

İÇME SULARINDAN ADSORPSİYON İLE PESTİSİT GİDERİ Mİ?

Şükrü ASLAN

Arş. Görevlisi

**DEÜ Mühendislik Fakültesi Çevre Böl.
İZMİR/TÜRKİYE**

ÖZET

Yeraltısularının pestisit ile kirlenmesi pek çok ülkede sorun oluşturmaktadır. Pestisit, topraktan sızma ve tarım arazilerinden taşınma ile yeraltısularına ve yüzeysel su kaynaklarına ulaşmaktadır. İçme sularından iz miktardaki kirlетici toksik bileşikleri uzaklaştırmak amacıyla farklı yöntemler uygulanmaktadır. Araştırmalar sonucunda bu yöntemlerin çoğunun ekonomik olmadığı belirlenmiştir. Son yıllarda daha ucuz alternatifler üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

Bu çalışmada bazı pestisitlerin sentetik ve doğal organik maddeler üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Türkiye'de kullanılan zirai ilaçların çevrede kalıcılığı, İzmir'de kullanımı, yeraltısuyu ve yüzeysel sular için kirlетme kapasiteleri göz önünde bulundurularak, endosulfan ($\alpha+\beta$) endosulfan sulfat, fenitrothion ve trifluralin çalışmada temel kirlетiciler olarak seçilmiştir. Pestisitlerin PCL ve samana adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiş ve pestisit analizleri GC-ECD ile yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler

: Pestisit, içme suyu, arıtma

GİRİŞ

Günümüzün en önemli çevre sorunlarından birisi içme suyu kirlenmesidir. Temiz su kaynaklarının gün geçtikçe azalması ve kirlenmiş kaynakların tekrar kullanıma uygun hale getirme maliyetlerinin çok yüksek olması, kıt kaynak olan suyun korunmasının önemini artırmaktadır. Özellikle ülkemizde küresel ısınmaya bağlı olarak elli yıllık kurak döneme girileceği yönünde yapılan tahminler su kaynaklarının önemini artırmaktadır. Dünyada olduğu gibi ülkemizde de su kaynaklarının korunmasına yönelik yasal düzenlemeler bulunmasına rağmen, pratikte yeterince uygulanamaması kaliteli su kaynaklarımızın gün geçtikçe azalmasına neden olmaktadır.

Hızla artan nüfusun beslenme gereksinimlerini karşılamak için tarımsal üretimin artırılması ve dolayısıyla tarım ilaçlarının kullanılması kaçınılmazdır. Doğal organik pestisitlerin pahalı olması, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de ürün kalitesini ve üretimi arttırmak amacıyla sentetik tarım ilaçlarının fazla miktarda kullanılmasına neden olmaktadır. Birçok ülkede, kontrolsüz ve bilinçsizce kullanım sonucunda su, hava ve toprak ortamında giderek artan miktarlarda pestisit kirlenmesi görülmektedir. Pestisit kaynaklı kirlenmenin en önemli kısmı, tarımsal alanlarda ortaya çıkmaktadır. Bir çok araştırmada yeraltısularında ve yüzeysel su kaynaklarında pestisitlerin varlığı tesbit edilmiştir.

Pestisit gibi iz miktarda kirleticilere maruz kalmış suların arıtımında koagülasyon, filtrasyon, aktif karbon, ters ozmoz ve kimyasal oksidasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle yüksek verim elde edilmesine rağmen pahalı olması, alternatif arıtım yöntemlerinin araştırılmasını zorunlu hale getirmiştir.

İçme sularından pestisit arıtımında; kimyasal koagülasyon ve yavaş kum filtreleri kullanılarak organoklorlu bileşikler içeren (humik maddeler ile kompleks oluşturanlar hariç) çözünürlüğü düşük pestisitlerin; klorlama ile ise fenilamid herbisitler ve organosfosforlu insektisitlerin giderilebildiği görülmektedir. Bazı

Çalışmalarda da ozon ve ters ozmoz kullanılarak pestisit arıtımı çalışmaları yapılmıştır (Foster ve diğerkleri, 1991).

Pestisitın biyolojik giderimi biyolojik parçalama veya mikrobiyal hücreye sorpsiyonu olarak gerçekleşmektedir. Mac Rae (1985) yaptığı çalışmada lindanın sorpsiyon ile gideriminde özel mikroorganizma türü kullanarak elde ettiği verimin aktif karbona adsorpsiyon veriminden düşük ancak koagülasyon, filtrasyon, klor ve ozon ile oksidasyon veriminden daha yüksek olduğunu açıklamıştır. Biyolojik nitrat giderimi esnasında bazı pestisitlerin ikincil substrat kaynağı olarak kullanıldıkları çalışmada % 90 dan fazla giderme verimi elde edilmiştir (Yang, vd., 1993).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda pestisit arıtımında doğal organik maddelere adsorpsiyon ve biyolojik olarak mineralize etme ve sorpsiyon çalışmaları devam etmektedir. Pestisit özelliğine bağlı olarak adsorpsiyon çalışmalarında bazı doğal maddeler kullanılarak % 98'e ulaşan arıtma verimleri elde edilmiştir (Bras vd., 1999). 2,4 diklorofenoksyasetikasıit'nin (2,4-D) alıştırılmış aktif çamurdan izole edilen bakteri ile biyolojik parçalanmasında 8 saatlik çalışma süresi içersinde % 80 mertebesinde parçalanma olduğu belirlenmiştir (İleri, 2000). Kesikli ortamda yapılan çalışmada lindan ve 2,4 -D yardımcı karbon kaynağı olarak kullanılarak aerobik ortamda ayrıştırılması çalışmasında biyolojik olarak parçalanmanın gerçekleştiği Mc Ternan (1991) tarafından yayınlanmıştır. Karbon eksikliğinde atrazin mineralizasyonu denitrifikasyon esnasında Stucki (1995) tarafından çalışılmıştır.

Son yıllarda pestisit arıtımı konusunda çok sayıda araştırma yürütülmektedir. Ancak yaygın arıtım teknikleri ile konsantrasyonu pek çok ülkede sınır değer olarak kabul edilen 0.1 µg/l seviyesinden daha düşük seviyelere indirmek mümkün olmamıştır.

Çalışılan Pestisitler

Bu alışma kapsamında Ege Bölgesinde ve Türkiye'de pestisit türleri

değerlendirilerek, Ege bölgesindeki tüketimi, sudaki çözünürlüğü, kalıcılığı ve toksisitesi göz önüne alınarak endosulfan, endosulfan sulfat, fenitrothion ve trifluralin seçilerek adsorpsiyon ile giderimi çalışılmıştır.

Endosulfan, klorlu hidrokarbon insektisit bir kimyasaldır ve zararlı böcek, kurtçuklar için kullanılırken aynı zamanda çay, meyve, sebze ve hububatları korumak amacıyla da kullanılabilir. Kuşlara ve balıklara karşı oldukça toksik olan endosulfan, arılara karşı daha düşük toksisite gösterirken, zararlı olmayan eşekarası, uğurböceği vd. bazı böceklerle karşı toksik etki göstermemektedir.

Endosulfan su ortamında kolaylıkla çözünmemekte ve hızla toprak partikülüne yapışmaktadır. Tarım arazisine uygulanan endosulfan yüzeysel akışla akarsulara karışmaktadır. Endosulfanın yeraltısularını kirlenme ihtimalinin olmadığı belirtilmesine rağmen (Lu, 1995) yapılan bazı çalışmalarda yeraltısularında varlığı tespit edilmiştir (EU- Project, 1997), (Balinova, 1996).

Trifluralin, herbisit olarak kullanılmakta ve otları, geniş yapraklı yabancı bitkileri önlemede ve meyveli ağaç türlerini, fındık, sebze ve hububat ürünlerini korumak amacıyla kullanılmaktadır. Pratikte kuşlara toksik etki yapmamasına rağmen balık ve diğer su canlılarına karşı oldukça toksik özellik göstermektedir.

Trifluralin ortam koşullarına bağlı olarak toprak ortamında uzun süre kalabilme özelliğine sahiptir. Toprak mikroorganizmaları tarafından ayrıştırılabilen bu pestisit toprakta yarılanma süresi 45-60 günden (Wauchope ve diğerleri, 1992), 6-8 aya kadar değişkenlik göstermektedir (Kidd ve James, 1991). Altı aydan bir yıla kadar % 80-90 aktivitesi devam etmektedir (A, 1995). Trifluralinin suda çözünürlüğü çok düşüktür (Kidd ve James, 1991). Ancak yapılan çalışmalarda bazı kuyularda çok düşük konsantrasyonlarda rastlanmıştır (A, 1995).

Fenitrothion insektisit ve akarisit olarak kullanılan (Spencer, 1981), organofosfat pestisit türlerinden birisidir (FCH, 1994). Fenitrothion çoğu böcek türüne karşı etkilidir. Aynı zamanda sinek, sivrisinek ve hamamböceğine karşı tarımda ve halk sağlığını korumak amacıyla kullanılmaktadır (Thomson, 1982).

EPA sınıflamasına göre endosulfan yüksek (1), trifluralin ise düşük toksisite (3.5) özelliğine sahiptir. Seçilen pestisitlerin özellikleri Tablo1'de verilmiştir.

MATERYAL VE METOD

Bu çalışma kapsamında 10 ve 20 µg/l pestisit konsantrasyonunda hazırlanan sentetik su numuneleri; saman ve PCL (poly-ε-caprolactone) ($[C_4H_6O_2]_n$, toplam yüzey alanı: 0.39 m²) (Boley ve diğerleri, 2000) kolonlarından geçirilerek adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Pestisitlerin sudan ayrılmasında katı-faz ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır.

Son yıllarda daha kısa sürede yapılması ve daha az çözgen gerektirmesi deney aşamasında hata yapma ihtimalinin daha az ve basit olması gibi avantajları, katı faz ekstraksiyon yöntemini cazip hale getirmiştir.

Çalışmada, Dr. Ehrenstorfer marka % 99.3 saflıkta endosulfan ($\alpha + \beta$), % 99.4 endosulfan sulfat, % 99.2 trifluralin ve Aldrich %99.0 saflıkta pentakloronitrobenzen ve Merck n-hegzan ve aseton çözücü olarak kullanılmıştır.

Pestisitlerin Ekstraksiyonu

Çalışmada Supelco katı-faz ekstraksiyon aparatı kullanılarak negatif basınç altında pestisitler sudan C₁₈'e (oktadecylsilica) adsorbe edilerek ayrıldı. 1g C₁₈ ve florosil polypropylen tüpleri hazırlanarak deney öncesi şartlandırıldı. Şartlandırılan C₁₈'den pestisit içeren sentetik su 5 ml/dak akış hızında negatif basınçla geçirildi. Yaklaşık 40 °C C₁₈ sıcak hava ile kurutulduktan sonra pestisit 10 ml aseton ile sıvı faza alındı, susuz sodyum sülfattan geçirildi ve 40 °C'de aseton uçuruldu. Hegzan ilave edilen pestisit hegzan karışımı şartlandırılmış florosil kolonundan geçirilerek renk giderildi. Yaklaşık 40 °C'de sıcak hava üflenerek hegzan buharlaştırıldı. 1µl iç

standart pentaklronitrobenzen ilave edilmesiyle 500 µl'ye pestisit asetonla çözümlenerek 2 ml viallere alındı ve GC-ECD' de, 6 noktada hazırlanan kalibrasyon grafikleri ile konsantrasyonları belirlendi.

Gaz Kromotografik Analiz

Pestisitlerin kromotografik ayırma işlemi Supelco 30m x 0.32 mm x 0.25 µm kapiler kolonda splitless olarak yapıldı. Pestisit analizlerinde Unicam 610 Serisi Ni (63) elektron yakalama detektörü kullanıldı.

Yüksek kalitede helyum gazı 1.5 ml/dak akış hızında taşıyıcı ve 50 ml/dak akış hızında azot süpürücü (make-up) gaz olarak kullanıldı. Dedektör 300 °C ve enjektör 250 °C'de çalıştırıldı. Başlangıç kolon sıcaklığı 45 °C de 1 dak tutularak 20 °C/dak' da olmak üzere 210 °C'ye, 10 °C/dak. sıcaklık artışıyla 280°C'ye çıkarıldı ve 3 dakika bekletildi ve en son aşamada 30 °C/dak yükselme hızında sıcaklık 300 °C'ye çıkarılarak 1 dakika bekletilerek GC-ECD çalışma programı tamamlandı.

Deneyde 250 ml 10 ve 20 µg/l pestisit çözeltisi hazırlanan PCL ve saman içeren cam kolonlardan geçirilmiş ve geçiş hızları sabit tutulmuştur.

Sentetik suyun kolondan çıkışta numune alınarak katı-faz ekstraksiyonu uygulanmış ve GC-ECD'de pestisit konsantrasyonları kalibrasyon grafikleri yardımıyla bulunmuştur.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Endosulfanın PCL Üzerine Adsorpsiyonu

5 cm x 18 cm boyutlarında cam kolona 260 g PCL yerleştirildi. 250 ml, 20 µg/l endosulfan içeren sentetik su numunesi, kolondan geçirilerek çıkıştaki endosulfan

konsantrasyonu belirlenerek, PCL'in adsorpsiyon verimi incelendi. Çıkıştan alınan her 250 ml numuneye katı faz ekstraksiyon yöntemi uygulanarak pestisit analizleri GC-ECD'de yapıldı. Sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir.

Pestisitlerin Saman Üzerine Adsorpsiyonu

Farklı büyüklüklerde 4 g saman, 2,5x13 cm boyutlarında cam kolona yerleştirildi. Çalışma öncesi temizlemek amacıyla yıkanan saman kolonundan, 250 ml, 10 µg/l konsantrasyonda endosulfan, endosulfan sulfat, trifluralin ve fenitrothion içeren saf su 4 ml/dak akış hızında geçirildi. Çıkıştan alınan her 250 ml numuneye katı faz ekstraksiyon yöntemi uygulanarak pestisit analizleri GC-ECD'de yapıldı. Deneysel çalışma sonuçları Tablo 3'de verilmiştir.

Endosulfan gideriminde kullanılan PCL ve saman çalışmasında yaklaşık olarak aynı giderme verimleri elde edilmiştir. Ancak bu çalışmada yapılan akış hızı farklılığı gözönüne alındığında PCL çalışmasında sentetik su daha yüksek hızla kolondan geçirilmiştir.

Saman çalışmasında pestisitlerin kimyasal özelliklerine göre farklı arıtma verimleri elde edilmiştir. Trifluralin samana en fazla adsorpsiyon (%91) özelliği gösterirken, endosulfan sulfatın giderme verimi en düşük (% 44) olmuştur. Adsorpsiyon sıralaması;

Trifluralin > endosulfan > fenitrothion > endosulfan sulfat olarak elde edilmiştir.

SONUÇLAR

Son yıllarda yoğun tarımsal alanlarda yapılan içme suyu kirlenmesi çalışmalarında pestisit kaynaklı kirlenme saptanmaktadır. Türkiye bir tarım ülkesi olmasına karşılık kullanılan tarımsal ilaç miktarı gelişmiş ülkelere göre daha düşük

miktarlardadır. Ancak yapılan çalışmalardan da görülmektedir ki içme suyu kaynakları pek çok ülkede tarımsal faaliyetler sonucu kirlenmektedir.

İçme suyu kaynaklarının kirlendikten sonra temizlenmesi ekonomik olmadığından uygun çözüm yolu su kaynaklarının kirlenmesine engel olacak tedbirlerin alınmasıdır. Bu amaçla tarım sektöründe çalışan kişilerin tarım ilaçlarının kullanımı konusunda bilgilendirilmesi, çevrede uzun süre kalan, toksisitesi yüksek pestisitlerin kullanımının engellenmesi uzun vadede çözüme yönelik tedbirler olarak görülmektedir.

Adsorpsiyon çalışmalarına göre doğal organik maddelerle pestisitler içme sularından uzaklaştırılabilmektedir. Pestisitlerin sulardan uzaklaştırılmasında aktif karbon adsorpsiyonu ile çok yüksek verimler elde edilmektedir. Aktif karbonun pahalı olması alternatif adsorban maddelerin bulunması yönünde çalışmaların yapılmasını gerekli hale getirmektedir. Literatürde görülen aktif karbon ile pestisit giderme verimleri elde edilememiş olmasına rağmen samanla yapılan çalışmada trifluralin %91'e oranında giderilmiştir. Doğal artık maddelerin kullanılması arıtımı ekonomik duruma getirecektir. Samanın suyla teması sonucu organik madde salması sonucu renk vermektedir. Doğal organik maddelerin suya vereceği maddeler giderilmesinde adsorpsiyon sonrası bazı aşamaların gerekliliğini göstermektedir.

Tablo 1. Pestisitlerin özellikleri (Kamrin, 1997)

Pestisit	Molekül formülü	Molekül ağırlığı(g/mol)	Suda çözünürlük (mg/l)	Toksisite	Yarılanma süresi (gün)
Endosulfan	$C_9H_6Cl_6O_3S$	406.95	0.32-0.33 (22°C)	1	30-70
Fenitrothion	$C_9H_{12}NO_5PS$	277.2	21 (20°C)	2	4-20
Trifluralin	$C_{13}H_{18}F_3N_3O_4$	335.3	0.184 (pH5)	3.5	57-126

Tablo 2. Endosulfanın PCL'e adsorpsiyon sonuçları

Başlangıç kons. (µg/l)	akış hızı (ml/dak)	çıkış kons.(µg/l)	µg/l endosulfan/gr PCL	giderme verimi (%)
20	12	5.85	0.0544	70
20	12	7.13	0.0495	64
20	12	8.50	0.0442	58
20	12	10.08	0.0382	50

Tablo 3. Samanın adsorpsiyon kapasitesi

pestisit	Başlangıç konsantrasyonu(µg/l)			adsorpsiyon sonrası konsantrasyon (µg/l)			giderme verimi %		
Geçen numune hacmi (ml)	250	500	750	250	500	750	250	500	750
Endosulfan (α+β)	10	10	10	3	3.9	4.3	70	61	57
Endosulfan sulfate	10	10	10	4.4	5.5	6.9	56	45	31
Trifluralin	10	10	10	0.9	0.9	0.9	91	91	91
Fenitrothion	10	10	10	4.2	4.8	5.6	58	52	44

KAYNAKLAR

1. U.S. National Library of Medicine, (1995), Hazardous Substances Databank. Bethesda, MD,10-9
2. Balinova, A., (1996), Strategies for Chromatographic Analysis Of Pesticide Residues in Water, Journal of Chromatography A, 754 ,125-135
3. Boley, A., Müller, W-R. And, Haider, G.,(2000), Biodegradable Polymers as Solid Substrate and Biofilm Carrier for Denitrification in Recirculated Aquaculture Systems, Aquacultura Engineering, 22, p.75-85.
4. Bras, P., I., Santas, L., Alvas, A., 1999, Org□nochlorine Pesticides Removal By Pinus Bark Sorption, Environmental Science and Technology, 33, 631-634.
5. EU-Project (1997), Development of a Simple Technology in Drinking Water Treatment for Nitrate and Pesticide Removal, Izmir, I Meeting (FCH), Farm Chemicals Handbook. (1994). Meister Publishing Co. Willoughby, OH.
6. Foster,D.M., et all. (1991), New Treatment Processes for Pesticides and Chlorinated Organics Control in Drinking Water, J.IWEM, 5 August.
7. İleri, R., Şeker, S., Suwa, Y., (2000), 2,4 Diklorofenoxyasetikasıit (2,4-D)'in Alıştırılmış Aktif Çamurdan İzole Edilen Bakteri Tarafından Biyodegradasyonu, 2000 GAP Çevre Kongresi, II cilt syf. 791-801
8. Kamrin, M.A., (1997), Pesticide Profile, Baco Raton, CRC, ISBN 1566701902, 676s
9. Kidd, H. and James, D. R., (1991) Eds. The Agrochemicals Handbook, Third Edition. Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK, (as updated).5-14
10. Lu, F., C., (1995), A Review of The Acceptable Daily Intakes of Pesticides Assessed By The World Health Organization. Regul. Toxicol.Pharmacol. 21,

11. Mac Rae, I., C., 1985, Removal of Pesticides in Water by Microbial Cells Adsorbed to Magnetite, *Water Research*, Volume 19, No: 7, pp: 825-830.
12. Mc Ternan, W.,F.,Pereira, J., A., 1991, Biotransformation Of Lindane And 2,4-D In Batch Enrichman Cultures, *Water Research*, Vol.25, No.11, pp.1417-1423
13. Spencer, E. Y. (1981), *Guide to the Chemicals Used in Crop Protection*. 7th edition. Publication 1093. Research Branch. Agriculture Canada.
14. Stucki, G., Yu, C., W., Baumgartner, T., and Gonzales- Valero, J., F., 1995, Microbial Atrazine Mineralization Under Carbon Limited and Denitrifying Conditions, *Water Research*, Vol 29, No, 1, pp 379-385.
15. Thomson, W. T. (1982), *Insecticides, Acaricides, and Ovicides*. Agricultural Chemicals. Book I. Thomson Publications, Fresno, CA, 5-23
16. Wauchope, R. D., Buttler, T. M., Hornsby A. G., Augustijn Beckers, P. W. M. and Burt, J. P. SCS/ARS/CES, (1992), Pesticide properties database for environmental decisionmaking. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 123: 1-157, 10-12
17. Yang, P., Y., Nitisoravut, S., See, T., S., 1993, Entrapment of Mixed Microbial Cells for Water and Wastewater Treatment, *Water Science and Technology*, vol. 28, No. 7, pp 165-170.

