

Atrazin ve Metribüzün Herbisitlerin Balıkesir Tarım Topraklarındaki Tutunum ve Taşınımının İncelenmesi

İhlas İlteriş DEMİR, Nihat Hakan AKYOL*

Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü

Correspondance Author: Nihat Hakan AKYOL

E-mail : nakyl81@yahoo.com

Received : 17.08.2021

Accepted: 20.09.2021

ÖZET

Atrazin ve metribüzün herbisitleri Balıkesir Yöresinde en çok kullanılan türlerden olup ürün verimliliğini artırmayı amaçlamaktadır. Yapılan çalışmanın amacı, Balıkesir bölgesinde belirlenmiş olan tarım toprağında atrazin ve metribüzün taşınım ve tutunuma davranışının kolon deneyleri ile incelenmesidir. Kolon deney sonuçlarına göre, atrazin ve metribüzün taşınımı reaktif olmayan trasöre belirli oranda gecikmeye (Metribüzün için $R=1.3-1.6$; Atrazin için $R=2.3-2.6$) uğramıştır. Toprak bünyesindeki orta derecedeki organik madde bileşeninin (% 0.72) bu gecikmeden sorumlu olduğu belirlenmiştir. Metribüzünün tutunma derecesi atrazine doğru düşük olup yer altı su kaynaklarını kirletme potansiyeli daha fazladır. Atrazin ve metribüzünün fiziksel ortam içerisindeki davranışının belirlenmesi bu tür kirleticilerle kirlenmiş toprakların risk değerlendirmesi için önemli olup, bu toprakların düzenlenmesinde, yönetilmesinde ve uygun ıslah teknoloji seçiminde ve uygulamasında oldukça önem arz etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Atrazin, Metribüzün, Gecikme, Tutunma

Investigation of Sorption and Transport of Atrazine and Metribuzine Herbicides in Balıkesir Agricultural Soil

ABSTRACT

Atrazine and metribuzine are used extensively as an herbicide in the vicinity of Balıkesir, Turkey to increase the yield production. The objective of this study was to investigate the mobility of such herbicides for Balıkesir agricultural soil by a series of column experiments. Column experiments showed that transport of atrazine and metribuzine retarded

compared to non-reactive tracer ($R=1.3-1.6$ for metribuzine; $R=2.3-2.6$ for atrazine). The intermediate organic carbon fraction played responsibility for the sorption of herbicides in the soil. Degree of metribuzine sorption compared to atrazine was lower indicated the higher risk for the contamination of groundwater resources. The determination of atrazine and metribuzine mobility would be very important for the assessment of contamination risk as well as regulation, management and choice and selection of best remediation effort.

Keywords: Atrazine, Metribuzine, Retardation, Sorption

1. GİRİŞ

Pestisit zararlı organizmaları engellemek, kontrol altına almak, ya da zararlarını bertaraf etmek için kullanılan tarım ilaçlarıdır. Dünyada 3 milyon tona, ülkemizde 30 bin tona ulaşan pestisit tüketimi ürün verimliliği açısından yararlı olsa da aşırı dozda ve bilinçsiz kullanımı neticesinde gıdalarda, toprak, su ve havada insan ve hayvan sağlığı için tehlike arz etmektedir. Herbisitler istenmeyen zararlı bitkilerin büyümesi, kontrolü veya öldürülmesi amacıyla kullanılan önemli bir pestisit türü olup günümüzde tarımsal üretimde, demiryolu ve karayolu çalışmalarında kullanılmakta olup tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de tüketimi oldukça önemli düzeydedir. Atrazin ve metribüzün geniş bir uygulama alanına sahip olup mahsul verimliliğini artırmada kullanılan bir herbisit grubu olmasına rağmen yeraltı sularında önemli oranda gözlenebilmektedir [2].

Özellikle son 30 yıldır toprak ve yeraltısularının pestisitler ile kirlenmesi önemli çevre sorunu olarak algılanmaktadır [4]. Bu tür bileşiklerin tutunma (sorpasyon) ve geri-bırakma (desorpsiyon) davranışları ve bunların hızları fiziksel ortam içerisindeki davranışı ve taşınımı üzerinde önemli rol oynamakta olup uygulanması muhtemel olan ıslah performansına önemli derecede etki etmektedir. Tutunma ve geri-bırakma davranışı genel olarak fiziksel ortamın organik madde içeriği, mineral fazların varlığı, fiziksel ortamın özellikleri ve bazı durumlarda bu bileşiklerin konsantrasyonuna ve ortamın pH'sına bağlıdır [3, 4, 7, 8]. Atrazin fiziksel ortamdaki tutunma ve taşınım davranışı farklı çalışmalarda incelenmiştir [1, 2, 3, 5, 6].

Ülkemizde atrazine ve metribüzin herbisitleri ile ilgili özellikle Antalya İline özgü çalışmalar yapılmıştır [2, 11]. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre Atrazin ve metribüzin herbisitlerinin tutunma dereceleri topraktaki organik madde ile doğru orantılıdır. Atrazinin tutunma eğilimi metribüzine göre daha baskın olduğu ortaya konulmuştur [11]. Mersin Bölgesindeki tarım topraklarında yürüttüğü çalışmada benzer sonuçlar ortaya koymuştur.

Marmara Bölgesinde çoğunlukla tarım alanlarında kullanılan bu tür bileşiklerin tutunma ve taşınım davranışının belirlenmesine yönelik herhangi bir çalışma yoktur. Çalışma kapsamında atrazin ve metribüzinin yoğun olarak kullanıldığı Balıkesir İli içerisindeki temsili tarım toprağındaki tutunma ve taşınım davranışının bir seri kolon deneyleriyle incelenmesi amaçlanmıştır.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

Toprak

Çalışmada kullanılan toprak örnekleri Balıkesir ili içerisinde Susurluk ilçesi civarından alınmıştır. Bu toprak örnekleri bölgedeki tarım arazilerinde gözlenen topraklara benzerlik gösteren kirlenme içermeyen noktalardan alınmıştır. Toprak örnekleri belirlenen bölgelerin farklı noktalarından 0-30 cm derinlikten alınıp homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Kolon deneyleri öncesi toprak numuneleri 2 mm'lik elekten geçirilip 105 C'de 48 saat boyunca kurutulmuştur. Toprakların fiziksel ve kimyasal özellikleri (pH, tane boyu dağılımı, mineral faz dağılımı, organik karbon ve organik madde içeriği, vs.). Tablo 2.1'de verilmiştir. Toprak kumlu tın tekstürüne sahiptir. Toprak alkalin karakterlidir (pH=7.8) ve orta düzeyde organik madde (% 0.70) içermektedir (Tablo 2.1). Toprağıın ana mineral bileşiminin belirlenmesi amacıyla XRD analizi yapılmıştır. XRD sonuçları Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Toprağıın fiziksel ve kimyasal özellikleri

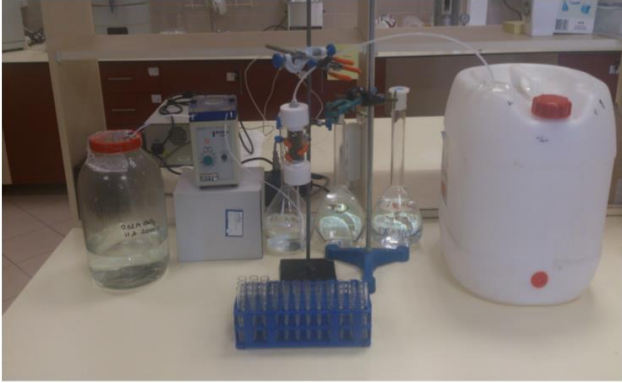
Dane boyutu dağılımı, % (w/w)	
Kum	71
Silt	22
Kil	7
Dokusu	Kumlu Tın
Birim hacim ağırlık, pb (g/cm ³)	1.6
Toprağıın Kimyasal Özellikleri	
pH(1:1)	7.8
Toplam Organik Karbon, TOC (%)	0.70
Toplam İnorganik Karbon, TIC (CaCO ₃ olarak) (%)	21
SiO ₂ (%)	53
Al ₂ O ₃ (%)	8
Fe ₂ O ₃ (%)	9
MgO (%)	6
Diğer (%)	3

Çözeltiler

Deneylerde kullanılacak olan analitik derecedeki atrazin ve metribüzin çözeltileri dahil tüm çözeltiler 0.02 M CaCl₂ elektrolit çözeltisi içerisinde günlük olarak hazırlanmıştır. Kolon deneylerinde fiziksel ortamın hidrodinamik akım özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yürütülen trasör testlerinde 500 mg/L PFBA çözeltisi kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm malzemeler % 10'luk nitrik asit çözeltisinde bir gün bekletilip saf su ile yıkanmıştır.

Kolon Deneyleri

Kolon deneylerinde 10 cm uzunluğunda 2 cm iç çapında pleksicam malzemeden yapılan silindirik düzenek kullanılmıştır. Kolonun alt ve üst kapakları kolona çözelti giriş ve çıkışına olanak verecek şekilde delinmiş ve polietilen hortumlar monte edilmiştir. Kolonun enjeksiyon yapılan kısmına, kolona verilen çözeltinin homojen olarak toprağıa yüklenmesini sağlayacak paslanmaz çelik yayıcı, diğer tarafına ise kolondaki toprağıın sistemden çıkışına engel olacak 5 µm gözenek çaplı paslanmaz çelik filtre yerleştirilmiştir. Kolon deney düzeneğı Şekil 2.1' de görülmektedir.



Şekil 2.1. Kolon deney düzeneği

Kolon içerisine 2 mm çaplı elekten geçirilmiş ve 105 °C'de kurutulmuş olan toprak uygun tane yoğunluğunda eklenmiştir. Kolonda suya doymun ortam koşulları elde etmek için kolonun alt girişinden yukarıya doğru toprak tamamen suya doymun hale gelinceye kadar 0.02 mM CaCl₂ elektrolit çözeltisi eklenmiştir. Bu işlem esnasında belirli aralıklarla kolonun ağırlığı tartılarak toprağın suya doymun hale gelip gelmediği tespit edilip ve ayrıca akımın debisi kontrol edilerek duraylı akım koşulları sağlanmaya çalışılmıştır.

Sistem tamamen doymun hale geldikten ve duraylı akım koşulları sağlandıktan sonra fiziksel ortamın hidrodinamik ve dispersif akım özelliklerini belirlemek için trasör testleri yapılmıştır. Testlerde konservatif (reaktif olmayan) trasör olarak Pentaflorobenzoikasit (500 mg/L) kullanılmıştır. PFBA organik bileşimli reaktif olmayan trasör olup ortama tutunmayan, kütle kaybına uğramayn ve anyon eksklüzyonuna neden olmayan bileşik olup benzer çalışmalarda kullanılmıştır [2, 10, 11] Trasör yükleme işlemine kolon çıkış suyundaki trasör konsantrasyonu (C) giriş konsantrasyonuna (C₀) ulaşınca kadar devam edilecek daha sonra sistem elektrolit çözelti ile yıkanmıştır. Trasör deneyi, çıkış suyundaki PFBA konsantrasyonu eşik değere ulaşınca sonlanmıştır. Kolon deneylerinde trasör göreceli konsantrasyonunun (C/C₀) boyutsuz bir kavram olan gözenek hacmine (PV) göre değişimi grafiklenerek trasörün konsantrasyon değişim eğrisi (breakthrough curve) elde edilmiştir. 1 PV, kolon toprağının boşluklarında bulunan suyun yenilenmesi için geçen süredir. Elde edilen bu eğriler analiz edilerek sistemin

hidrodinamik akım koşulları belirlenmiştir. Tutunma deneyleri iki farklı atrazin ve metribüzün konsantrasyonlarında (2 ve 10 mg/L) gerçekleştirilmiştir. Kolon deneylerindeki yıkama hızı temsili yeraltısuyu hızı değerleri baz alınarak 26 cm/saat olarak seçilmiştir [2, 10, 11]. Konservatif trasör deneylerini takiben, atrazin/metribüzün çözeltisi, kolon çıkış suyundaki konsantrasyon (C) giriş konsantrasyonuna (C₀) ulaşınca kadar sisteme sürekli olarak yüklenmiştir. Daha sonra kolon elektrolit çözelti ile yıkanarak atrazin/metribüzünün ortamdaki uzaklaşması belirlenmiştir. Elektrolit çözeltisi ile yıkama işlemi kolon çıkışında konsantrasyonundaki değişim duruncaya kadar devam edilecektir. Atrazin ve metribüzün tutunma deneyleri farklı konsantrasyonlarda tekrar edilerek tutunma davranışı üzerindeki etkisi irdelenmiştir.

Analitik Ölçümler

Kolon deneylerinden alınan örneklerdeki PFBA, atrazin ve metribüzün bileşikleri UV-VIS spektrofotometre ile ölçülmüştür. PFBA, atrazin ve metribüzün analizleri sırasıyla 254, 222 ve 233 nm dalga boyunda Varian Cary 50 cihazı ile ölçülmüştür.

Veri Analizleri

Kolon deneylerinden elde edilen konservatif trasör (PFBA) ve atrazin/metribüzün konsantrasyon değişim grafikleri (breakthrough grafikleri) standart zamansal moment analizi yardımıyla incelenerek deneylerde izlenen bileşiklerin kütle dengeleri çıkartılmıştır. Moment analizlerinde 0. moment (M₀) kolonu terk eden kütle miktarını vermektedir. Deneylerin kütle dengesi enjekte edilen kütleden kolonu terk eden kütle ile çıkartılmasıyla elde edilmiştir. Tutunma kolon deneylerinde atrazin ve konservatif trasör elemente ait konsantrasyon değişim grafiklerinin moment analizi yapılarak bileşiklerin gecikme (Retardasyon) katsayıları (R) ayrıca hesaplanmıştır. Moment analizlerinde 1. düzeltilmiş moment (M₁*) kirletici kütlelerinin gecikme katsayısını vermektedir [9]. 0. moment ve 1. düzeltilmiş normalize moment eşitlikleri aşağıda sunulmuştur;

$$M_0 = \int_0^t c dt \quad (2.1)$$

$$M_1 = \int_0^t c t dt \quad (2.2)$$

$$M_1^* = \frac{M_1}{M_0} \quad (2.3)$$

$$R = M_1^* - 0,5 t_0 \quad (2.4)$$

Bu formüllerde $M_0=0$ moment; M_1 : 1. zamansal moment $M_1^*=1$. zamansal normalize moment, C : konsantrasyon t : zaman, t_0 = enjeksiyon süresini temsil etmektedir.

3. SONUÇLAR

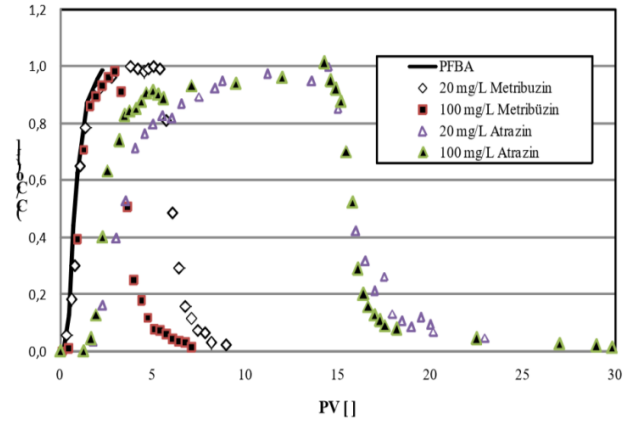
Toprağın hidrodinamik akım koşullarının belirlemek amacıyla suya doygun ortam koşullarında konservatif trasör deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi PFBA trasör deneylerinin retardasyon katsayılarının 1 olması toprakta tercihi akım yollarının ya da anyon eksklüzyonunun varolmadığını göstermektedir. PFBA grafiklerinin yükselim ve elüsyon kısımlarının nispeten simetrik olması, trasörlerin ideal bir taşınım davranışı gösterdiğini işaret etmektedir. Trasör deney sonuçları, topraktaki akımın ayrıca advektif karakterli olduğunu göstermektedir. Trasör deney sonuçlarının zamansal(temporal) moment analizleri sonucunda sisteme pompalanan kütlelerin tamamının korunduğu belirlenmiştir (>99%) (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. Kolon deney deney koşulları ve sonuçları

Solüsyonlar	Kütle geri kazanımı	Gecikme	Boşluk
		katsayısı	suyu hızı
		R	v
	%	[]	cm/saat
PFBA	101	1.0	26.0
20 mg/L Metribzn	99.1	1.6	26.0
100mg/L Metribzn	99.7	1.3	26.0
20 mg/L Atrazin	97.4	2.3	26.0
100 mg/L Atrazin	98.1	2.6	26.0

Atrazin ve metribüzin toprağa tutunma ve geri bırakma davranışı iki farklı konsantrasyonda (20 ve 100 mg/L) incelenmiştir. Bu deneylerde herbisit

konsantrasyonları C/Co 1'e ulaşmaya kadar sisteme yüklenmiş daha sonra ise sistem elektrolit çözelti ile yıkanmıştır. Atrazin ve metribüzin kolon deney konsantrasyon değişim grafikleri Şekil 3.1'de sunulmuştur.



Şekil 3.1. PFBA, atrazin ve metribüzin kolon deneyleri breakthrough grafikleri

Tablo 3.1 ve Şekil 3.1'de görüldüğü gibi metribüzin topraktaki taşınımını PFBA trasörüne göre çok düşük oranda gecikmeye uğramıştır. Kolon deneylerinden hesaplanan metribüzin gecikme katsayıları 20 ve 100 mg/L için 1.3-1.6 iken, geri kazanılan metribüzin kütlesi ise yaklaşık % 99.1-99.7 arasındadır. Atrazin ise metribüzinin aksine PFBA trasöre göre belirli oranda gecikmeye uğramıştır. Hesaplanan gecikme katsayıları 2.3-2.6 arasında olup, kütle geri kazanımı %97.4-98.1 arasındadır. Bu durum, her iki herbisit türü için tutunmanın çok düşük oranda konsantrasyona bağlı olduğunu ve tutunmanın doğrusal karakterde olduğunu göstermektedir.

Bu bilgiler ışığında atrazin ve metribüzinin özellikle topraktaki orta derecedeki organik maddeye tutunduğu gözlenmektedir. Metribüzinin düşük gecikme katsayısı değerlerine sahip olması, topraktaki organik madde bileşeninin metribüzin tutunumuna etkisinin çok düşük oranda olduğunu göstermektedir. Bu veriler ışığında, Balıkesir tarım toprağında metribüzin kullanımının aşırı dozda kullanımı yüksek oranda yer altı suyu kirliliğine neden olacağı gözlenmektedir. Ancak atrazin uygulaması yapılacak olan topraklarda ise yer altı suyu kirliliğinin daha uzun vadede olacağı belirlenmiştir. Sonuç olarak bu gibi topraklarda pestisitlerin hangi dozlarda

uygulanacağına dikkat edilip yer altı suyu kaynaklarının korunması konusu detaylı bir şekilde incelenmelidir. Bu husus, özellikle kirlenmiş toprakların risk değerlendirmesi için, uygun ıslah teknoloji seçiminde ve uygulamasında oldukça önem arz etmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi BAP 2019/071 olanaklarıyla gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Deng, J., Jiang, X., Zhang, X., Hua, W., Crawford, J.W., Continuous time randomwalk model better describes the tailing of atrazine transport in soil. *Chemosphere*, 2008, 2150–2157.
- [2] Gürson A. P., Özbay İ., Özbay B., Akyol G., Akyol N. H. Mobility of 2,4 Dichlorophenoxyacetic Acid, Glyphosate, and Metribuzine Herbicides in Terra Rossa-Amended Soil: Multiple Approaches with Experimental and Mathematical Modeling Studies. *Water, Air, Soil Pollution*, 2019, 230(9).
- [3] Kempf A., Brusseau M. L., Impact of non-ideal sorption on low-concentration tailing behavior for atrazine transport in two natural porous media, *Chemosphere*, 2009, 77, 877–882.
- [4] Koleli, N., Kantar, C., Cuvalcı U., Yılmaz H., Movement and adsorption of methamidophos in clay loam and sandy loam soil, *International Journal of Analytical Chemistry*, 86, 2006, 1127-1134.
- [5] Montoya, J., Costa, J., Liedl, R., Bedmar, F., Daniel, P., Effects of soil type and tillage practice on atrazine transport through intact soil cores. *Geoderma*, 2006, 161–173.
- [6] Pang, L., Close, M., Flintoft, M., Degradation and sorption of atrazine, hexazinone and procymidone in coastal sand aquifer media. *Pest Manage. Sci.*, 2005, 133–143.
- [7] Russo A., Johnson G. R., Schnaar G., Brusseau M. L., Nonideal transport of contaminants in heterogeneous porous media: 8. Characterizing and modeling asymptotic contaminant-elution tailing for several soils and aquifer sediments, *Chemosphere*, 2010, 81, 366–371.
- [8] Shih Y., Sorption of trichloroethylene in humic acid studied by experimental investigations and molecular dynamics simulations, *Soil Sci. Soc. Am. J. Journal.*, 2007, 71, 1813–1821.
- [9] Valocchi A. J., Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils, *Water Resour. Res.*, 1985, 21, 808-820.
- [10] Akyol N. H. Characterizing and modeling of extensive atrazine elution tailing for stable manure-amended agricultural soil *Chemosphere*, cilt.119, ss.1027-1032, 2015
- [11] Akyol N. H. , Özbay İ. , Özbay B. Effect of Organic Carbon Fraction on Long-term Atrazine Elution Tailing for Two Heterogeneous Porous Media: Experimental and Modeling Approach *Water Air and Soil Pollution*, cilt.226, sa.11, 20