



## Investigation of organochlorine pesticide residues in the well-water of Göksu Delta

Halil Kumbur<sup>1</sup>, Hüdaverdi Arslan<sup>1</sup>, Emel Deniz Ünal<sup>2</sup>, Zafer Özer<sup>2</sup>, Gamze Koyuncu Türkay<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Mersin.

<sup>2</sup> Mersin Büyükşehir Belediyesi, Mersin Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü, Mersin

### ARTICLE INFO

Received: April; 27.2016

Reviewed: June; 4.2016

Accepted: June: 4.2016,

#### Keywords:

Göksu Delta,  
Well water,  
Gas chromatography,  
Organochlorine pesticide

#### Corresponding Author:

\*E-mail: gamzekoyuncu@mersin.edu.tr

### ABSTRACT

Göksu Delta, located on Turkey's Mediterranean coast, is one of the most important wetlands in the world where agricultural activities are suspanied intensively. The use of pesticides during agricultural production in the Delta is restricted or prohibited. In this study, a total of 200 water samples from forty wells were collected seasonally to determine the degree of groundwater affected by pesticides from 2006 to 2008. The concentration of lindane and metabolites (1,2,3, Trichlorobenzene; 1,2,4, Trichlorobenzene), endosulfan isomers (alpha and beta endosulfan), aldrin, dieldrin, endrin aldehyde residues were investigated in this wells. According to the results, the maximum residue concentrations of organochlorine pesticides were determined as 1,2,4 Trichlorobenzene (259,700 ng L-1) and aldrin (41,641 ng L-1 ) at the first sampling representing the months of spring. The values determined in water samples were evaluated within the scope of Dangerous Substances Directive-Water (76/464/EU) and aldrin (10 ng L-1) was found on the environmental quality standards, especially.

### ÖZET

#### Anahtar Kelimeler:

Göksu Delta,  
Kuyu suyu,  
Gaz kromatografisi,  
Organoklorlu pestisit

Göksu Deltası, Türkiye'nin Akdeniz kıyılarında yer alan, tarımsal faaliyetlerin yoğun olarak sürdürüldüğü Dünya'daki önemli sulak alanlardan biridir. Deltada yapılan tarımsal üretim sırasında pestisitlerin kullanımı yasaklanmış veya sınırlandırılmıştır. Bu çalışmada; yeraltı sularının pestisitlerden etkilenme derecesini tespit edebilmek için tarımsal arazi yakınında belirlenen 40 kuyudan 2006-2008 yılları arasında mevsimsel olarak toplam 200 örnek toplanmıştır. Bu kuyularda, lindan ve metabolitleri (1,2,3, Triklorobenzen; 1,2,4, Triklorobenzen), alfa endosülfan, beta endosülfan, aldrin, dieldrin ve endrin aldehit gibi organik klorlu pestisit kalıntı derişimi araştırılmıştır. Çalışma sonunda, en yüksek pestisit kalıntı derişimleri 1,2,4 Triklorobenzen için 259,700 ng L-1 ve aldrin için 41,641 ng L-1 olarak ilkbahar aylarını temsil eden birinci örneklemelerde saptanmıştır. Su numunelerinde saptanan değerler, Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği (76/464/AB) kapsamında değerlendirilmiş ve özellikle aldrin (10 ng L-1) çevresel kalite standartlarının üzerinde bulunmuştur.

## 1. Giriş

Pestisitler, çeşitli tarım ürünlerinin üretimi, taşınımı, depolanması ve tüketimi sırasında besin değerini düşüren veya zarar veren böcek, kemiriciler, yabancı ot, mantar vb.'nin etkilerinin azaltılması amacı ile kullanılan kimyasal maddelerdir (Matsumara, 1985). Organoklorlu pestisitler, aromatik veya alifatik hidrokarbonların yapılarına klor bağlanmasıyla elde edilen bileşiklerdir. Kimyasal yapılarına göre; Hekzaklorobenzen (lindan vb.), klorlu siklodien (aldrin, dieldrin, endrin, klordan, heptaklor ve endosülfan), diklorodifeniletan (DDT ve metabolitleri, metoksiklor, dikofol ve klorobenzilat) olarak sınıflandırılmaktadır (Klaassen, 2001; Weber, 2008; Bulut ve ark., 2011). Tarımsal üretimde sık kullanılan organik klorlu pestisitler çevrede bulunan en önemli organik kirleticilerden biridir. Organoklorlu pestisitler, suda çözünmezler ve buharlaşmazlar. Bu yüzden toprakta kalıcılıkları uzun sürelidir (Kansu, 1994). Buna karşılık, yağda çok hızlı çözünürler ve kolay bozunmadıkları için de yağ dokusunda birikerek canlı organizmalara zarar verebilirler. (Darko ve Acquaaah, 2007; Li ve ark, 2014). Yapılan çalışmalarda; DDT vb. bazı organoklorlu pestisitlerin, 1970'li yıllardan itibaren canlı ve insanlar üzerinde kanserojen, sinir sistemini etkileyici ve hatta mutasyon oluşturucu etkilere sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sebep ile Avrupa ülkelerinin çoğunda kullanımları, satışları kısıtlanmış veya yasaklanmıştır (Bakan ve Arıman, 2004; Tadevosyan ve ark, 2007; Kaushik ve ark, 2011).

Dünya'da, toplam 30000 pestisit türü mevcut olup, bunun 2600'ü yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Kullanılan pestisitlerin tüketimi yıllık 3 milyon ton civarındadır. Sadece % 3'ünün insan sağlığına etkileri incelenmiştir. FAO-ILO, (2009) tarımsal ilaçların yoğun kullanımı nedeni ile her sene 40.000 den fazla insanın ölümüne sebep olduğunu raporlamıştır. Kullanılan pestisitlerin % 55'inin Kuzey Amerika ve Batı Avrupa'da tüketildiği, Avrupa Birliği (AB)'nde ise en yüksek Hollanda'da 10 kg ha-1 pestisit tüketimi yapıldığı belirtilmiştir (Kızılaslan ve Yaşa, 2011). Türkiye'de pestisit kullanımı yıllık 30.000-35.000 ton arasında değişmektedir (Zeren ve Erem, 2000). Pestisit tüketimi genelde bölgesel olarak ağırlık kazanmakta, özellikle polikültür tarımın yapıldığı alanlarda yoğunlaşmaktadır. Tarım ilacının kullanımı bölgeler bazında sıralandığında % 27 Akdeniz, %18 Marmara ve İç Anadolu, %17 Ege, %14 Güney Doğu Anadolu, % 5 Karadeniz ve %1 Doğu Anadolu'dur. Yıllık hektar başına 400-700 g pestisit tüketilmektedir (Durmuşoğlu ve ark, 2010; Kızılaslan ve Yaşa, 2011). Tarımsal faaliyetler, Akdeniz Bölgesi'nde, Adana, Mersin ve Antalya olmak üzere 3 ilde yoğunlaşmaktadır (Zeren ve Erem, 2000). Türkiye'de pestisit kullanım oranı incelendiğinde; Adana'da % 10, Mersin'de ise bu oranın % 16'a ulaştığı görülmektedir (Mersin İl Gıda Tarım ve Hayvancılık Müdürlüğü, 2000). Tarım ilaçları tüketim miktarı incelendiğinde, % 47'sini insektisitler (böcek öldürücüler), % 24 'ünü herbisitler (ot öldürücüler), % 16'nı fungusitler (fungus öldürücüler) ve % 13' ünü de diğer gruplar oluşturmaktadır (Delen ve ark, 2005; Turabi, 2007).

### 1.1. Pestisitlerin çevresel etkileri

Uzun yıllardır bilinçsizce kullanılan tarımsal ilaçlar doğal dengenin bozulmasına, zararlıların zamanla pestisitlere karşı direnç kazanmasına, besinlerde kalıntı bırakmasına ve ekosistemin kirlenmesine neden olmuştur. Çünkü bu kimyasallar, alıcı ortama toprak, su ve hava yolu ile karışmakta, zor parçalandıkları ve biyolojik olarak birikim gösterdikleri için çevrede uzun süre aktif kalabilmektedir. Pestisitlerin uygulandığı ortamda davranışlarını etkileyen birbirleri ile ilişkili olan 4 ana faktör bulunmaktadır. Bunlar; pestisit ve toprağın özellikleri, yöre koşulları ve uygulama şekilleridir (Edwards, 1976). Bu maddeler, uygulama alanından itibaren mobilize olmaktadır. Bunun sonucunda, bitki tarafından alınabilir, atmosfere buharlaşabilir, sürüklenebilirler. Atmosfere rüzgarın etkisiyle taşınan pestisitler, partiküllere yapışarak ve yağmurla yüzey sularına taşınmaktadır. Ayrıca, pestisitler toprak parçacıklarına da yapışarak sulama veya yağmur suyunda eriyebilir ve yeraltı sularına kadar ulaşabilir. Bu durum yıkanma yüzey suyunun hareketinin aksine suyun toprakta dikey hareketinden kaynaklanmaktadır. Yapılan bir çalışmada, Antartika'da pestisit kalıntılarında rastlanılmış ve bu durum tarımsal kimyasalların hedef olmayan alanlarada taşınabildiğini göstermiştir (Goldberg, 1976; Raymond ve Derek, 1992).

Edwards (1976)'a göre sucul ekosistemlerde pestisitlerin birikim hızı karasal ekosistemlerden daha yüksektir. Özellikle tarımsal sistemlerden akiferlere sızan pestisitlerin büyük bir kısmı daha uzun süre su sistemlerinde etkinliğini korumaktadır. Sucul ekosistemlerin temel besin kaynağını oluşturan planktonik organizmaların pestisit kalıntılarında maruz kalmalarına bağlı olarak besin zinciri yolu ile toplu ölümler meydana getirdiği, özellikle insektisitlerin kullanımının hedef organizmalar yanında toplu kuş, memeli ve

balık ölümlerine de neden olduğu rapor edilmiştir (Coppage, 1971; Hill ve Fleming, 1982). Endosülfan gibi bazı pestisitlerin gelişmekte olan fetüsün üreme ve bağışıklık sistemlerine de zarar verdiği tespit edilmiştir (Dökmeci, 1994; Ren ve ark, 2011). Ayrıca, sucul ekosistemde bentik sediman tarafından bağlanan pestisitler, stabil hale geldiğinden organizmalar üzerinde birikim oranını arttırmaktadır. Yapılan çeşitli araştırmalarda, sucul ekosisteme toprağın yıkanması yoluyla önemli ölçülerde giriş yapan pestisitlerin özellikle balıklarda birikime uğradığı belirtilmiştir. (Radhiah ve Rad, 1990; Vural, 2005; Jiang ve ark, 2009; Marrucci ve ark, 2013; Yu ve ark, 2013). Bu yüzden, doğada yıkımı uzun zaman alan sentetik pestisitlerin kullanımına yasal sınırlamalar getirilmiştir (Klinghard, 1993). Tiryaki (2010), Türkiye’de 2008 yılı sonu itibariyle 4100 adet ruhsatlı bitki koruma ürünü bulunduğunu, ruhsatlı etkili madde sayısının ise 418 olduğunu raporlamıştır. Avrupa Birliği (AB) tarafından, 2009 yılında pestisitlerin sürdürülebilir kullanımını sağlamak, kimyasallarla mücadelede alternatif teknikler ve entegre mücadele yöntemlerinin kullanımını teşvik etmek amacıyla 2009/128/EC nolu Pestisit Direktifi yayınlanmıştır. Bu direktife uyum kapsamında 01.01.2009 tarihi itibariyle 75 adet, 31.08.2009 tarihi itibariyle de 49 adet pestisit imalatı ve ithalatı durdurulmuştur (<http://www.tarim.gov.tr/GKGM>).

Göksu Deltası, önemli tarımsal potansiyele sahip olan ve 1990 yılında 2872 sayılı Çevre Kanunu’nun 9. Maddesine istinaden Özel Çevre Koruma Bölgesi ve RAMSAR Alanı ilan edilen Dünya’nın en önemli sulak alanlarından birisidir. Bölgede yaygın olarak polikültür tarım yapılmaktadır. Sulu tarımın yapıldığı kıyı şeridinde buğday, arpa, çeltik yanında pamuk, susam, yerfıstığı, çilek, narenciye, turunçgiller, turfanda sebze, bakla ve mısır yetiştirilmektedir. Tarımsal üretim bölge dışında kalan pek çok yere pazarlama yolu ile ulaşmakta ve pestisit kalıntıları hedef alanlardan çok uzaklara yayılmaktadır. Delta sınırları içerisinde yer alan tarım arazilerinin sulanması için Göksu Nehri’nin doğu ve batı kesimlerinde hizmet vermek amacı ile iki sulama birliği (Göksu ve Silifke Sulama Birlikleri) aktif faaliyet göstermektedir. Devlet Su İşleri (DSİ) tarafından açılan sulama kanallarına rağmen yöre halkı tarafından delta üzerinde tarımsal faaliyetler için birçok kuyu açılmış olup bu kuyulardan kontrolsüzce su çekilmektedir (Kumbur ve Akın, 1995; Kumbur ve ark, 2002). Bu kuyular sera ürünlerinin sulanmasında ve içme-kullanma suyu ihtiyacı için yoğun olarak kullanılmaktadır. Dolayısıyla, burada yerel kirlenme önemli bir faktördür. Bu nedenle Delta’da kuyu sularında yapılacak pestisit kalıntı tespiti önemlidir.

Bu çalışmada, Türkiye’de ve pek çok ülkede kullanımı yasaklanmış olan lindan, 1,2,3, Triklorobenzen, 1,2,4, Triklorobenzen, alfa endosülfan, beta endosülfan, aldrin, dieldrin ve endrin aldehit organoklorlu pestisitlerinin Göksu Deltası kuyu sularında 2006-2008 yılları arasındaki kalıntı derişimleri araştırılmıştır.

## **2. Materyal ve Metot**

### **2.1. Çalışma Alanı**

Göksu Deltası, Akdeniz’in kuzey doğusunda Mersin İli Silifke İlçesi’nde yer almaktadır (Şekil 1). Toplam koruma alanı 236000 ha, sulama alanı ise 5500 ha’dır. Göksu Deltası’nda Akgöl ve Paradeniz Gölü olarak bilinen iki büyük göl yer almaktadır. Paradeniz Gölü (592 ha) ve Akgöl (820 ha) alanı kaplayan çok sayıda irili ufaklı sığ ve çoğunlukla mevsimsel göl ve göllerin çevresindeki binlerce hektarlık tuzcul bataklıklardır. Akgöl tatlı su karakteri taşıyan deltanın en büyük gölüdür. Akgöl’de uzun dönem için sedimantasyonun neden olduğu ötrofikasyon tehlikesi vardır. Uzun dönemli hidrografi, havzadaki minimum akışı  $100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  civarında tutan önemli bir yer altı suyunun varlığını göstermektedir. Birbirini takip eden birkaç yağışlı yıl, yer altı suyunun artmasına neden olmaktadır (Hollis, 1994). Akgöl, Göksu Deltası’nda drenaj havzasının bir parçasıdır. 1960’lı yıllarda yüksek tuzluluk oranı olan, bitkinin neredeyse hiç olmadığı bir göl iken, bugün zengin bataklık bitki örtüsüne sahip, besin elementlerinin arttığı tatlı su gölü haline dönüşmüştür. Gel-git olayına bağlı olarak tuzluluk oranları değişen bu göllerde, ortalama olarak tuzluluk Paradeniz’de %19, Akgöl’de %1-2 civarındadır. Paradeniz Gölü ise denizle irtibatlı olup tuzludur ve kum setti ile denizden ayrılmaktadır .Ortalama derinliği 1.5 m’dir (Kumbur ve ark, 2013).

Göksu Deltası, uygun iklim koşulları yanında farklı habitatları da içinde barındıran pek çok canlı türünün yaşadığı özel bir bölgedir. Bölge zengin vejetasyonun yanı sıra, kuşlar, göçmen kuşlar ve çeşitli deniz canlıları bakımından da zengin çeşitlilik gösterir. Türkiye’de bulunan 502 kuş türünden 334’ü ve 507 bitki türü Göksu Delta’sın da bulunmaktadır (Başibüyük, 1992; T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2015).

Delta, ekolojik olarak ötrofik (bol gıdalı) bir sulak alandır (Crivelli ve Rosecchi, 1993). Toprakların bileşeni yüzeyden alt yüzey horizonlarına doğru derinlikle değişmektedir. Özellikle Göksu Deltası gibi nemli iklim koşullarında yağmur suları toprağa geçmekte ve çözünebilir pestisitler toprak çözeltisi ile taşınabilmektedir. Böylece tarım alanları ile Akdeniz arasında tampon görevi yapan Paradeniz ve Akgöl lagünlerinin oluşturduğu sazlık ve bataklık sulak alanlarda birikime neden olabilmektedir. Balıkçılığının yapıldığı bu lagünlere taşınan sedimentlerdeki pestisitler burada yetişen balıklar tarafından alınıp yapılarında birikime uğrayabilmektedir.



**Şekil 1.** Göksu Deltasının konumu

## **2.2. Örnekleme ve Analizler**

Göksu Deltası tarımsal arazi yakınında belirlenen Göksu Sulama Birliğine ait 20 ve Silifke Sulama Birliği'ne ait 20 kuyu olmak üzere toplam 40 kuyudan mevsimsel olarak 2'şer L su numunesi alınmış ve örnekleme işlemi standart numune alma metotlarına göre mevsimsel olarak yapılmıştır (APHA,AWWA-WPCP, 2005).Buna göre; alınan örnekler polietilen şişelere koyularak buz kutularında laboratuvara getirilmiştir. Laboratuvara getirilen numuneler, analiz edilinceye kadar derin dondurucuda saklanmıştır. Her kuyuda biri kontrol amaçlı olmak üzere toplam 5 dönemde örnekleme yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarda organik klorlu pestisit kalıntı derişimlerinin ortalama değerleri verilmiştir. Şekil 2'de örnekleme noktaları, Tablo 1'de ise noktaların koordinatları verilmiştir.

## **2.3. Ekstraksiyon**

Analizlerin ön işlemleri AOAC Metot 970.52 (AOAC, 1995a), suda pestisit kalıntı analizleri ise EPA Metot 680 (EPA, 1985) esas alınarak gerçekleştirilmiştir. 500 mL su örneği 1 L'lik ayırma hunisine alınarak üzerine 10 g Sodyum tiyosülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ve 50 mL diklorometan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) eklenerek 3 dakika çalkalandıktan sonra çözücü fazı bir başka ayırma hunisine alınmıştır. 25 mm çaplı 50 cm yüksekliğindeki kolona susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  'dan 10 cm olacak şekilde eklenerek kolondan toplanan organik çözücü geçirilmiştir. Kolonun temizlenmesi için örnekten sonra 4 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  geçirilerek özütleme işlemi tamamlanmıştır. Özüt, döner buharlaştırıcıda 50 °C' de yaklaşık 4 mL kalana kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra 6 mL n-hekzan ilavesi ile derişirme tüpüne aktarılan örnek saf azot gazı ile oda sıcaklığında 0,5 mL kalıncaya kadar sıyırma işlemine tabi tutulmuştur (Geyikçi ve Büyükgüngör, 2002). Analiz işlemleri üç paralel olacak şekilde yürütülmüştür. Son olarak viallere alınan örnekler Gaz Kromatografisi (GC) cihazında okutulmuştur. Elde edilen sonuçların ortalama değerleri verilmiştir



Şekil 2. Mersin İli Silifke İlçesi örnekleme noktaları

Tablo 1. Örnekleme noktaları ve koordinatları

.Kuyu No	Koordinatlar		Kuyu No	Koordinatlar	
	X	Y		X	Y
S 1	586136	4025608	G 1	562749	4423945
S 2	587356	4024567	G 2	566128	4341208
S 3	589621	4024049	G 3	566936	4348769
S 4	589796	4024029	G 4	568364	4382944
S 5	590254	4024029	G 5	568494	4254891
S 6	589993	4024495	G 6	570304	4374697
S 7	590457	4024671	G 7	573094	4257485
S 8	590272	4223127	G 8	562038	4222449
S 9	599566	4022247	G 9	569349	4323148
S 10	591272	4016900	G 10	579384	4273849
S 11	591253	4021670	G 11	569394	4378993
S 12	590559	4021881	G 12	569304	4336348
S 13	589885	4022188	G 13	568599	4385961
S 14	588095	4027307	G 14	575869	4294058
S 15	588197	4024503	G 15	565838	4359856
S 16	588216	4024728	G 16	562397	4294854
S 17	588183	4024946	G 17	579321	4245596
S 18	588136	4024884	G 18	574950	4385756
S 19	587892	4024884	G 19	563995	4295876
S 20	588116	4024328	G 20	564830	4223449

G: Goksu Sulama Birliği S: Silifke Sulama Birliği

## 2.4. Kromatografi Analizleri

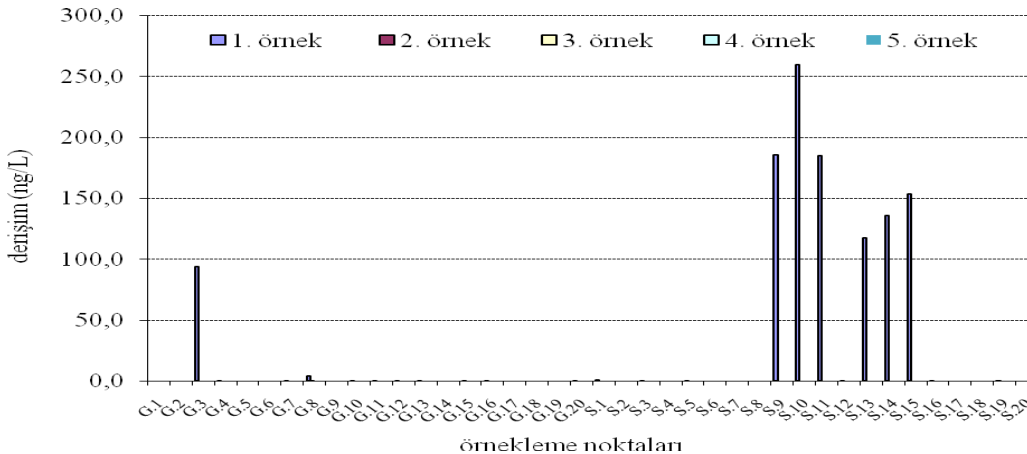
Örneklerin analizleri mikro elektron yakalama iyonizasyon dedektörü ( $\mu$ -ECD) ile donatılmış otomatik enjektörlü 6890 model Hewlett Packard Gaz Kromatografi (GC) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analizler, film kalınlığı 0.25  $\mu$ m, uzunluğu 30 m ve çapı 0.32 mm olan HP5 kolon ile gerçekleştirilmiştir. GC, 1 dakika boyunca 50 ° C'de işlem görmüş, daha sonra sıcaklık 5 ° C dk-1 hız ile 290 °C'ye yükselmiştir. Taşıyıcı gaz olarak dakikada 20 mL akışta azot gazı kullanılmıştır. Dedektör ve enjektör sırasıyla, 250 oC' de sabitlenmiştir.

## 3. Bulgular ve Tartışma

Göksu Deltası; alüvyon çakıl, kum, silt, kil ve kumlu kil karışımlarından oluşmaktadır. Deltanın belli bir kısmında yüzeyde yer alan 20-30 m kalınlığındaki kil, altında yer alan geçirgenliği göreceli olarak yüksek iri taneli sedimanların oluşturduğu akiferi basınçlı bir akifer yapmaktadır. Deltada, bölgesel yayılmış artezyen akifere, basınçlı akifere ve serbest akifere rastlanmaktadır (Demirel ve Özpınar, 2007).

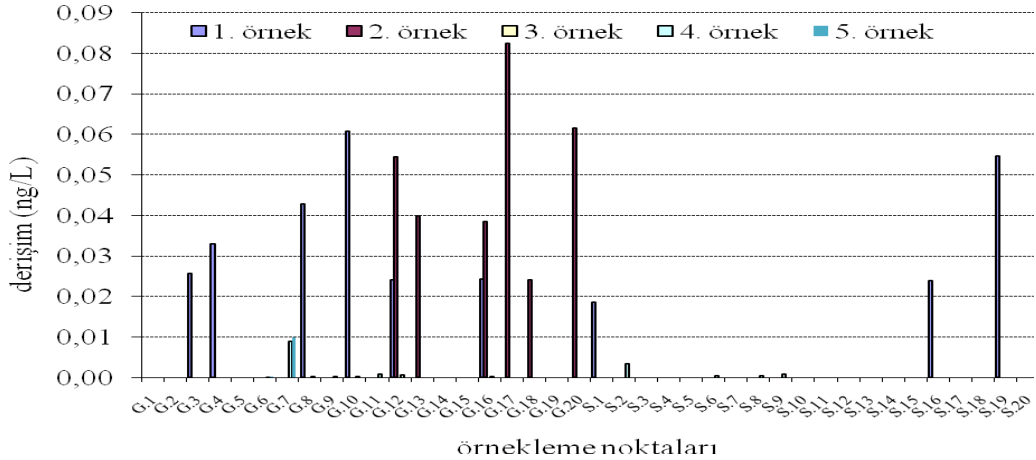
Örneklemenin yapıldığı tarımsal sulama amaçlı açılan kuyuların Delta genelinde hakim olan serbest akiferde olması ve tarımsal üretimde uzun yıllardır kullanılan pestisitlerin artık toprakta adsorbe olamaması nedeni ile yeraltı sularına kadar ulaşmaktadır. Göksu Deltası'nda sera ve tarla tarımında ilaçlamanın yoğun olduğu kış mevsimini takiben 1. örneklemenin yapıldığı ilkbahar ayları, elde edilen yüksek pestisit değerlerini açıklamaktadır. Kuyularda her bir pestisit için elde edilen maksimum kalıntı organoklorlu pestisit derişimleri Şekil 3-10'da verilmiştir.

Örneklemenin yapıldığı Silifke Sulama Birliği sınırında kalan kuyu sularında 5 örnekleme sonucu değerlendirildiğinde aldrin-dieldrin, lindan ve metabolitleri olan 1,2,3-TCB ve 1,2,4-TCB kalıntı derişiminin, endrin metaboliti olan endrin aldehit ve endosülfan izomerlerine kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek kalıntı pestisit derişimlerine, ilkbahar ve yaz aylarını temsilen yapılan 1. ve 2. örneklemelelerde saptanmıştır. Kurak yaz ve sonbahar mevsimlerinde toprakta kontamine olan organik kirleticilerin kış aylarında yağışlarında etkisi ile mobilize olduğu ve örnekleme noktalarında pestisit kirliliğini meydana getirdiği düşünülmektedir. Silifke Sulama Birliği sınırlarında ilkbahar aylarında kuyu sularında yapılan kalıntı analizler sonucunda 1,2,4 TCB (259,70 ng L-1) ve aldrin (41,6410 ng L-1) en fazla 1. örneklemede çilek üretimi yapılan ve ilaç kullanımının yoğun olduğu 10 ve 19 no'lu kuyularda saptandığı ve bu kuyularda derişimlerinin dieldrin, endrin aldehit,  $\alpha$  ve  $\beta$  – endosülfan, lindan ve 1,2,3 – TCB göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, 1.örneklemede kış mevsimi yağışları ile toprağın yıkanması uygulanan pestisitlerin serbest bir akifere sahip olan ile düşük yeraltı suyu seviyelerine sahip olan kuyularda daha yüksek derişimlerde bulunduğunu göstermektedir.



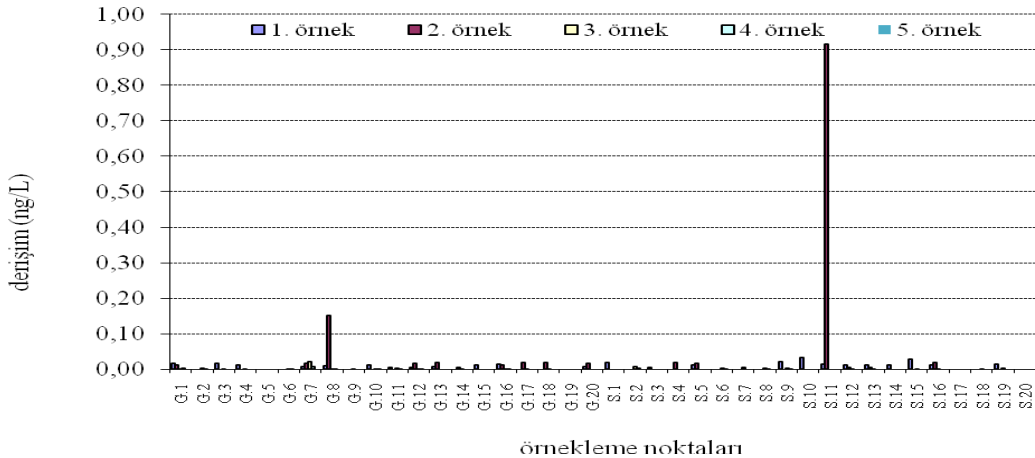
Şekil 3. Örnekleme Noktalarında 1,2,4-Triklorbenzen Derişimi Değişimi (ng L<sup>-1</sup>)





**Şekil 4.** Örneklemelerinde 1,2,3-Triklorbenzen Derişimi Değişimi (ng L<sup>-1</sup>)

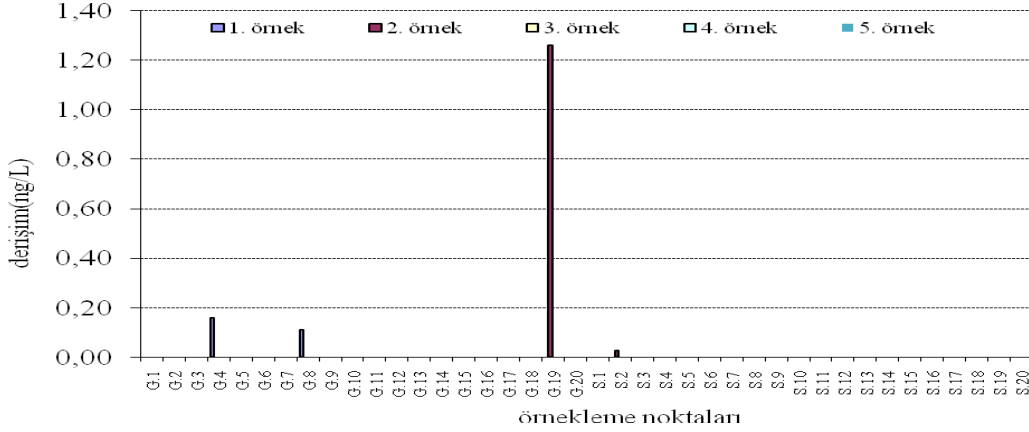
Çalışmada araştırılan lindan pestisit, heksaklorosikloheksan (HCH)'in 5 izomerinden (alfa, beta, gama, delta ve epsilon) bir tanesidir. HCH gama izomeri olan lindan, diğer izomere göre birçok böceğe 100–1000 kat daha etkilidir. Bu nedenle lindan izole edilerek diğer izomerlerden ayrılmıştır. Diğer klorlandırılmış hidrokarbonlar gibi mide temas etkili ve geniş spektrumlu olmasına rağmen buharlaşma ve suda çözünürlüğü daha fazladır. Lindanın kullanımı 1985 yılında yasaklanmıştır. Silifke Sulama Birliğinden alınan örneklerde lindan ve metabolitlerinin kalıntı derişimleri değerlendirildiğinde 1,2,4-TCB'nin, 1,2,3-TCB ve lindan kalıntı derişimlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç eski tarihli bir lindan kirliliğinin olduğunu göstermektedir.



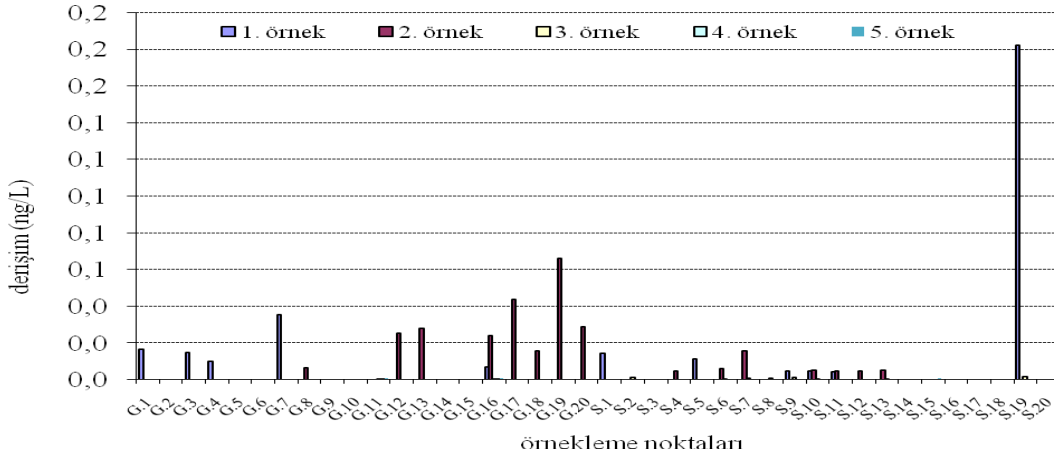
**Şekil 5.** Örneklemelerinde Lindan Derişimi Değişimi (ng L<sup>-1</sup>)

Örneklemelerinde endosülfan izomerlerinden  $\alpha$ -endosülfan ve  $\beta$ -endosülfan kalıntı derişimleri de araştırılmıştır. Endosülfan; beyaz renkli kristalize formda olan üretimi sırasında havaya, suya veya toprağa kolayca karışabilen bir insektisittir. Ürün çalışmanın yapıldığı alan ve tarihlerde (2006-2008) spreyleme şeklinde kullanılmakta olup, 2009 yılı itibari ile imalatı, ithalatı ve kullanımı yasaklanmıştır. Yapılan çalışmalarda endosülfanın bozunumunun zor olduğu ve atmosferik olayların etkisiyle uygulama alanından çok uzaktaki ürün, toprak ve suya taşınabildiği rapor edilmiştir (EPA, 1985). Silifke Sulama Birliği sınırlarında yapılan 5 örnekleme incelendiğinde 1. örneklemede hem  $\alpha$ - endosülfan hem de  $\beta$ -endosülfan kalıntı derişiminin diğer örnekleme yerlerinden yüksek olduğu görülmekte olup en yüksek kalıntı derişimine çilek üretimi yapılan ve ilaç kullanımının yoğun olduğu 19 no'lu kuyuda rastlanılmıştır.

Diğer örnekleme tarihlerinde  $\alpha$ -endosülfan kalıntısına rastlanmazken  $\beta$ - endosülfan kalıntı derişiminin 1. örneklemeye kıyasla düşük olduğu görülmektedir. 1.örneklemede kış mevsimi yağışları ile toprağın yıkandığı ve uygulanan pestisitlerin serbest bir akifere sahip olan ve yaz ve sonbaharın kurak geçmesi nedeni ile düşük yer altı su seviyesine sahip olan kuyularda yüksek pestisit kalıntısının olduğu düşünülmektedir.



**Şekil 6.** Örnekleme Noktalarında  $\alpha$ -Endosulfan Derişimi Değişimi ( $\text{ng L}^{-1}$ )

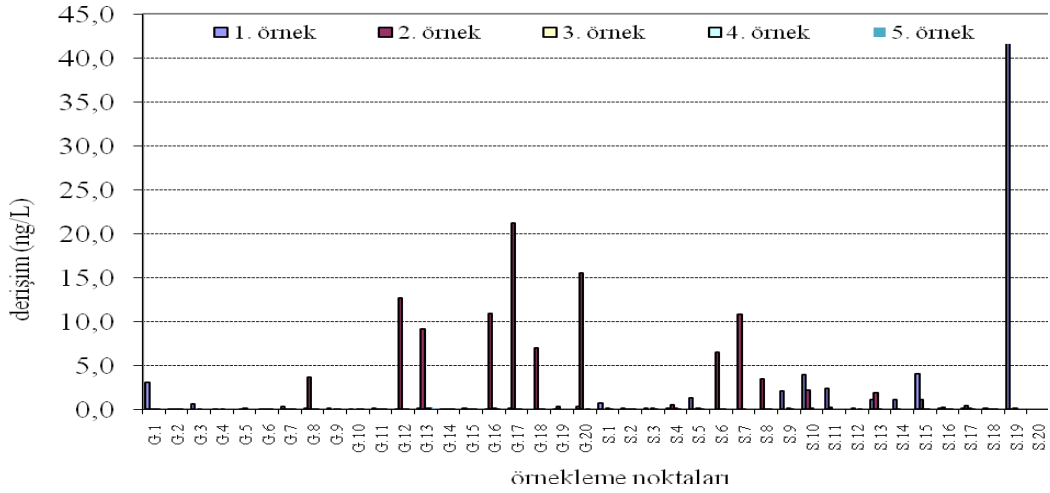


**Şekil 7.** Örnekleme Noktalarında  $\beta$ -Endosulfan Derişimi Değişimi ( $\text{ng L}^{-1}$ )

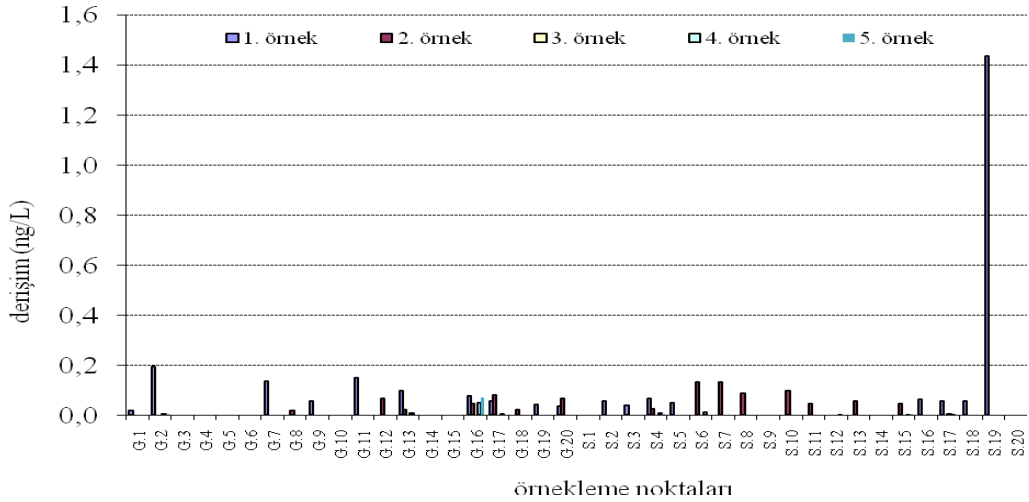
Siklodien sınıfında yer alan aldrin ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6$ ), termitleri (beyaz karıncalar), çekirgeleri, mısır kök solucanını ve diğer bazı zararlı öldürmek için kullanılan bir organoklorlu bir pestisit olup, kullanımı 1979 yılında yasaklanmıştır. Aldrin uygulaması direk toprağa yapılmaktadır. Kurak geçen 2006 yaz ve sonbahar dönemini takiben düşük yeraltı su seviyelerine sahip örnekleme noktalarına kış aylarında yağışlarla yıkanarak ulaşmaktadır. Siklodien sınıfında yer alan pestisitlerin en önemli özelliği izomerizmdir. Bu nedenle isodrin, onun epoksiti (yükseltgenme ürünü) endrin, aldrin ile dieldrin aynı formüle sahip olmalarına rağmen stereokimyalarının (izomerizm) değişik olması nedeniyle birbirlerinden farklı fizikokimyasal özellikler taşımaktadırlar. Aldrin, biyokimyasal reaksiyonlarla veya çevrede oksidasyona uğrayarak epoksit dieldrin, endrin ve heptaklor epoksit oluşturmaktadır. Örnekleme noktalarında saptanan dieldrin kalıntı derişimi hem aldrinin matabolize olmasından hem de ACE-EX, Agrico Dieldrin %10 Dust, Agrico Dieldrin %15, Agrico Dieldrin %5 Granules vb ticari adı ile satılan dieldrin etken maddeli organoklorlu pestisitlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Dieldrin ve endrin aldehit, aldrinden daha kuvvetli insektisit özelliği olan, daha kalıcı etkili maddelerdir. Araştırmada Silifke



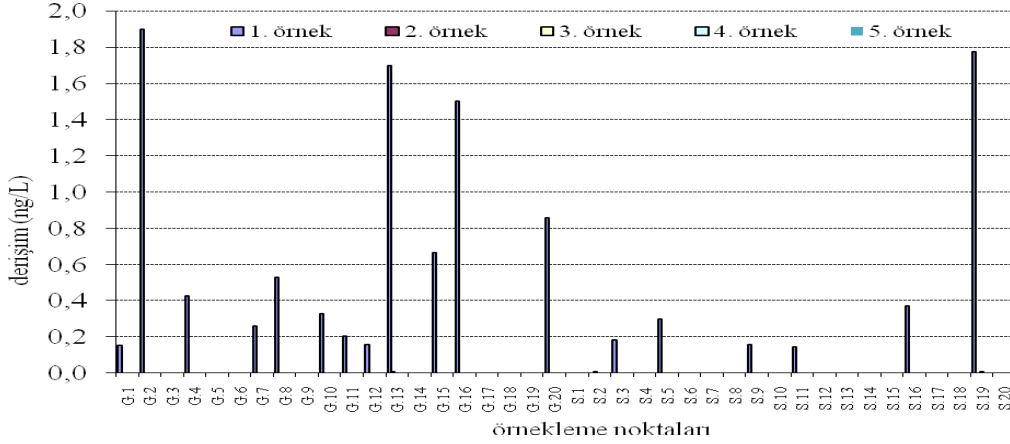
Sulama Birliği örnekleme noktalarında en yüksek aldrin kalıntı derişimi, ilkbahar aylarını temsilen yapılan 1. örneklemede 19 no'lu kuyuda saptanmıştır. Aynı alanda en yüksek dieldrin ve endrin aldehit kalıntı derişimi ise en yüksek değerini yine 1. örneklemede saptanmıştır. Ancak saptanan kalıntı derişiminin aldrine kıyasla daha düşük olması, örnekleme noktasında yakın tarihli bir aldrin kirliliğini ifade ettiği düşünölmektedir.



**şekil 8. Örnekleme Noktalarında Aldrin Derişimi Değişimi ( $\text{ng L}^{-1}$ )**



**şekil 9. Örnekleme Noktalarında Dieldrin Derişimi Değişimi ( $\text{ng L}^{-1}$ )**



Şekil 10. Örneklem Noktalarında Endrin Aldehit Derişimi Değişimi (ng L<sup>-1</sup>)

Proje çalışmasının bir diğer örneklem alanı Göksu Sulama Birliği sınırında kalan örneklem noktaları kendi aralarında değerlendirildiğinde ilk örneklemede saptanan pestisit kalıntı derişimleri diğer örnekleme noktalardan daha yüksektir. İlk örnekleme kış yağışlarını takiben Mart (2007) ayında yapılmış olup topraktan yıkanan pestisit kalıntılarının saptanan yüksek değerlere ulaşmasını açıklamaktadır. Göksu Sulama Birliği'ne ait kuyularda en yüksek kalıntı pestisit derişimi, 3 no'lu kuyuda yapılan ilk örneklemede 1,2,4 TCB (93,5 ng L<sup>-1</sup>) olarak bulunmuştur. Bu bölgede tüm örneklem noktalarında sıklıkla karşılaşılan pestisit grubu siklodien sınıfı olup aldrin, dieldrin ve endrin aldehit etrafında yoğunlaşmaktadır. Siklodien sınıfı pestisit kirliliği incelendiğinde ilk örnekleme noktasındaki yüksek değerlerin düştüğü görülmektedir. Siklodien sınıfının metabolitlerindeki artış bu azalmayı açıklamaktadır. Bu durum aldrinin metabolitlerine parçalandığını göstermektedir.

Göksu Deltası'ndaki yeraltı suları denize dökülen Göksu Nehri ile ilişkilidir. Bu nedenle yeraltı sularında saptanan bir pestisit kirliliği deniz suyuna, sedimana ve besin zincirinin en üst basamaklarına artarak taşınabilecektir. Delta'da yapılan çeşitli kalıntı tespit çalışmaları sonucu organizmalarda (Ayaş ve ark, 1997), toprakta, bitkide ve sedimentte (Avcı, 2004), suda, çökeltide ve balıklarda (Yalvaç, 2005) ng L<sup>-1</sup> – mg L<sup>-1</sup> aralığında organoklorlu pestisit ve organofosforlu pestisit kalıntılarında rastlanılmıştır. Bu da pestisitlerin uzun süre buldukları ortamda bozunmadan kalabildiklerini, kronik olarak sucul canlılarda birikerek besin zinciri yolu ve topraktan yeraltı sularına ve içme sularına kadar gelerek kirliliğin insanlara ulaşabileceğini göstermektedir. Ayrıca, koruma altında bulunan alanda göçebe kuşların beslenmesi ile nesli tehlikede olan canlıların, risk altında kalarak birlikte göç ettikleri alanlarda besin zinciri yolu ile direkt temas etmeyen canlıları da etkilediği düşünülmektedir.

#### 4. Sonuç

Yapılan çalışma sonucunda organoklorlu pestisitlerin sucul ekosisteme karıştığı ve uzun süre ortamda kalabildiği tespit edilmiştir. Ayrıca araştırma sonuçları pestisitlerin kullanımının yasaklanmış olsa bile metabolitlerine dönüştüğü ve özellikle bahar mevsiminde yüksek derişimlerde Göksu Deltası yeraltı ve kuyu sularında bulunabildiğini göstermektedir. Bu duruma organoklorlu pestisitlerin kimyasal özelliklerinin, biyobirikime ve uzun süre taşınma kapasitesine sahip olmalarının neden olduğu düşünülmektedir.

Bu çalışmada araştırılan lindan ve metabolitleri (1,2,3, Triklorobenzen; 1,2,4, Triklorobenzen), endosülfan ve izomerleri (alfa endosülfan, beta endosülfan), aldrin, dieldrin ve endrin aldehit, Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifi 2000/60/EC ile 26.11.2005 tarih ve 26005 sayılı Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği ((76/464/AB) kapsamında değerlendirilmiştir. Bu pestisitler, 14 adet kirleticinin yer aldığı ve su kaynaklarında bulunması istenmeyen veya deşarj standartları getirilen çok tehlikeli maddeler sınıfında yer almaktadır. Analiz sonuçlarına göre sadece aldrin çevresel kalite standartlarının üzerinde bulunmuştur.

Pestisit kullanımı ile ilgili en önemli sorun; çevresi ile ne zaman, nerede, nasıl etkileşime girdiği ve uzun zaman sürecinde insana ve doğaya verebileceği zararın kesin olarak saptanmasının güçlüğüdür. Bu nedenle yasal çerçeveler içerisinde doğada yıkımı zor ve uzun zaman alan sentetik pestisitlerin kullanımına sınırlamalar getirilmelidir. Son ilaçlama zamanı ve hasat arasında geçmesi gereken süreye dikkat edilmeli ve üreticiler bu konuda eğitilmelidir. Deltada kimyasal mücadeleden kaçınılarak biyolojik mücadeleye yönelilmeli ve zaman içerisinde Göksu Deltası'nda ekolojik tarıma geçilmelidir.

Delta'da belirlenen pestisit kirliliği yeraltı sularının Göksu Nehri ile denize taşınımından dolayı noktasal olmayacaktır. Bu yüzden, Göksu Deltası gibi koruma altına alınan alanlarda pestisit kullanımının kontrol altında tutulması, gıda ürünleri ve su kaynaklarında pestisit kalıntılarının düzenli olarak tespit edilmesi, kalıntı analiz metotlarının güncellenmesi, pestisitlerin ekosisteme olan akut ve kronik etkilerinin belirlenmesi bunun için ekotoksikite testlerinin yapılması gerekmektedir. Bölgede su kaynaklarında kalıntı pestisit ve metabolitlerinin envanteri çıkartılmalı, değişimler sürekli izlenerek risk değerlendirilmesi ve atık yönetimi planlaması yapılmalıdır.

## 5. Teşekkür

Bu çalışma, BAP-MUH F CM (HK) 2006 -1 proje nolu Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiş olup ilgili kuruma finansal desteklerinden dolayı, Göksu Sulama Birliği ve Silifke Sulama Birliği çalışanlarına ise arazi çalışmalarındaki yardımları ve verdikleri bilgiler için teşekkür ederiz.

## 6. Kaynaklar

- AOAC, (1995a). Organochlorine and organophosphorous pesticide residues: General multiresidue method. Sec. 10.1.01, Method 970.52. In Official Methods of Analysis of AOAC International , 16th ed., P.A. Cunniff (Ed.), AOAC International, Gaithersburg, MD, 1-10.
- APHA (Ed.), (2005). Standards Methods for the Examination of Water and Wastewaters, 20th Edition. APHA,AWWA-WPCP.
- Avcı ED, (2004). Göksu deltası toprak, bitki ve çökellerinde methamidophos kalıntısının araştırılması, YLS Tezi Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, 1-82.
- Ayaş Z, Barlas N, Kolonkaya D, (1997). Determination of organochlorine pesticide residue in various environments and organisms in Goksu Delta, Turkey, Aquatic Toxicology, (39), 171-181.
- Bakan G, Arıman S, (2004). Persistent organochlorine residues in sediments along the coast of mid-black sea region of Turkey, Marine Pollution Bulletin 48, 1031- 1039.
- Başbüyük M, (1992). Göksu deltası su kirlilik düzeyi ve su kalitesinin belirlenmesi, YLS Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya AnaBilim Dalı, 1-82.
- Bulut S, Akkaya L, Gök V, Konuk M, (2011). Organochlorine pesticide (OCP) residues in cow's buffalo's and sheep's milk from Afyonkarahisar region, Turkey. Environmental Monitoring and Assessment, 181, 555-562.
- Coppage DL, (1971). Characterization of fish brain acetylcholinesterase with an automated pH stat for inhibition studies. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 6 (4), 304-310.
- Crivelli AJ, Rosecchi E, (1993). Fisheries and Aquaculture in Göksu Delta, Station Biol. De la Tour du Valat.
- Darko G, Acquaaah S. (2007). Levels of organochlorine pesticides residues in meat. International Journal of Environmental Science and Technology, 4 (4): 521 – 524.
- Delen N, Durmuşoğlu E, Güncan A, Güngör N, Turgut C, Burçak A, (2005). Türkiye'de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalışı sorunları, Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre, 1-21.
- Demirel Z, Özpinar Z. (2007). Göksu deltası su kalitesinin fotometrik yöntemlerle belirlenmesi, YLS Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1-97.
- Durmuşoğlu E, Tiryaki O, Canhilal R. (2010). Türkiye'de pestisit kullanımı, kalıntı ve dayanıklılık sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği 7. Teknik Kongresi, Bildiriler Kitabı, Ankara. 2, 589-607.
- Dökmeci İ, (1994). Akut zehirlenmelerde tanı ve tedavi, Toksikoloji Trakya Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmakoloji Bölümü, Nobel Tıp Kitabevi, 547.

- Edwards CA, (1976). Environmental pollution by pesticides, Plenum Press, London ve New York, (3), 542.
- EPA, (1985). Method 680. Determination of pesticides and PCBs in water and soil/sediment by gas chromatography/mass spectrometry, Physical and Chemical Methods Branch Environmental Monitoring and Support Laboratory Office of Research and Development, U. S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio 45268, 1-51.
- FAO-ILO, (2009). Safety and Health, United Nations, Statistical Databases. <http://faostat.fao.org>. (Erişim tarihi:24 Şubat 2015)
- Geyikçi FN, Büyükgüngör H, (2002). Organik klorlu pestisitlerden benzen hegz a klorür ve izomerlerin yer altı ve yüzey sularında oluşturduğu kirliliğin araştırılması, Çevre Bilimleri, 5, 39-46.
- Goldberg ED, (1976). The health of oceans, UNESCO Press, 176.
- Hill EF, Fleming JW, (1982). Acetylcholinesterase poisoning of birds: Field monitoring and diagnosis of acute poisoning, Environmental Toxicology and Chemistry, (1), 27-38.
- Hollis GE, (1994). Mediterranean wetland management, Göksu and Kızılırmak Deltası: Priorities for Turkish Wetlands. Tr.J. of Zoology, 18, 95-105.
- Jiang YF, Wang XT, Jia Y, Wang F, Wu MH, Sheng GY, Fu JM, (2009). Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticides in agricultural soil of Shanghai, China, Journal of Hazardous Materials, (170), 989-97.
- Kansu A, (1994). Genel Entomoloji, Kıvanç Basımevi, Ankara.
- Kaushik CP, Sharma HR, Gulati D, Kaushik A, (2011). Changing patterns of organochlorine pesticide residues in raw bovine milk from Haryana, India. Environmental Monitoring and Assessment, 182, 467-475.
- Kızılaslan N, Yaşa Ö. (2011). Türkiye'deki tarımsal mücadele üretim tüketim ve dış ticaretinin avrupa birliği uyum sürecinde gelişim seyri. GOÜ, Ziraat Fakültesi Dergisi, 28(2), 103-116.
- Klaassen CD, (2001). Casarett&Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons. 6th Ed.USA:McGraw-Hill, 763-774.
- Klinghard MB, (1993). Chromosomes as sensitive toxicity indicators, possibilities and limits, Fish Ecotoxicol. and Ecophysiology, 3 (2), 45-55.
- Kumbur H, Akın H, (1995). İçel ilin'de içme ve kullanma sularının kirlilik durumunun araştırılması, İller Bankası Dergisi, sayı 4.
- Kumbur H, Özer Z, Arslan H, (2002). İçel çevre kirliliği haritası çıkarılması ve çözüme yönelik modeller oluşturulması, DPT Projesi, Proje No: 97K 121910.
- Kumbur H, Koyuncu G, Gülşen HE, (2013). Mersin İli Silifke ilçesi içmesuyu, atıksu ve yağmur suyu master planı, Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü.
- Li J, Sun X, Yao Z, Zhao X. (2014). Remediation of 1,2,3-trichlorobenzene contaminated soil using a combined thermal desorption-molten salt oxidation reactor system. Chemosphere 97, 125-129.
- Marrucci A, Marras B, Campisi SS, Schintu M, (2013). Using SPMDs to monitor the sea water concentrations of PAHs and PCBs in marine protected areas (Western Mediterranean), Marine Pollution Bulletin, (75), 69-75.
- Matsumara F, (1985). Toxicology of Insecticides:Plenum Pres., New York, USA, 598.
- Radhiah V, Rad KJ, (1990). Toxicity of the pyrethroid insecticide fenvelerate to a fresh water fish, t. mossabbica (peters): changes in glycogen metabolism of muscle, Ecotoxicology and Environmental Safety, (19), 116-121.
- Raymond MHC, Derek G, (1992). Grift, annual cycle pcbs and organohalogen pesticides in air in southern ontario, atmospheric transport and sources, Environmental Science & Technology, (26), 276-283.
- Ren A, Qiu X, Jin L, Ma J, Li Z, Zhang L, Zhu H, Finnel RH, Zhu T, (2011).Association of selected persistent organic pollutants in the placenta with the risk of neural tube defects, Proc. Natl. Acad. Sci. USA (108), 12770-12775.
- Tadevosyan A, Reynolds SJ, Kelly FM, Fuortes L, Mairapetyan A, Tadevosyan N, Petrosyan M, Beglaryan S, (2007). Organochlorine pesticide residues in breast milk in Armenia. Journal of Pre-Clinical and Clinical Research, 1, 84-88.
- T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, <http://www.csb.gov.tr/projeler/ockb/index.php?Id=7786&Sayfa=sayfa&Tur=webmenu>, (Erişim Tarihi 17.03.2015)

- T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, <http://www.csb.gov.tr/gm/tabiat/index.php?Sayfa=sayfa&Tur=webmenu&Id=194> (Erişim Tarihi: 17.03.2015).
- T.C.Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Mersin İl Müdürlüğü, (2003). Zirai Mücadele İcraatları verileri.
- T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü verileri, <http://www.tarim.gov.tr/GKGM>
- Tehlikeli maddelerin su ve çevresinde neden olduğu kirliliğin kontrolü yönetmeliği (76/464/ AB) Resmi Gazete Tarihi: 26.11.2005 Resmi Gazete Sayısı: 26005. <http://mevzuat.basbakanlik.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.9638&MevzuatIliski=0&sourceXmlSearch=TEHL%DDKEL%DD%20MADDELER%DDN%20SU%20VE%20C7EVRES%DDNDE%20NEDEN%20OLDU%20DU%20K%20DDRL%DDL%DD%D0%DDN%20KONTROL%DC%20Y%D6NETMEL%DD%D0%DD> (Erişim Tarihi: 08.02.2015)
- Tiryaki O, Canhilal R, Horuz S, (2010). Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri. Erciyes Üniversitesi Seyrani Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, 38039, Kayseri, 26(2): 154-169.
- Turabi MS, (2007). Bitki Koruma Ürünlerinin Ruhsatlandırılması. Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi, TMMOB Zir. Müh Odası ve TMMOB Kimya Müh Odası, Bildiriler Kitabı, 50-61.
- Vural N, (2005). Toksikoloji, Ankara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Yayınları, (73), 342 -363.
- Weber CI, Muresan GH, Georgescu B, (2008). Organochlorine pesticide residues analysis from cow milk: a review. Bulletin UASVM Animal Science and Biotechnologies, 65 (1-2), 43-48.
- Yalvaç M, (2005). Göksu deltası sucul ekosisteminde endosülfan ve methamidophos kalıntı düzeylerinin araştırılması, Doktora Tezi, ME.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 1-187.
- Yu HY, Li FB, Yu WM, Li YT, Yang GY, Zhou SG, Zhang TB, Gao YX, Wan HF, (2013). Assessment of organochlorine pesticide contamination in relation to soil properties in the Pearl River Delta, China, Science of the Total Environment, (447), 160–168.
- Zeren O, Erem G, (2000). Adana ve İçel ilindeki pestisit kullanım düzeyi, Çevre Bilim ve Teknolojisi Dergisi, TMMOB Yayınları, 1(1):29-33.