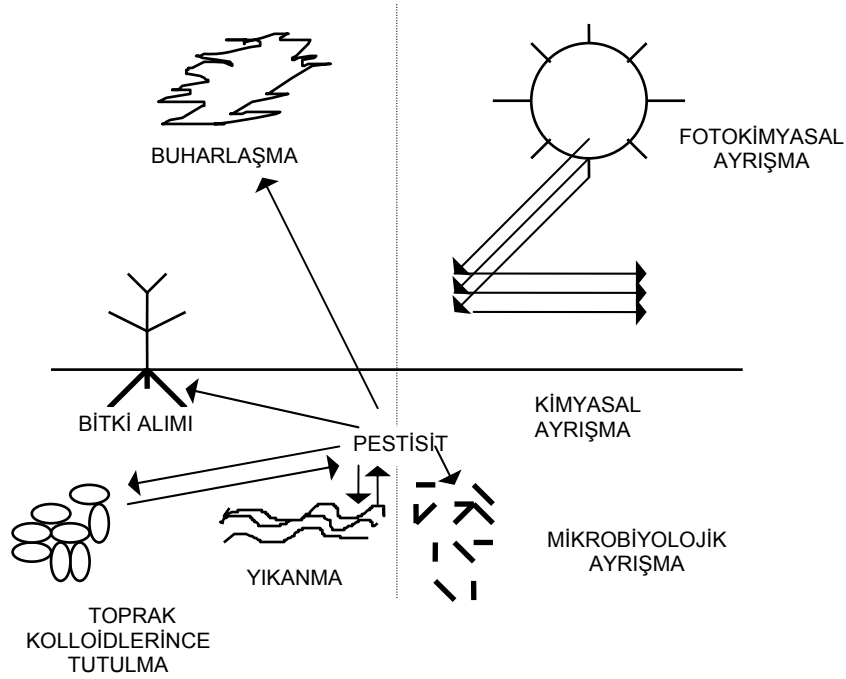
Bu kimyasal maddeler toprağa ilave olduklarında değişik yollarla ortamdan uzaklaşır veya ortamda tutulurlar (Şekil 7.1).

7.6.6.1. Buharlaşma

Pestisitler, buharlaşma ve daha sonra atmosfere karışma bakımından değişik özellik gösterirler. Metil bromür (CH_3Br) gibi bazı toprak fumigantları, yüksek buhar basınçları nedeniyle, toprak gözeneklerine girerek hedef alınan organizmalara doğrudan etki ederler. Bu yüksek buharlaşma basıncı özelliği, uygulamadan sonra şayet toprağı örtücü herhangi bir önlem alınmamışsa, hızlı bir şekilde toprak gözeneklerinden atmosfere doğru olan harekete de neden olur. Metil bromür 20°C de 1380 mm Hg lık çok yüksek buharlaşma basıncına sahiptir. Diğer ilaçların çoğu bu derecede olmamakla birlikte buharlaşma yolu ile atmosfere geçecek düzeyde buhar basıncına sahiptirler ($10^{-4} - 10^{-1} \text{ mm Hg}$). Bunlar arasında EPTC; CDEC; trifluralin gibi herbisitler ile PCNB gibi Fungisitler sayılabilir. Bunlara karşılık klorlu hidrokarbonlar sadece $10^{-4} - 10^{-7} \text{ mm Hg}$ 'lik düşük buharlaşma basıncı gösterirler. Buharlaşma yolu ile olan kayıplar,

kimyasal maddenin buhar basıncı ve ortam sıcaklığı ile ilgilidir. Ayrıca ortamın artan su kapsamı da bu olayı teşvik eder, bunun nedeni suyun etkisi ile biositlerin topraktan desorpsiyon ile serbest kalmasıdır.

Atmosferik analizler, DDT ve Dieldrin'in buharlaşma basınçlarının, daha önce belirtilen kimyasal maddelere kıyasla daha düşük olmasına rağmen, buharlaşma yoluyla topraktan önemli miktarda kayba uğradıklarını göstermektedir.



Şekil 7.1. Pesticitlerin hareket ve değişimlerini etkileyen çevresel etkenler

- Kimyasal maddeler buharlaşabilir ve herhangi bir kimyasal değişim olmaksızın atmosfere karışma yoluyla topraktan uzaklaşabilir,
- Toprak kolloidleri tarafından adsorbe olabilir,
- Çözelti şeklinde toprağın alt katlarına hareket ederek yıkanma yolu ile topraktan uzaklaşır, fakat su kaynaklarında birikebilirler,
- Toprak yüzeyinde fotokimyasal reaksiyonların etkisinde kalabilirler,
- Toprak mikroorganizmaları tarafından biyokimyasal ayrışmaya uğratılırlar.

Buharlaşma ve daha sonra atmosferik olaylarla nakledilmek suretiyle bu kimyasal maddelerin uygulama alanından uzaktaki yerlere de taşındığı bilinmektedir. Dolayısı ile bu türden kimyasal maddelerin, topraktan atmosfere

doğru olan kaybına, sadece yağışlar ile tekrar toprağa veya su yüzeylerine geri dönünceye kadar olan göreceli bir kayıp gözü ile bakılması mümkündür.

7.6.6.2. Adsorpsiyon

Uygulanan biositlerin çoğu toprağın çeşitli adsorban kısımlarınca kuvvetli bir şekilde tutulur. Pestisitlerin toprak komponentleri tarafından adsorbe edilme eğilimi, büyük ölçüde pestisitın karakteristikleri ve buldukları toprağın özellikleri tarafından tayin edilir. Organik moleküllerin veya iyonların topraktaki adsorpsiyonu genellikle üç gruba ayrılmaktadır.

- Molekül ve adsorptif alan arasındaki elektron yük çekimine bağlı coulomb kuvvetlerince oluşturulan kimyasal adsorpsiyon. Buna yüksek ısı adsorpsiyonu da denmekte olup adsorpsiyon zamanı uzundur.
- İkinci mekanizma fiziksel olan ve "Van Der Waals" kuvvetlerince oluşturulandır. Bu çekim, düşük ısı adsorpsiyonu olarak adlandırılır (20 cal/mol veya daha az) ve adsorptif yüzeylerde yerleşme zamanı kısadır ($1 \cdot 10^2$ sn veya daha az). Dipolar moleküller bu yol ile yüzeylere çekilirler. Bir çok pestisit bu gruba girmektedir.
- Üçüncü bağlanma türü, hidrojen atomları ile yüksek elektronegativiteye sahip atomlar arasındaki bağlanmalardır.

Pestisitlerin topraktaki tutulma gücü genel olarak aşağıdaki etmenler yolu ile tayin edilmektedir:

- Pestisitın kimyasal doğası,
- Toprak kolloidlerinin türü,
- Hidrojen iyonları kapsamı (pH),
- Toprak kolloidlerindeki doğgun katyonların çeşidi,
- Toprağın nem içeriği,
- Pestisitlerin ve kalıntılarının toprak kolloidleri ile kontakt halde kalma süreleri.

Pestisitlerin toprakta tutulmasında kil mineralleri ve organik madde önemli roller oynamaktadır. Ayrıca oksitler ve hidroksitler de bağlanmada rol oynayabilirler. Bu genellikle düşük organik madde kapsamında, alüminyum ve demir içeren kumlu, özellikle lateritik topraklarda söz konusudur. pH, pestisitlerin killer ve organik madde ile olan interaksiyonlarında kontrol edici

etkin bir faktördür. Genellikle pH hem adsorbe eden hem de edilenin adsorpsiyon özelliklerini etkiler.

Adsorpsiyon ölçümlerinin sonuçları genellikle "adsorpsiyon izotermi" şeklinde ifade edilir. Adsorpsiyon izotermi için kullanılan matematiksel tanımlar " Freundlich" ve " Langmuir" eşitlikleridir. Freundlich adsorpsiyon eşitliği:

$$x/m = K \cdot c^{1/n}$$

şeklinde belirtilir.

Langmuir eşitliği ise:

$$x/m = \frac{Kb \cdot c_0}{1 + K \cdot c_0}$$

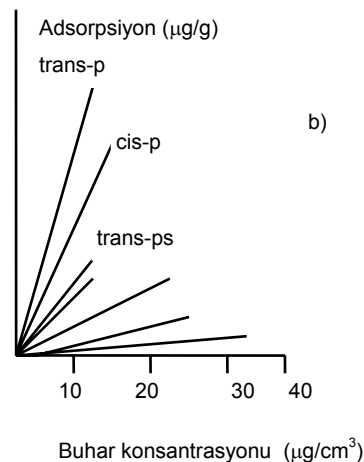
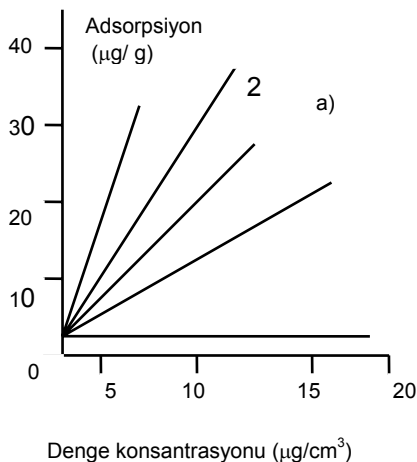
şeklinde ifade edilmektedir.

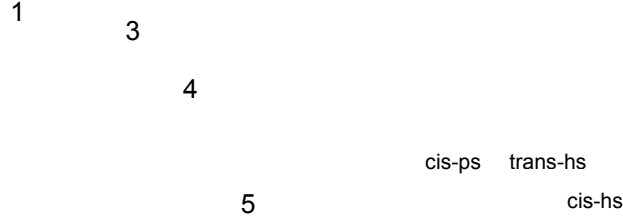
Burada;

- x/m = Her bir ünite adsorbent ağırlığının adsorbladığı miktar,
- c_0 = Adsorpsiyonun gerçekleştiği andaki adsorbe edilen bileşiğin denge konsantrasyonu,
- K = Bağlanma enerjisi ile ilgili sabite,
- b = Adsorpsiyon maksimumu veya adsorbent tamamen sature olduğundaki miktardır.

Langmuir adsorpsiyon izotermi basit laboratuvar deneyleri ile K ve b değerleri tayin edilebilmesi nedeni ile avantajlıdır. Bu değerler bilindiği takdirde adsorbe edilecek herhangi bir miktar hakkında karar vermek mümkündür. Böylelikle adsorpsiyon izotermi, topraktaki bileşiklerin davranışlarını tahmin etmede anahtar rolü görmektedir.

Nematicid 1,3 diklorpropen'in yayılışı toprak çözeltisinde olmayıp hakim şekilde gaz fazında gerçekleşmektedir. Bu maddenin "cis"ve "trans" formlarının peat, peat-kum karışımı ve humuslu kum tarafından adsorpsiyonuna ait Şekil 7.2 (b) de görülmektedir. Şekil 7.2 (a) da ise değişik toprak fraksiyonları tarafından lindan'ın adsorpsiyonu görülmektedir.

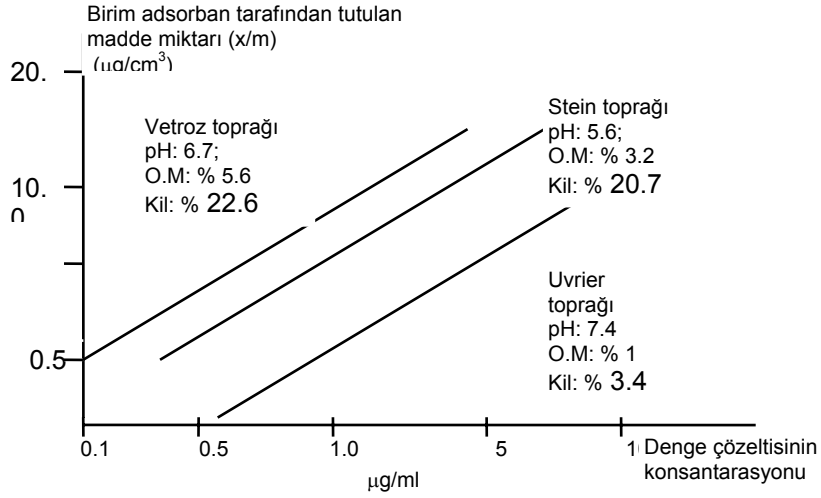




Şekil 7.2 İki organik Pestisit'in adsorpsiyon izotermi

- (a) : 1. Kil (2μ), 2. Silt ($2-50\mu$) içeren organik madde, 3. Organik maddesi giderilmiş kil, 4. organik madde içeren kum (>50μ), 5. Organik maddesi giderilmiş kum.
 (b) : (p) peat, (ps) peatli kum, (hs) humuslu kum.

Değişik toprak örneklerinde, farklı pestisitlerin adsorpsiyon ölçümleri yapılmış ve bu pestisitlerden birinin adsorpsiyon izotermi, Freundlich bağıntısına göre verilmiştir (Şekil 7.3).



Şekil 7.3. Fluometuron'un üç farklı topraktaki Freundlich adsorpsiyon izotermi

Örnek olarak verebileceğimiz bu çalışmada adsorpsiyon ölçümlerinin yürütülmesinde 0-10 ppm lik konsantrasyonlarda ve % 10-30 C^{14} işaretli etki

maddelerinin sulu çözelti ile karıştırılıp 20 ± 2 °C de çalkalama makinasında denge oluşuncaya kadar 24 saat çalkalanmıştır. Daha sonra çözelti 20 dakika, 5000 d/dakika santrifüj edilmiş, üstteki berrak çözülden 0.5 ml alikot alıp, 20 ml sintilasyon çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra, karışımın aktivitesi sintilasyon spektrometresinde ölçülmüştür. Örneklerin aktivitelerinden istatistik yardımı ile (linear regresyon) oluşturulan ayar eğrisi baz alınarak sulu çözeltinin denge konsantrasyonu C hesaplanmıştır. Toprak tanecikleri tarafından adsorbe edilmiş olan kimyasal madde miktarı, başlangıç ve denge konsantrasyonları arasındaki farktan saptanmıştır. Araştırılan bütün pestisitlerin adsorpsiyon özellikleri Freundlich adsorpsiyon izotermi yoluyla incelenmiştir.

$$x/m = K.C_E^{1/n}$$

şeklinde belirtilen eşitlikte

x/m ile belirtilen (g) toprak tarafından adsorbe edilen etki maddesi miktarıdır. C_E , çözüldedeki Pestisit denge konsantrasyonu, k ve $1/n$ belirli bir sistem ve belirli bir sıcaklık için sabitelerdir.

İzotermin logaritmik ifadesi ile linear bir grafik elde edilir;

$$\log x/m = \log k + 1/n \log C_E$$

Eşitlikteki k ve $1/n$ değerleri linear ragresyon ile hesaplanarak Çizelge 7.7 ve 7.8'de verilmiştir. k adsorpsiyon sabitinin değerleri araştırılan kimyasal madde ve topraklar için 0.37 ile 156.6 arasında değişmektedir. k değerleri adsorpsiyonla orantılı bir faktör olup lienar adsorpsiyon izoterminin eğimine eşdeğer olmaktadır. Bu sabite adsorptif davranış için çok önemli bir pratik karakteristiği temsil etmektedir. k nın değeri çeşitli toprak komponentlerinin (adsorplayıcılarının) üzerinde organik moleküllerin dağılımını gerçek olarak yansıtmaktadır. k değerleri, değişik kimyasal maddeler için, onların adsorpsiyon karakteristiklerine uygun olarak çok farklı olabilir. Örneğin "Picloram" için 1, DDT için 1.10^5 dir. Organik madde, organik kimyasal moleküllerin toprakta adsorpsiyonunda başat rol oynadığından, k sabitesi pratik nedenlerden dolayı organik madde veya organik karbona bağlı olarak modifiye edilebilir.

$$k_{om} = \frac{k}{\% OM} \times 100 \text{ veya } k_{oc} = \frac{k}{\% OC} \times 100$$

OM= Organik madde
OC= Organik karbon

Çizelge 7.7. İncelenen Pestisitlerin farklı tiplerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin k ve 1/n sabiteleri

Pestisit Etki Maddesi	Toprak Tipleri									
	Illarsatz		Uvrier		Collebey		Evouettes		Vetroz	
	k	1/n	k	1/n	k	1/n	k	1/n	k	1/n
Chlorbromuron	130.4	0.68	4.1	0.88	-	-	16.3	0.73	28	0.73
Chlortoluron	34.3	0.78	0.75	0.88	2.35	0.76	3.40	0.94	0.85	0.78
Fluometuron	13.6	0.82	0.37	0.78	1.07	0.82	1.66	0.83	3.16	0.85
Metobromuron	28.6	0.76	0.67	0.89	-	-	3.85	0.87	5.88	0.84
Ametryn	58.1	0.89	0.86	0.77	1.52	0.85	4.55	0.83	7.68	0.86
Atrazin	28.8	0.88	0.41	0.89	0.86	0.88	1.98	0.93	2.88	0.92
Prometryn	69.4	0.78	1.24	0.86	2.13	0.83	7.26	0.79	10.5	0.90
Terbutryn	156.6	0.89	2.34	0.86	4.35	0.77	9.95	0.74	20.7	0.87
Methidathioon	66.1	0.77	0.99	0.88	2.35	0.80	3.89	0.79	10.8	0.82
GS-13006	137.3	0.99	2.61	0.83	5.40	0.76	9.68	0.96	24.5	0.75

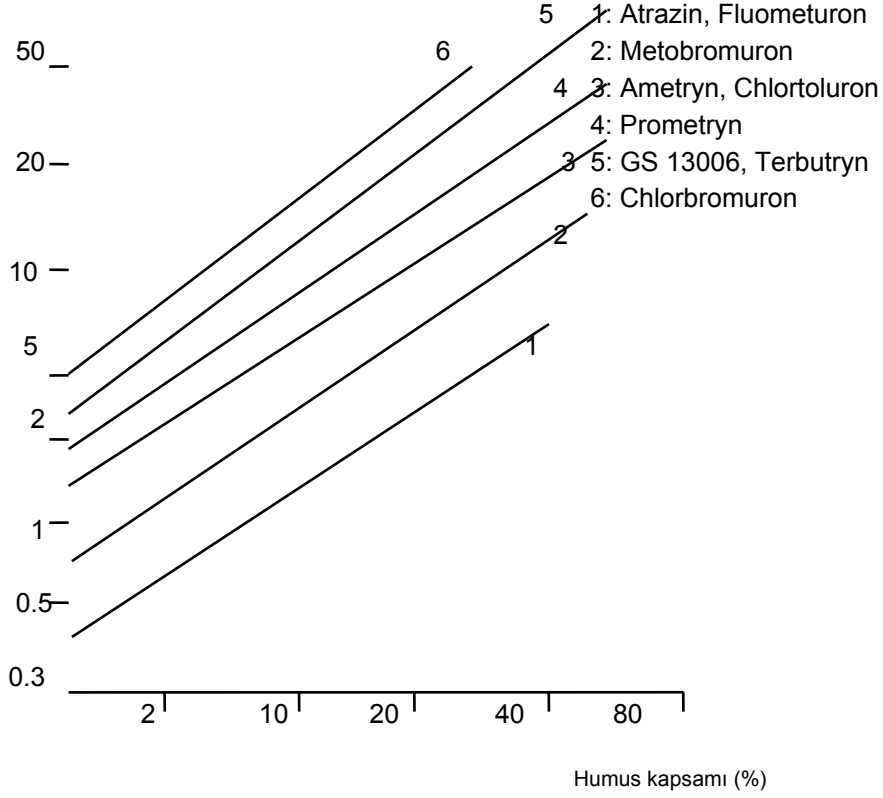
Çizelge 7.8. Çizelge 7.7 deki toprakların bazı tekstür özellikleri

Toprak Özellikleri	pH	% Humus	% Kireç	% Kil	% Silt	% Kum
Illarsatz	7.5	22.9	6.0	*	*	*
Uvrier	7.4	1.0	8.5	3.4	5.0	91.6
Collebey	7.8	2.2	11.5	2.8	10.2	87.0
Evouettes	6.1	3.6	0.0	12.2	49.4	38.4
Vetroz	6.7	5.6	15.0	22.6	19.6	57.8

* Yüksek humus kapsamı nedeniyle tekstür analizi yapılamamıştır.

Araştırmaya tabi tutulan toprakların özelliklerini gösteren çeşitli parametreler içinde sadece humus kapsamı ile fonksiyonel bir ilişki saptanmıştır. Şekil 7.4, açık bir şekilde adsorpsiyon sabitelerinin logaritmaları, humus miktarlarının linear bir fonksiyonu olduğunu ortaya koymaktadır.

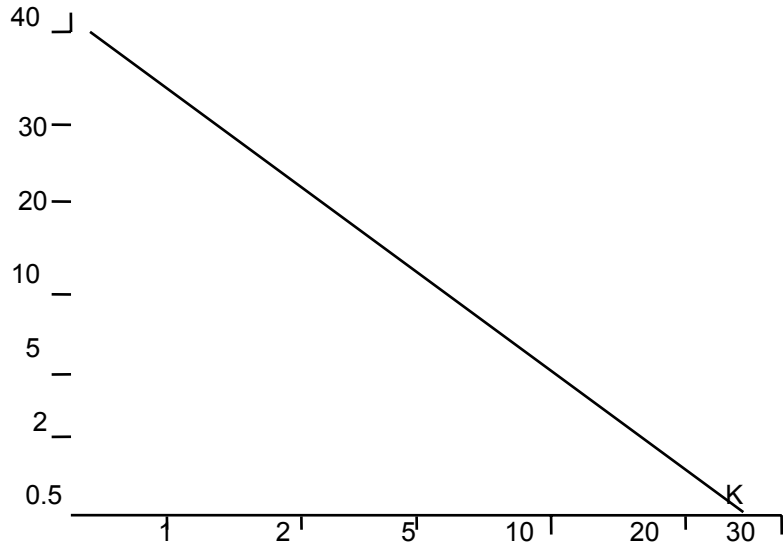
K
100
212



Şekil 7.4. Kimyasal ilaçların adsorpsiyon sabiteleri ile toprağın humus kapsamı arasındaki linear ilişki

Kimyasal ilaçların yıkanması ile toprağın humus kapsamı arasında, adsorpsiyon ile humus kapsamı arasında olduğu gibi linear fonksiyonel bir ilişki bulunmaktadır. Dolayısı ile adsorpsiyon sabiti ile toprakta yıkanma derinliği arasında da linear ilişki bulunduğu belirtilebilir. Şekil 7.5'de görüldüğü gibi kimyasal ilaçların yıkanma derinlikleri ile adsorpsiyon sabiteleri arasında linear ilişki olup, artan adsorpsiyon sabitesi ile kimyasal ilaçların yıkanma derinliği azalmaktadır. Şeklin incelenmesinden adsorpsiyon sabiti 20 olan maddelerin, 200 mm lik bir yağışta toprağın üst 2 cm lik tabakasında tutulduğu anlaşılmaktadır. Buna karşılık aynı toprakta sabite 1 olduğunda ise kimyasal ilaçların yıkanma derinliği 30 cm den fazla olmaktadır.

Yıkanma Derinliği
cm/200 mm



Şekil 7.5. Kimyasal ilaçların Freundlich adsorpsiyon sabiteleri ile yıkanma mesafeleri arasındaki ilişki

7.6.6.2.1. Pestisit adsorpsiyon mekanizmaları

Pestisitler ile toprak bileşenleri arasında meydana gelen çeşitli bağlanma mekanizmaları Bailey ve White (1970) ve Stevenson (1972) tarafından açıklanmıştır. En önemli etkileşimler şunlardır:

- London-Van der Waals kuvvetleri ile fiziksel bağlanma,
- İyon değişimi veya protonlaşma yoluyla elektrostatik bağlanma,
- Hidrojen bağlanması,
- Koordinatif veya Ligand değişimi bağları.

Toprakta meydana gelen adsorpsiyon olayları genellikle iki veya daha fazla mekanizmanın kombinasyonu ile olmaktadır.

a. Fiziksel bağlanma

Bir sistemdeki iyon ve moleküller arasında farklı intreaksiyonlardan sonuçlanan ve London-Van der Waals kuvvetleri dipol-dipol, iyon-dipol, dipol-indüktifdipol (elektrik etki altında dipol özelliği gösteren), indüktifdipol-indüktif dipol interaksiyonlarının kombine sonucudur. Çok iyi bilinmektedir ki London - Van der Waals kuvvetleri artan mesafe ile şiddetle azalmaktadır, bu kuvvetler, yüklü partiküller arasındaki elektrostatik kuvvetlere kıyasla mesafenin yedinci gücü ile tersine orantılıdır (elektrostatik kuvvetler, etkileşen komponentler arasındaki mesafenin ikinci kuvveti ile ters orantılıdır).

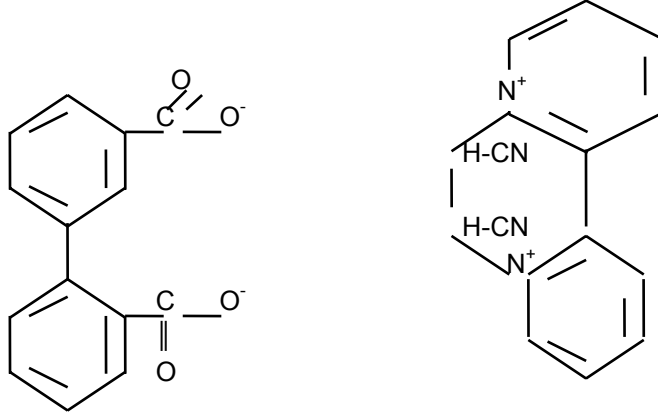
Bu yakın mesafe etkisine bağlı olarak, molekül veya iyonların büyüklük ve şekilleri, bu tür bağlanmanın kuvvetine önemli bir şekilde etki edebilir. Küçük ve düzgün şekilli moleküller, iri ve düzensiz bileşiklerden adsorptif yüzeye daha yakın bulunabilme olasılığındadırlar. Diğer taraftan geniş moleküller, her bir molekül için daha büyük bir temas yüzeyine sahip olabileceklerdir.

Hance(1965) üreherbisitlerin **neburon> linuron> diuron> monuron> fenuron** sırasındaki azalan adsorpsiyonlarını, zincir uzunluğunun artışı ile London-Van der Waals kuvvetlerinin artan katkısı ile açıklamıştır. Bu kuvvetlerin enerjisi, genellikle, artan moleküler büyüklük ile artmakta, özellikle bu artış ikili ve üçlü bağların artışı yolu ile oluyorsa adsorpsiyon enerjisi yükselmektedir.

Fiziksel adsorpsiyonun genellikle toprakta pestisitlerin bağlanmasında önemi az olan bir bağlanma türü olabileceği tartışılmaktadır. Kil minerallerinin katmanları arasında bağlanma çoğunlukla ihmal edilebilir, çünkü pek çok Pestisit molekül büyüklüğü bunu olanaksız kılmaktadır. Böylelikle kil minerallerinde fiziksel adsorpsiyon, dış yüzeyler ile sınırlanmaktadır.

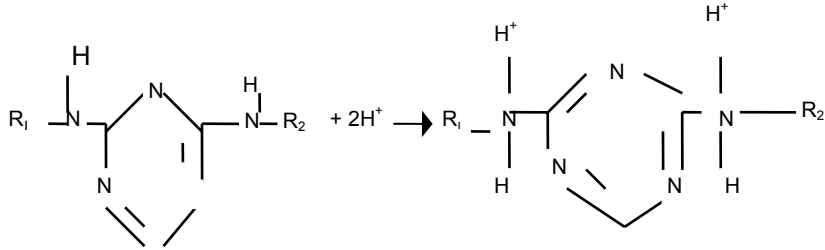
b. Elektrostatik bağlanma

Bu bağlanma mekanizması şayet pestisit bir katyon ise veya protonlaşma ile katyon haline gelmesi durumunda olabilmektedir. Diquat ve paraquat gibi pestisitler katyonik formda olup, kil mineralleri veya toprak organik maddesinin katyon değişim kompleksleri üzerinde doğrudan adsorbe olurlar. Şekil 7.6.iki değerli diquat'ın iki karboksil gruplu organik madde tarafından nasıl adsorbe olabileceğini tanımlamaktadır (organik madde, proton dissosiasyonunu takiben negatif yüklenmiştir).



Şekil 7.6. Bir organik madde molekülü parçası üzerinde diquat'ın elektrostatik adsorpsiyonu.

Organik madde moleküllerindeki fonksiyonel grupların dissosiasyon katsayıları, belirli pH düzeylerinde dissosiasyon derecesini tayin eder. Çok sayıda pestisit türü Şekil 7.7'de gösterildiği gibi bir veya daha fazla sayıda proton ile birleşerek katyon şekline dönüşebilir.



Şekil 7.7. Bir S-triazin molekülünün iki proton ile birleşmesinden sonra iki değerli katyon haline dönüşümü