

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÜNEŞ IŞIĞI, SICAKLIK VE MİKROORGANİZMALARIN BAZI
PESTİSİTLER ÜZERİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Yakup CUCİ

Doktora Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu tez, tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından ~~oybirliği~~/oyçokluğu ile başarılı/
~~başarısız~~ olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Sait ÇELİK

Üye: Prof. Dr. Nusret SEKERDAG

Üye: Prof. Dr. Mehmet YAMAN

Üye: Doç. Dr. Kadir ALP

Üye: Yrd. Doc. Dr. Arzu Y. DURSUN

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .../.../... tarih ve
2005/33-1 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu tezin yazımında çok sayıda emeği geçen oldu. Tez çalışmamın bütün aşamalarında yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr.Sait ÇELİK'e öncelikle teşekkür etmek istiyorum.

Mikrobiyolojik çalışmalarda ise Yrd. Doç. Dr. Glşad USLU ve Yrd. Doç. Dr. Arzu Y.DURSUN yardımlarını hiç esirgemediler. Her ikisine de ayrı ayrı teşekkür ediyorum.

Tez çalışmamın yazımı ve hazırlanması sırasında Yrd. Doç. Dr. Yusuf SAATÇI'nin büyük desteği oldu. DeneySEL alışmalarda Levent UÇKUN ve okulumuzun asistanı Yavuz DEMİRCİ başta olmak üzere bütün bölüm arkadaşlarımın yardımları ve katkıları oldu.

Tez yazımında okuldaki hoca ve arkadaşlarım yanında yakın aile çevrem de moral ve destek anlamında büyük katkıları oldu. Her şeyden önce biricik kızımı "ders çalışmam gerekiyor kızım daha sonra yaparız" dediğimde bana anlayış gösterdiği için kucaklıyorum.

Sevgili eşimin her anlamdaki katkısı olmazsa bu tezin yazımı çok daha zor olurdu. Hepsine sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLolar LİSTESİ	VIII
EKLER LİSTESİ	X
SİMGELER LİSTESİ	XIII
ÖZET	XIV
ABSTRACT	XVI
 1. GİRİŞ	 1
 2. GENEL BİLGİLER	 5
2.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması	6
2.1.1. Etkili Maddelerine Göre İnsektisidlerin Sınıflandırılması	8
2.1.2. Organik fosforlu ilaçlar	8
2.1.3. Klorlu hidrokarbonlu insektisitler	8
2. 1. 3. 1. Chlorpyrifos	10
2.1.4. Karbamat'lı ilaçlar	11
2.1.5. Cyclodien grubu ilaçlar	12
2.1.6. Bitkisel orjinli bileşikler	12
2.1.7. Diğer insektisitler	13
2.1.8. Herbisitler	13
2.1.9. Fungisitler	14
2.1.9. 1. Tebuconazole	14
2.2. Pestisit Kullanımının Çevresel Etkileri	15
2.2.1. Pestisitlerin Ortamda ve Organizmalarda Birikimini Etkileyen Faktörler	17
2.2.2. Pestisitlerin Oluşturduğu Çevresel Etkiler	19
2. 3. Pestisitlerin Çevredeki Durumları	21
2.3.1. Bozunma Süreçleri	23
2.3.1.1. Biyolojik Bozunma	23
2.3.1.2. Güneş Işığı ve Diğer Fiziksel Etkenlerle Bozunma	26
2.3.2. Pestisit Uygulamalarında Çevre Kirlenmesine Etkili Olan Faktörler	27

2.3.2.1. Meteorolojik Faktörler	27
2.3.2.2. Püskürtme Sistemleri ve Etkileri	27
2.3.2.3. Kullanımdan Kaynaklanan Faktörlerin Etkisi	28
2. 4. Uluslararası Önlemler ve Sınırlamalar	29
2. 5. Mikroorganizmalar	30
2.5.1. Mikroorganizmaların Sınıflandırılması ve Genel Özellikleri	30
2.5.2. Mikroorganizmaların besin ihtiyaçları ve gelişme koşulları	31
2. 5. 2. 1. Prokaryotik hücreler	32
2. 5. 2. 2. Ökaryotik Hücreler	33
2. 5. 3. Bakteriler	33
2. 5. 3. 1. <i>Pseudomonas fluorescens</i>	34
2. 5. 3. 2. <i>Pseudomonas putida</i>	34
2. 5. 4. Mikroorganizmaların Kimyasal Bileşimleri	34
2.5.5. Mikroorganizmalara Çevrenin Etkileri	35
2.6. Çalışmanın Literatürdeki Yeri	36
 3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLAMASI	 43
3.1 Genel	43
3.2. Kesikli Karıştırmalı Kap	43
3.2.1. Mikroorganizma üreme Kinetiği	43
3.2.1.1. Engellemeli (İnhibisyonlu) Büyüme	45
 4.DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ	 47
4.1 Genel	47
4.2. Gaz Kromatografisi	47
4. 2. 1. Pestisitlerin Gaz Kromatografisinde Tayin Şartlarının Tespit Edilmesi	49
4.2. 2. Pestisit Standartların hazırlanması ve Pestisitlerin Nicel Olarak Analizi	50
4.2. 3. Chlorpyrifos ve Tebuconazole Pestisitlerine Bazı Fiziksel Parametrelerin Etkisi	50
4.2. 4. Numunelerin Gaz Kromatografisi Analizlerine Hazırlanması	51
4. 3. Mikroorganizma Üretimi	53
4.3. 1. Mikroorganizmanın Pestisit İçeren Ortama Alıştırılması	55
4. 3. 2. Pestisit çözeltilerinin hazırlanması	56
4. 3. 3. Kesikli Düzendeki Çalışan Karıştırmalı Kaptaki Üreme Çalışmaları	56

5.BULGULAR	57
5.1. Genel	57
5.2. Chlorpyrifos ve Tebuconazole Pestisitlerine Güneş Işığı, Sıcaklık ve UV ışığının etkisi	57
5.2.1. Chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerine güneş ışığının etkisi	57
5.2.2. Chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerine sıcaklığın etkisi	62
5.2.2.1. Chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerine 20 °C'nin etkisi	63
5.2.2.2. Chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerine 30 °C'nin etkisi	67
5.2.2.3. Chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerine 40 °C'nin etkisi	71
5.2.3. Chlorpyrifos insektisine UV ışığının etkisi	75
5. 3. Kesikli Çalışan Karıştırmalı Kapta <i>P. putida</i> 'nın Üremesi Üzerine Pestisitlerin Etkisi	82
5. 3. 1. Chlorpyrifos İnsektisinin Biyodegradasyonu	82
5.3.1.1. Başlangıç pH' ının Etkisi	82
5.3.1.2. Sıcaklığın Etkisi	83
5.3.1.3. Başlangıç Chlorpyrifos Konsantrasyonunun Etkisi	84
5.3.1.4. Karıştırma Hızının etkisi	87
5. 3. 2. Tebuconazole Fungusitinin Biyodegradasyonu	88
5.3.2.1. Başlangıç pH' ının Etkisi	88
5.3.2.2. Sıcaklığın Etkisi	89
5.3.2.3. Başlangıç Tebuconazole Konsantrasyonunun Etkisi	89
5.3.2.4. Karıştırma Hızının etkisi	92
5. 4. Kesikli Çalışan Karıştırmalı Kapta <i>P. fluorescens</i> 'ın Üremesi Üzerine Pestisitlerin Etkisi	93
5. 4. 1. Chlorpyrifos İnsektisinin Biyodegradasyonu	93
5.4.1.1. Başlangıç pH' ının Etkisi	93
5.4.1.2. Sıcaklığın Etkisi	94
5.4.1.3. Başlangıç Chlorpyrifos konsantrasyonunun Etkisi	95
5.4.1.4. Karıştırma Hızının Etkisi	97
5. 4. 2. Tebuconazole Fungusitinin Biyodegradasyonu	98
5. 4. 2.1. Başlangıç pH' ının Etkisi	98
5.4. 2. 2. Sıcaklığın Etkisi	99
5. 4. 2. 3. Başlangıç Tebuconazole Konsantrasyonunun Etkisi	100

5. 4. 2. 4. Karıştırma Hızının Etkisi	102
5.5. Güneş, sıcaklık ve UV ışığında yapılan çalışmaların karşılaştırılması	103
5. 6. Kesikli Çalışan Karıştırmalı Kapta <i>P. putida</i> ve <i>P. fluorescens</i> ' in Üremesi Üzerine Pestisitlerin Etkisinin Karşılaştırılması	104
5. 6. 1. Kesikli Düzende Çalışan Karıştırmalı Kap Çalışmaları	104
 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	 109
 KAYNAKLAR	 114
ÖZGEÇMİŞ	124
EKLER	125



ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. DDT'nin metabolizma ürünleri	10
Şekil 2.2. Nikotin kimyasal yapısı	12
Şekil. 4. 1. Bir gaz kromatografisi cihazının temel bileşenleri	48
Şekil 4.2. Başlangıç glukoz miktarının <i>P. putida</i> mikroorganizmasının özellik üreme hızına etkisi	54
Şekil 4.3. Başlangıç glukoz miktarının <i>P. fluorescens</i> mikroorganizmasının özellik üreme hızına etkisi	54
Şekil 5. 1 Güneş altında chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi	59
Şekil 5. 2 Güneş altında chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi	59
Şekil 5. 3 Güneş altında tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi	61
Şekil 5. 4 Güneş altında tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi	61
Şekil 5. 5. Sıcaklık etkisiyle chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi	64
Şekil 5. 6. Sıcaklık etkisiyle chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi	64
Şekil 5. 7. Sıcaklık etkisiyle tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi	66
Şekil 5. 8 Sıcaklık etkisiyle tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi	66
Şekil 5. 9 Sıcaklık etkisiyle chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi	68
Şekil 5. 10 Sıcaklık etkisiyle chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi	68
Şekil 5. 11 Sıcaklık etkisiyle tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi	70
Şekil 5. 12 Sıcaklık etkisiyle tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi	70
Şekil 5. 13 Sıcaklık etkisiyle chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi	72
Şekil 5. 14 Sıcaklık etkisiyle chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi	72
Şekil 5. 15 Sıcaklık etkisiyle tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi	74
Şekil 5. 16 Sıcaklık etkisiyle tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi	74
Şekil 5. 17 UV etkisinde chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi	76
Şekil 5. 18 UV etkisinde chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi	78
Şekil 5. 19 Sıcaklık etkisiyle tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi	78
Şekil 5. 20 Sıcaklık etkisiyle tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi	79
Şekil 5. 21 Başlangıç pH' ının mikroorganizmanın özellik üreme ve pestisit tüketim hızına etkisi	83
Şekil 5. 22. Sıcaklığın mikroorganizmanın özellik üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi	84

Şekil 5.23. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun mikroorganizma özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi	85
Şekil 5. 24. Deneysel ve Eş. 3.6' dan hesaplanan mikroorganizma özgül üreme hız değerlerinin karşılaştırılması	86
Şekil 5. 25. Karıştırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme ve chlorpyrifos tüketim hızına etkisi	87
Şekil 5. 26 Başlangıç pH' ının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına etkisi)	88
Şekil 5.27. Sıcaklığın mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi	89
Şekil 5.28. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun mikroorganizma özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi	90
Şekil 5.29. Deneysel ve Eş. 3.6' dan hesaplanan mikroorganizma özgül üreme hız değerlerinin karşılaştırılması	92
Şekil 5. 30. Karıştırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme ve chlorpyrifos tüketim hızına etkisi	93
Şekil 5. 31 Başlangıç pH' ının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına etkisi.	94
Şekil 5.32. Sıcaklığın mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi	95
Şekil 5.33. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun mikroorganizma özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi	96
Şekil 5.34. Deneysel ve Eş. 3.6' dan hesaplanan mikroorganizma özgül üreme hız değerlerinin karşılaştırılması	97
Şekil 5. 35. Karıştırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme ve chlorpyrifos tüketim hızına etkisi	98
Şekil 5. 36 Başlangıç pH' ının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına etkisi.	99
Şekil 5. 37. Sıcaklığın mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi	100
Şekil 5.38. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun mikroorganizma özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi	101
Şekil 5. 39. Deneysel ve Eş. 3.6' dan hesaplanan mikroorganizma özgül üreme hız değerlerinin karşılaştırılması	102

VII

Şekil 5. 40. Karıştırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme ve chlorpyrifos tüketim hızına etkisi	103
Şekil 5. 41 Başlangıç pH' ının <i>P. fluorescens</i> ve <i>P. putida</i> 'nın özgül üreme ve chlorpyrifosun tüketim hızına etkisi.	105
Şekil 5. 42 Başlangıç pH' ının <i>P. fluorescens</i> ve <i>P. putida</i> 'nın özgül üreme ve tebuconazole tüketim hızına etkisi.	105
Şekil 5. 43 Sıcaklığın <i>P. fluorescens</i> ve <i>P. putida</i> 'nın özgül üreme ve Chlorpyrifosun tüketim hızına etkisi	106
Şekil 5. 44 Sıcaklığın <i>P. fluorescens</i> ve <i>P. putida</i> 'nın özgül üreme ve tebuconazole tüketim hızına etkisi	106
Şekil 5. 45 Başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunun <i>P. fluorescens</i> ve <i>P. putida</i> 'nın özgül üreme ve chlorpyrifosun tüketim hızına etkisi.	107
Şekil 5. 46 Başlangıç tebuconazole konsantrasyonunun <i>P. fluorescens</i> ve <i>P. putida</i> 'nın özgül üreme ve chlorpyrifosun tüketim hızına etkisi.	107

VIII

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1 İnsektisidlerin Sınıflandırılması	7
Tablo 2.2. Yaygın kullanılan herbisitler ve kimyasal bileşimleri	13
Tablo 2.3. Türkiye’de 1960-1997 Yılları arasında Kullanılan Ruhsatlı Zirai Mücadele İlaçlarının Yıllara Göre Toplam Miktarı	15
Tablo 2.4. Türkiye’de 1986-1997 Yılları Arasında Kullanılan Ruhsatlı Zirai Mücadele İlaçlarının Gruplara ve Yıllara Göre Aktif Madde Dağılımı.	16
Tablo 2.5. Farklı 4 Organoklorlu Pestisitlerin Suda, Yağda ve Benzende Çözünürlükleri ve Birikimleri.	18
Tablo 2.6. Ekonomik Önemi Olan Bazı Pestisitlerin Formülasyonlarının Kullanım Kategorileri.	30
Tablo 4. 1. Chlorpyrifos İnsektisitinin Gaz Kromatografisinde optimum tayin şartları	52
Tablo 4. 2. Tebuconazole fungusitinin Gaz Kromatografisinde Optimum Tayin Şartları	52
Tablo 4.3. <i>P. putida</i> ve <i>P. fluorescens</i> ’ ın Üretiminde Kullanılan zengin Sıvı Besiyerinin Bileşimi	53
Tablo 4.4. Biyodegradasyon çalışmalarında kullanılan besin ortamı	55
Tablo 5.1. Güneş, UV ve sıcaklık etkisiyle Chlorpyrifos konsantrasyonunda meydana gelen kayıplar	79
Tablo 5.2. Güneş, UV ve sıcaklık etkisiyle Chlorpyrifos konsantrasyonunda meydana gelen kayıplar	80
Tablo 5.3. Güneş, UV ve sıcaklık etkisiyle tebuconazole konsantrasyonunda meydana gelen kayıplar	80
Tablo 5.4. Güneş, UV ve sıcaklık etkisiyle tebuconazole konsantrasyonunda meydana gelen kayıplar	80
Tablo 5.5. Farklı pestisit konsantrasyonlarında elde edilen maksimum mikroorganizma konsantrasyonları, %pestisit tüketim değerleri ve ikilenme süreleri	81
Tablo 5.5. Güneş, UV ve sıcaklık etkisiyle Chlorpyrifos miktarında meydana	

gelen buharlaşma hızları	81
Tablo 5.6. Güneş, UV ve sıcaklık etkisiyle Chlorpyrifos miktarında meydana gelen buharlaşma hızları	81
Tablo 5.7. Güneş, UV ve sıcaklık etkisiyle Tebuconazole miktarında meydana gelen buharlaşma hızları	81
Tablo 5.8. Güneş, UV ve sıcaklık etkisiyle Tebuconazole miktarında meydana gelen buharlaşma hızları	82
Tablo 5.9. Farklı pestisit konsantrasyonlarında elde edilen maksimum mikroorganizma konsantrasyonları, %pestisit tüketim değerleri ve ikilenme süreleri	86
Tablo 5.10. Farklı pestisit konsantrasyonlarında elde edilen maksimum mikroorganizma konsantrasyonları, %pestisit tüketim değerleri ve ikilenme süreleri	91
Tablo 5. 11. Farklı pestisit konsantrasyonlarında elde edilen maksimum mikroorganizma konsantrasyonları, %pestisit tüketim değerleri ve ikilenme süreleri	96
Tablo 5.12. <i>P. putida</i> ve <i>P. fluorescens</i> İçeren Üreme Ortamında Çeşitli Başlangıç Chlorpyrifos Derişimlerinde pestisit % tüketim Değerlerinin karşılaştırılması	108
Tablo 5. 13. <i>P. putida</i> ve <i>P. fluorescens</i> İçeren Üreme Ortamında Çeşitli Başlangıç Tebuconazole Derişimlerinde pestisit tüketim hızının karşılaştırılması	108

EKLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
EK 1. Güneş, Sıcaklık ve UV'nin Chlorpyrifos Üzerine Etkisi	110
Tablo E1 1. Güneş etkisinde açık ve kapalı kapta chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi	110
Tablo E1 2. Sıcaklık etkisinde açık ve kapalı kapta chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi	110
Tablo E1 3. Sıcaklık etkisinde açık ve kapalı kapta chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi	111
Tablo E1 4. UV etkisinde açık ve kapalı kapta chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi	111
EK 2. Güneş, Sıcaklık ve UV'nin Chlorpyrifos Üzerine Etkisi	112
Tablo E2 1. Güneş etkisinde açık ve kapalı kapta tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi	112
Tablo E2 2. Sıcaklık etkisinde açık ve kapalı kapta tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi	112
Tablo E2 3. Sıcaklık etkisinde açık ve kapalı kapta tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi	113
Tablo E2 4. UV etkisinde açık ve kapalı kapta tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi	113
EK 3 Chlorpyrifos İnsektisitinin <i>P. putida</i> ile Biyodegradasyonu	114
Tablo E3 1. Başlangıç pH' ının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına etkisi.	114
Tablo E3 2. Başlangıç pH' ının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına etkisi	114
Tablo E3 3. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun mikroorganizma özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi	114
Tablo E3 4. Deneysel ve Eş. 3.6' dan hesaplanan mikroorganizma özgül üreme hız değerlerinin karşılaştırılması	115
Tablo E3 5. Karıştırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme ve chlorpyrifos tüketim hızına etkisi	115
EK 4 Tebuconazol Fungusitinin <i>P. putida</i> ile Biyodegradasyonu	116

Tablo E4 1. Başlangıç pH' ının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına etkisi.	116
Tablo E4 2. Sıcaklığın mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi	116
Tablo E4 3. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun mikroorganizma özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi	, 116
Tablo E4 4. Deneysel ve Eş. 3.6' dan hesaplanan mikroorganizma özgül üreme hız değerlerinin karşılaştırılması	117
Tablo E4 5. Karıştırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme ve chlorpyrifos tüketim hızına etkisi	117
EK 5 Chlorpyrifos İnsektisitinin <i>P. fluorescens</i> ile Biyodegradasyonu	118
Tablo E5 1. Başlangıç pH' ının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına Etkisi	118
Tablo E5 2. Başlangıç pH' ının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına etkisi	118
Tablo E5 3. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun mikroorganizma özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi	118
Tablo E5 4. Deneysel ve Eş. 3.6' dan hesaplanan mikroorganizma özgül üreme hız değerlerinin karşılaştırılması	119
Tablo E5 5. Karıştırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme ve chlorpyrifos tüketim hızına etkisi	119
EK 6 Tebuconazol Fungusitinin <i>P. fluorescens</i> ile Biyodegradasyonu	120
Tablo E6 1. Başlangıç pH' ının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına etkisi	120
Tablo E6 2. Sıcaklığın mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi	120
Tablo E6 3. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun mikroorganizma özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi	120
Tablo E6 4. Deneysel ve Eş. 3.6' dan hesaplanan mikroorganizma özgül üreme hız değerlerinin karşılaştırılması	121
Tablo E6 5. Karıştırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme ve chlorpyrifos tüketim hızına etkisi	121
EK 7 Chlorpyrifos ve Tebuconazol Pestisitlerinin Gaz Kromatografisi ile Analizi	122

Tablo E7 1. Chlorpyrifos standart çözeltilerinin gaz kromatografisinde elde edilen pik alanları ve boyları	122
Tablo E7 2. Tebuconazole standart çözeltilerinin gaz kromatografisinde elde edilen pik alanları ve boyları	122
Şekil E7 1. Chlorpyrifos Standart çözeltileri için pik alanlarından elde edilen kalibrasyon grafiklerine bir örnek	122
Şekil E7 2. Chlorpyrifos Standart çözeltileri için pik yüksekliklerinden elde edilen kalibrasyon grafiklerine bir örnek	123
Şekil E7 3. Tebuconazole Standart çözeltileri için pik alanlarından elde edilen kalibrasyon grafiklerine bir örnek	123
Şekil E7 4. Tebuconazole Standart çözeltileri için pik yüksekliklerinden elde edilen kalibrasyon grafiklerine bir örnek	124
Şekil E7.5. Chlorpyrifos kromatogram örneği	124
Şekil E7.6. Tebuncunazole kromatogram örneği	125
EK 8. Kesikli Karıştırılmal Kaptaki Mikroorganizma Özgöl Üreme Hızının Hesaplanması	126
Şekil E8 1. 100 ppm chlorpyrifos konsantrasyonunda $\ln X'$ in ve başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi	126
EK 9 Kesikli Karıştırılmal Kaptaki Substrat Tüketim Hızı Değerlerinin Hesaplanması	127

SİMGELER LİSTESİ

C	Substrat derişim, (mg veya g/L)
C _F	Pestisit derişimi (mg/L)
C _{F0}	Kesikli karıştırmalı kapta başlangıç substrat konsantrasyonu (mg/L)
DDA	2,2-bis(p-klorofenil) asetik asit
DDD	1,1-Dikloro -2,2-bis(p-klorofenil) etan
DDE	1,1-Dikloro -2-bis(p-klorofenil) etan
DDT	Dikloro difenil trikloro etan
k	1. derece reaksiyon hız sabiti (sa ⁻¹)
K _I	İnhibisyon sabiti (mg substrat/L)
K _S	Monod sabiti (Substrat doygunluk derişimi) (mg veya g/L)
g k.mo./L	1 L üreme ortamındaki kuru mikroorganizma miktarı (g)
g k.mo.sa	Üreme ortamındaki 1 saatte oluşan kuru mikroorganizma miktarı (g)
LD ₅₀	Test hayvanlarının %50'sini öldürmek için gerekli doz
LC ₅₀	Test hayvanlarının %50'sini öldürmek için gerekli konsantrasyon
mM	milimol
μM	mikromol
μ	Mikroorganizma özgül üreme hızı (sa ⁻¹)
μ _d	Deneysel mikroorganizma özgül üreme hızı (sa ⁻¹)
μ _t	Teorik mikroorganizma özgül üreme hızı (sa ⁻¹)
μ _m	Mikroorganizma maksimum özgül üreme hızı (sa ⁻¹)
ppb	Hacimsel veya kütleli olarak milyarda kısım
ppm	Hacimsel veya kütleli olarak milyonda kısım
T	Sıcaklık (°C)
T	zaman (sa)
v	Pestisit tüketim hızı (mg/g k.mo.sa)
X ₀	Aşı olarak kullanılan mikroorganizma miktarı (g)
X	Üstel üreme bölgesindeki kuru mikroorganizma miktarı (g)
X _m	Üreme ortamındaki maksimum kuru mikroorganizma miktarı (g)

ÖZET

Doktora Tezi

**GÜNEŞ IŞIĞI, SICAKLIK VE MİKROORGANİZMALARIN BAZI PESTİSİTLER
ÜZERİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Yakup CUCİ

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

2005, Sayfa : 143

Bu çalışmanın birinci kısmında, Elazığ'da da yaygın olarak kullanılan chlorpyrifos ve tebuconazole e pestisit konsantrasyonlarında güneş ışığı, sıcaklık ve UV ışığı etkisi ile meydana gelen kaybolma ve buharlaşma miktarları laboratuvar şartlarında incelenmiştir. Bu amaçla, farklı başlangıç konsantrasyonlarında hazırlanan pestisit çözeltileri ağzı açık ve kapalı erlenlere bırakılmış ve zamanla pestisit konsantrasyonunda meydana gelen değişiklikler gözlenmiştir. Her iki pestisite UV ışığının üzerindeki etkisi, pestisit başlangıç konsantrasyonu ile değişmesine rağmen, sıcaklık ve güneşe oranla az bulunmuştur. Chlorpyrifosta insektisitinin konsantrasyonu en fazla 40 °C altında yapılan çalışmalarda azalma göstermiştir. 40 °C'de kapalı kaptaki yapılan deneylerde ise chlorpyrifos başlangıç konsantrasyonunu %29.34 azalmıştır. Tebuconazole fungusitinin konsantrasyonu da en fazla 40 °C'de yapılan analizlerde değişiklik göstermiştir. Burada tebuconazole enin konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre %46.87 azalmıştır. Pestisit başlangıç konsantrasyonu arttıkça UV'nin pestisit konsantrasyonunda meydana getirdiği değişim miktarı da azalmaktadır. Sıcaklık arttıkça her iki pestisit kayıp miktarı artmasına rağmen 90 gün sonunda bile tamamen kayıp gerçekleşmemiştir. Güneş etkisinde elde edilen kayıplar UV altında gerçekleşen kayıp miktarından fazladır. Güneş, sıcaklık ve UV etkisinde yapılan çalışmalarda tebuconazole elde edilen kaybolma miktarları chlorpyrifosun kaybolma değerlerinden daha düşük bulunmuştur.

Çalışmanın ikinci kısmında ise, pestisitlerin *P. putida* ve *P. fluorescens* bakterileri ile biyodegradasyonu kesikli karıştırılmalı reaktörlerde incelenmiştir. Substrat olarak seçilen glukoz pestisite

ek karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Deneylerde serbest *P. putida* ve *P. fluorescens* ile kesikli sistemde başlangıç pH'ı, sıcaklık ve başlangıç pestisit konsantrasyonu gibi parametrelerin substrat tüketim ve mikroorganizma üretim hız ve verimliliklerine etkileri araştırılmış ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

Optimum pH' ı; chlorpyrifos için 8, tebuconazole için ise 6,5; her iki pestisit için sıcaklık 30 °C ve başlangıç pestisit konsantrasyonu 50 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda; chlorpyrifosun *P. putida* ile biyodegradasyonunda elde edilen maksimum mikroorganizma özgül üreme hızı 0.0395 sa⁻¹, pestisit tüketim hızı ise 1.51 mg/g k.mo.sa olarak, *P. fluorescens* ile biyodegradasyonunda elde edilen maksimum mikroorganizma özgül üreme hızı 0.043 sa⁻¹, pestisit tüketim hızı ise 1.69 mg/g k.mo.sa olarak bulunmuştur. Tebuconazolenin *P. putida* ile biyodegradasyonunda elde edilen maksimum mikroorganizma özgül üreme hızı 0.0298 sa⁻¹, pestisit tüketim hızı ise 1.598 mg/g k.mo.sa olarak, *P. fluorescens* ile biyodegradasyonunda elde edilen maksimum mikroorganizma özgül üreme hızı 0.0305 sa⁻¹, pestisit tüketim hızı ise 1.604 mg/g k.mo.sa olarak bulunmuştur.

50 mg/L pestisit konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyonlarda aşırı toksik bileşen inhibisyonunun etkili olduğu gözlenmiş, bu durumda mikroorganizmanın büyüme kinetiğini Eş. 3.7, Eş. 3.12 ve Eş. 3.10 ile verilen rekabetsiz, rekabetli ve kısmi rekabetli toksik bileşen inhibisyonunun tanımladığı bulunmuş ve bu eşitliklerin doğrusal olmayan regresyon metodu ile çözülmesi sonucunda; Chlorpyrifos, *P. putida* için maksimum mikroorganizma üreme hızı (μ_{max}); 0.054 sa⁻¹, doyumluk sabiti (K_S); 3.62 mg/L ve inhibisyon sabiti, (K_I); 171.71 mg/L olarak; tebuconazole için maksimum mikroorganizma üreme hızı (μ_{max}); 0.074 sa⁻¹, doyumluk sabiti (K_S); 149.53 mg/L ve inhibisyon sabiti, (K_I); 158.39 mg/L olarak; Chlorpyrifos, *P. fluorescens* için maksimum mikroorganizma üreme hızı (μ_{max}); 0.062 sa⁻¹, doyumluk sabiti (K_S); 0.016 mg/L ve inhibisyon sabiti, (K_I); 6.15 mg/L olarak; tebuconazole e fungusiti için maksimum mikroorganizma üreme hızı (μ_{max}); 0.064 sa⁻¹, doyumluk sabiti (K_S); 408.01 mg/L ve inhibisyon sabiti, (K_I); 429.99 mg/L olarak bulunmuştur.

Bu çalışma; tebuconazolenin hem *P. putida* hem de *P. fluorescens*'a toksik bileşen inhibisyonunun çok daha etkili olduğunu, her iki pestisit biyodegradasyonu için *P. fluorescens*' in *P. putida*'dan daha uygun bir mikroorganizma olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Chlorpyrifos, tebuconazole, UV ışığı, sıcaklık, güneş ışığı, biyodegradasyon, *P. putida*, *P. fluorescens*.

ABSTRACT

PhD Thesis

**INVESTIGATION OF BIODEGRADATION AND EFFECTS OF
SUNLIGHT, TEMPERATURE AND MICROORGANISMS ON SOME
PESTICIDES**

Yakup CUCİ

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

2005, Page : 143

In the first stage of this study, loss and vaporization amounts of concentrations of chlorpyrifos and tebuconazole pesticides those commonly used in Elazığ were investigated at laboratory conditions. These loss and vaporization result from sun light, temperature and UV light effect. Pesticide solutions those prepared at various starting concentrations were let in open and closed vessels and watched for changes in concentrations of pesticides. The effect of UV light on both pesticides was less than effects of temperature and sun light, although the effects change with starting concentrations. Concentration of insecticide of Chlorpyrifos reduced max. in operations done at 40 °C. Chlorpyrifos decreased with a percent of 29.34 according to the starting concentration, in experiments done in closed vessel at 40 °C. Also, concentration of fungicide of tebuconazole changed max. in operations done at 40 °C and concentration of tebuconazole e decreased with a percent of 46.87 according to the starting concentration. UV effects on pesticide concentration decrease with increase in starting concentrations of pesticide. Full loss was not seen till the end of day 90, although amounts of loss of both pesticides increase with increase in temperature. Loss amount as a result of sun light was more than the loss amount as a result of UV. In the studies done at effects of sun light, temperature and UV light amount of loss of tebuconazole

was lower than amount of loss of chlorpyrifos.

In the second stage of the study, biodegradation of the pesticides was investigated in the batch stirred reactor. Glucose was used as carbon source in addition of pesticide. The effects of initial pH, temperature and initial pesticide concentration on the substrate removal and specific growth rates and yields were investigated and results were compared.

Optimum initial pH values were obtained as 8 for chlorpyrifos and 6.5 for tebuconazole e which optimum temperature as 30 °C and 50 mg/L respectively. In this optimum conditions, the maximum microorganism's specific growth and pesticide removal rates were determined as 0.0395 h⁻¹ and 1.51 mg/g. d m.o. h for *P. putida* and 0.043 h⁻¹ and 1.69 mg/g. d m.o. h for *P. fluorescens* and respectively. In the biodegradation of tebuconazole e by *P. putida*, the maximum microorganism's specific growth rate was determined as 0.0298 h⁻¹ and pesticide removal rate was obtained as 1.598 mg/g. d m.o. h while specific growth and pesticide removal rates were determined as 0.0305 h⁻¹ and pesticide removal rate was obtained as 1.604 mg/g. d m.o.h for *P. fluorescens* respectively.

At higher pesticide concentration (>50 mg/L), substrate inhibition was observed, it was reported that, competitive (Eq.3.7), noncompetitive (Eq.3.12) and uncompetitive (Eq. 3.10) toxic inhibition models for specific growth rate of microorganism presented the system well. These inhibition models were solved by using non-linear regression method and for biodegradation of chlorpyrifos by *P. putida*, the microorganisms saturation constant (K_s) and inhibition constant (K_i) values were determined as 0.054 h⁻¹, 3.62 mg/L and 171.71 mg/L respectively. For tebuconazole the maximum specific growth rate, saturation and inhibition constants were obtained as 0.074 h⁻¹, 149.53 mg/L and 158.39 mg/L respectively. For biodegradation chlorpyrifos by *P. fluorescens*, maximum specific growth rate, K_s and K_i values were determined as 0.062 h⁻¹, 0.016 mg/L and 6.15 mg/L while same values reported as 0.064 h⁻¹, 408.01 mg/L and 429.99 mg/L for tebuconazole respectively.

The results show that, the growth of both microorganisms was highly inhibited by tebuconazole and *P. fluoresce s* was for effective for biodegradation of the pesticides than *P. putida*.

Keywords: Chlorpyrifos, Tebuconazole, UV light, Temperature, Sun Light, Biodegradation, *P. putida*, *P. fluorescens*.

1. GİRİŞ

Dünyamızda özellikle son 40-45 yıl içerisinde milyonlarca ton pestisit kullanılmıştır. Bir tarım ülkesi olan Türkiye de bu miktardan payına düşeni almıştır. Bu kimyasal maddelerin kalıntıları kutup bölgeleri de dahil olmak üzere dünyanın her tarafında tespit edilmiştir. Pestisitler imalat, depolama, pazarlama ve kullanılma sırasında hava, su ve toprağa karışarak hedef olmayan canlıları olumsuz yönde etkilemektedir. Buna bir de bilinçsiz ve dikkatsiz kullanım da etkilenirse suda, toprakta, bitkisel ve hayvansal besinlerde artan oranlarda birikirler (Şanlı, 1984). Pestisitler, çevremizde amaçsız, sınırsız, nerede ise kontrolsüz olarak atılan birkaç toksik kimyasal grubundan biridir. Bunlar canlıları öldürmek üzere kullanılan maddelerdir. Pestisitler hemen hemen her türlü öğede bulunmaktadır. Havada, suda, toprakta, yağmurda, karda, buzda yer alır, yüzeysel sularda ve siste bile bulunabilmektedirler. Dünyadaki bütün canlılar, bitkiler, hayvanlar pestisitlerden etkilenirler (Güler ve diğ., 1998).

Doğal kaynakların kirlilikten korunması için tarımsal amaçlı kimyasalların kontrollü kullanılması daha fazla kirlenmenin önlenmesi açısından önemlidir. Pestisitlerin bazı özellikleri, örneğin aşırı derecedeki hareketlilik, dayanıklılık veya buharlaşma, çevre kirliliği açısından olumsuz sonuçlara yol açabilmektedir. Pestisit kirlilik potansiyelinin en alt düzeye indirilmesinde pestisit kullanımından beklenen faydanın sağlanması da dikkate alınmak durumundadır (Ünlü ve diğ., 1997).

Çevrede geniş yayılma yolları bulunan tarımsal ilaçların bütün canlılara etkili olacağı şüphesizdir. Sularda, toprakta biriken tarım ilaçları, bu ortamlarda yaşayan balık ve böcek gibi canlıların vücutlarına geçmektedir. Dolayısıyla ilaç kalıntısını taşıyan bu canlılarla beslenen kuşlar da zehirlenmiş olmaktadır. Daha hassas bir yapıya sahip olan avcı ve asalak böcekler gibi faydalı böcekler bilinçsizce yapılan ilaçlamadan oldukça etkilenirler (Toros, 1980).

Ayrıca pestisitlerin kontrolsüz olarak kullanılması, toprak, hava ve yüzey ile yer altı su kirliliklerine sebep olmaktadır. Tarımda kullanılan kimyasalların kontrollü kullanılması bu doğal kaynakların ileri derecede kirlenmelerini önlemek bakımından çok önemlidir. Tarımsal ilaçların bilimsel denetimden yoksun, gelişigüzel ve aşırı dozlarda kullanımları sonunda zararlılar yanında yararlı canlılar ve çevrenin diğer unsurları üzerine olumsuz etkileri bulunmaktadır. Bununla beraber insan sağlığını en çok ilgilendiren, belki de en önemlisi, kullanılan tarım ilaçlarının çevre kirliliğine yol açması ve bunun doğal dengeye istenmeyen etkileridir.

Bu maddelerin bir kısmı canlı bünyede mutajenik ve kanserojenik etkiye sahip olurken, diğer bir kısmı ise canlı bünyede birikime ve toksik etkiye sebep olurlar (Ceritli, 1997). Tarım alanlarında kullanılan yapay kimyasal maddeler moleküller yapılarının bir

sonucu olarak oldukça dayanıklıdırlar ve doğal koşullar altında yapısal özelliklerini korurlar. Bu kararlılıklarının bir sonucu olarak yıllarca yapılarının bozulmaması sayesinde doğal çevrimlere katılırlar. Yapısal dayanıklılık nedeniyle toprak, su, yeraltı suyu ve yüzeysel sularda önemli ölçüde kirlenmeye yol açarlar (Gürman, 1993; William ve diğ., 1993).

Tarımsal faaliyetlerin artması ve mekanizasyonu günlük hayatta karşılaşılan kimyasal maddelerde büyük oranda artışa neden olmaktadır. Bu kapsamda 500,000 kimyasal maddenin 70,000'i günlük hayatta kullanılmaktadır. Zirai mücadele amacı ile kullanılmakta olan kimyasal maddeleri çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür. En yaygın sınıflandırma, hedef alınan hastalık etmeni organizma grubuna göre yapılanıdır. Buna göre;

İnsektisidler böcek öldürmek için, fungisidler mantar öldürmek için, herbisidler yabancı otları öldürmek için, akarisidler kırmızı örümcekleri öldürmek için, bakterisidler bakteri öldürmek için, afisidler yaprak bitlerini öldürmek için, rodentisidler kemiricileri öldürmek için, nematosidler nematod öldürmek için, algisidler algleri öldürmek için, avisidler kuşları öldürmek veya kaçırmak için vb. şeklinde isimlendirilirler. Bunlardan ilk üçü yaygın ve çok miktarda kullanıldığından kontaminasyonda da en fazla önem verilen pestisitleri meydana getirmektedir.

Tarım ilaçları doğrudan toprak yüzeyine ve içine, bitki üzerine veya tohum ilaçlaması şeklinde tohumluk üzerine uygulanırlar. Bitki üzerine atılan ilacın önemli bir kısmı toprağa düşer. Toprağa düşen ilaçlar toprak tipi, çözünübilirlik, kalıcılık iklim faktörlerine bağlı olarak toprak içinde zamanla hareket edebilirler (Öztürk, 1990). Tarımsal mücadele amacıyla bitkiye, toprağa veya tohumla tatbik edilen pestisitler öldürücü etkilerini yerine getirdikten sonra pestisitinin bir kısmı bitkinin çeşitli organlarıncı özümser, geriye kalan diğer bir kısmı ise topraktan uzaklaşma, toprakta tutulma ve başka bileşiklere dönüşme şeklinde uygulama alanında dağılıma uğrar (Ecevit, 1985).

Pestisitlerin aktif maddelerinin yapısı, etki şekli ve özellikleri birbirlerinden farklıdır. Bitki yüzeyine temas eden pestisit aktif maddeleri özelliklerine göre burada belirli bir süre kalır, bir kısmı bitkinin içine girer, bir kısmı da suda çözünerek kökler, yapraklar veya dallar vasıtasıyla bitki içine transloke olur. Bu şekilde bitki ile birlikte bulunan pestisitlerin etkili maddeleri, aktivitelerini tamamladıktan sonra yağmurla yıkanmak, sızmak damlamak, rüzgarla taşınmak, buharlaşmak, güneş altında oksidasyona uğramak, yüksek rutubet ile hidrolize olmak veya bitki salgılarıyla karışarak bozulmak gibi giderme mekanizmaları ile zamanla giderek azalır (TÇV, 1995). Burada önemli olan husus, mevcut pestisit kalıntılarının, tüketim için pazara gelmeden önce her türlü gıda maddesinde insan, hayvan ve çevre sağlığına zarar vermeyecek düzeyde bulunmasıdır. Bunun için de her ilaç piyasaya verilmeden önce toksikolojik ve farmakolojik denemelere tabi tutulur. Bu denemeler, deneme hayvanları

üzerinde 2-3 ay gibi kısa ve en az 2 yıl gibi uzun süreli ilaçlı ürünle besleme şeklinde yapılır. Hayvanların iştahları, kilo kayıpları, alerjik reaksiyon olup olmadığı, organ ağırlıkları, ilacı sinir sistemine olan etkileri, organların fonksiyonlarını normal yapıp yapmadıkları, kan tablosunda olan değişiklikler, enzimlerin inhibe edilip edilmediği, embriyona etkileri, bu hayvanların yavrularında görülen anormallikler vb. incelenir (Güvener, 1980).

Yapay organik pestisitler genellikle konsantre (teknik) maddeler halinde üretilir. Formüle edilmiş ticari bir pestisitinin aktif madde içeriği, ağırlık bazı üzerinden yüzde 1 ile 95 arasında değişebilir ve toz, granül, çözelti, emülsiyon veya ıslatılabilir ince tozlar halinde uygulanır (Öztürk, 1990). Yapılan araştırmalara göre, ilacı uygulama şeklinin verime olduğu gibi, çevre kirliliğine katkısı büyüktür.

Tezin amacı, pestisitlerin yararlı ve devamlı kullanılma olanağının sağlanması amacı ile pestisitlerin biyolojik bozunması ve taşınım mekanizmasını araştırmaktır. Bu amaçla, çevre şartlarında UV ışığı ve sıcaklık etkisi ile pestisitlerde meydana gelen kaybolma, parçalanma ve buharlaşma gibi değişiklikler incelenecek, uygulama sırasında veya sonrasında pestisitlerin kompleks transfer yöntemleriyle bitişik çevre kompartımanlarına girişleri hakkında veriler elde edilecektir.

Tezde amaçlanan pestisitlerin kaybolma oranlarının ortaya konulması çalışmalarında güneş, UV ışığı ve sıcaklık etkisi ile pestisitlerin başlangıç miktarında meydana gelen kayıplar tespit edilecektir. Bu taşınımı etkileyen parametrelerin tek başına ve birlikte pestisitinin kaybolması üzerindeki etkileri incelenecektir.

Pestisitlerin biyolojik olarak bozunmasının inceleneceği çalışmalarda, seçilen bir cins mikroorganizma türü ile aerobik ortamda meydana gelen pestisit kayıpları tespit edilecektir. Bu nedenle seçilen pestisitler aerobik ortamda aklime olmadan ve aklime olduktan sonra mikroorganizmaların maximum büyüme hızları ve pestisit giderimleri bulunacaktır. Ayrıca aklime edilen bakterilerin bu pestisitleri tek substrat olarak kullanma imkanları araştırılacaktır. Bu verilerin elde edilmesi ile pestisitlerin çevredeki taşınımları tahmin edilebilecektir. Pestisitlerin biyolojik bozunması mikrobiyal aktiviteyi etkileyen faktörlerin etkisindedir. Metabolik süreçlerin ana gayesi, enerji üretimi ve hücre sentezidir. Mikroorganizmalar aktiviteleri nedeniyle pestisid konsantrasyonları üzerinde etkili olurken, pestisitler ise biyolojik aktivite ve mikrobiyal popülasyonu büyük ölçüde etkilemektedirler. Pestisitlerin çoğu mikroorganizmalar için yeni bileşiklerdir. Bu yüzden mikrofloranın adaptasyon eksikliği nedeniyle başlangıçta biyolojik ayrışma yavaş olmaktadır. Mikroorganizmaların en çarpıcı özellikleri, endüksiyon ve mutasyon yoluyla, metabolik faaliyetlerine başlangıçta şiddetli direnç gösteren organik maddelere zamanla adapte olmaları, yani bir aklimasyon sürecinden geçmeleridir. Biyolojik ayrışmaya direnç gösteren pestisitlerin belirli bir mikroorganizma

türüne yavaş yavaş ve çok düşük konsantrasyonlarda uygulanması halinde, zaman içinde kendilerine adapte olmuş, bu maddeleri enerji ve besı kaynağı olarak kullanabilen mikroorganizma türleri geliştirileceğı muhtemeldir.



2. GENEL BİLGİLER

Pestisitler (veya biyosidler) arzu edilmeyen organizmaları yok etmekte kullanılan sentetik, organik bileşiklerdir. Pestisit kelimesi latince kökenli olup hastalık öldürücü madde anlamına gelmektedir (Türkiye Çevre Vakfı, 1995). Üretilen bu maddeler tamamen doğaya yabancı karakterde maddelerdir. Bu maddeler, onların kimyasal ve biyolojik değişim ürünleri (metabolit) sadece biyosid etkileri bakımından değil, aynı zamanda toplam ekosistem içindeki hedef ve etkileri bakımından da ilgi çekmektedir (Haktanır, 1985). 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. 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 (Haktanır, 1985).

Pestisitlerde aranan en önemli özellik, zararlı hayvan ve organizmalara karşı çok toksik ve etkili olmasıdır. Bunun yanı sıra sıcak kanlılara, özellikle insanlara karşı az toksik veya zararsız olması istenmektedir. Ancak şimdiye kadar imal edilmiş ilaçlar içerisinde bu nitelikleri taşıyanlar çok azdır. Bu nedenle bitki koruma ilaçlarının genel bir kural olarak insanlar ve diğer bütün canlılara zehirli olacağı kabul edilmelidir. Zira, biyolojik etkenliğe sahip ilaçların, kullanılmaları sonucu, bazı potansiyel tehlikeler doğuracağı, çevre bulaşması gibi arzu edilmeyen bazı sorunların ortaya çıkmasına neden olacağı bellidir ve bu son zamanlarda iyice belirlenmiştir (Toros, 1980).

Pestisitler genellikle belli bir organizmaya karşı kullanılmaktadır. İdeal durum, pestisitın yalnızca hedef alınan organizmayı zehirleyip diğerlerine zarar vermemesidir. Gerçekten de seçiciliği yüksek maddeler, belli bir derişimde istenmeyen canlıyı öldürürken diğer hayvan ve bitkileri fazla etkilememektedir. Yine de tam bir seçicilik mümkün değildir.

Bazı pestisitler akut zehirlilik etkisi göstermekte ve kolaylıkla bozunabilmektedir. Bunlar, sınırlı bir bölgede önemli zarara neden olsalar da uzun sürede bir kirlilik yaratmazlar.

Diğer bazı pestisitler, akut zehirlilik etkisi az, fakat dayanıklı olabilirler ve uzak mesafelere taşınarak uygulama alanından başka yerlerde de zarara neden olabilirler. Konsantrasyonları seyrelme ile zararsız bir düzeye inse de biyolojik sistemlerde tekrar konsantre duruma gelerek canlılar için zararlı düzeylere ulaşabilirler.

İdeal bir pestisit;

- İstenmeyen zararlıyı kontrol edebilmeli
- Hedef alınmayan canlıya zarar vermemeli (seçici olmalı)
- Uygun bir zaman sürecinde ekolojik olarak kabul edilebilir ürünlere dönüşmeli
- Uygulama alanında kalabilmeli
- Çevrede birikme potansiyeli olmamalıdır.

Ancak günümüzde kullanılan hiçbir pestisit yukarıda belirlenen ideal niteliklerin tümüne sahip değildir. Çevresel etkilerinin güncellik kazanması sonucu çevreye olan olumsuz etkileri nedeniyle bazı pestisitler yasaklanmış yada kullanımı sınırlandırılmıştır.

Kalıcı pestisitlerin başlıca sakıncaları; yaygın kullanılmaları, çevrede bir ortamdan diğerine aktarılmaları ve biyolojik ve kimyasal bozunmaya karşı dirençleri olmalarıdır. Bu tür kalıcı pestisitler yanında uygun bir zaman sürecinde ekolojik olarak kabul edilebilir ürünlere dönüşen ve uygulama alanında kalan pestisitler günümüzde kullanılmalarına herhangi bir sınırlama getirilmeden kullanılabilen pestisitler de bulunmaktadır (Uslu ve Türkman, 1987).

Zararlılara olan etkilerinin yanı sıra, insanlar tarafından ekonomik bir şekilde imal edilebilmeleri tarım ilaçlarının geniş ölçüde kullanılmalarının sebeplerinden bir tanesi olmuştur. Bu tür kimyasal maddelerden on binlercesi formüle edilmiş, geliştirilmiş ve test edilerek kullanıma sunulmuştur. Günümüzde 900 çeşit kimyasal maddeden 60.000 tür değişik pestisit formülasyonu geliştirilerek zararlı ve hastalıklara karşı kullanılmaktadır (Haktanır, 1985).

2.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Zirai mücadele amacı ile kullanılmakta olan kimyasal maddeleri çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür. En yaygın sınıflandırma, hedef alınan hastalık etmeni organizma grubuna göre yapılır. Buna göre;

İnsektisidler böcek öldürmek için, fungisidler mantar öldürmek için, herbisitler yabancı otları öldürmek için, akarisitler kırmızı örümcekleri öldürmek için, bakterisitler bakteri öldürmek için, afisidler yaprak bitlerini öldürmek için, rodentisidler kemiricileri öldürmek için, nematosidler nematodları öldürmek için, algisidler algleri öldürmek için, avisidler kuşları öldürmek veya kaçırmak için vb. şeklinde isimlendirilirler. Bunlardan ilk üçü yaygın ve çok miktarda kullanıldığından çevrenin pestisitlerle kirlenmesinde en fazla önem verilen maddeleri oluşturmaktadır.

Bir örnek olmak üzere tarım alanlarında, ambar, depo, silo veya ev haşereleri ile mücadelede kullanılan pestisitlerin en büyük grubunu meydana getiren insektisidlerin değişik şekillerde sınıflandırılması aşağıdaki tabloda örneklerle açıklanmıştır.

Tablo 2.1 İnsektisidlerin Sınıflandırılması (Türkiye Çevre Vakfı, 1995)

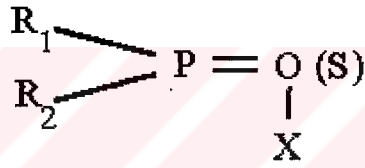
Sınıflandırma Türü	Pestisit Sınıfı
Zararlıdaki etki yollarına göre:	Mide zehirleri,
	Temas zehirleri,
	Solunum zehirleri (fumigantlar)
Modern toksikolojiye göre:	Solunum ve kan zehirleri: Mazot, Pb, Talyum, Fosforlu hidrojen,
	Yakıcı zehirler: Asidler, SO ₂ , CS ₂ , Kloropikrin,
	Hücre zehirleri: Hg, Pb, Talyum, Baryum, Arsenik,
	Sinir zehirleri: CS ₂ , DDT, BHC, Siyan gazı, Nikotin, Pyrethrin
Kullanma tekniğine göre:	Gaz halinde Kullanılanlar: Siyan, CS ₂ , SO ₂ , CH ₃ Br, CCl ₄ .
	Toz halinde kullanılanlar: Thiodan, Komithion, Hektavin, Morestan,
	Sıvı halde püskürtme şeklinde kullanılanlar: Malathion % 20, Nogos 50 EC, Dipterex, Kotnion 20 EC,
	Yem halinde kullanılanlar: Sodyum arsenit, BHC+Kepek, hidrolize protein+Malathion.
Etkili maddelere göre:	İnorganik maddeler,
	Organik Maddeler;
	Bitkisel maddeler: Nikotin, Pyrethrin, Rotenon
	Petrol yağları: Dinitrokrezol
	Sentetik organik maddeler
	Klorlandırılmış hidrokarbonlar: Endosülfan, Endosülfan+Parathion-Methyl.
	Organik fosforlu bileşikler: Dichlorvos, Fenthion, Diazinon, Methamidophos,
	Azotlu (Karbamatlı) bileşikler: Carbaryl, Methiocarb, Aldicarb, Aminocarb,
	Dinitro bileşikleri: DNOC,
	Spesifik akarisitler: Dicofol, Tetrafidon,
	Sentetik pyretroidler: Cypermethrin, Fenvalerate, Fenpropathrin.
Bitkideki etkilerine göre:	Sistemikler,
	Yarı Sistemikler,
	Sistemik olmayanlar.
Formülasyon şekillerine göre:	Toz, ıslatılabilir toz, kuru tohum ilaçları, suda çözünen tozlar, solüsyonlar veya sulu çözeltiler, emülsiyon konsantre ilaçlar, yazlık ve kışlık yağlar, granüller, pelletler, aerosoller, zehirli yemler, kapsül şeklinde olanlar, gübre karışımları, akıcı konsantreler, yağ konsantreleri, yağ solüsyonları.
Zararlıların biyolojik dönemine göre:	Larvasidler larvaları, ovisidler yumurtaları, ovilarvisidler hem yumurtaları hem de larvaları öldürür. Ayrıca erginleri öldüren ilaçlar da vardır.
Kontrol ettiği zararlının bulunduğu yere göre:	Kültür bitkilerindeki zararlılara karşı, orman zararlılarına karşı, kerestelerin korunması için, depodaki ürüne zarar verenlere karşı, ev böceklerine karşı, karasinek ve sivrisinek gibi hastalık taşıyıcılara karşı, hayvan ve insanlardaki dış parazitlere karşı

2.1.1. Etkili Maddelerine Göre İnsektisidlerin Sınıflandırılması

Günümüzde kullanılmakta olan insektisidlerin miktarı diğer pestisit gruplarının her birinden fazladır. İhtiva ettikleri aktif madde, etki tarzları ve kullanma şekillerine göre çok değişik şekillerde tasnif edilmektedirler.

2.1.2. Organik Fosforlu İnsektisitler

Fosforik asidin organik maddelerle yaptığı bileşiklere organik fosforlu ilaçlar adı verilmektedir. Bu bileşikler çok çabuk hidrolize olan ilaçlardır (Ecevit, 1988). Biyolojik olarak aktif olan organik fosforlu bileşiklerin genel yapıları, aşağıdaki şemada verilmiştir.



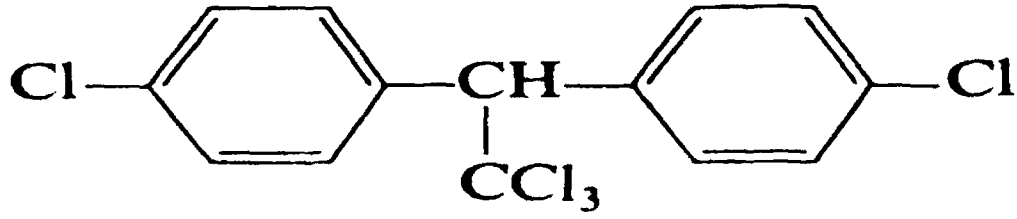
Burada R_1 ve R_2 alkil, alkoksi, alkil amino, merkaptan veya başka bir bileşik olabilir; X ise bir asit kökü (florür, nitril, fenol) olabilir. Oksijen veya kükürt doğrudan doğruya fosfora bağlıdır (Güley, 1978). Yukarıdaki yapı formülüne uygun olarak sentezlenmiş kimyasal bileşik sayısı 50.000’ni aşmıştır. Pek çok organik fosforlu bileşik aslında çok toksik olmadıkları halde, karaciğerdeki mikrosomal enzimler tarafından desülfürasyon gibi kimyasal değişikliklere uğratılarak aktive edilirler ve ana bileşiğe nazaran kat kat daha toksik bir bileşik haline dönüşürler (Bayşu, 1976).

Organofosfat insektisidler genel olarak biyolojik ayrışma özelliğine sahip olup bu tür insektisitlerin toprakta fazlaca birikme olasılıkları azdır. Ancak bu bileşikler göreceli olarak klorlu hidrokarbonlara oranla insanlar üzerinde daha fazla toksik etkiye sahip olduğundan kullanılmalarında dikkatli olmayı gerektirmektedir (Haktanır, 1985).

2.1.3. Klorlu Hidrokarbonlu İnsektisidler

1930-1940 yılları arasında böcekleri öldürmek için geliştirilen bu maddeler karbon, hidrojen ve klor ihtiva etmektedirler. En çok bilinen klorlu hidrokarbonlardan bazıları, DDT,

aldrin, dieldrin, endrin, klordane, BHC (heksaklorosikloheksan) ve heptaklordur. Bu böcek ilaçları ayırım yapmaksızın bütün canlıları için öldürmektedir (Karpuzcu, 1991). Bunlar yapılarında klor bulunan aromatik veya alisiklik bileşiklerdir (Güley, 1978). Değişik amaçlarla geniş kullanım alanı bulmuştur. Pek çok kimyasal bileşik tabii şekilde biyolojik olarak ayrışabilen yapıya sahiptir. Halbuki klorlu hidrokarbonlar özellikleri icabı çok yavaş ayrışır ve pek çoğunun yarı ömrü 10-15 yıl arasındadır. En önemli örneklerinden olan DDT çok miktarda kullanılmış, çevresel etkileri nedeniyle yasaklanmıştır. Yapısı,



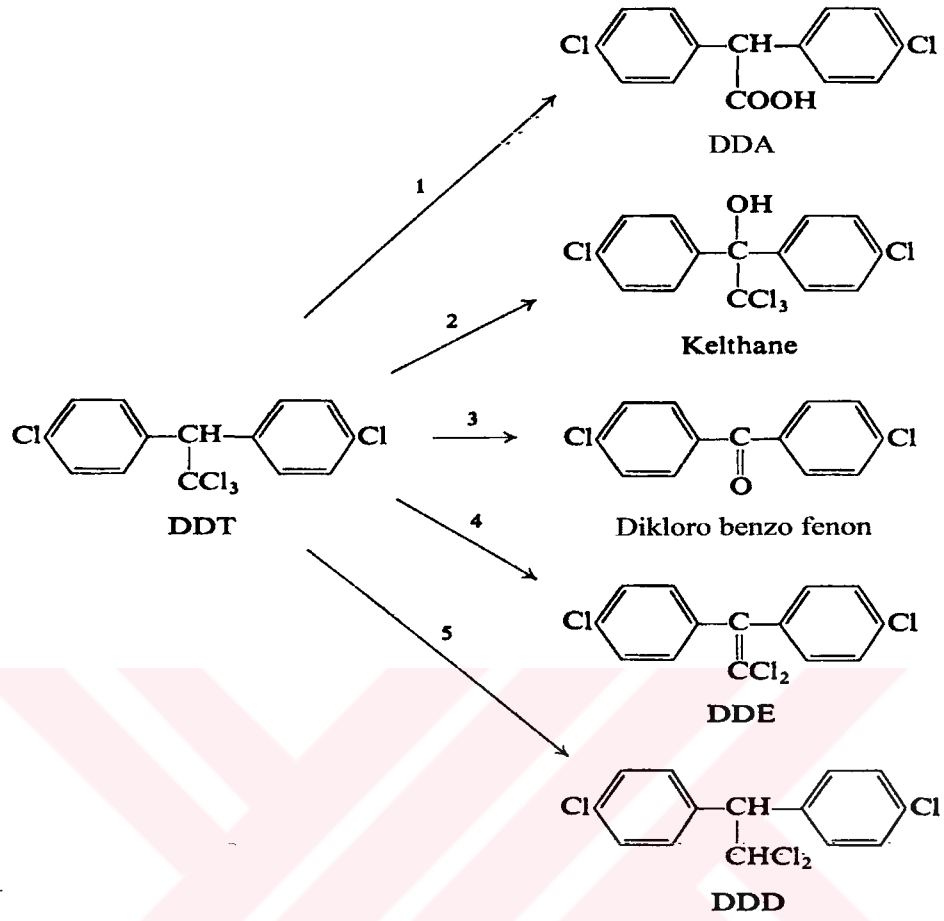
DDT : Dikloro difenil trikloro etan ($C_{14}H_9Cl_5$)

şeklinde olan DDT, sıtma ve tifo gibi pek çok hastalığı önlemesinin yanı sıra gıda üretimine olan büyük katkısı nedeniyle de çok fazla üretilip kullanılmıştır. Havada ve yağmur suyunda küçük derişimlerde, kuş ve balıkların yağ dokusunda ise daha büyük derişimlerde tespit edilen DDT 'nin Antartika'da dahi bulunuşu şaşırtıcı olmuştur.

DDT ve genelde organoklorlu pestisitlerin en önemli olumsuz etkisi aşırı kullanılmaları ve çevrede dolanım sonucu insan ve hayvan bünyelerine alınarak yağ dokusunda birikime uğramalarıdır (Uslu ve Türkman, 1987).

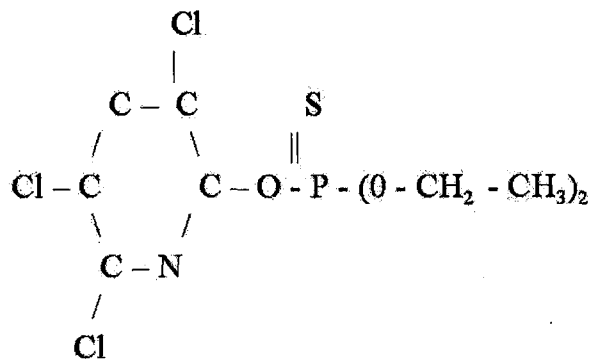
Böceklerde ve memelilerde yapılan çok yoğun çalışmalar sonucunda DDT'nin sinir sistemi üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir. DDT'nin etki mekanizması üzerinde yapılmış olan çalışmalar sonucunda DDT'nin sinir hücrelerindeki K^+ iyonlarının geçirgenliğini yükselttiği tespit edilmiştir.

DDT'nin metabolizma ürünleri değişik kademelerde ortaya çıkmaktadır. 1. oksidasyonla DDA veya 2. Kelthane veya 3. dichlorobenzophenone, 4. dehydrochlorinasyon ile DDE'ye veya reductive dechlorination ile DDD'ye dönüşmektedir (Şekil 2.1). DDE'e de DDT ile beslenen insanlarda görülen maddelerdendir (O'Brien 1967).



Şekil 2.1. DDT'nin metabolizma ürünleri

2. 1. 3. 1. Chlorpyrifos



Bir organofosfor insektisit olan ve yaygın olarak kullanılan adı Chlorpyrifos olan bu tarım ilacının kimyasal ismi 0,0-diethyl 0-3,5,6-trichloro-2-pyridinyl-phosphorothioate'dır. 1965 yılında DowElanco Chemical Company tarafından "DOWCO 179" kod numarası ile ve Dursban ticari adı ile tanıtılmıştır. Chlorpyrifos ayrıca Dursban®, Lorsban®, Empire 20®, Equity®, Whitmire PT270, markaları altında da satılmakta ve tanınmaktadır.

Teknik Chlorpyrifos 41.5–42.5 °C erime noktasına sahip beyaz kristaller halindedir. Chlorpyrifos nötral ve asidik sulu çözeltilerde kararlı olmasına rağmen pH artışı ile kararlılığı azalmaktadır. Chlorpyrifos pratik olarak suda çözünmez fakat aseton, ksilen ve metil klorür gibi çoğu organik çözücüde oldukça yüksek miktarlarda çözünür. Chlorpyrifos 1.87×10^{-5} mm-Hg'lık düşük buharlaşma basıncına sahip olduğundan buharlaşma direnci fazladır. Chlorpyrifosun ulaşılabilen maksimum buharlaşma konsantrasyonu 25 °C'de 25 µg/L'dir (<http://www.epa.gov/pesticides/op/chlorpyrifos.htm>).

35 °C suda 2 mg/L, izo-oktanda 790 g/kg, metanolde 430 g/kg çözünür. Alkali olmayan pestisitlerle karıştırılabilir. Bakır ve pirince korozif etkide bulunur.

Temas, mide ve teneffüs etkili bir insektisittir. Sinek, larva ve erginlerine, Lepidoptera ve Coleoptera türlerine, yaprak bitleri ve kırmızı örümceklere, toprak böceklerine ve ev haşerelerine etkilidir.

Akut ağızdan LD₅₀ değeri erkek sıçanlara 163 mg/kg, dişi sıçanlara 135 mg/kg, tavşanlara deriden 2000 mg/kg'dır. Gözleri biraz tahriş eder. Kullanırken göz ve deriye değdirmemeli, toz, buhar ve damlacıkları teneffüs edilmemelidir. Antidotu atropindir. Arılara tehlikelidir. Balıklara zehirli olup LC₅₀ altın balığı (*Carassius Auratus*) için 0.18 (mg/L)/24 saat'dir (Öztürk, 1990; Charles ve Raymond, 1991).

2.1.4. Karbamat'lı ilaçlar

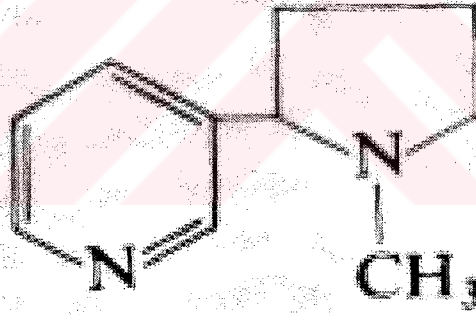
Bu maddeler karbamik asit, HOC(O)NH₂ 'nin türevleridir. Öncelikle tıpta kullanılan bu ilaçların insektisid etkisi yoktu. 1947 yılında Geigy firması ilk olarak insektisid etkili karbamat ilacını sentezlemişlerdir. Karbamat grubu ilaçların geniş spektrumlu olmamaları en büyük özellikleri olarak ortaya çıkmaktadır. Tipik olarak selektif etki göstermeleri sebebiyle önemleri her geçen gün biraz daha artmaktadır (Ecevit, 1988). Karbamat insektisidlerin başlıca metabolizma yolu oksidasyondur. Genellikle karbamat insektisidleri çok çabuk metabolize olarak organizmadan atılırlar. Bu nedenle akut toksisiteleri açısından önemli bir zararları yoktur (Güley, 1978).

2.1.5. Cyclodien grubu ilaçlar

Dien grubu, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ihtiva eden bileşiklerdir. Bugün bu ilaçların büyük bir kısmı yan etkileri dolayısıyla yasaklanmıştır. Bileşikten bileşiğe değişmekle beraber sinir sisteminde kromozomlardaki genler üzerinde etkili olduğuna dair deliller açık şekilde bulunmaktadır. Bu grup ilaçlar fazla metabolizmaya uğramakta ve çok yavaş dışarıya atılabilmektedir. Bir zamanların vazgeçilmez ilaçları olan aldrin, dieldrin ve eldrin Türkiye’de de kullanılması yasaklanan ilaçlardandır.

2.1.6. Bitkisel orjinli bileşikler

En eski insektisidler grubu içinde bitkisel orjinli insektisidler yer almaktadır. Bunların başında ise nikotin gelmektedir (Şekil 2.2). Bugün nikotin sentetik olarak da elde edilmekle birlikte, tütünden elde edilen nikotin ucuz olması sebebi ile bu yola gidilmektedir. Kimyasal olarak nikotin (1-3 pyridin) şeklindedir.



Şekil 2.2. Nikotin kimyasal yapısı (O'Brien 1967).

Nikotin toksisitesi üzerinde çok değişik görüşler bulunmaktadır. Nikotin böcekleri çok kısa bir zamanda öldürmektedir. Nikotin genel olarak karaciğerde metabolize olarak atılmakta, insanların idrarında $-\text{NHCO}-$ gibi kimyasal yapının asitleri olarak bulunmaktadır.

2.1.7. Diğer insektisitler

İnsektisid etkisi olan ağır metil tuzlarından en önemli grubu arsenikli bileşikler oluşturmaktadır. Bundan başka civa, bor, talyum, antimon, selenyum bileşikleri en çok kullanılan ilaçlardır. Bunlar içinde en geniş kullanıma alanı bulan ise arsenikli bileşiklerdir. Arsenikli bileşikler böcekler ve insanlar için orta derecede toksik maddelerdir. Arsenikli bileşiklerin özellikleri birçok bakımdan fosfora çok benzemektedir. İnorganik arsenik bileşikleri proteinlerin kitle halinde koagülasyonuna sebep olmaktadır. Alümina (Al_2O_3) ve talk ($3MgO.4SiO_2.H_2O$) da en çok kullanılan insektisitlerdendir. Genellikle yüksek derecede su kaybına sebep olmaları sonucu ölüme sebep olmaktadırlar (Ecevit, 1988).

2.1.8. Herbisitler

Yabancı ot mücadelesinde geniş ölçüde kullanılan bu kimyasal bileşikler sarf edilme açısından insektisidlerle rekabet halindedir. 2,4-D adıyla tanınan klorlu fenoksi asetik asit ile başlayan ve sonraları daha pek çok değişik bileşik ve formülasyonları geliştirilen herbisitler triazinler, fenil üreler, alifatik asitler, karbamatlar, ve dinitroanilinler gibi çeşitli grupları kapsarlar. Tablo 2.1’de yaygın olarak kullanılan herbisitler verilmiştir (Haktanır, 1985). Herbisitler genel etkili veya seçici etkili olabilirler.

Tablo 2.2. Yaygın kullanılan herbisitler ve kimyasal bileşimleri.

Ticari Adı	Kimyasal Tanımı	Kimyasal Grubu	Kimyasal Karakteri
Diquat	6,7 dihidrodiprido	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-etilamino-s-triazin	S-triazin	Baz, katyon
Atrazin	2-kloro-4(etilamino)-6-(isopropil-amino)-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-anisinasidi	Benzoikasit	Asit. anvon
Triallat	s-(2,3,3-triklorallil) diisopropil-tiyokarbamat	Tiyokarbamat	Nötral

En çok kullanılan herbisitler sodyum klorat, sodyum arsenit, NaOH, H₂SO₄ ve dizel veya ham yağ gibi petrol ürünleridir (Güley, 1978).

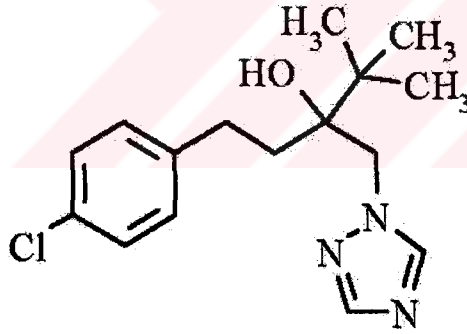
Şüphesiz kimyasal maddelerin bileşimlerindeki bu geniş değişimden dolayı onların özellikleri de çok çeşitlidir. Genelde denilebilir ki, herbisitlerin çoğu memelilere düşük toksisitede olup toprakta biyolojik olarak ayrışabilme eğilimindedirler.

2.1.9. Fungisidler

Tarım ürünleri ile bazı depo ürünlerinin mantar hastalıklarına karşı korunması amacı ile kullanılan fungusidler günümüzdeki tüketimi diğer herbisit ve insektisidlerden daha azdır. Özellikle meyve ve sebzelerin çürümeye karşı korunmasında, orman ürünlerinin muhafazasında başarı ile kullanılan bileşiklerdir.

Fungusidler, pestisit ve krezol bileşikler, arsenik tuzları ve bakırlı bileşikler hariç genellikle zehirli değildirler (Haktanır, 1985).

2.1.9. 1. Tebuconazole



Tebuconazole fungusitinin kimyasal ismi α -[2-(4-chlorophenyl)ethyl]- α -(1,1-dimethyl-)-1H,2,4-triazole-1-ethanol'dür. Tebuconazole ilk olarak Bayer AG tarafından HGW 1608 kodu ile üretilmiştir. Tebuconazole ayrıca Elite, Folicor, Horizon, Lynx, Raxil ve Silvaur ticari markaları ile de satışa sunulmaktadır.

Tebuconazole fungusiti renksiz kristaller formundadır. Erime noktası 102.4 °C'dir. 20 °C'de sudaki çözünürlüğü 32 mg/L, L dikloro metanda 200 g/L ve toluende 50-100 g/L'dir (Charles, ve Raymond, 1991).

Ağız yoluyla LD50 değeri sıçanlarda 5000 mg/kg'dan büyüktür. Solunum yolu ile LC50 değeri sıçanlarda (4 saat maruz kalmada) 818 mg/m³ havadan büyüktür.

Ülkemizde buğdaylardan sürme ve açık rastık ile arpalardan kapalı rastığa karşı 150 g/100 kg tohum dozunda kullanılan sistemik bir fungusittir (Öztürk, S., 1990; Charles, ve Raymond, 1991).

2.2. Pestisit Kullanımının Çevresel Etkileri

Pestisitler büyük ölçüde tarım ürünlerinin nitelik ve niceliklerini arttırmak ve kısıtlı olarak da diğer endüstriyel amaçlarla kullanılmakta olup, Türkiye'de 1985'de toplam 37.000 ton, 1986'da 40.000 ton, 1987'de ise 45.000 ton civarında pestisit tüketilmiştir. UNIDO'nun (United Nations Industrial Development Organization) 1998'de yayınladığı bir rapora göre Türkiye gelişmekte olan ülkeler arasında en çok pestisit tüketen ilk on ülke arasında yer almaktadır (Kolankaya ve Akay, 2000). Ülkemizde kullanılan ve kullanım alanlarına göre sınıflandırılan pestisitlerin yüzde 90'dan fazlasını insektisitler, herbisitler ve fungusitler oluşturmaktadır (Besbelli, 1988).

Dünyada ve Türkiye'de kullanılan pestisitlerin her geçen gün hem miktarında hem de aktif madde çeşidinde artış olmaktadır. Yıllara göre Türkiye'de kullanılan zirai mücadele ilaçlarının dökümü Tablo 2.2 ve 2.3'de verilmiştir (TÇV, 1995). Tablolar incelendiğinde Türkiye'de kullanılan ruhsatlı zirai mücadele ilaçlarının sayı ve miktarındaki artış kolayca görülecektir.

Tablo 2.3. Türkiye'de 1960-1997 Yılları arasında Kullanılan Ruhsatlı Zirai Mücadele İlaçlarının Yıllara Göre Toplam Miktarı (TÇV, 1995)

Yılı	Miktarı (Ton)
1960	23,425
1965	35,656
1970	50,804
1975	48,132
1980	43,740
1985	37,703
1990	34,055
1993	32,363
1994	33,923
1997	33,713

Son yıllarda dünya 'da pestisit kimyasına paralel olarak bitki koruma alanında zararlı ve hastalıklara karşı giderek daha zehirli ilaçlar üretilip daha düşük dozlarda kullanılmaya başlamıştır. Ancak ilacın dekara uygulanan aktif maddesi azalırken, zehirlilik etkisi ve çevre kirliliği oluşturma riski yeni teknolojinin katkısıyla arttırılmış olmaktadır.

Pestisitlerin çevrede oluşturduğu kalıntılar çok yönlü ve karmaşık özelliğe sahiptir. Pestisitlerin kendileri olduğu gibi çeşitli metabolitleri de birikim oluşturmaktadır. Pestisit kullanılmış alanlarda bu ilaçların kendileri ya da kalıntıları yağmur ve sulama sularıyla yeraltı sularına veya nehir sularına karışarak özelliklerine göre sucul bitki ve hayvanlara ulaşmakta ve farklı toksik etkiler oluşturmaktadır. Su sistemine karışan pestisitlerden suda çözünenler ve yağda çözünenler sistem içinde farklı organizmalar tarafından alınır ve ya da metabolize edilirler. Bir kısmını da dip çamurundaki partiküllerde birikirler. Pestisitlerin neden olduğu etkiler birikim düzeyi ve canlıların yağ içeriği ile yakından ilişkilidir. Örneğin ülkemize yoğun olarak kullanılan metil bromitin toprakta 5-75 gün kalabildiği, toprak yüzeyinden 2 m derine indiği ve hızla yeraltı su sistemine karıştığı belirtilmiştir (TÇV, 1995).

Tablo 2.4. Türkiye'de 1986-1997 Yılları Arasında Kullanılan Ruhsatlı Zirai Mücadele İlaçlarının Gruplara ve Yıllara Göre Aktif Madde Dağılımı (TÇV, 1995).

Pestisit Grupları	Ruhsatlı İlaç Sayısı		
	1986	1994	1997
İnsektisit	336	694	962
Herbisit	148	240	355
Fungusit	81	208	372
Akarisit	49	62	92
Petrol Yağları	23	20	24
Nematosit	16	20	23
Fumigant	8	26	33
Rodentisit	2	9	12
Molluskisit	5	5	5
Bakterisit	3	6	6
Diğer Kimyasal Bileşikler	5	88	263
TOPLAM	676	1.378	2,144

Su ekosisteminde mg/L ve µg/L düzeyinde bulunan pestisitler su fauna ve florasını olumsuz etkileyerek, zooplankton ve fitoplanktonların gelişimini önlerler (Gür, 1985). Ayrıca pestisitlerin etkisiyle ölen organizmalar dibe çökerek biriktiği gibi, çürüyerek sedimentte

pestisit yoğunlaşmasına yardımcı olurlar. Çürüme sırasında çıkan CO₂ ve diğer zehirli gazlar başka organizmaların o bölgeye yaklaşmasını da engeller (Kolonkaya,1996).

Biyolojik yükseltgenme ve transferde sucul bitkiler ve fitoplanktonlar-zooplanktonlar oldukça önemli rol oynar. Suda bulunan pestisitleri devamlı yoğunlaştırırlar. Bu durum su ve toprakta partiküller ile beslenen omurgasızlarda da görülürken bitki kalıntılarında hızla azalır.

Tahıl ve baklagil gibi hemen tüketilmeyen besin değeri yüksek gıda maddelerinin zararlılardan korunması gerekmektedir. Depolama zamanında yapılan ilaçlama bir yandan zararlıları öldürüp ürünü korurken, diğer yandan pestisit kalıntılarının ürünün dokularına yavaş yavaş girmesine ve orada birikmesine neden olmaktadır.

Zamanla baklagil ve tahıllardaki organik maddelere bağlanarak biriken pestisit kalıntılarına bağlı kalıntı adı verilir. Bu kalıntılar, besinlerin su ve diğer sıvılarla yıkanmasıyla hiçbir şekilde bulundukları ortamdan uzaklaştırılamazlar. Pişirme veya ısıtma ile de miktarlarında hiçbir değişiklik meydana gelmez. Bağlı kalıntıların varlıkları ancak 1980-88 yılları arasında geliştirilen özel tekniklerle anlaşılabildi. Ardı ardına yapılan çalışmalarla, bu kalıntıların oluşmasında sürenin, sıcaklık ve nemin birlikte olumlu etkileri olduğu tespit edildi. Örneğin; ülkemizde İç Anadolu koşullarında depo edilen buğdaylarda malation ilaçlamasından 12 ay sonra uygulanan dozun %16'sı, primifos metil ilaçlamasından 12 ay sonra %12'si, mercimeklerde malation uygulamasından 12 ay sonra %9.5'i, nohutlarda malation uygulamasından 4 ay sonra %4.5'i bağlı kalıntı oluştururken, İngiltere'de buğdaylara uygulanan klorprimifosmetil 9-10 ay sonra %28, Filipinlerde pirinçlere uygulanan klorprimifosmetil %45, Gana'da aynı ilaç mısırlarda aynı sürede %39 bağlı kalıntı oluşturmuştur (Kolankaya ve Akay, 2000).

2.2.1. Pestisitlerin Ortamda ve Organizmalarda Birikimini Etkileyen Faktörler

Biyolojik sistemler bulundukları çevredeki miktardan daha fazla miktarda pestisit biriktirirler. Pestisit kirliliğinin etkisi biyolojik sistemler üzerinde görülür. Pestisitin kimyasal yapısı, yarılanma ömrü, su ve yağda çözünürlüğü veya sistemik oluşu, toprağa ve su sisteminde dip çamuruna bağlanma kapasitesi, yağda çözünen pestisitin hücre zarından kolayca geçebilmesi ve pestisitler arasındaki rekabet, birikim olan ortamın ve organizmanın özelliği, pestisitlerin bulunduğu toprağın yapısı, sediment ve toprakta bulunan partiküllerdeki organik madde miktarı, organizmanın yaşı, eşeyi ve yağ içeriği, besin habitatı ve pestisitlere duyarlılığı ve organizmanın metabolizma ve dışarı atılım kapasitesi gibi özellikler bir çevrede pestisitlerin birikimini veya kalıntı bırakmasını etkileyen faktörlerdir. Bu faktörlere bağlı

olarak pestisit birikimi az ya da çok gerçekleşir ve o çevrede çeşitli derecelerde etkiler olur (Barlas, 1997).

Pestisitlerin bulunduğu toprağın yapısı da birikimde önemli rol oynar. Su sisteminde ise durum sedimentin özelliği ile ilişkilidir. Örneğin tatlı sulara karışmış olan DDT'nin zamana göre besin zincirindeki çeşitli ortam ve organizmalarda ve tespit edilen kalıntısı oldukça farklı olmaktadır (Barlas, 1997).

Diğer bir faktör pestisit ve pestisit biriktiği canlıların lipofilik özelliğidir. Pestisit özelliği olan bileşiklerin bioakümüülasyonunda hayvanların ve bitkilerin yağ içerikleri önemli rol oynar. Örneğin balıklar tarafından DDT ve metabolitlerinin birikim dereceleri ile yağ içerikleri arasında doğrusal bir ilişki vardır. Yağ oranı ne kadar yüksek ise DDT ve metabolitlerinin birikme oranı da o ölçüde yüksektir. Sucul ortamda bulunan biyolojik sistemler, pestisitleri lipofilik özelliklerinden dolayı konsantrasyon gradiyentine karşı alırlar. Bazen pestisitlerin ortam ve organizmalardaki birikiminde pestisitler arasındaki rekabet önemli rol oynar. Pestisitlerin birikimi yarılanma ömürleriyle de ilişkilidir. Bu nedenle toprakta birikimi ve kalıcılığı en fazla olan organoklorlu ve organik civalı pestisitlerdir.

Tablo 2.5. Farklı 4 Organoklorlu Pestisit Suda, Yağda ve Benzende Çözünürlükleri ve Birikimleri (Kolankaya ve Akay, 2000)

Pestisit	Suda Çözünürlüğü	Benzende Çözünürlüğü	Çözücü/Suda Çözünürlüğü	Çözünürlük Katsayısı	Tatlı su Karidesinde Birikim (µg/L)
DDT	0.2 µg/L	80	10	100.000	3.092
γ-BHC	10 mg/L	80	10	1.700	495
Zektran	100 mg/L	-	10	100	85
TCDD	0.2 µg/L	0.047	10	1.000	157

Canlılardaki birikimi etkileyen diğer faktörler vücut ağırlığı, besin tüketimi ve artık madde eliminasyon hızıdır. Diğer taraftan organizmanın eşeyi de birikimi etkiler. Bu açıdan bakıldığında dişi balıklar yumurta bıraktıklarından yağda çözünen birçok pestisiti de yumurta ile birlikte elimine ederler ve erkeklerden daha şanslı olabilirler. Ancak balıklar dışında dişilerde daha fazla yağ dokusu olduğundan ve yaşlanma ile birlikte, genel olarak pestisit birikiminin arttığı bilinmektedir.

Balık yiyen ve pradatör kuşlar DDT' yi diğer kuşlara göre daha fazla biriktirir. Karasal memeliler kuşlardan daha fazla organoklorlu pestisit biriktirmezler. Sucul çevrede bioakümüasyon oranı karasal çevreden daha yüksektir. Sucul çevrede bileşiklerin suda çözünürlükleri azdır. Organik özellikle lipit içeren materyallerden kaynaklanan yağlarda çözünürlükleri daha fazladır (Kolankaya ve Akay, 2000).

2.2.2. Pestisitlerin Oluşturduğu Çevresel Etkiler

Pestisitler belirli canlı türlerini çeşitli yollar ile etkilerler. Pestisit doğrudan etkisi, solunum, deri veya pestisit ile bulaşmış gıda maddelerinin kullanılması ile olmaktadır. Pestisit doğrudan 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 özelliğindedir. Bu tür besin almış türde, ölüm veya fizyolojik bozukluklar ortaya çıkmaktadır. Pestisit bu ikinci derece konsantre olduğu canlıyı yiyen tür de etkilenmektedir. Zira besin halkasının sonunda kalıntı konsantrasyonu fazla olduğundan predator türler daha geniş ölçüde tehlikeye düşmektedirler (Haktanır, 1985).

Pestisitlerin çevresel etkileri, birikimleri ile yakından ilişkilidir. Su sisteminde fitoplanktonların organoklorlu pestisitlere cevabı değişkendir. Bir deniz formu olan *Agmenellum quadruplicatum* bir tatlısu formu olan *Agmenellum nidulans*'a göre alfa siklodien ve analoglarına daima çok duyarlıdır. Etkileri ise hücre membranında bulunan ATPaz enzimi üzerinedir. DDT ve BHC balıklarda olduğu gibi mavi-yeşil alglerde de NaCl toleransını etkiler. DDT ve türlerine dayanıklı türler o ortamda üstünlük sağlarlar. DDT bunlarda fotosentetik aktivitede azalmaya neden olur.

Organoklorlu pestisitler balıklarda, kuşlarda olduğu gibi davranış dengesizliğine neden olurlar. 0.44-18 mg/L toksofen 96/264 saat 25 °C'de mercan balıklarının davranışında bozulmalara neden olmuştur. Diğer yandan BHC balık karaciğer, mide ve ince bağırsakta hücresel atrofi ve doku hasarına neden olmaktadır.

Sentetik piretroitler tarlaya 35g/ha uygulandığında orta derecede mikroorganizma populasyon yoğunluğunda azalmaya neden olmaktadır. Ancak etkisi kısa sürelidir. Yeşil alglere toksik değil ancak Cyanobakterilere karşı toksiktir. Sentetik piretroitler özellikle soğuk sularda yaşayan alabalıklara toksiktir. Toksisite sıcaklığa bağlıdır. Toksisite dozu 0.5-30 mg/L arasında değişmektedir. Yapısında ester grubu olmayan sentetik piretroitler balıklara toksik değildir, ancak pirinç tarlalarında 40 mg/L ve üzerinde kullanıldığı zaman toksiktir.

Piretroitler ile kontamine olmuş sularda yaşayan balıklarda etoksi resorfin-O-deetilaz (EROD) ve etoksi cumarin-O-deetilaz (ECOD) enzimleri indikatör olarak kullanılır. Bitkilerde deltametrinin fotosentezi azaltıcı etkisi vardır. Toprak mikroorganizmaları bazılarını (Cypermetrin) çabuk metabolize eder. Toprakta 4 hafta içerisinde oksidasyon ve hidrolizle yıkılırlar. Faydalı böcekler içinde pestisitlerden en çok etkilenen organizma arılardır.

Türkiye’de pestisitlerin en çok imal edildiği yer İstanbul ve çevresi, en çok kullanıldığı bölgeler ise sırasıyla, tarımın yoğun olduğu Akdeniz –özellikle Çukurova-, İç Anadolu, Güney Doğu Anadolu, Ege, Marmara ve Karadeniz bölgeleridir. Toprak ve su sistemlerinde bu bölgeleri kapsayan detaylı pestisit kalıntı tespit çalışmaları yapılmamakla birlikte yer yer çalışmalar vardır. Örneğin Seyhan baraj suyunda ve yöredeki topraklarda, Göksu Deltası sulak alanında, Manyas Kuş Gölü’nde ve Sakarya havzasında pestisit kalıntıları incelenmiş BHC izomerleri, lindan, heptaklor, heptaklorepoksit, aldrin, dieldrin, DDT ve türevleri gibi organoklorlu pestisitlerin kalıntıları saptanmıştır (TÇV, 1995). Trabzon’dan Karadeniz Ereğli’sine kadar uzanan sahil şeridinde tutulan hamsi, mezzit, kefal (Sağmanlıgil ve diğ., 1996), tekir, barbun, istavrit gibi balıkların etlerinde, fabrikasyon balıkyağlarında ve balık unlarında DDT, BHC, aldrin, dieldrin ve endrin gibi düşük oranlarda da olsa organoklorlu pestisit kalıntılarına rastlanması Karadeniz’in de tarım ilaçları ile kontamine olduğunu ve kirlendiğini ortaya koymaktadır (TÇV, 1995). Yapılan bir çalışmada Karadeniz’deki tarım arazilerinden alınan topraklardan izole edilen karma mikroorganizma kültürlerinde organoklorlu, organofosfatlı ve karbamatlı pestisitlerin metabolize olabildiği gösterilmiştir. Bu da bu topraklarda pestisit bulunduğunu ve mikroorganizmal faaliyetlerle metabolize edilebildiklerini göstermektedir. Bunlar arasında 1978’de aldrin, dieldrin, endrin, klordanın kullanımı yasaklanmıştır. Daha sonrada DDT’nin de kullanımı yasaklanmıştır. Heptaklorun ise kullanımı kısıtlanmıştır. Diğer pestisitlerin ise kontrollü kullanımı önerilmiştir.

Pestisit ve kalıntıları genel olarak insan ve hayvan sağlığını ani olarak etkilemese bile, uzun zaman süreci içinde yavaş yavaş etkileyerek gelecekte nedeni bilinmeyen kronik rahatsızlıklara yol açabilecektir. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde pestisit zehirlenmesiyle başta çocuklar olmak üzere zehirlenme ve ölüm olaylarının görülmesi (yakın zamanda Peru’da 27 çocuğun ölümü, Polonya’nın Lodz Kenti’nde 1990-1995 yılları arasında tüm çocuk zehirlenmelerinin %14’ünün pestisit zehirlenmesiyle oluşu vb. gibi) bu ilaçları kullanırken ve depolarken son derece dikkat edilmesi gerektiğini göstermektedir. Gelişmiş ülkelerde ilaçların üretimi, satışı, kullanımı ve depolanması sürekli kontrol altında tutulduğundan sorunlar minimal seviyede seyretmekte; ancak ülkemizin de içinde bulunduğu gelişmekte olan ülkelerde hem akut hem de kronik pestisit zehirlenmesinin ciddi şekilde hem

insan hem de diğer canlıların hayatını tehdit ettiği vurgulanmaktadır. Bu yüzden, şu an için vazgeçilemeyen pestisit uygulamalarının üniversitelerden ve araştırma enstitülerinden gelecek direnç testleri raporları göz önüne alınarak bilinçli yapılması, köylünün, satıcının ve diğer ilgili kişilerin seminer, TV, radyo vb. kitle iletişim araçlarıyla bilinçlendirilmesi, bu kalıntıları oluşturmeyen başka ilaçların kullanılması ve bu savaşın biyolojik mücadeleye dönüştürülmesi amacıyla çalışmaların yapılması zorunludur (Kolonkay ve Akay, 2000).

Değerlenen çalışmalar yetersiz olmakla beraber ülkemizin değişik bölgelerindeki toprak ve suların özellikle organoklorlu pestisitlerle bulaşmış olduğu düşünülürse, pestisitler ülkemiz açısından değerlendirilmesi gereken önemli bir çevresel risk faktörüdür.

Yapılan araştırmalara göre, ana sütündeki pestisit miktarı yerleşim yerlerine göre tespit edilmiş ve kentlerde yaşayanların sütlerinde daha fazla pestisit tespit edilmiştir. Araştırmacılar bunu, kentte yaşayanların daha fazla bitkisel besinleri tüketmelerine bağlamaktadırlar (Öztürk, 1990).

2. 3. Pestisitlerin Çevredeki Durumları

Pestisitler genel olarak bitki yapraklarına, toprak yüzeyine veya toprağın içine dahil olacak şekilde uygulanırlar. Pestisitler kimyasal olarak çok geniş çeşitlilik göstermektedirler. Dolayısıyla pestisitlerin topraktaki davranışlarının da çok büyük değişkenlikler göstereceği şüphesizdir. Bu kimyasal maddeler toprağa ilave olduklarında beş olayın meydana gelmesi muhtemeldir.

- a. Kimyasal maddeler buharlaşabilir ve herhangi bir kimyasal değişim olmaksızın atmosfere karışma yoluyla topraktan uzaklaşabilir.
- b. Toprak kolloidleri tarafından adsorbe olabilir.
- c. Sıvı veya çözelti şeklinde toprağın alt katlarına hareket ederek yıkanma yolu ile topraktan uzaklaşır, fakat su kaynaklarında birikebilirler.
- d. Toprak yüzeyinde fotokimyasal reaksiyonların etkisinde kalabilirler.
- e. Toprak mikoorganizmaları tarafından yapıları biyokimyasal ayrışmaya uğrayabilirler.

Toprak, su ve havanın pestisitlerle kirlenmesi ise çeşitli yollardan olmaktadır:

- Bitkilerin ve toprağın doğrudan ilaçlanması,
- Sivrisinek, yabancı ot ve yosunlara karşı suların doğrudan ilaçlanması,

- Pestisit endüstrisi artıklarının çevreye boşaltılması,
- Kültür bitkileri üzerinde aşırı dozlarda kullanılan pestisitlerin ürün üzerinde kalıntı olarak dışarı taşınması,
- İlaçlama artıklarının sulara ve etrafa boşaltılması, ilaçlama aletlerinin yıkanması,
- İlaçlanmış bitkiler üzerinde buharlaşma ve rüzgarla etrafa yayılması,
- İlaçlanmış alanlardan sel, yıkanma ve erozyonla taşınması,
- İlaç almış hayvanların kalıntıları ve
- Pestisitlerin amaç dışı kullanılması şeklinde bunları sıralayabiliriz.

Pestisitler,  vrenin toprak, su ve hava kompartımanları arasında mikroorganizmalar ve güneş ışığı vasıtasıyla, kapalı bir şebeke sistemi içerisinde sürekli etkileşim halindedir. Bu etkileşim içinde, pestisitlerin  vre kompartımanları arasında taşınımıları temel olarak üç ana işlev vasıtasıyla gerçekleşir (Bekbölet, 1991).

1. Buharlaşma
2. Biyolojik Ayrışma
3. Fotokimyasal Ayrışma

Toprak sistemi içinde pestisitlerin ayrışmalarına neden olan ana olaylar ise fotokimyasal, kimyasal ve mikrobiyal ayrışmadır. Pestisitlerin kimyasal ayrışmasını oluşturan kimyasal reaksiyonlar toprak bileşikleri tarafından katalizlenen ve katalizlenmeyen reaksiyonlar olarak sınıflandırılabilir. Katalizlenmeyen kimyasal ayrışma reaksiyonları hidroliz, oksidasyon, iyonizasyon ve tuz oluşumundan ibarettir. Bu reaksiyonlar sonucu meydana gelen değişim ürünlerinin bir kısmı aynı şekilde biyosid etkisini sürdürebilmektedir. Mikroorganizmalar aktiviteleri nedeniyle pestisit konsantrasyonları üzerine etkili olurken, pestisitler de toprağın biyolojik aktivitesi ve mikrobiyal kompozisyonunu büyük ölçüde etkilerler. Belirtilen ayrışma mekanizmaları ayrı ayrı meydana gelebilir. Ancak tarla koşulları altında ayrışma, genellikle iki veya üç mekanizmanın birlikte etkisinin sonucu olarak gerçekleşmektedir.

Pestisitler, buharlaşma ve daha sonra atmosfere karışma bakımından değişik özellikler gösterirler. Bazı toprak fumigantları, yüksek buhar basınçları nedeniyle, toprak porlarına nüfuz ederek hedef alınan organizmalara doğrudan etki ederler. Bu yüksek buharlaşma basıncı karakteristiği uygulamadan sonra şayet toprağı örtücü herhangi bir önlem alınmamışsa, hızlı bir şekilde toprak porlarından atmosfere doğru olan harekete neden olurlar. Diğerleri bu kadar

olmamakla beraber bazı herbisitler buharlaşma ile kayba yetecek kadar buharlaşma basıncına sahiptir. Buharlaşma yoluyla kayıplar, biosidin buharlaşma basıncı ve ortam sıcaklığına bağlıdır. Atmosferik analizler, düşük buharlaşma basınçlarına sahip pestisitlerin, buharlaşma yoluyla topraktan önemli miktarda kayba uğradıklarını göstermiştir (Haktanır, 1985).

Pestisitlerin buharlaşma hızları ile ilgili pek fazla çalışma yapılmamakla birlikte, “zararlı atık” sınıfında yer alan klorlu insektisitlerin bazılarının beklenilen aksine, yüzey sularından önemli ölçüde ve hızla buharlaşarak atmosfere karıştıkları bilinmektedir (İnce, 1991). Ancak yüzey suları pestisit kalıntıları bakımından önemli bir ortam oluşturmadıklarından ve dökülme, sızma veya deşarj yoluyla sulara karışan pestisit kalıntılarının toprağa karışma hızları yüksek olduğundan pestisit yazgısı incelenirken en önemli kompartımanın toprak olduğu düşünülmektedir. Çünkü her ne amaçla kullanırsa kullanılsınlar pestisitlerin en yüksek pestisit kalıntıları toprakta bulunur (Sayın, 1988). Diğer taraftan buharlaşma yoluyla atmosfere taşındıklarında ışıksal ayrışmaya maruz kalmaktadırlar. Pestisitlerin toprakta tutulmasında kil mineralleri ile organik maddeler rol oynamaktadır. Ayrıca oksitler ve hidroksitler de bağlanmada rol oynayabilirler. pH, pestisitlerin killer ve organik madde ile olan etkileşimlerinde etkin bir faktördür. Genellikle pH hem adsorbe eden hem de edilenin adsorpsiyon özelliklerini etkiler. Pestisitlerin topraktan yıkanma eğilimi, onların adsorbe olma gücü ile yakından ilgilidir. Kuvvetli adsorbe olan moleküller profilde kolaylıkla aşağı doğru hareket etmezler. Diğer bir deyimle adsorpsiyonu arttıran koşullar, bu maddelerin yıkanmasını azaltacaktır. Genel olarak profil dahilinde herbisitler fungisit veya insektisitlerden daha hareketli görülmektedir. Topraktaki diğer maddeler ile kıyaslandığında pestisitler orta veya az hareketlidirler. Asit karakterli maddeler en hareketli, fenil üreler orta ve klorlu hidrokarbonlar ve fosfor esterleri az hareketlidirler.

Çevre bilimleri açısından pestisitlerin bozunma mekanizmaları, taşınım mekanizmalarından daha önemli olduğundan burada sadece biyolojik ve ışıksal bozunmanın ana hatlarına değinmek yeterli olacaktır.

2.3.1. Bozunma Süreçleri

2.3.1.1. Biyolojik Bozunma

Bu olay toprakta normal mikrobiyal aktiviteyi etkileyen faktörlerin etkisindedir. Çok iyi bilindiği gibi bu faktörler, sıcaklık, nem içeriği, mevcut organik madde, pH, vb.’dir. Pestisitlerin çoğu toprak mikroorganizmaları için yeni bileşiklerdir. Bu yüzden mikrofloranın adaptasyon eksikliği nedeniyle başlangıçta biyolojik ayrışma yavaş olmaktadır. Pestisit

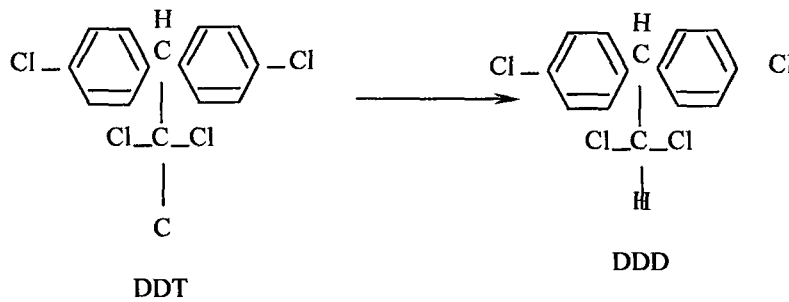
moleküllerinin içerdiği bazı polar gruplar organizmalar için etki noktalarını oluşturur. Bunlar $-OH$, $-COO^-$, $-NH_2$ ve $-NO_2$ gruplarıdır.

Uygulamalara göre, topraktaki pestisitlerin konsantrasyonları, kolay ayrışabilen organik maddelerin ilavesi ile azalmaktadır. Pestisit düzeyini azaltacak diğer uygulamalar ise, sık kültivasyon yaparak buharlaşma ve mikrobiyal etkiyi teşvik etmek, pestisitleri bünyelerinde biriktirme özelliği gösteren bitki türleri yetiştirmek şeklinde belirtilebilir. Yalnız bu işlemlerden bazıları pestisitlerin topraktan çevrenin diğer kısımlarına taşınması nedeniyle şüpheli karşılanmaktadır (Haktanır, 1985).

Mikroorganizmalar aktiviteleri nedeniyle pestisit konsantrasyonları üzerine etkili olurken, pestisitler de toprağın biyolojik aktivitesi ve mikrobiyal kompozisyonunu büyük ölçüde etkilerler. Mikroorganizma dünyasındaki metabolik süreçlerin ana gayesi, enerji üretimi ve hücre sentezidir. Organik maddelerin büyük bir çoğunluğu, heterotrofik bakterilerin bu iki amacını karşılayacak özelliktedir. Halbuki, mikroorganizmaların en çarpıcı özellikleri, endüksiyon ve mutasyon yoluyla, metabolik faaliyetlerine başlangıçta şiddetli direnç gösteren organik maddelere zamanla adapte olmaları, yani bir aklımasyon sürecinden geçmeleridir. Bir başka deyişle, biyolojik ayrışmaya direnç gösteren, yani doğada uzun zaman kalma eğilimi olan klorlu insektisitlerin dahi, belirli bir mikroorganizma türüne yavaş yavaş ve çok düşük konsantrasyonlarda uygulanması halinde, zaman içinde kendilerine adapte olmuş ve bu maddeleri enerji ve besi kaynağı olarak kullanabilen mikroorganizma türleri geliştirileceği kesindir. Pestisitlerin maruz kaldığı biyolojik bozunma reaksiyonları ana hatları ile aşağıda verilmiştir:

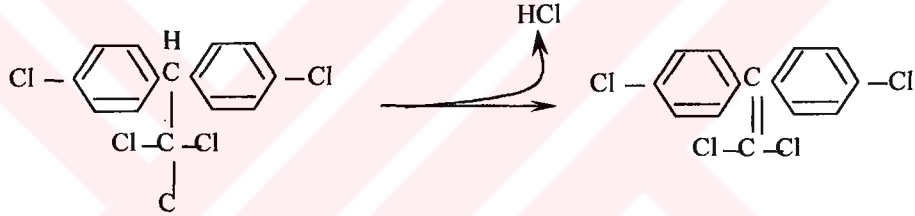
a. Hidrolitik Reaksiyonlar: Tüm fosforlu organiklerin, karbamat ve piretroitlerin eter ve amino bağlarının hidrolizini içeren bu tepkimeler sonunda ana madde, zehirli olmayan yan ürünlere dönüşür.

b. İndirgeme Reaksiyonları: Aromatik olmayan bir karbon atomu üzerindeki herhangi bir halojenin hidrojenle yer değiştirmesi sonucu oluşan bu tepkimelere en çarpıcı örnek DDT molekülünün DDD (TDE) molekülüne dönüşmesidir.

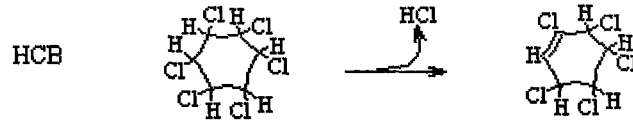


c. Yükseltgenme Reaksiyonları: Aromatik halkanın açılımı olarak tanımlanabilecek bu reaksiyonlar mikroorganizma dünyasında diğer biyolojik sistemlere oranla daha az sıklıkta gerçekleşeler bile pestisit bozunmasında önemli rol oynarlar. Bu tepkimelere örnek, aldrin ve heptaklorun epoksite dönüşmeleridir. Bu tepkimenin indirgeme tepkimelerinden üstünlüğü, klorlu ve aromatik karbon atomunun tepkimeye girmesidir.

d. Dehidroklorizasyon Reaksiyonları.: HCl molekülünün eliminasyonu anlamına gelen bu tepkimeler esnasında zehirli madde zararsız olan bir olefinik yan ürüne dönüşür. En çarpıcı örnek, DDT molekülünün DDE'ye ve BHC molekülünün pentaklorsikloheksana dönüşmesidir.



e. İzomerizasyon : Mikroorganizmalar, pestisit içinde bir köprü oluşturarak, ana maddeyi izomerine dönüştürürler. Endrinin ketoendrine ve dieldrinin fotodieltine dönüşümü bu tepkimeler sonucudur. Ancak, enerji üretmeyen bu reaksiyonların oluşturdukları ürünlerin çevreye zararları konusunda yeterli araştırma yapılmamıştır.



f. Sentetik Metabolizmalar: Mikroorganizmaların, pestisit molekülüne ilave ettikleri ligandlar vasıtasıyla oluşan büyük metabolik ürünlerin üretimini içeren bu reaksiyonların neden olduğu ürünlerin çevre sağlığı açısından güvenilirliklerine şüpheyle bakılmaktadır.

g. Polimerizasyon: Polimerleşme tepkimelerine en can alıcı örnek klorlu anilinlerin toprakta azobenzene dönüşmeleridir (İnce ve Bekbölet, 1991).

2.3.1.2. Güneş Işığı ve Diğer Fiziksel Etkenlerle Bozunma

Pestisitlerin kalıcılık yazgılarını etkileyen doğal fiziksel etmenlerin (ışık, hava yüzeyleri, nem, pH gibi) en önemlisi güneş ışığının morötesi ışınlarıdır. Güneş ışığı ile bozunma hızını etkileyen başlıca etmen ise molekül içinde ışık duyarlılığı yaratan maddelerin mevcudiyetidir. Bu maddelerin görevi, ışık enerjisinin alıcı kimyasal bileşiklere aktarımını sağlamaktır. Bozunma hızını doğrudan etkileyen diğer etmenler ise pestisit sulu ortamdaki kısmi çözünürlüğü ve süspansiyon halinde bulundukları ortamın fiziksel ve çevresel özellikleridir (Haktanır, 1985).

Pestisitlerin topraktan doğrudan ışık etkisi yolu ile ayrışması çok az araştırılmıştır. Birçok pestisit toprak yüzeyinde güneş ısıması nedeniyle aktive olarak yavaş bir fotokimyasal ayrışmaya maruz kalırlar. Bu tip ayrışma tamamıyla toprak yüzeyi ile sınırlandığından göreceli katkısı küçük olmaktadır. Diğer bir deyimle toprak bünyesine dahil olmayan veya kapiler su yükselişini takiben, toprak yüzeyine gelen bileşiklerin, fotokimyasal ayrışma etkisi altında kalması mümkündür. Elektromanyetik karakterdeki ışığın çeşitli dalga boyları farklı enerji taşımaktadır. Kimyasal bir değişim için gerekli enerji, bağ kuvvetlerinin molekül tipi, fiziksel konum ve reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak değişmesine rağmen UV ışığı birçok çeşitli değişim için yeterli enerjiyi taşımaktadır. Fotokimyasal ayrışma, UV ışığının yüksek olduğu koşullar altında araştırılmasına rağmen düşük bulunmuştur.

Pestisit moleküllerinin maruz kaldıkları fotokimyasal tepkimelerin başlıcaları: Hidroliz, Halojen Eliminasyonu, Yükseltgenme, İzomerizasyon, Polimerizasyondur. Fosforlu organiklerin bir çoğunun, klorlu organiklerden dieldrin, BHC ve klordan izomerlerinin, piretroitlerin ve piridinlerin büyük bir kısmının ışıksal ayrışma ile ana maddeden farklı yapıdaki yan ürünlere dönüştükleri saptanmıştır (Yiğit, 1975; Hışıl ve Çolakoğlu, 1983). Sonuç olarak, pestisitlerin biyolojik ve/veya fotokimyasal yollarla ayrışarak bozunmaları, molekülün yapısal ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra pH, adsorpsiyon, absorpsiyon, çözünürlük ve katalitik maddelerin konumu gibi bir çok çevresel parametreye bağlıdır. Her bozunma mekanizmasının ayrıntılı tepkimeler ile incelenmesi her ne kadar zorsa da bu işlem pestisit çevredeki durumunun anlaşılması açısından esastır. Böylece, her yeni üretilen veya piyasaya sürülen pestisit molekülü yapısı yakından izlenerek çevre kompartımanları arasındaki dağılım ve bozunma hızları tahmin edilerek önlem almak mümkün olacaktır (İnce ve Bekbölet, 1991).

2.3.2. Pestisit Uygulamalarında Çevre Kirlenmesine Etkili Olan Faktörler

2.3.2.1. Meteorolojik Faktörler

Meteorolojik faktörlerden sıcaklık, rüzgar ve bağıl nem; damlanın ömrüne, hareket yönüne ve büyüklüğüne doğrudan etki etmektedir. Uçakla yapılan uygulamalarda uçuş hızı, kullanılan pestisit formülasyonu, uçuş yüksekliği ve uygulama normuna bağlı olarak damla çapı büyüklüğü damlanın hareket şekline etki etmektedir. Uygun olmayan koşullarda yapılan ilaçlamalarda birçok problem çıkmaktadır. Bu faktörler aşağıda sıralanmıştır.

a. Sıcaklık; uygulamaların sabah erken saatlerde yapılarak bitirilmesi gerekmektedir. Maksimum çalışma sıcaklığının 32 °C'yi geçmesi durumunda ilaqlamanın etkinliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Sıcaklıkla birlikte buharlaşma hızlanmakta ve damla çapı küçülmektedir. Küçülen damlalarda rüzgarla sürüklenerek çevre kirlenmesine neden olmaktadır. Ayrıca sıcaklık nedeni ile ilacın bitkiye olan fitotoksik (bitki zehirleyici) etkisi de artmaktadır.

b. Rüzgar; durgun havada yapılan ilaqlama uygulamalarında sürüklenme kayıpları en aza iner. Rüzgar hızının çalışma sırasında 12 km/h'in altında olması ilaqlama için uygun olarak kabul edilmektedir. Bu sınırın altında pestisit sürüklenmesi ve çevre kirlenmesi engellenir.

c. Bağıl nem; bağıl nemin düşük ve sıcaklığın yüksek olduğu hava koşullarında ilaql damlalarındaki suyun buharlaşma oranı artmaktadır. Buharlaşma oranı damla çapları küçüldükçe de meydana gelmektedir. Damlaların yüzey alanı arttığı için küçük damlaların hızlarının düşük olması, havada kalma sürelerini de arttırmakta ve bunun sonucunda daha da küçülen damla sürüklenerek uzaklara taşınmaktadır. Uygulamalarda bağıl nemin %30-80 arasında olması bu nedenle istenen bir hava koşuludur . Uçuş hızı ve uygulama yüksekliği de ilacın çevre kirlenmesine etki etmektedir. Uygulama yüksekliği arttıkça buharlaşma ve yan rüzgarın etkisiyle sürüklenme sonucu kirlenme meydana gelmektedir. Uygulama yüksekliğinin artması damlanın hedefe ulaşması sırasında almış olduğu yolu arttırmaktadır. Havadan yapılan normal uygulamalarda uçuş yüksekliği 2-3 m'dir (Deligönül, 1984).

2.3.2.2. Püskürtme Sistemleri ve Etkileri

Tarımsal savaş araçlarıyla kullanılan farklı püskürtme sistemlerinde, istenilen damla çapları belirli sınırlar içerisinde elde edilmektedir. Damla çapının kontrol edilebilmesi ile birim alana atılacak damla sayısı dağılım yoğunluğu değişmektedir. Yapılan uygulamanın

şekline ve zarar etmenin özelliğine göre büyük veya küçük çaplı damlalarla uygulamaların yapılması gerekmektedir. Kimyasalın uygulanmasında sabit mikroklima koşullarında, pestisit kayıpları üzerinde en etkin organ püskürtücü kısımdır. Kayıpların azaltılmasında en önemli çalışmalar bu organların tasarımı üzerinde olmaktadır.

Günümüzde artık toz pestisitler yerine tamamen sıvı formülasyonlu pestisitler kullanılmaktadır. Bir depo içine doldurulan sıvı pestisit bir pompa ile basınçlandırılarak püskürtücülere gönderilmekte, püskürtücü ölçülerine bağlı olarak değişik büyüklükte damlalar elde edilmektedir. İlaçlamada istenen biyolojik etkinliğin sağlanması için damla çapları ve damla sıklığı büyük önem taşımaktadır.

Uygulama sırasında sıvı pestisit meme ağzında yüksek bir hızla çıkar. Ancak, hava direnci ile hız hemen düşer. Başlangıçta hava sürtünme kuvveti azdır. Bir süre sonra artar ve damlanın hızlanarak düşmesini önler ve damla sabit bir hıza ulaşır. Bu durumda damlaya yerçekimi kuvveti, havanın kaldırma ve sürtünme kuvveti etki eder (Delen ve Özbek, 1990).

2.3.2.3. Kullanımdan Kaynaklanan Faktörlerin Etkisi

Tarım ilacı kullanan insanların kendi sağlıklarını ve çevre kirlenmesini önleyebilmeleri ve etkin bir ilaçlama yapabilmeleri için bu konuda kurs ve seminerlerle eğitilerek bilinçlendirilmeleri gerekmektedir. Sonuçta her şey insan faktörüne bağlıdır. Bu nedenle üzerinde önemle durulması gereken bir konudur. Pestisitler tarlaya ulaşınca kadar bir çok aşamadan geçmektedir. Bu sırada aşağıdaki konulara dikkat etmek gerekmektedir.

- 1- Fabrikada kontrollü üretim, sağlam ambalajlama ve emniyetli bir depolamanın yapılması,
- 2- Ulaşım ve taşıma sırasında iyi tedbir alınması,
- 3- Uygun formülasyonlu ilacın seçilmesi, kullanma talimatlarına uyulması,
- 4- Uygulama sırasında karışımın uygun dozda hazırlanması,
- 5- Kullanılan alet ve ekipmanların temizlenip, artıkların, ambalajların uygun şekilde ortadan kaldırılması,
- 6- Aletlerin kalibrasyon kontrollerinin yapılması ve uygulama sırasında gerekli uygun koşulların olması,
- 7- İlaçlı alanda çalışabilmek için pestisit özelliğine göre belirtilen bekleme süresinin geçirilmesi,
- 8- İlaçlanmış ürünün hasat edilebilmesi için , pestisit etiketinde son uygulama ile hasat arasında belirtilen bekleme süresine uyulması gerekmektedir,

- 9- İlaçlama araçlarını kullanan operatörlerin de bilgi ve becerilerinin yeterli olması ve yapacağı hataların çevreye vereceği tehlikenin farkında olacak kadar eğitilmeleri gerekir (Öztürk, 1990).

2. 4. Uluslararası Önlemler ve Sınırlamalar

Geçmiş yıllarda, pestisitlerin tarım sektörü ve halk sağlığı operasyonlarında bilinçsizce kullanılmış olması bu maddelerin bes zincirinin en önemli ögelerine girerek ekolojik dengenin büyük ölçüde bozulmasına neden olmuştur. Örneğin havaya püskürtme yoluyla uygulanan insektisitlerin yağmur suları ile akarsulara taşınması sonucu toplu balık ölümlerine rastlanmış, bu da tatlı su ekosistemlerinin ikinci ve üçüncü derecedeki üretkenliklerini olumsuz yönde etkilemiştir.

Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) ve Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Organizasyonu (FAO) 1975 yılında pestisit formülasyonlarına sınırlamalar getirmiş ve kullanım alanı esasına göre 5 farklı formülasyon kategorisi belirlemiştir. Tablo 2.4’de pestisitlerin bu kategoriler göre sınıflanması görülmektedir. 1.nci ve 2.nci kategoride bulunanlar sadece lisans sahibi uygulayıcılar tarafından ve çok sıkı gözetim altında kullanılabilen pestisitlerdir. 3.ncü kategoridekiler ticari uygulayıcılar ve izinli kişiler tarafından yani kullanım tarzı ve önlemleri konusunda eğitilmiş uygulayıcılar tarafından kullanılabilirler. 4.ncü kategoridekiler ve 5.nci kategoridekiler ise çok özel amaçlar için izin verilenlerdir. Türkiye’de ise 16 Kasım 1997’de 23172 sayılı Resmi Gazetede yayınlanan Türk Gıda Kodeksi yönetmeliğinde sulardaki toplam pestisit kalıntısının 0.0005 mg/L ve, her bir madde için ise 0.0001 mg/L ile sınırlanması kabul edilmiştir. WHO, insan sağlığına zararlarını önlemek amacıyla 71 pestisit için “zarar” sınıflandırmasını, 31’i için “izin verilen günlük alım miktarı” ve “ en yüksek kalıntı sınırı”, 12 pestisit için “içme suyu kriterleri “, ve 3 pestisit için “kanseri riski” sınırlamaları getirmiştir (Bekbölet, 1991) .

Son yıllarda dışsatıma ağırlık verdiğimiz düşünülürse, tarım ürünlerindeki pestisit kalıntılarının hem halk sağlığı hem de ülke ekonomisi açısından büyük önem taşıdığı açıktır. Dışsatımı güçlendirmek, alıcı ülkelerin koymuş olduğu kalıntı standartlarını sağlamakla mümkündür. Ancak mevcut şartlarda bu oldukça güçtür. Çünkü, bu, her pestisit grubu için ayrı bir analiz yönteminin geliştirilmiş olma zorunluluğunu getirmesine rağmen ülkemizde bu şartlar henüz sağlanmış değildir.

Tablo 2.6. Ekonomik Önemi Olan Bazı Pestisitlerin Formülasyonlarının Kullanım Kategorileri (Kolankaya ve Akay, 2000)

Kategori 1	Kategori 2	Kategori 3	Kategori 4	Kategori 5
-	Aldicarp	Carbufuran	Carbaryl	Carbaryl
	Carbufuran	Diazinon	2,4-D	2,4-D
	Demeton-S- Methyl	Demeton-S- Methyl	DDT	DDT
	Methomyl	Dimethoate	Diazinon	Diazinon
		Endosulfan	Dimethoate	Endosulfan
		Lindane	Endosulfan	Fenitrothion
		Methomyl	Fenitrothion	Lindane
		Parathion	Lindane	Malathion
		Parathion-Methyl	Malathion	Paraquat
		Thiram	Paraquat	Thiram
		Ziram	Parathion	Ziram
			Thiram	
			Ziram	

Diğer bir seçenek ise, gelişmiş ülkelerde uygulanan standart yöntemlerin ülkemiz koşullarına adapte edilmesidir. Ölçümü yapılan kalıntı düzeylerinin mutlak doğrulukta olabilmesi için farklı çevre kompartımanlarında tayinler yapılabilmesi ve söz konusu pestisit kompartımanlar arası dağılım ve bozulma işlevlerinin çok iyi anlaşılmış olması gerekmektedir (Kolankaya ve Akay, 2000; Zeren ve Erem, 2000) .

2. 5. Mikroorganizmalar

2.5.1. Mikroorganizmaların Sınıflandırılması ve Genel Özellikleri

Mikroorganizmalar ancak mikroskopla görülebilen, genellikle tek hücreli ufak canlılardır. Aynı ayrı veya koloniler halinde yaşarlar. Doğada geniş ölçüde yayılmış olup, hemen her yerde bulunurlar. Örneğin; toprakta, suda, havada, çeşitli gıda maddelerinde, insan ve hayvanların deri ve barsaklarında, çürüten organik maddelerde çok sayıda mikroorganizmaya rastlanır (Pekin, 1979).

Dünyanın en eski, en yaygın ve en küçük canlıları olan mikroorganizmalar, insanlara hem yararlı hem de zararlı birçok olaya sebep olmakta ve hızla gelişen biyoteknolojide büyük önem kazanmaktadır.

Mikroorganizmalar, çeşitli enerji kazanma yolları ve farklı karbon kaynaklarını değerlendirmeleri bakımından ototrof ve heterotrof olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Genel olarak ototrof organizmalar organik maddeleri değerlendiremezler ve karbon kaynağı olarak CO₂'i kullanırlar. Heterotrof mikroorganizmalar ise enerji kaynağı olarak hazır organik

maddelerden yararlanırlar. Mikroorganizma türlerinin çoğu heterotroftur.

Oksijen ihtiyaçlarına göre mikroorganizmalar aerobik, anaerobik, fakültatif anaerob ve mikroaerofil olmak üzere dört gruba ayrılırlar. Aerobik mikroorganizmalar oksijenli, anaerobik mikroorganizmalar oksijensiz ortamda faaliyet gösterirler. Fakültatif anaerobik mikroorganizmalar hem oksijenli hem de oksijensiz ortamda üreyebilirler. Mikroaerofilik mikroorganizmalar ise çok az oksijene ihtiyaç duyarlar (Pekin, 1983).

2. 5. 2. Mikroorganizmaların besin ihtiyaçları ve gelişme koşulları

Mikroorganizmaların gelişmesi için gerekli veya gelişmeyi teşvik eden maddeleri içeren ortama besiyeri denir. Mikroorganizmaları, laboratuvar şartlarında geliştirebilmek için besin ihtiyaçlarını iyi bilmek gerekir. Besin ihtiyaçları sahip oldukları enzim sistemine göre değişir (Özçelik, 1996).

Bütün organizmalar karbon, azot, oksijen, hidrojen, fosfor, kükürt ve minerallerden oluşmuşlardır. Hücrelerin bileşimi, organizmanın cinsine ve ortam şartlarına bağlı olarak değişir.

Mikroorganizmaların gelişmesi için su gereklidir. Mikroorganizma hücresinin yapısında % 77-85 arasında su vardır. Çözücü ortam olarak su, organik ve inorganik besin maddelerinin hücreye alınması ve taşınması için gereklidir. Besin maddelerinin hücreye alınması ve metabolizma atıklarının hücreden atılması su ile olur. Su, sahip olduğu ısı kapasitesi sayesinde, hücrenin ısı durumunu ayarlar (Özçelik, 1995; Pekin, 1983; Kargı, 1993).

Mikroorganizmaların çoğu enerji kaynağı olarak organik bileşikleri (özellikle karbohidratları) kullanırken, mavi-yeşil algler bu amaçla ışık enerjisinden, kemotrof mikroorganizmalar ise inorganik bileşiklerden yararlanırlar. Azot kaynağı olarak organik azotlu maddelerden, amonyum veya nitrat tuzlarından yararlanırlar. Protein, aminoasitler, üre ve ürik asit de azot kaynağı olarak kullanılabilir. Azot, hücre bileşiminin kuru ağırlık bazında % 10-15' ini teşkil eder. Ayrıca mikroorganizmaların gelişmeleri ve üremeleri için fosfor, kükürt, potasyum, magnezyum, kalsiyum ve sodyum gibi mineral maddeler ile demir, bakır, çinko, mangan, molibden, bor, kobalt, nikel, silisyum, vanadyum ve klorür gibi eser miktardaki elementlere de ihtiyaç duyarlar. Fosfor, hücre kuru ağırlığının yaklaşık % 8' ini; kükürt ise % 1' ini teşkil eder (Pekin, 1983; Özçelik, 1995).

Mikroorganizmaların gelişme ve çoğalmaları yeterli besin maddelerinin yanında uygun çevre şartlarına da bağlıdır. Nem, sıcaklık, pH, moleküler oksijen, ozmotik basınç ve ışık mikroorganizmaların çoğalma ve gelişmelerini etkileyen önemli faktörlerdir. Mikroorganizmanın her türü, gelişme ve çoğalması için çevre şartları uygun olduğu sürece

varlığını sürdürür. Besin maddelerinin azalması, sıcaklık, nem, pH v.b. çevre faktörleri, mikrobiyal populasyon üzerinde seçici etkiye sahiptir. Mikroorganizma türünün canlı kalması ve gelişebilmesi için, değişen çevre şartlarına uyum sağlaması gerekmektedir.

Kullandıkları enerji türüne göre mikroorganizmalar ikiye ayrılır. Işık enerjisi kullananlara fototrof, enerjilerini besinlerin parçalanmasından ve yükseltgenme-indirgenme işlemlerinden yani kimyasal yolla sağlayan mikroorganizmalara ise kemotrof mikroorganizmalar denir.

Mikroorganizmaların büyüme ve üremeleri için karbon, azot, kükürt ve fosfora gereksinimleri vardır. Su her zaman hücre içinden elde edilebilir. Eğer organizma bu gereksinimlerini karşılamak için tamamen inorganik bileşiklerden yararlanıyorsa, bu tür organizmalara litotrof mikroorganizmalar denir. Besin olarak organik bileşikleri kullananlar ise organotrof mikroorganizmalardır.

Karbon gereksinimi bakımından da mikroorganizmalar iki grupta toplanabilir. Eğer bütün karbonunu CO_2 den sağlıyorsa, ototrof, organik bileşiklerden sağlıyorsa heterotroftur.

Bakterilerde eşeysiz üreme görülür. Eşeysiz üreme vegetatif olarak mesozom yardımıyla hücrenin ortadan ikiye bölünmesiyle olur. Bakterilerde üreme mitoz bölünme şeklinde değildir. Çekirdekleri de gerçek bir çekirdek olmadığından bakterilerdeki bölünmeye schizon veya ikiye bölünme ya da ikiye ayrılma denir. Bu özelliklerinden dolayı da bakteriler *schizomyates* sınıfı içerisinde toplanarak incelenirler. Mikroorganizmalar üreme ve çalışma sıcaklık aralıklarına göre üç gruba ayrılırlar. 40-60°C arasında faaliyet gösterenler termofilik, 18-40°C arasında faaliyet gösterenler mezofilik, 18°C' in altında faaliyet gösterenler ise sakrofilik mikroorganizmalar olarak adlandırılırlar.

Elektron mikroskopla yapılan çalışmalarda çok farklı türde mikroorganizma türü görülmüştür. Buna göre mikroorganizmalar prokaryotik ve ökaryotik hücreler olmak üzere iki ana grupta toplanabilir (Kargı, 1993).

2. 5. 2. 1. Prokaryotik hücreler

Prokaryotlar, bakteri ve mavi-yeşil algleri içerirler. Basit bir hücre yapısına sahip olup, hücre duvarı ve zarı ile çevrili stoplazmanın içinde DNA parçacıklarından ibaret olan ve zarı olmayan primitif bir çekirdekten oluşurlar. Prokaryotlarda gerçek hücre çekirdeği yoktur. Stoplazma içinde depolama parçacıkları ve ribozomlar bulunur.

2. 5. 2. 2. Ökaryotik Hücreler

Algler, mayalar, protozoalar, mantarlar, küfler, bitki ve hayvan hücrelerini içerirler. Ökaryotlar, prokaryotlara göre 5-10 defa daha büyük olup, daha gelişmiş ve kompleks bir yapıya sahiptirler. Ökaryotlarda, hücre duvarı ve zarı ile çevrilmiş stoplazmanın içinde çekirdek zarı ile çevrili ve kromozomlardan oluşan gerçek hücre çekirdeği, mitokontri, ribozomlar, endoplazmik zar, golgi cisimcikleri, depolama parçacıkları bulunmaktadır (Kargı, 1993).

2. 5. 3. Bakteriler

Bakteriler, prokaryotlar sınıfından tek hücreli ve bölünerek çoğalan canlılardır. Atıksu arıtma ünitelerinde bakterilere sıklıkla rastlanır. Boyutları genel olarak 0.5-20 μm uzunluk ve 0.2-4.0 μm çapındadır. Ökaryotik hücrelerden farklı olarak çekirdek zarları yoktur. Çekirdekleri ipliksi bir ağ örgüsü görünümünde olup doğrudan doğruya stoplazma ile sınırlanmıştır. Bakteriler üç farklı şekilde bulunurlar (Pekin, 1979):

- 1- **Çomak şeklinde olanlar:** Basiller bu gruba girmektedir. Genel olarak 0.5-20 μm uzunluğunda ve 0.5-4.0 μm genişliğindedirler.
- 2- **Küresel şekilde olanlar:** Koklar bu sınıftandır. Çapları 0.5-4.0 μm arasında değişmektedir.
- 3- **Sarmal biçiminde olanlar:** Spiriller olarak bilinen bu türler yaklaşık 10 μm uzunluk ve 0.5 μm genişlikte dirler.

Bakteriler gram boyası ile boyanabilirliklerine göre gram (+) ya da gram (-) olarak iki gruba ayrılırlar. Bu özellik hücre duvarı yapısındaki farklılıklara bağlıdır. Gram (+) bakterilerde N-asetil muramik asit, N-asetil glukozamin ve teikhoik asitten oluşan hücre duvarı gram (-) bakterilerde protein-polisakkarid-lipid bileşimindedir. Gram(-) bakterilerde hücre duvarı hücre dışı ve hücre içi zarı arasında yer alır. Gram(+) bakterilerde hücre dışı zarı olmayıp sadece stoplazmik zar vardır. Hücre zarı protein, lipid, karbonhidrat yapısındadır (Kargı, 1993).

2. 5. 3. 1. *Pseudomonas fluorescens*

Pseudomonas fluorescens, *Pseudomonas* ailesinden bir bakteri olup, özellikle demir içermeyen besi ortamında üretildiğinde, difüzlenebilen sarı-yeşil pigmentler üretir ki, bu pigmentler ultraviyole bölgede (dalga boyu 260 nm'nin altında) ışık saçar. Bazı türleri ise, %2-4 sakaroz içeren besi ortamda üretildiğinde difüzlenme özelliğine sahip olmayan mavi pigment üretir. Üstel üreme evresinde boyutları 0.7-0.8 µm ile 2.3-2.8 µm arasında değişen çubuklar şeklinde, gram negatif bakterilerdir. Yaşlandıkça boyutları daha küçülür. Tek veya koloni halinde yaşayabilirler. Polar kamçıları yardımıyla hareket ederler. Genellikle aerobik şartlarda yaşarlar. Ancak denitrifikasyon yapabilen türleri anaerobiktir ve nitrat iyonları içeren ortamda gelişebilir. Optimum gelişme sıcaklığı 25-35 °C'dir. Çoğu türlerinin 4 °C ve daha düşük sıcaklıklarda gelişebildiği, 41 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda ise gelişemedikleri gözlenmiştir. Beş farklı biyotipe sahip olan *Pseudomonas fluorescens* çeşitli karbon kaynaklarıyla mineral ortamda zenginleştirme sonrası toprak ve sudan izole edilirler. Aerobik şartlarda inkübe edilirler. Denitrifikasyon yapan türleri benzer şekilde nitrat içeren ortamda zenginleştirilirler ve anaerobik şartlarda inkübe edilirler (Bergey, 1974, Brock and Madigan, 1971, Dursun, 1998).

2. 5. 3. 2. *Pseudomonas putida*

Pseudomonas putida (*P. putida*) bakterisi *Pseudomonas* ailesinden bir bakteri olup, boyutu 0.5-1.0 µm-1.5-4.0 µm arasında değişir. Düz ya da yay şeklindeki çubuklardır. Çeşitli karbon kaynaklarıyla mineral ortamda zenginleştirme sonrası toprak ve sudan izole edilirler. Hücre koruyucu duvarları ve sporları yoktur. Gram-negatifler, bir veya daha fazla polar kamçıları vardır. *P. putida* bakterisi mezofilik olduğundan optimum üreme sıcaklığı 25-30 °C'dir. Aerobik olarak glukoz ve düşük molekül ağırlıklı organik bileşikleri kullanabilirler (Bergey, 1974).

2. 5. 4. Mikroorganizmaların Kimyasal Bileşimleri

Virüsler hariç bütün mikroorganizmalar yaklaşık %80 su içerirler. Bakteri, maya ve tek hücreli algler protein içeriği bakımından çok benzerdirler ve yaklaşık kuru ağırlıklarının

%50' si proteindir. Virüsler ise tamamen nükleoproteinden oluşurlar. Mantarlar gibi daha karmaşık mikroorganizmaların hücre duvarını oluşturan inert polisakkarit bileşikler, kuru ağırlığın büyük bir oranını oluştururlar. Bazı virüsler hariç bütün mikroorganizmaların diğer bir önemli bileşeni de lipidlerdir.

2.5.5. Mikroorganizmalara Çevrenin Etkileri

Mikroorganizmalar da başka canlılar gibi çevreden etkilenirler. Uygun şartlarda büyürler ve çoğalırlar. Uygun olmayan şartlarda ise üreyemezler ve ölürler veya bu koşullara dayanabilecek sporlar oluştururlar. Mikroorganizmaların gelişme ve üremesi için gerekli besinleri ve uygun koşulları içeren ortama "besi ya da besin ortamı" adı verilir. Mikroorganizmalar, bulundukları ortamdan besin maddelerini alarak hücrel bileşiklere dönüştürürler ve bölünerek ya da birleşerek çoğalırlar. Bu besinin bir kısmını enerji üretimi, bir kısmını ise biyosentez ve formasyon için kullanırlar. Mikroorganizmaların gelişme ve üremeleri için besin olarak bol miktarda karbonlu ve azotlu organik maddelerden yararlanılır. Ancak besin ortamının hazırlanmasında, bunların dışında; belirli oranda fosfor, kükürt içeren organik ya da inorganik maddeler ile magnezyum, sodyum, potasyum, kalsiyum ve başka izolemlere de gereksinim vardır.

Kesikli kültürlemede mikroorganizmaların çoğalması ortamdaki gerekli besin maddeleri tükeninceye kadar sürer. Ayrıca bu tür kültürlemede mikroorganizmaların oluşturacağı ürün ya da yan ürünler de gelişme ve çoğalma üzerine etki eden bileşenler arasındadır. Bunun dışında besin ortamına katılan bazı maddelerin belli bir oranın altında tutulması da gereklidir.

Sıcaklık, mikroorganizmaların üreme ve çalışmasını sınırlayan bir etkidir. Bazı mikroorganizmalar yüksek sıcaklıkta üreyebildikleri halde bazıları orta veya düşük sıcaklıkta gelişir ve faaliyetlerini sürdürürler. Sıcaklık, optimum üreme sıcaklığı yönünde arttıkça her 10°C artışta üreme hızı yaklaşık iki katına çıkar. Optimum sıcaklık seviyesinin üstünde üreme hızı düşer ve termal ölüm meydana gelir.

Mikroorganizmaların faaliyetlerini sürdürebilmeleri için suya ihtiyaçları vardır. Bakteri ve mayalar, bileşiminde fazla miktarda su bulunan besi yerlerini tercih ettikleri halde, küfler az miktarda suyun bulunması halinde de yaşayabilir ve üreyebilirler.

Mikroorganizmaların üreyebilecekleri ve çalışabilecekleri pH değerleri farklı olabilmektedir. Örneğin bakterilerin bazıları bazik şartları sevdikleri halde, mayalar ve küflerle, bakterilerin bir kısmı asidik ortamı tercih ederler. Birtakım mikroorganizmalar ise kendilerini çeşitli ortamlara adapte edebilirler.

Bunlardan başka mikroorganizmaların üreme ve çalışmaları üzerine bir çok kimyasal madde de etki eder. Örneğin asitler, bazlar, alkoller, formaldehit ya da aldehitler ve metal tuzları protoplazmanın koagülasyonuna neden olurlar. Fenol ve pestisitbileşikleri ile sabunlar mikroorganizma zarlarının geçirgenliğini bozmaktadırlar. Öte yandan bazı kimyasal maddeler de enzimlerle birleşerek onların çalışmasına ve sentez yapma işlemlerine engel olurlar.

2.6. Çalışmanın Literatürdeki Yeri

Schrap ve diğ. (2000) yüzeysel sulardan kaynaklanan tam karışimli bakteri kültürlerinde pestisitlerin biyolojik bozunumunu araştırmak için bir kemostat sistem geliştirmişlerdir. Bu sistemle birleşiklerin bozunumunu uzun deneysel periyotlarda izlemiş ve dichloran bileşiğini test etmek için degradasyon hız sabitini yaklaşık 0.002 sa^{-1} olarak bulmuşlardır.

Fallmann ve diğ. (1999) yaptıkları bir çalışmada, pestisit içeren suları arıtmak için Photo-Fenton metodunun uygulanabilirliğini araştırmışlardır. $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-V}$ kapsayan bu Photo-Fenton prosesini ticari 10 pestisit karışımına başarıyla uygulamışlardır. Tek pestisitle yapılan deneylerde, pestisitlerin herbiri bozunmasına rağmen, reaksiyon hızlarına dair kayda değer farklılıklar elde etmişlerdir. Karışık haldeki pestisit deneylerinde, başlangıçtaki kirlilik konsantrasyonları, demir miktarı, oksalat ve oksidant ilavesi sonucunda toplam organik karbon (TOC) azalmasının çok az olduğunu ancak reaksiyon hızını arttırdığını gözlemlemişlerdir. Yürütülen bütün deneylerde, solar TiO_2/UV ve $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{UV}$ pestisitlere uygulanan bozunum testlerinin önceki testlerden daha hızlı olduğu sonucunu elde etmişlerdir.

Aksu (2005) pestisitler için de biyosorpsiyon çalışmalarının yürütüldüğünü, bakteri ve fungusları kapsayan birkaç mikroorganizma türleri ile bazı pestisitlerin uzaklaştırılmasının mümkün olduğunu belirtmektedir.

Bellinaso ve diğ. (2003) yaptıkları bir çalışmada topraktan izole edilen bakteriler ile trifuralin herbisitinin biyolojik bozunumunu araştırmışlardır. Toprakten izole edilen beş tane bakterinin trifuralin biyodegradasyonunda kullanılabileceğini ve bu izole edilmiş bu bakterilerden üçünün trifuralinin degradasyonunu % 20'nin üzerinde arttırdığını bulmuşlardır.

Bu çalışmada s-triazine pestisitinin biyolojik bozunumu için potansiyel atrazin içinde zenginleştirilmiş ve kararlı karışık bir bakteri kültürü kullanılarak kesikli ve ardışık kesikli deneyler ile araştırmışlardır. Deneyleri karbon ve enerji kaynağı olarak s-triazin içeren mineral tuz çözeltisinde aerobik ortamda yürütmüş ve kesikli sistemde yürütülen bu çalışma sonucunda atrazine, simazine, hydroxyatrazine ve terbutilazinin 6 gün sonra 0.1 mg/L 'den

daha düşük konsantrasyonlara kadar bozunabildiği sonucunu elde etmişlerdir. Mineralizasyonun kanıtı olarak da klor iyonları, nitrat ürünleri ve atrazinden CO₂ oluşmasını göstermişlerdir (Kontchou ve Gschwind, 1999)

Arısoy ve diğ. (1997) beyaz çürükçül funguslar içinde yer alan *Phanerochaete chrysosporium* ME446'un toksik, mutajenic ve karsinojenik özelliklere sahip olan çok sayıda organik bileşiklerin ayrışma özelliğinden yola çıkarak; yine aynı özelliklere sahip olan ve organik klorlu insektisitler içinde yer alan heptaklorun söz konusu fungus ile bozunmasında etkili fizyolojik koşulları belirlemişlerdir. Fizyolojik koşulların saptanmasına ilişkin çalışmalarda; heptaklor yıkımında optimum pH 5, inkübasyon süresi 20 gün, inkübasyon sıcaklığı 30°C -35°C ve heptaklor konsantrasyonu 50 mM olarak tespit etmişlerdir. Optimum fiziksel şartlar uygulandığında heptaklor için maksimum degradasyon oranını %97.30 olarak bulmuşlardır.

Arısoy ve diğ. (1997) optimum fiziksel şartlar altında DDT'yi *Pleurotus sajor-caju* ile %99.94 oranında biyodegrade ettiklerini belirtmektedirler.

Arısoy ve Kolankaya (1998), maksimum heptaklor bozunma hızını optimum fiziksel şartlar altında araştırmış ve heptaklor biyodegradasyonunun *Phanerochaete chrysosporium* ME 446 ile çalışmaları neticesinde biyodegradasyon için optimum pH'yı 5, inkübasyon periyodunu 20 gün, inkübasyon sıcaklığını 30-35 °C ve optimum pestisit konsantrasyonunu 50 µM olduğunu belirtmişlerdir.

Dönmez ve Öztürk (1998) yaptıkları bir çalışmada Akşehir Gölü'nden izole ettikleri *Rhodopseudomonas palustris*'in 6 adet suşu ile benzoat, catechol, piridine ve pyrazolini anaerobik şartlar altında biyolojik olarak parçaladıklarını ve bu biyodegradasyonun daha önce literatürde geçmediğini belirtmektedirler.

Benitez ve diğ. (2002) ileri oksidasyon prosesleri, UV ve ozon kullanarak carbofuran degradasyonunu araştırmışlar ve carbofuran gidermede en etkin prosesin photo-Fenton olduğunu belirtmektedirler. Bu çalışmada polikromatik UV ışığının carbofuranın foto bozunmasının ozon prosesinden daha düşük verimde olduğunu ifade ederek UV ışığı ile H₂O₂ prosesinin beraber uygulandığında carbofuran bozunması arttığından bu birleşik sistemi bu tür degradasyonlar için önermektedirler.

Soto-Chinchilla ve diğ. (2004) metil amin içerisinde karbaril pestisitinin foto parçalama ile hızla parçalanabildiğini ve bu yöntemin geleneksel hidroksil ortamlarından daha kolay uygulanması ve kısa sürede analiz edilebilme avantajlarına sahip olduğunu belirtmektedirler.

Achew ve diğ. (1997), klorlama metotları ile dezenfekte edilen sulardaki dezenfeksiyon yan ürünlerinin toksisitesi sebebiyle ekoloji ile uyumlu bir metot

önermektedirler. Bu çalışmada fotokimyasal dezenfeksiyon proseslerini teşvik amacıyla güneş ışığı ve yapay UV ışığını kullanan yeni bir dezenfeksiyon sistemi oluşturmuşlardır.

Lin ve diğ. (1999) yüzeysel sulara metaklor ve atrazin toksisitesine yapay güneş ışığının etkisini araştırdıkları bir çalışmada, yapay güneş ışığına (0, 2 ve 40 kJ/m²) maruz bırakılan yüzey sularındaki metaklor ve atrazin toksisitesindeki değişimleri izlemişlerdir. Bu çalışma neticesinde testler, nehir ve körfez sularındaki her iki pestisit için ışık yoğunluğunun artması ile toksisitenin düştüğünü göstermiştir. Nehir sularında pestisit foto degradasyonu mümkün olmasına rağmen askıda ve organik madde içeriği yüksek körfez sularındaki toksisitenin her iki pestisit için daha düşük olduğunu bulmuşlardır.

Perin-Ganier ve diğ.(2001) toprakta isoproturan herbisitinin biyodegradasyonuna besin ilavesinin ve çamur ıslahının etkisini araştırmış ve kanalizasyon çamurunun toprakta organik madde mineralizasyonunda artış meydana getirmesine rağmen isoproturan biyodegradasyonu üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını belirtmektedirler.

Sundaram ve Curry (1996) azadirachtin insektisitinin foto stabilizasyonu üzerinde bazı UV ışığının etkisini araştırmış ve UV ışık dağılım verilerine dayanarak UV'nin pestisitleri kararlı hale getirmek için kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Awasthi ve diğ. (2000) endosülfan izomerlerinin biyodegradasyonunu etkileyen faktörleri araştırdıkları bu çalışmada, endosülfan izomerlerinin biyodegradasyonunu etkileyen faktörlerin aşı miktarı, endosülfan konsantrasyonu, nem içeriği, pH, karbon kaynağının varlığı olduğunu belirtmektedirler. Bu çalışmada ilave karbon kaynağının varlığında, ıslak topraktaki biyodegradasyonun fazla olduğunu ve biyodegradasyon için optimum pH'ın 8.5, ayrıca biyodegradasyon hızının endosülfan konsantrasyonunun 5 mg/g toprak'a kadar arttığını, daha yüksek endosülfan konsantrasyonlarında ise inhibisyon etkisinin gözlemlendiğini tespit etmişlerdir.

Sanchez ve diğ. (2004) toprakta pestisit biyodegradasyonuna kanalizasyon çamurlarının etkisini araştırdıkları çalışmada, pestisit kalıntılarının biyodegradasyonunun toprağın mikroorganizma popülasyonunda değişimler meydana getirdiğini belirtmektedirler.

Carter ve diğ. (1997) kloropikrin emisyonlarının atmosferik etkilerini tayin etmek için deneysel ve model bir çalışma yürütmüş ve kloropikrinin suni güneş ışığı altında ortalama foto parçalanma veriminin % 87±13 olduğunu gözlemişlerdir. Elde edilen değerlerin foto bozunma mekanizmasına bağlı olarak yapılan varsayımlar ve çevresel şartlara bağlı olarak değiştiğini belirtmektedirler. Bu çalışmada elde edilen verilerin ışık kaynakları arasındaki farklardan dolayı havadaki kloropikrin bozunması ile ilgili önceki çalışmalarla uyumadığını tespit etmişlerdir.

Karpouzas ve diğ. (2000), *Pseudomonas putida*nın ethoprophos biyodegradasyonun çalışmasında, dezenfektan madde ilave edilmiş ve edilmemiş topraklardaki biyodegradasyon hızının aynı derecede olduğunu tespit etmişlerdir. Daha düşük aşı seviyesinin kullanıldığı çalışmalarda ise sadece dezenfektan madde ilave edilmiş topraklarda hızlı bir parçalanma elde edildiğini belirtmektedirler.

Crank ve Mursyidi (1992) bazı organosülfür pestisitler üzerine yaptıkları fotokimyasal bir çalışmada, Captan, Captafol ve Folpet ticari fungusitlerinin UV fotolizi, fotooksidasyon ve görünür ışık oksidasyonuna uğradığını ve degradasyon ürünlerinin sülfür, imitler, kükürt dioksit, karbon dioksit ve HCl olduğunu rapor etmişlerdir.

Foster ve diğ. (2004), kirletilmiş topraklardan izole edilmiş mezofilik bakterilerle ethionun aerobik bozunmasını araştırmış, *pseudomonas* ve *azospirillum* türlerinin biyodegradasyonda etkin olarak kullanılabileceğini rapor etmişlerdir. Ayrıca elde edilen veriler mikrobiyal büyüme ile ethionun hızlı degradasyonunu desteklediğini ve sonuçların biyolojik ıslah stratejilerinin geliştirilmesinde bir anlama sahip olduğunu belirtmektedirler.

Lanyi ve Dinya (2004) güneş ışığındaki UV ışığı doğal ortamda pestisitlerin akıbetine tesir eden biyotik ve abiyotik faktörlerin en güçlülerinden biri olduğunu belirtmektedirler. Bu çalışmada kullanılan tiyol karbamatların ortalama bozunma hızını %2.9-8.2 arasında gözlemlemişlerdir.

Sakkas ve diğ. (2001) diklorofluanit biositinin fotokimyasal davranışını doğal ve yapay güneş ışığına maruz bırakılmış saf ve doğal sularda incelemiş ve bütün durumlarda fotokimyasal degradasyonun birinci dereceden reaksiyonlar yoluyla gerçekleştiğini bulmuşlardır.

Hosangadi ve Asgaonkar (1996) laboratuvar şartlarında UV ve güneş ışığına maruz bırakılan fluresol-butilin fotolizini incelemiş ve fluresol-butilin hızla bozunabilen bir pestisit olduğunu bulmuşlardır. Fotoliz ürünlerinin hem UV hem de güneş ışığı etkisi altındaki durumlarının her ikisinde de aynı olduğunu rapor etmişlerdir.

Schrap ve diğ (2000) pestisitler gibi oraganik kimyasalların biyolojik olarak parçalanmasını belirlemek için yüzeysel sulardan alınan karışık kültürü kullanarak ve uzun süren test şartlarında sürekli bir sistemle dikloran, 2,6 dikloro-4-nitroanilin gibi pestisitlerin parçalanmasını incelemişlerdir. 66 günlük deney periyodu sonunda kemostat sisteminde dikloran'ın başlangıç konsantrasyonundan oldukça düşük seviyelere indiğini belirtmektedirler.

Mycobacterium smegmatis üzerine azole antifungal bileşiklerin bakteriyel ve inhibitör etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, sözkonusu türün tüm azole bileşiklerine duyarlı olduğu savunulmaktadır (Jackson ve diğ., 2000).

Gupta ve Baummer (1996) *pseudomonas* ve *actinomyces* türlerini içeren mikroorganizmaların atrazin ve diğer pestisitleri toprakta parçalayabildiklerini belirtmektedirler. Bu amaçla, atrazin topraktaki 2-3 mg/L'lik konsantrasyonlarının tavuk kesimhane artıkları ile parçalamaya çalışmış ve 30 günlük deneme süresi sonunda toprakta atrazin %86'sının parçalanabildiğini belirtmektedirler. Atrazin bozunma hızının tavuk kesimhane artıklarının ilavesi ile iki katına çıktığını tespit etmişlerdir.

Aldrikap'ın biyolojik parçalanması ile ilgili bir çalışmada, aldrikap ile bulaşmış toraklardan izole edilen *Methylosinus* kültürü kullanılmış ve paket yataklı reaktöre yerleştirilen kültürler ile çalışılmışlardır. Geri devir uygulanması halinde 24 saatte % 50, 4 günlük periyodun sonunda ise % 100 giderim olduğu belirtilmiştir (Kök ve diğ., 1999).

Aufhammer ve diğ. (1998), iki *amaranth* kültürünün bakteriyal germinasyonu üzerine ışık, sıcaklık ve pestisitlerin etkilerini incelemek amacıyla inkubatörlerde yedi seri deney yapmışlardır. Yapılan çalışmada 16 °C nin üzerinde diklorofluamid pestisitinin antiseptik etkiye sebep olduğunu tespit etmişlerdir.

Pestisitlerin topraktaki davranışlarının incelendiği bir diğer çalışmada, bazı İtalyan topraklarındaki karbofuranın biyolojik parçalanması incelenmiş ve *arthrobacter*, *pseudomonas*, *bacillus* ve *actinomyces* türlerinin pestisitlerin biyodegradasyonu üzerinde etkili mikroorganizmalar olduğu tespit edilmiştir. Bu topraklardan izole edilen türlerin karbofuranın ana metabolik faaliyetlerde kullandığı belirtilmektedir (Ambrosoli ve diğ., 1996).

Azopirillum brasilense'nin mikrobiyal aktiviteleri üzerinde diazinon ve profenofos insektisitlerinin etkilerinin araştırıldığı başka bir çalışmada diazinonun mikrobiyal aktiviteyi engellemediği, mikroorganizmanın azot bağlamasının engellenmediği tespit edilmiş ve buna karşın profenofosun inhibitör etki göstererek azot bağlama yeteneğini azalttığı tespit edilmiştir (Gomez ve diğ., 1999).

Armenante ve diğ., (1999) halojenlendirilmiş fenolik bileşiklerin aerobik - anaerobik arıtımını araştırmışlardır. Bu çalışmada 2,4,6-triklorofenolün aerobik-anaerobik sistemle tamamen giderildiğini, ancak 2,4-dikloropestisit ve 4-klorofenolün sınırlı giderime sahip olduğu vurgulanmıştır.

Pavel ve diğ. (1998), topraktaki metribuzin ve dikampa'nın anaerobik ortamda parçalanmasını araştırmışlardır. Elde edilen bulgulara göre söz konusu pestisitlerin toprak yüzeyindeki aksine anaerobik alt katmanlarda daha iyi giderildiğini saptamışlardır. Ancak dicambanın aksine metribuzin gideriminin daha yavaş gerçekleştiği belirtilmektedir.

Toprak ve suda seçilmiş bazı zirai kimyasalların fotolizinin araştırıldığı bir çalışmada TiO₂ ve humik maddelerin varlığında fototransformasyon deneyleri yapılmış ve son ürünlerin *Daphnia magna* üzerinde zararlı etkisinin oluşmadığı sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada

analitik ölçekte pestisitler kullanılarak 290 nm dalga boyunda UV ışığa maruz bırakılmıştır (Mansour ve diğ., 1999).

Sulu çözeltilerdeki karbendazim'in foto bozunmasının araştırıldığı bir çalışmada ise, farklı pH'larda ve iki farklı çözünmüş oksijen konsantrasyonlarında parçalanma kinetikleri belirlenmiştir. Elde edilen veriler pH ve çözünmüş oksijen konsantrasyonundaki artışın parçalanma hızı ve kinetikler üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir (Panades ve diğ., 2000).

Johnson ve diğ. (1998), bir akifer içindeki doymuş ve doymamış bölgelerde havalı şartlarda isoproturon'un biyolojik giderimi ve sorbsiyonunu araştırmışlardır. Toprak yüzeyinin 3 m altında isoproturon'un oldukça düşük düzeyde parçalandığını, daha sığ bölgelerdeki parçalanma hızının arttığı ve laboratuvar mikroorganizmalarıyla yapılan deneylerde ise nem içeriği ve organik karbon muhtevasının parçalamada önemli bir etkiye sahip olmadığı tespit etmişlerdir.

Aynı araştırmacılar yaptıkları bir diğer çalışmada ise isoproturon, antrazine gibi herbisitlerin akiferdeki parçalanabilirliğini araştırmışlar ve yer altı suyundaki bakterilerin bu herbisitleri 20 °C'deki laboratuvar şartlarında olduğu gibi 10 °C sıcaklıkta da kolaylıkla parçalayabildiklerini belirtmişlerdir (Jhonson ve diğ., 2000)

Samsonov ve Pakrovskii (2001), yüksek yoğunluklu pestisitlerin fotoparçalanmasını halojen veya civa lambaları ve güneş ışığına maruz bırakarak incelemişlerdir. Deneysel çalışmalarında ince film içerisinde tutulan dört adet pestisit bu kaynaklara maruz bırakılmış ve fotoparçalanma hızları belirlenerek, pestisitlerin güneş ışığı altında parçalanabildiği ve pestisit türüne göre fotokataliz hızlarının değiştiği ortaya konmuş ve kinetikleri çıkarılmıştır.

Germain ve diğ. (2000) ise, etil ve metil parathion'un termal bozunmasını araştırmışlardır. Maksimum parçalanma hızı, etil parathion için 130 °C, metil parathion için 100 °C olarak saptamışlardır.

Protzman ve diğ. (1998), geliştirdikleri bir ardışık yataklı biyofilm reaktöründe *Agrobacterium radiobacterim* vasıtasıyla atrazinin arıtılabilirliğini araştırmışlardır. Karbon kaynakları ve hidrolik bekleme sürelerinin değiştirilerek parçalanma hızı üzerinde bunların etkileri araştırılmıştır. Sonuçta ilave karbon kaynağı ile atrazine'nin parçalanma hızının arttığını, 22 °C' de 2 günlük hidrolik bekleme süresinde parçalanma hız katsayısının 0.44 saat⁻¹ olduğunu ve 7.günün sonunda atrazine'nin % 90 oranında parçalandığını tespit etmişlerdir.

Toprak bakterileri tarafından diuron ve diğer fenil üre herbisitlerinin hızlı biyodegradasyonunun araştırıldığı bir çalışmada da ekim yapılan alanlardan alınan killi, kumlu ve yüksek organik madde içeren tarım topraklarının pH ve nem içeriği ayarlandıktan

sonra laboratuvar ortamında inkubasyona maruz bırakılması ve bunu takiben ticari herbisitlerin zenginleştirilmiş kültürde parçalanması incelenmiştir. 15 °C' lik laboratuvar şartlarında ilave azot ve karbon varlığında, 5 günlük periyot sonunda diuron'un % 90 oranında giderildiği ve diğer herbisitlerin ise 5-20 günde aynı oranda parçalandığı bildirilmiştir (Verstraete ve Top, 1999).

Lu ve diğ. (1999) ise, propoxur'un fotokatalitik parçalanması üzerine titanyum ile kaplanmış absorbentlerin etkisini araştırmışlardır. Quratz, zeolit, cam, briket ve aktif karbon gibi yatak malzemesi üzerine titanyum dioksit ile kaplanmış materyaller kullanarak propoxur'un parçalanmasının incelendiği çalışmada, absorpsiyon özelliklerinden dolayı propoxur'un oksidasyonu için en iyi kompleksin granüler aktif çamur/TiO₂ olduğu sonucuna varmışlardır.

Hu ve diğ. (1998) de benzer çalışmalarında pudra halindeki aktif karbon üzerine sudaki iyonojenik aromatik pestisitlerin adsorbtif karakteristiklerini araştırmışlardır. Bu çalışmada asidik ve bazik pH 'ya sahip pestisitler üzerine pH'ı etkileri incelenmiştir. Sonuçlar freundlich izotermine uygulanmış ve oldukça yüksek düzeyde bu izotermine uyduğu tespit etmişlerdir.

3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLAMASI

3.1 Genel

Bu çalışmada serbest *Pseudomonas fluorescens* ve *Pseudomonas putida* ile kesikli kapta chlorpyrifos ve tebucunazole pestisitlerinin biyodegradasyonu amaçlanmıştır. Substrat tüketimi mikroorganizmaların faaliyetleri ve hücre metabolizmasındaki tepkimelerin bir sonucudur. Hücre metabolizmasındaki tepkimelerin çoğunun bilinmemesi ve mikrobiyal sistemlerin çeşitli etkilere ve kimyasal sistemlerden farklı şekilde etkilenmelerinden dolayı tüm sistemi tanımlayacak modeli oluşturmak oldukça güçtür. Bu nedenle çeşitli yaklaşımlar yapılarak sistem tanımlanmaya çalışılmıştır.

3.2. Kesikli Karıştırmalı Kap

3.2.1. Mikroorganizma üreme Kinetiği

Kesikli sistemde üstel üreme bölgesinde mikroorganizma derişiminin zamanla değişimi özgül üreme hızı ile karakterize edilir ve aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (3.1)$$

Burada,

X: Kuru mikroorganizma kütlesi (g/L)

μ : Özgül üreme hızı (sa⁻¹).

Bu eşitlik

T = 0 anında X = X₀

T = t anında X = X

sınır şartları ile çözüldüğünde Eş. 3.2 elde edilir.

$$\ln \frac{X}{X_o} = \mu t \quad (3.2)$$

Bu evredeki substrat tüketim hızı Eş. 3.3 ile verilir.

$$v = -\frac{1}{X} \frac{dC}{dt} \quad (3.3)$$

Burada;

v : Substrat tüketim hızı (mg veya g substrat/g k.mo. sa),

C : Substrat derişimi (mg veya g/L)'dir.

Mikroorganizmanın başlangıç derişiminin iki katına çıkması için geçen süre ise Eş. 3.4 ile verilir ve $t_{1/2}$, ikilenme süresi olarak adlandırılır.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (3.4)$$

Bu bölgedeki hücre üreme verimi, sabit üreme şartları altında ortamda tüketilen substrat derişimi ile mikroorganizma derişimi arasındaki sabit orandır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$Y_{x/c} = -\frac{\Delta X}{\Delta C} = -\frac{X - X_o}{C - C_o} \quad (3.5)$$

Burada;

C_{Fo} : Başlangıç substrat derişimi (mg veya g/L)

X_o : Başlangıç kuru mikroorganizma derişimi (g/L)

Bu ifadedeki negatif işaret, sistemdeki mikroorganizma derişiminin artması ile substratın zamanla azaldığını ifade eder. Üremeyi sınırlayan substratın tümünün harcandığı durumda maksimum organizma derişimine ulaşılacağı varsayılarak üreme verimi, Eş. 3.5'den ya da X_{max} karşı C_{Fo} grafiğinin eğiminden hesaplanır.

Bir tek substratın büyüme hızını sınırladığı durumlarda mikroorganizmanın büyüme hızını substrat derişimine bağlayan ifade Monod Eşitliği olarak bilinir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\mu = \frac{\mu_m C}{K_s + C} \quad (3.6)$$

Bu eşitlikte μ_m , maksimum üreme hızını (sa^{-1}), K_s ise doygunluk sabitini (g/L veya mg/L) göstermektedir. Monod bağıntısı, genellikle büyümenin yavaş ve hücre derişiminin düşük olduğu durumlarda geçerlidir. Hücre derişiminin yüksek büyümenin hızlı ve birden fazla substratın hız sınırladığı durumlarda farklı eşitlikler kullanılır.

3.2.1.1. Engellemeli (İnhibisyonlu) Büyüme

Özellikle atık gideriminde, ortamda toksik ve engelleyici bileşikler bulunur. Bu bileşikler mikroorganizmaların büyümesini ve BOİ/KOİ giderimini yavaşlatır. Ayrıca yüksek besin maddesi ve ürün derişimleri de inhibisyona neden olurlar. Bu durumlarda hız eşitliği inhibisyon terimini içerir.

a- Substrat İnhibisyonu: Substrat inhibisyonu, yüksek substrat derişimlerinde gözlenir. Substratın ortama yavaş yavaş ilave edilmesi ile giderilebilir. Bu inhibisyon genellikle rekabetsiz olmakla birlikte, bazı durumlarda rekabetli de olabilir (Edwards, 1970, Luong, 1987, Dursun, 1998).

Rekabetsiz inhibisyon,

$$\mu = \frac{\mu_m}{(1 + \frac{K_s}{C})(1 + \frac{C}{K_i})} \quad (3.7)$$

Burada

K_i = İnhibisyon sabiti (mg veya g/L)'dir.

$K_i \gg K_s$ ise;

$$\mu = \frac{\mu_m}{K_s + C + C^2 / K_I} \quad (3.8)$$

Rekabetli inhibisyon;

$$\mu = \frac{\mu_m C}{K_s (1 + \frac{C}{K_I} + C)} \quad (3.9)$$

b- Toksik Bileşen İnhibisyonu

Rekabetli inhibisyon;

$$\mu = \frac{\mu_m C}{K_s (1 + \frac{I}{K_I} + C)} \quad (3.10)$$

Burada I, toksik bileşen derişimi (g/L)'dir.

Rekabetsiz inhibisyon,

$$\mu = \frac{\mu_m}{(1 + \frac{K_s}{C})(1 + \frac{I}{K_I})} \quad (3.11)$$

Kısmi rekabetli inhibisyon;

$$\mu = \frac{\mu_m C}{K_s} \frac{1}{((1 + \frac{I}{K_I}) + S)(1 + \frac{I}{K_I})} \quad (3.12)$$

C



4.DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ

4.1 Genel

Tarımda kullanılan ilaçların atmosferde yayılması ve kalıcılığı bir çok faktörün etkisi altındadır. Özellikle güneş ışığı ve reaktif bileşikler nedeniyle ilaçlar atmosferde bazı değişikliklere uğrayabilirler. Pestisitlerin bazı özellikleri, örneğin aşırı derecedeki hareketlilik (yıkılabilirlik), dayanıklılık veya buharlaşma, çevre kirliliği açısından olumsuz sonuçlara yol açabilmektedir. Bu bakımdan pestisitlerin uygulanma sonrasındaki yazgılarının belirlenerek pestisit kirlilik potansiyelinin en aza indirilmesi önem arz etmektedir.

Seçilen pestisitlerin kaybolmasına güneşin, sıcaklığın ve UV ışığının (fiziksel parametrelerin) etkisini belirlendiği çalışmalar 3 cm çapında ve 20 cm uzunluğa sahip kuvars tüpler içinde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla farklı başlangıç konsantrasyonlarında chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerini içeren sulu çözeltiler hazırlandıktan sonra ağzı açık ve kapalı bulundurulan bir dizi kuvars tüpler içine bırakılmıştır. Bu numune kapları güneşli ortama, farklı sıcaklık ve UV ışığı etkilerine belli bir zaman boyunca maruz bırakılmış ve belli zaman periyotlarında sulu çözeltilerde kalan bakiye chlorpyrifos ve tebuconazole pestisit konsantrasyonları gaz kromatografisi ile tayin edilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise, *P. putida* ve *P. fluorescens* bakterilerinin chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerini içeren besi ortamlarında üretilmesi sağlandıktan sonra sıcaklık, başlangıç pH'ı, çalkalama hızı, başlangıç pestisit konsantrasyonu ve farklı besi ortamı parametrelerinin mikroorganizma üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkileri kesikli sistemde incelenerek optimum sıcaklık, başlangıç pH'ı, çalkalama hızı ve başlangıç pestisit konsantrasyonları tespit edilmiştir. Bütün deneysel çalışma boyunca fiziksel ve mikrobiyolojik etkiye maruz bırakılan chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerinin bozunma ürünlerinin miktar ve türlerinin ortaya konulması, analizlerde karşılaşılan güçlüklerden dolayı, bu çalışmanın kapsamı dışında tutulmuştur.

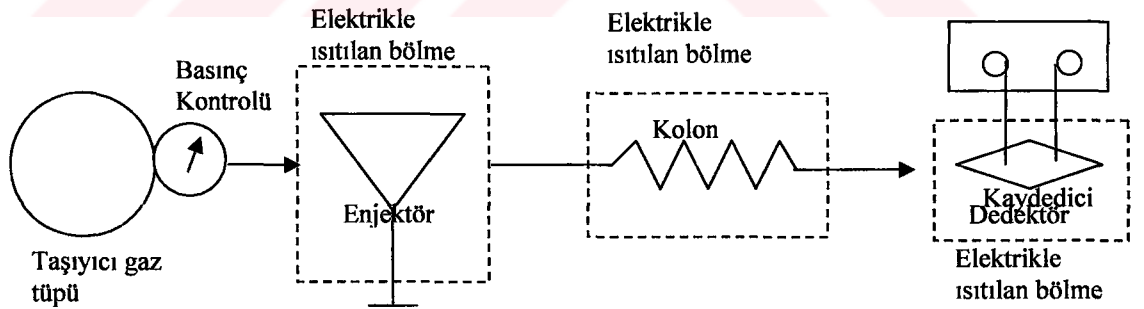
4.2. Gaz Kromatografisi

Gaz Kromatografisi, bir karışımda gaz halinde bulunan veya kolaylıkla buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirlerinden ayrılması amacı ile kullanılan kromatografi yöntemlerinin genel adıdır. Gaz kromatografisinde iki faz vardır. Bunlar;

- Yarıçapı küçük uzun bir boru içine yerleştirilmiş geniş yüzeyli (gözenekli) bir maddeden meydana getirilen sabit faz (kapiler veya dolgulu kolon),
- Bu sabit faz içindeki geniş yüzeyli madde arasından kolaylıkla geçen hareketli fazdır.

Gaz kromatografisinde hareketli faz gazdır ve adını da bundan almıştır. Gaz kromatografisinin en çok kullanılan türünde sabit faz, kieselguhr gibi inert bir katı dolgu maddesi üzerinde tutulmuş uçucu olmayan bir sıvı filmi olup bu yöntem gaz-sıvı kromatografisi adını alır. Gaz-sıvı kromatografisinde dolgu maddesi yerine doğrudan sıvı filmi borunun iç yüzeyine tutundurulabilir. Bu sıvı filmi sabit bir faz gibi davranır. Böylece kısa boylu dolgulu kolonlar yerine 0.2-0.5 mm iç çapında ve 10-50 m boyundaki kapiler kolonlar kullanılabilir. Kapiler kolonlar ile elde edilen verimlilik dolgulu kolonlara göre çok daha iyidir.

Kolonlar, karışımdaki en az uçucu bileşenin kaynama noktasının 10-25 °C daha yüksek sıcaklıkta tutulur. Şekil 2.3’de görülen gaz kromatografisi aletinde kolondan önce örneğin buharlaştırılması için ısıtılan bir bölme vardır. Kromatografi kolonu, sıcaklığı ayarlanabilen veya programlanabilen bir fırına yerleştirilmiştir. Sıvı örnekler bir şırınga yardımıyla bir septumdan giriş kısmına enjekte edilir. Alette ayrıca gaz akış hızını ayarlayabilen ve ölçen gereçler de vardır. Kolon çıkışına yerleştirilen uygun bir dedektörle izlenen sinyal, gerektiğinde elektronik bir integratör ile integre edilir.



Şekil. 4. 1. Bir gaz kromatografisi cihazının temel bileşenleri

Gaz kromatografisinde en yaygın kullanılan dedektör türleri ısısal iletkenlik dedektörü, elektron yakalama dedektörü, alev iyonlaşma dedektörü, alev fotometri dedektörü gibi dedektörlerdir. Alev iyonlaşma dedektöründe, kolondan çıkan gazlar bir H_2-O_2 karışımı

ile karıştırılarak yakılır ve iyonlaştırılır. Bu pozitif yüklü iyonlar daha negatif bir elektroda doğru çekilerek toplanır ve böylece bir elektrik akımı oluşur. Alev iyonlaşma dedektörü, alevde iyonlaşabilen moleküllere duyarlı olup, N₂, O₂, CO₂ ve H₂O moleküllerini algılayamaz. Dedektörün duyarlılığı, molekülde bulunan karbon atomu sayısı arttıkça artar ve yapıdaki oksijen, azot, kükürt veya halojen atomu sayısı arttıkça azalır.

Gaz kromatografisi, analizi istenen bileşenlerin ayrılması, belirtilmesi ve tayini güç üç probleme çözüm getirmektedir. Ölçmenin kısa sürede ve çok duyarlı şekilde başarılması metodun üstünlüğünü ortaya koymaktadır.

Gaz kromatografisine konan numune içindeki maddeler, azot, helyum, argon gibi taşıyıcı bir gazla sabit faz içinden sürüklenirler (taşınırlar). Bu arada numune içindeki gazlar veya sıcak bir hücrede gaz haline getirilen sıvılar sabit fazla aralarındaki ilgiye göre az veya çok tutulurlar. Ama er geç sürükleyici gaz tarafından dedektöre, oradan da atmosfere atılırlar.

Gazların sabit fazla hareketli faz arasında dağılmalarında çözünürlük, bağlanma, adsorplanma gibi olayların etkin olabileceği belirtilmektedir

Gaz kromatografik analiz, özellikle ilaç, uyuşturucu madde ve endüstriyel gaz analizlerinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Gündüz, 1994). Temizlenmiş ve konsantre edilmiş ekstraktaki pestisit kalıntılarının analizlerinde biyolojik, spektrofotometrik ve kromatografik metotlar kullanılmaktadır. Özellikle gaz sıvı kromatografisi (GLC) ile ng, pg seviyelerinde pestisit kalıntıları tayin edilebilmektedir (Hışıl, 1976).

4. 2. 1. Pestisitlerin Gaz Kromatografisinde Tayin Şartlarının Tespit Edilmesi

Bu çalışmada kullanılan chlorpyrifos ve Tebuconazole pestisitlerinin saf maddeleri Riedel-de Haen firmasından temin edilmiştir. Chlorpyrifos insektisiti %99.2, Tebuconazole fungusiti ise %99.4 saflıktadır. Chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerinin gaz kromatografisi ile analizler Martur ve arkadaşları (2003) tarafından verilen standart analiz yöntemine göre yapılmıştır. Bu analiz yöntemine göre, chlorpyrifos insektisinin etkin maddesi asetonda (%99.8) çözünerek 3139 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Tebuconazole fungusitinin ise dikloro metanda (%99,9) çözünerek 1882.6 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Her iki stok çözelti çalışma süresince derin dondurucuda -15 °C'de muhafaza edilmiştir. Her iki pestisit stok çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan çözücüler kullanılarak bu stok çözeltilerden syreltme ile 500-10 mg/L arasında bir dizi standart çözelti hazırlanmıştır.

Pestisitlerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde Unicam marka 610 series gaz kromatografisi ile integratör olarak Unicam marka 4815 Computing Integrator kullanılmıştır. Her iki pestisit gaz kromatografisinde en iyi tayin şartlarını belirlemek için, standart

çözeltilerin analizleri esnasında çeşitli sıcaklık, dedektör ve kolonlar ayrı ayrı denenmiştir. Her iki pestisitın tayin sınırını (tayin sınırı gürültü sınırının iki katıdır) tayin etmek amacıyla (Tutarlı, 1991); alev iyonlaşma (FI) dedektörü ve azot seçici (NS) dedektörü kullanılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda uygun kapiler kolon, dedektör ve sıcaklık programı elde edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak N₂ (azot) gazı kullanılmıştır. Bütün enjeksiyonlar 1µL hacminde yapılmıştır.

4.2. 2. Pestisit Standartların hazırlanması ve Pestisitlerin Nicel Olarak Analizi

Stok çözeltilerden seyrelme ile daha düşük konsantrasyonda çözelti elde etmek amacıyla, stok çözeltiler derin dondurucudan alınarak sıcaklıklarının oda sıcaklığına gelmesi için yeterince laboratuvar koşullarında bekletildi. Oda sıcaklığına gelen stok çözeltilerden seyreltme yapılarak 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L 'lik konsantrasyonlarda her pestisit için ayrı ayrı standart çözeltiler hazırlandı.

Pestisit analizlerinde pestisit miktarlarının tam ve kesin olarak yapılması çok önemlidir. Genellikle analiz neticesinde bulunacak pestisit konsantrasyonları düşük olduğundan pestisit analizlerinde güçlük çekilmektedir Gaz kromatografisi ile pestisitlerin nicel olarak analizi; bilinen konsantrasyonlarda hazırlanan pestisit standartlarının gaz kromatografisinde kromatogramlarının elde edilmesi ve konsantrasyonu bilinmeyen çözeltinin pik boyu (veya pik alanı) ile konsantrasyonu bilinen çözeltinin pik boylarının (veya pik alanlarının) mukayesesi ile yapılır (Tutarlı, 1991). Bunun için farklı konsantrasyonda hazırlanan standart pestisit çözeltileri gaz kromatografisine enjekte edilerek kromatogramları elde edildi. Kromatogramlardan pestisitler için elde edilen pik alanları veya pik boyları pestisit konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirildi Böylece her pestisit için bir kalibrasyon eğrisi elde edildi. Numunelerdeki pestisit konsantrasyonu, numuneye ait pik alanı veya pik boyu, kalibrasyon eğrisinden elde edilen denklemde yerine yazılarak bu pik alanına veya boyuna karşı gelen pestisit miktarı hesaplanarak tayin edilmiştir.

4.2. 3. Chlorpyrifos ve Tebuconazole Pestisitlerine Bazı Fiziksel Parametrelerin Etkisi

Her iki pestisit güneş, sıcaklık ve UV ışığına maruz bırakılmıştır. Bu amaçla her iki pestisitın etkin maddesi olduğu ilaçlarından 25 ve 50 mg/L konsantrasyonlarında iki farklı çözelti hazırlanmıştır. Her bir pestisitın iki farklı konsantrasyonuna sahip çözeltilerinden 100'er mililitre numune hem ağzı açık hem de ağzı kapalı cam erlenlere bırakılmıştır.

Her iki pestisit için hazırlanmış numune kapları gün boyunca güneş alabilen bir yere bırakılmış ve 10 gün ara ile bu kaplardan pipetle 10 mL numune alınmıştır. Pestisitlere sıcaklığın etkisinin araştırıldığı çalışmalarda farklı konsantrasyonlarda hazırlanan pestisit çözeltileri ağzı açık ve kapalı kaplara konduktan sonra 3 farklı sıcaklığa ayarlanmış ve dışarıdan ışık almayan etüvlere yerleştirilmiştir. Ağzı açık ve kapalı bu kaplardan her 10 günde bir numune alınarak içinde kalan pestisit miktarları gaz kromatografisi ile tayin edilmiştir. Pestisitlere UV ışığının etkisi yine ışık almayan etüvlerde yapılmıştır. UV deneylerinde, UV ışık geçirgenliğinden dolayı kuvars camdan yapılmış ve ağzı kapalı olan tüpler kullanılmıştır. UV deneyleri için kullanılan etüvün sıcaklığı 20 °C’de sabit olarak yapılmıştır.

4.2. 4. Numunelerin Gaz Kromatografisi Analizlerine Hazırlanması

Çalışmaya konu olan chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerin güneş, sıcaklık ve UV ışığı etkisiyle kaybolmasındaki paylarını tespit etmek için bu pestisitlerin ticari olarak satılan ilaçlarından belirli konsantrasyonlarda sulu çözeltiler hazırlandı. Bu sulu çözeltiler ağzı açık ve kapalı olan kaplara konduktan sonra güneş, etüvde sıcaklık ve etüvde UV ışığına maruz bırakılmıştır. Ağzı açık ve kapalı kap olarak 250 mL’lik erlenler kullanılmıştır. Ancak UV ışığına maruz bırakılan örnekler ışın maksimum oranda numuneye tesir etmesi amacıyla kuvars tüplere konulmuştur.

İki farklı konsantrasyonda hazırlanan pestisit çözeltilerinden 10 günlük periyotlarla ağzı açık ve ağzı kapalı kaplardan pipetle 10 mL numune alınmıştır. Ağzı açık kaplarda bulunan numunelerin suyu buharlaşmadan dolayı bittiğinden hacmi o zaman periyodunun başındaki hacme su ile tamamlanmıştır. Ağzı açık kabın dibinde kurumuş halde bulunan pestisit homojenize edilmesi amacıyla tekrar suda dağılması sağlandıktan sonra analizler için numune alınmıştır.

Ağzı açık ve kapalı kaplardan alınan bu numunelere eşit hacimde dikloro metan ilave edilerek sulu numunelerden pestisitler ekstrakte edilmiştir. Su-dikloro metan karışımı vorteks cihazı ile 1 dakika boyunca çalkalandıktan sonra fazların birbirinden tamamen ayrılması amacıyla numune tüpleri dinlenmeye bırakılmıştır (Sakkas ve diğ. 2001). Fazlar tamamen ayrıldıktan sonra dikloro metan ortamdan ayrılarak yeni numune tüplerine alınmış ve pestisit analizleri yapılmaya kadar -15 °C’ye kadar soğutulabilen bir derin dondurucuda muhafaza edilmiştir. Gaz kromatografisinde analizler yapılmadan önce derin dondurucudan numune tüpleri ortam sıcaklığına geldikten sonra analizlenmiştir. Chlorpyrifos insektisitinin gaz

kromatografisinde optimum tayin şartları Tablo 4. 1' de; tebuconazole fungusitinin gaz kromatografisinde optimum tayin şartları ise Tablo 4. 2' de verilmiştir.

Tablo 4. 1. Chlorpyrifos insektisitinin gaz kromatografisinde optimum tayin şartları

Dedektör	Alev İyonlaşma Dedektörü (FID)
Kolon	Restek Marka Rtx-5MS (Crossbond % 5diphenyl-%95 dimethyl polysiloxane) programlanabilir sıcaklık 350 °C, bozunmaya başladığı sıcaklık 330 °C
Kolon Boyutları	0.25 mm iç çap- 30 m uzunluk
Sıcaklıklar	
Enjeksiyon Ünitesi	300 °C
Kolon	280 °C
Dedektör	300 °C
Gaz Akış Hızları	
Hava	330 mL/dak
Hidrojen	33 mL/dak
Taşıyıcı Gaz (N ₂)	1.4 mL/dak (10 lb/in ²)
Taşıyıcı Gaz +Referans Gaz	30 mL/dak
Enjeksiyon Tekniği	
Split	1/25
Kaydedici Kağıt Hızı	0.5
AT	64
Alıkonma Zamanı	5.17 dak

Tablo 4. 2. Tebuconazole fungusitinin Gaz Kromatografisinde Optimum Tayin Şartları

Dedektör	Alev İyonlaşma Dedektörü (FID)
Kolon	Restek Marka Rtx-5MS (Crossbond % 5diphenyl-%95 dimethyl polysiloxane)
Kolon Boyutları	0.25 mm iç çap- 30 m uzunluk
Sıcaklıklar	
Enjeksiyon Ünitesi	310 °C
Kolon	300 °C
Dedektör	310 °C
Gaz Akış Hızları	
Hava	330 mL/dak
Hidrojen	33 mL/dak
Taşıyıcı Gaz (N ₂)	1.4 mL/dak (10 lb/in ²)
Taşıyıcı Gaz +Referans Gaz	30 mL/dak
Enjeksiyon Tekniği	
Split	1/25
Kaydedici Kağıt Hızı	0.5
AT	64
Alıkonma Zamanı	6.95 dak

4. 3. Mikroorganizma Üretimi

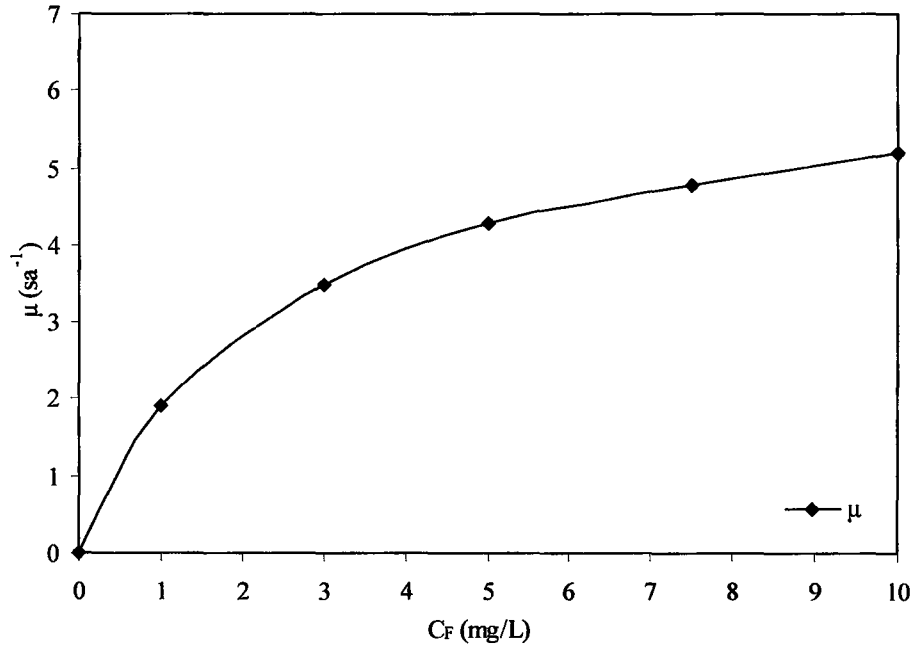
Literatür araştırması sonucunda pestisit biyodegradasyon çalışmalarında kullanılmış olan mikroorganizmalar tespit edilmiş, ancak bu mikroorganizmalardan sadece iki tanesi American Type Culture Collection'dan elde edilebilmiştir. American Type Culture Collection (A.T.C.C)' dan sağlanan NRRL B-252 kodlu *P. putida* ve NRRL B-1603 kodlu *P. fluorescens* çalışmalarda kullanılmak üzere laboratuarda üretilmiştir. *P. putida* ve *P. fluorescens*'ın üretiminde kullanılan zengin sıvı besiyerinin bileşimi Tablo 3.1' de verilmiştir.

Tablo 4.3. *P. putida* ve *P. fluorescens*' ın Üretiminde Kullanılan zengin Sıvı Besiyerinin Bileşimi

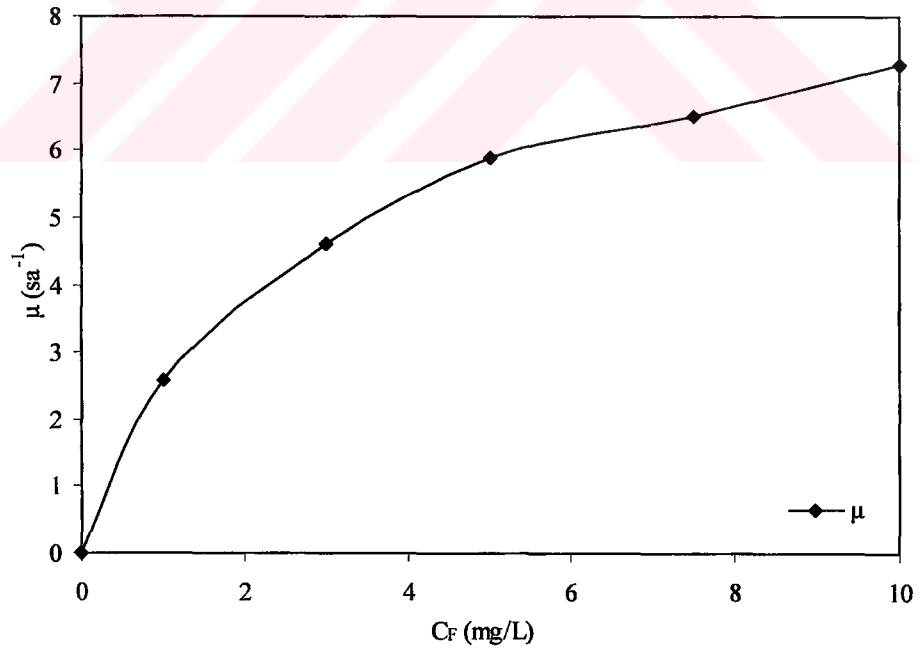
Bileşen	Konsantrasyon (g/L)
Glukoz	3
Maya özütü	2
Bakteriyolojik pepton	2
K ₂ HPO ₄	1
KH ₂ PO ₄	1
(NH ₄) ₂ .SO ₄	1
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,05

Liyofilize halde getirilen bakteri kültürü, önce içinde agarlı katı besin ortamı bulunan petri kutularında ve içinde yatık agar bulunan tüplerde 30 °C deki etüvde üretilerek aktifleştirilmiş, daha sonra bu ortamlardan yine glukoz içeren zengin sıvı besin ortamlarına aktarılmıştır. Tablodaki bileşime sahip besiyerinden 250 mL' lik erlenlere 100 mL ilave edilerek, erlenlerin ağızları pamuk tıkaç ve alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Bu şekilde sterilizasyona hazırlanan besiyerleri 121 °C' de 45 dakika süre ile otoklavda bekletilerek sterillenmiştir. Sterillenerek üretime hazırlanan besiyerine her iki bakteri ayrı ayrı 1/10 oranında aşılanmıştır. Daha sonra 30 °C sıcaklık ve 100 rpm karıştırma hızında çalışan orbital inkübatörde 72 saat süre ile bekletilerek, *P. putida* ve *P. fluorescens*'ın üremesi gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada kullanılan mikroorganizmalara substrat inhibisyonunun etkisinin ortaya konulması amacıyla pestisit içermeyen besi ortamında, glukoz miktarı 3-10 g arasında değiştirilerek incelenmiştir. Elde edilen verilere göre *P. putida* ve *P. fluorescens*'ın üremesi üzerine tek başına glukozun inhibe edici bir etkisinin olmadığı Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'den görülmektedir.



Şekil 4.2. Başlangıç glukoz miktarının *P. putida* mikroorganizmasının özgül üreme hızına etkisi (T=30 °C, X_0 = 10 mL, KH=100 rpm)



Şekil 4.3. Başlangıç glukoz miktarının *P. fluorescens* mikroorganizmasının özgül üreme hızına etkisi (T=30 °C, X_0 = 10 mL, KH=100 rpm)

4.3. 1. Mikroorganizmanın Pestisit İçeren Ortama Alıştırılması

Mikroorganizmaların pestisit gibi toksik organik bileşiklere alıştırılması, mikrobiyal aktivitenin arttırılabilmesi için yapılması gerekli olan önemli bir işlemdir. Alıştırma süresi kullanılan aşının niteliklerine bağlı olarak birkaç saatle birkaç hafta arasında değişir (Buitron ve diğ.,1990). Bu doğrultuda *P. putida* ve *P. fluorescens*'ın pestisitlere alıştırılması için bir dizi deney yapılmıştır.

Mikroorganizmaların her iki pestisite alıştırılması işlemi kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. Önce 3 g/L glukoz + 0.01 g/L pestisit içeren sıvı besin ortamları hazırlanmış ve hazırlanan sıvı besin ortamına 3 g/L glukozlu ortamda üremiş kültürlerden ekim yapılmıştır. Üreme gözlemlendikten sonra mikroorganizmanın alıştırma işlemine devam edilmiştir. Alıştırma işlemi, 1 g/L glukoz + 0.01 g/L pestisit, 0.5 g/L glukoz + 0.01 g/L pestisit ve 0.0 g/L glukoz + 0.01 g/L pestisit içeren ortamlarda aynı şekilde yapılarak, daha sonra biyodegradasyon ortamına aktarılmıştır. Alıştırma periyodu çözeltideki mikroorganizma kütlelerinde meydana gelen artış tespit edilerek izlenerek mikroorganizmanın pestisitli ortama alıştırma sürecinin gerçekleştiğine karar verilmiştir. Biyodegradasyon çalışmalarında kullanılan besin ortamı bileşimi Tablo 4.4' de verilmiştir. Alıştırma işleminden sonra üretilmiş mikroorganizma 1/10 oranında bu ortama ilave edilerek biyodegradasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.4 deki bileşime göre hazırlanan çözeltiye, deneyin niteliğine göre değişen miktarlarda incelenen pestisit eklenmiştir.

Tablo 4.4. Biyodegradasyon çalışmalarında kullanılan besin ortamı

Bileşen	Konsantrasyon (g/L)
Glukoz	0,5
K ₂ HPO ₄	1
KH ₂ PO ₄	1
(NH ₄) ₂ .SO ₄	1
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,05

Çalışılan ortamlarda oluşabilecek her türlü enfeksiyonun engellenmesi için tüm canlı organizmayla yapılan çalışmaların steril şartlarda gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Besin ortamı içeren erlenler, tüpler ve pipetler 121 °C' de otoklavda 45 dakika tutularak sterillemiştir. Ekim işleminin gerçekleştirildiği çevre ekimden önce etil alkol ile kimyasal olarak sterillemiştir ve belli bir süre UV lambası kullanılmıştır. Ekimler bek alevi karşısında,

sterilizasyonun bozulmayacağı şekilde yapılmıştır. Aktif halde üretilmiş olan katı ve sıvı besin ortamı içeren tüp ve erlenler, 4 °C'de buzdolabında saklanmıştır. Buzdolabında saklanan mikroorganizma 15 günde bir yeni besin ortamlarına nakledilerek mikroorganizmanın aktifliğini korunması sağlanmıştır.

4. 3. 2. Pestisit çözeltilerinin hazırlanması

Chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerinin *P. putida* ve *P. fluorescens* mikroorganizmalarıyla biyodegradasyonunda Sarban 4 E ve Folicor WP 25 tarımsal ilaçlarından aktif madde bazında 2000 mg/L konsantrasyonunda stok pestisit çözeltileri hazırlanmıştır. Besi ortamına bu stok çözeltilerden istenilen konsantrasyonu oluşturacak şekilde pipet yardımıyla pestisit çözeltisi ilave edilmiştir.

4. 3. 3. Kesikli Düzendeki Çalışan Karıştırmalı Kaptaki Üreme Çalışmaları

Kesikli düzendeki üreme çalışmaları, içerisinde 100 mL besiyeri bırakılmış 250 mL'lik erlenlerde yapılmıştır. Biyodegradasyonda kullanılan bu erlenler sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışabilen orbital inkübatörlere yerleştirilerek pestisit biyodegradasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Kesikli düzendeki üreme çalışmalarında; 50 mL besiyeri 10 mL mikroorganizma ile karıştırıldıktan sonra, bu karışımın belirlenmiş konsantrasyonda pestisit içerecek şekilde besiyeri+mikroorganizma çözeltisine gerekli miktarda stok pestisit çözeltisi ilave edilmiştir. Daha sonra çalışma hacmi 100 mL' ye saf su ile tamamlanmıştır. Mikroorganizma konsantrasyonu hariç, hazırlanan deney düzeneğinin pH' sı ayrı ayrı ayarlanmış ve başlangıç pestisit konsantrasyonunun tayini için karışımdan örnek alınıp buzdolabında saklanmıştır. Daha sonra pH' sı ayarlanan üreme ortamı otoklavda 121 °C' de 45 dak. süre ile sterillendirilmiştir. Sterillenerek üretime hazırlanan pestisit içeren besiyerine 10 mL aşı *P. putida* ve *P. fluorescens* ayrı ayrı eklenerek sabit sıcaklık ve karıştırma hızında orbital inkübatörde 72 saat süre ile bekletilmiştir. Üreme tamamlandıktan mikroorganizmalar, 5000-6000 rpm' de 3 dakika santrifüjlenerek sıvı ortamdan ayrılmıştır. Mikroorganizmalar, 60 °C' de 12 saat süre ile etüvde, darası alınmış alüminyum folyo üzerinde bekletilerek kuru mikroorganizma konsantrasyonu belirlenmiştir. Sıvı kısım ise, pestisit tayini için hemen di kloro metan ile ekstrakte edilerek analize kadar derin dondurucuda saklanmıştır.

5.BULGULAR

5.1. Genel

Bu çalışmanın ilk bölümünde, seçilen pestisitlerin kaybolmasına güneşin, buharlaşmanın ve UV ışığının (fiziksel parametrelerin) etkisini belirlemek için farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki pestisit çözeltileri ağız açık ve kapalı olan kuarz tüpler içine bırakılmıştır. Bu numune kapları güneşli ortama, farklı sıcaklık ve UV ışığı etkilerine maruz bırakılarak kaybolma miktarları tayin edilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise, pestisitlerin *P. putida* ve *P. fluorescens* bakterileri ile biyodegradasyonu kesikli karıştırılmalı reaktörlerde incelenmiştir. Substrat olarak seçilen glukoz pestisite ek karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Deneylerde serbest *P. putida* ve *P. fluorescens* ile kesikli sistemde başlangıç pH'ı, sıcaklık ve başlangıç pestisit konsantrasyonu gibi parametrelerin substrat tüketim ve mikroorganizma üretim hız ve verimliliklerine etkileri araştırılmış ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

5.2. Chlorpyrifos ve Tebuconazole Pestisitlerine Güneş Işığı, Sıcaklık ve UV Işığının Etkisi

5.2.1. Chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerine güneş ışığının etkisi

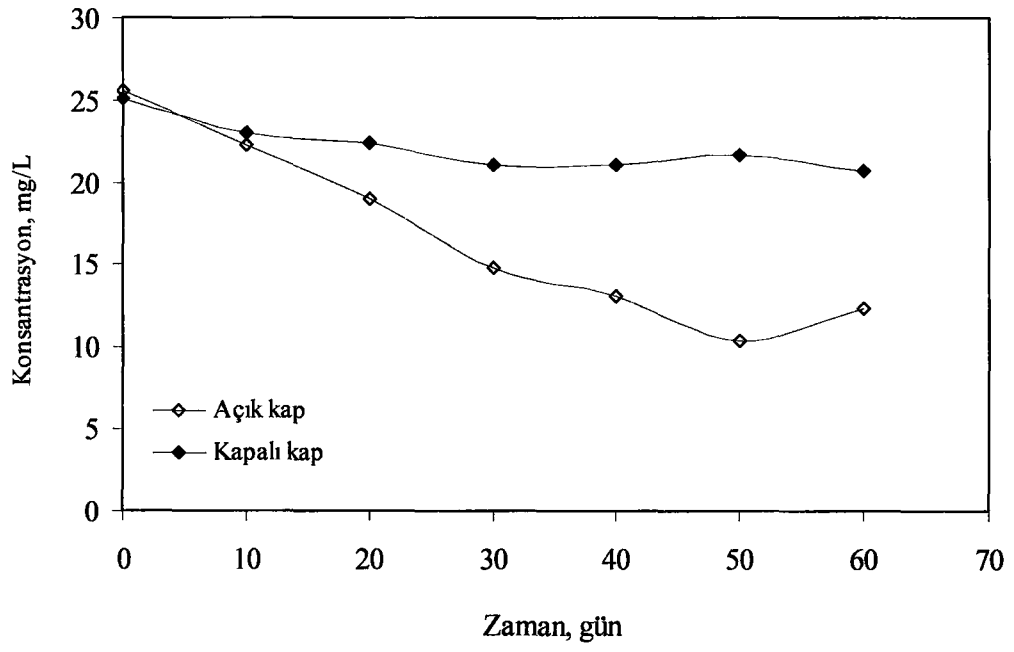
Pestisitler, buharlaşma ve daha sonra atmosfere karışma bakımından değişik özellikler gösterirler. Yüksek buharlaşma basıncı karakteristiği uygulamadan sonra şayet toprağı örtücü herhangi bir önlem alınmamışsa, hızlı bir şekilde toprak porlarından atmosfere doğru olan harekete neden olurlar. Metil bromid 20 °C'de 1380 mm Hg'lık çok yüksek buharlaşma basıncına sahiptir. Diğerleri bu kadar olmamakla beraber bazı herbisitler buharlaşma ile kayba yetecek kadar buharlaşma basıncına sahiptir. Buharlaşma yoluyla kayıplar, biosidin buharlaşma basıncı ve ortam sıcaklığına bağlıdır. Atmosferik analizler, düşük buharlaşma basınçlarına sahip DDT ve Dieldrin gibi pestisitlerin, buharlaşma yoluyla topraktan önemli miktarda kayba uğradıklarını göstermiştir (Haktanır, 1985).

Pestisitlerin buharlaşma hızları ile ilgili pek fazla çalışma yapılmamakla birlikte, "zararlı atık" sınıfında yer alan klorlu insektisitlerin bazılarının beklenilen aksine, yüzey sularından önemli ölçüde ve hızla buharlaşarak atmosfere karıştıkları belirtilmektedir (İnce, 1991). Ancak yüzey suları pestisit kalıntıları bakımından önemli bir ortam oluşturmadıklarından ve dökülme, sızma veya deşarj yoluyla sulara karışan pestisit kalıntılarının toprağı taşınma hızları yüksek olduğundan pestisit yazgısı incelenirken en

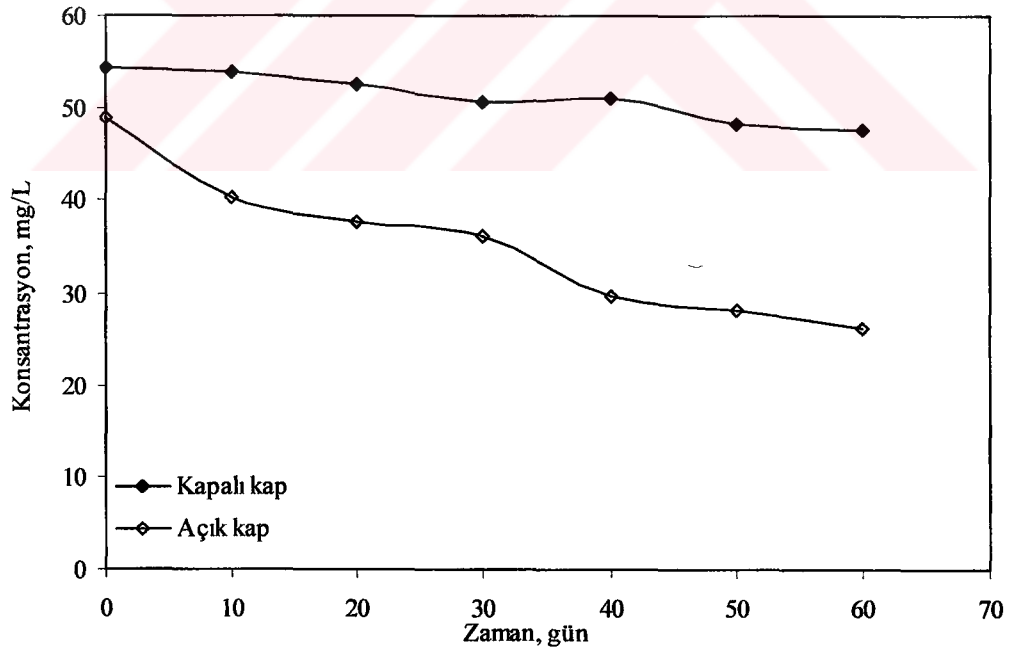
önemli kompartımanın toprak olduğu düşünölmektedir. Çünkü her ne amaçla kullanırsa kullanılsınlar pestisitlerin en yüksek pestisit kalıntıları toprakta bulunur (Sayın, 1988). Diğer taraftan buharlaşma yoluyla atmosfere taşındıklarında pestisitler fotokimyasal ayrışmaya maruz kalmaktadırlar.

Chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerine güneş ışığının etkisini belirlemek amacıyla ticari olarak Sarban 4 E (etkin maddesi chlorpyrifos) ve Folicor WP 25 (etkin maddesi tebuconazole) isimleri ile piyasada bulunan tarımsal ilaçlarından her pestisit için 25 ve 50 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında iki çözelti hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerden 100'er mL numune alınarak ağzı açık ve kapalı erlenlere bırakıldı. Bu şekilde hazırlanan pestisit içeren çözeltiler iki ay boyunca, günün güneşli zamanının tamamında güneş alabilen laboratuvar dışında bir ortama yerleştirilmiştir. Açık ve kapalı güneşe ışığına maruz bırakılan bu erlenlerden 10 günlük dönemlerde 10 mL örnek alınmıştır. Numune alınmadan önce erlenler iyice çalkalanmış ve pestisitlerin çözeltide homojen olarak dağılması sağlanmıştır. Ağzı açık erlenlerde bulunan çözeltilerin suyu 10 günlük dönemin sonunda bittiği için, çözelti hacmi daha önce alınmış numunelerden dolayı azaldığından, o dönemin başlangıç hacmine saf suyla tamamlandıktan sonra 10 mL numune alınmıştır. Alınan 10 mL'lik numunelerdeki pestisit dikloro metan ile ekstrakte edilmiş ve gaz kromatografisinde analizleri yapılmaya kadar derin dondurucuda muhafaza edilmiştir. Yapılan çalışmayı aynı şekilde kapsamamakla beraber literatürde güneş, sıcaklık ve UV ışının etkisiyle sulardan pestisit giderimi konusunda çok çeşitli çalışmalar mevcuttur (Schrapp ve diğ., 1999; Fallmann ve diğ., 1999; Arısoy ve diğ., 1997; Benitez ve diğ., 2002; Soto-Chinchilla ve diğ., 2004; Achew ve diğ., 1997; Lin ve diğ., 1999; Sundaram ve Curry, 1996; Crank ve Mursyidi, 1992; Lanyi ve Dinya, 2004; Hosangadi ve Asgaonkar, 1996; Panades ve diğ., 2000; Jhonson ve diğ., 2000; Germain ve diğ., 2000; Lu ve diğ., 1999).

Güneş ışığına maruz bırakılan numunelerin chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de; Chlorpyrifos insektisinin konsantrasyonunda meydana gelen değişimler ve oranlar Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'de, buharlaşma hızları ise Tablo 5.5 ve Tablo 5.6'da ayrıca verilmiştir.



Şekil 5. 1 Güneş altında chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_{Fo} = 25$ mg/L)

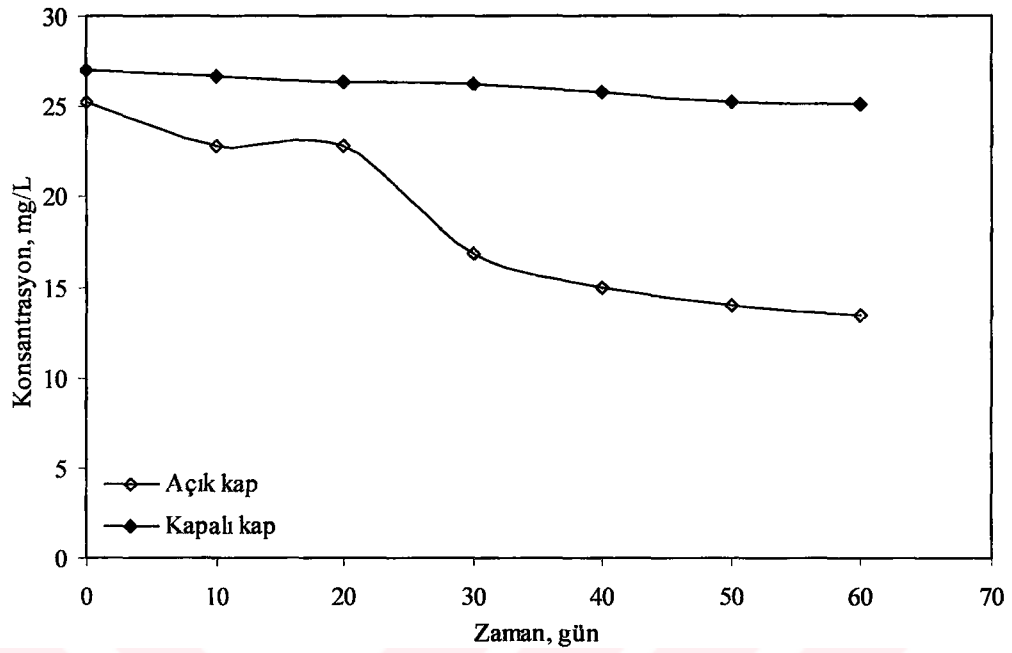


Şekil 5. 2 Güneş altında chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_{Fo} = 50$ mg/L)

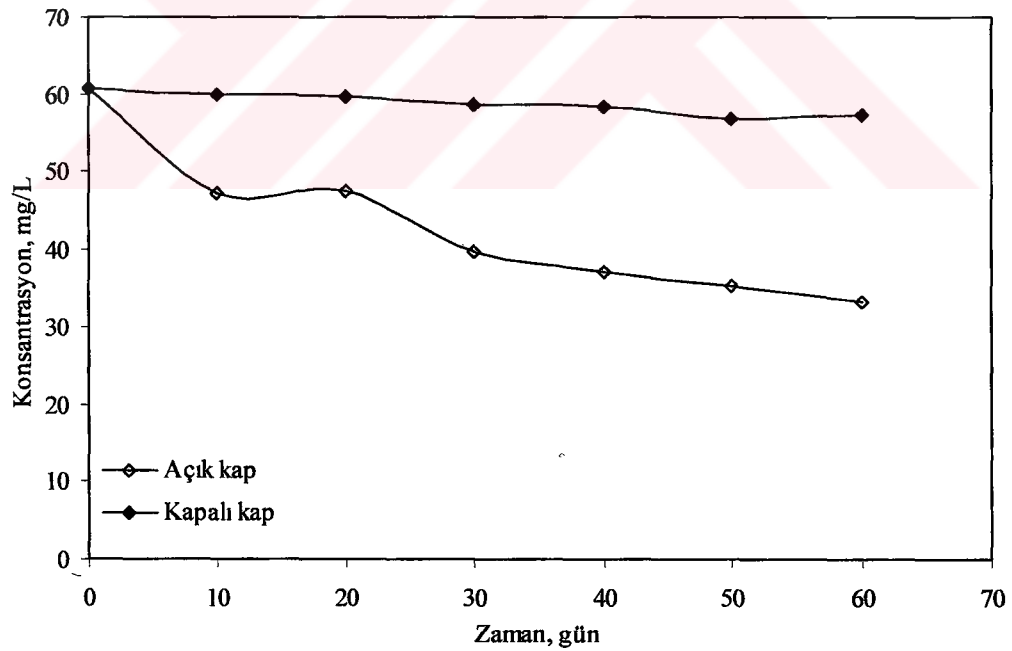
Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de görüldüğü gibi ağzı açık erlenlere bırakılan numunelerdeki chlorpyrifos konsantrasyonlarında hızla bir düşme olduğu gözlenmiştir. Ağzı açık kaba 25.59 mg/L başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki chlorpyrifos konsantrasyonu 60. günde % 51.86 azalarak 12.32 mg/L olarak tespit edilmiştir. Ağzı açık kaba 48,93 mg/L başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki chlorpyrifos konsantrasyonu ise 60. günde % 46.33 azalarak 26.26 mg/L olarak elde edilmiştir. Ağzı açık kaba 25.59 mg/l başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan pestisit çözeltisindeki pestisit buharlaşma hızı Tablo 5.5’de verilmiştir. Buna göre ağzı açık kapta bulunan ve 25.59 mg/L başlangıç chlorpyrifos pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.1327 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır. Yine ağzı açık kapta güneşe maruz bırakılan 50 mg/L başlangıç chlorpyrifos pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı ise 60. günün sonunda 0.2267 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır (Tablo 5.6.).

Yine Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de görüldüğü gibi, ağzı kapalı erlenlerdeki chlorpyrifos konsantrasyonlarında ise çok daha az bir azalma gözlenmiştir. Ağzı kapalı kaba 25.01 mg/L başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki chlorpyrifos konsantrasyonu ise 60. günde sadece % 17.19 azalarak 20.71 mg/L olarak tespit edilmiştir. Ağzı kapalı kaba 54.45 mg/L başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki chlorpyrifos konsantrasyonu ise 60. günde ancak % 12.58 azalarak 47.60 mg/L olarak tespit edilmiştir. Ağzı kapalı kaba 25.01 mg/l başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan pestisit çözeltisindeki pestisit buharlaşma hızı yine Tablo 5.5’de verilmiştir. Buna göre ağzı kapalı olan kapta bulunan ve 25.01 mg/L başlangıç chlorpyrifos pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda ancak 0.043 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır. Ağzı kapalı kapta 50 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonunda hazırlanan çözeltiden pestisit kaybolma hızı ise 60. günün sonunda 0.0685 mg pestisit/gün olarak elde edilmiştir Tablo 5.6.).

Güneş ışığına maruz bırakılan numunelerin tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 5.3 ve Şekil 5.4’de; Tebuconazole fungusitinin konsantrasyonunda meydana gelen değişimler ve oranlar ayrıca Tablo 5.3 ve Tablo 5.4’de, buharlaşma hızları ise Tablo 5.7 ve Tablo 5.8’de verilmiştir.



Şekil 5. 3 Güneş altında tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_{F0} = 25$ mg/L)



Şekil 5. 4 Güneş altında tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_{F0} = 50$ mg/L)

Tebuconazole için elde edilen Şekil 5.3 ve Şekil 5.4’de görüldüğü gibi ağzı açık erlenlere bırakılan numunelerdeki tebuconazole konsantrasyonlarında da chlorpyrifos insektisitinde olduğu gibi hızla bir düşme olduğu gözlenmiştir. Ağzı açık kaba 25.23 mg/L

başlangıç tebuconazole konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki tebuconazole konsantrasyonu 60. günde % 46.77 azalarak 13.43 mg/L olarak tespit edilmiştir. Ağzı açık kaba 60.58 mg/L başlangıç tebuconazole konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki tebuconazole konsantrasyonu ise 60. günde % 45.13 azalarak 33.24 mg/L olarak elde edilmiştir. Ağzı açık kaba 25.23 mg/l başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan pestisit çözeltisindeki pestisit buharlaşma hızı Tablo 5.7’de verilmiştir. Buna göre ağzı açık kapta bulunan ve 25.23 mg/L başlangıç tebuconazole pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.118 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır.

Ağzı kapalı erlenlerdeki tebuconazole konsantrasyonlarında ise daha az bir azalma gözlenmiştir. Ağzı kapalı kaba 26.96 mg/L başlangıç tebuconazole konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki tebuconazole konsantrasyonu ise 60. günde sadece % 6.86 azalarak 25.11 mg/L olarak tespit edilmiştir. Ağzı kapalı kaba 60.57 mg/L başlangıç tebuconazole konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki tebuconazole konsantrasyonu ise 60. günde sadece % 5.12 azalarak 57.47 mg/L olarak tespit edilmiştir. Ağzı kapalı kaba 26.96 mg/l başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan pestisit çözeltisindeki pestisit buharlaşma hızı ise, Tablo 5.7’de verilmiştir. Buna göre ağzı açık kapta bulunan ve 26.96 mg/L başlangıç tebuconazole pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.0185 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır. Yine ağzı kapalı kapta güneşe maruz bırakılan 50 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı ise 60. günün sonunda 0.0310 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır (Tablo 5.8).

5.2.2. Chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerine sıcaklığın etkisi

Güneş altında pestisit konsantrasyonunda meydana gelen kayıplar, fotokimyasal ayrışma ve ortam sıcaklığı ile açıklanabilmektedir. Pestisitler üzerine tek başına sıcaklığın etkisini ortaya koyabilmek için sadece pestisitler karanlık ortamda farklı sıcaklıkların etkisine maruz bırakılmıştır.

Chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerine sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla Sarban 4 E ve Folicor WP 25 tarımsal ilaçlarından her pestisit için yine 25 ve 50 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında iki çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden 100’er mL numune alınarak ağzı açık ve kapalı erlenlere bırakıldıktan sonra 3 ay süreyle farklı sıcaklıklara ayarlanmış olan 3 farklı etüve yerleştirilmişlerdir. Açık ve kapalı olarak etüvlere bırakılan bu erlenlerden 10 günlük periyotlarda 10 ml örnek alınmıştır. Numune alınmadan önce erlenler iyice çalkalanmış ve pestisitlerin çözeltide homojen olarak dağılması sağlanmıştır. Ağzı açık erlenlerde bulunan çözeltilerin su fazı dönemin başındaki ilk 24 - 48

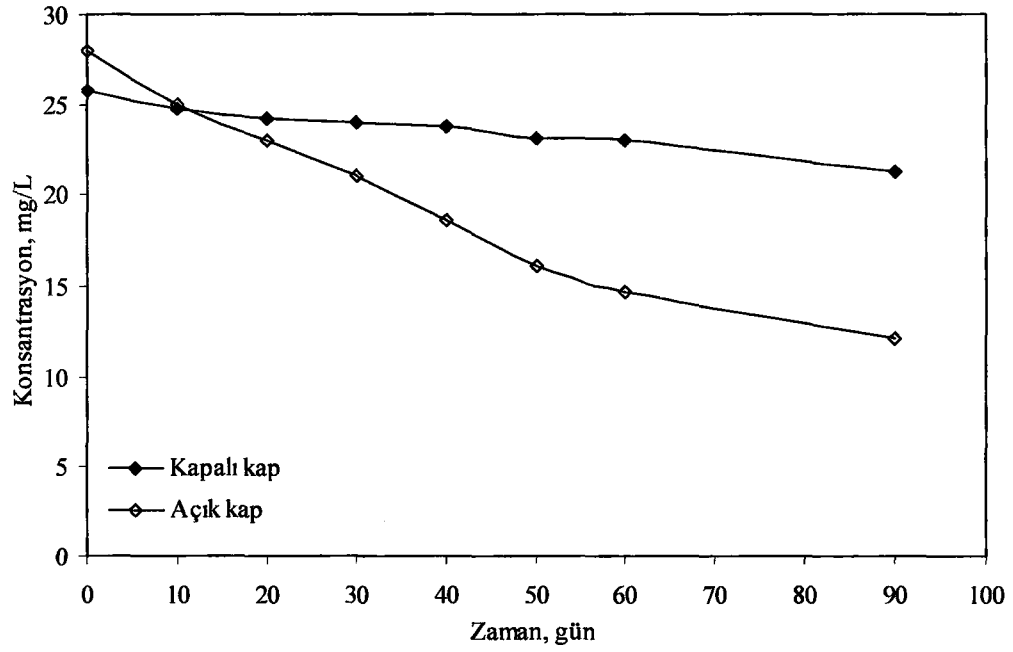
saat arasında tükenmektedir. Bu sebeple çözelti hacmi o dönemin başlangıçtaki hacmine saf suyla tamamlanmıştır. Daha sonra homojenizasyon sağlandıktan sonra çözeltilerden 10 ml numune alınmıştır. Alınan 10 mL'lik numunelerdeki pestisit dikloro metan ile ekstrakte edilmiş ve gaz kromatografisinde analizleri yapılınca kadar derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

5.2.2.1. Chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerine 20 °C'nin etkisi

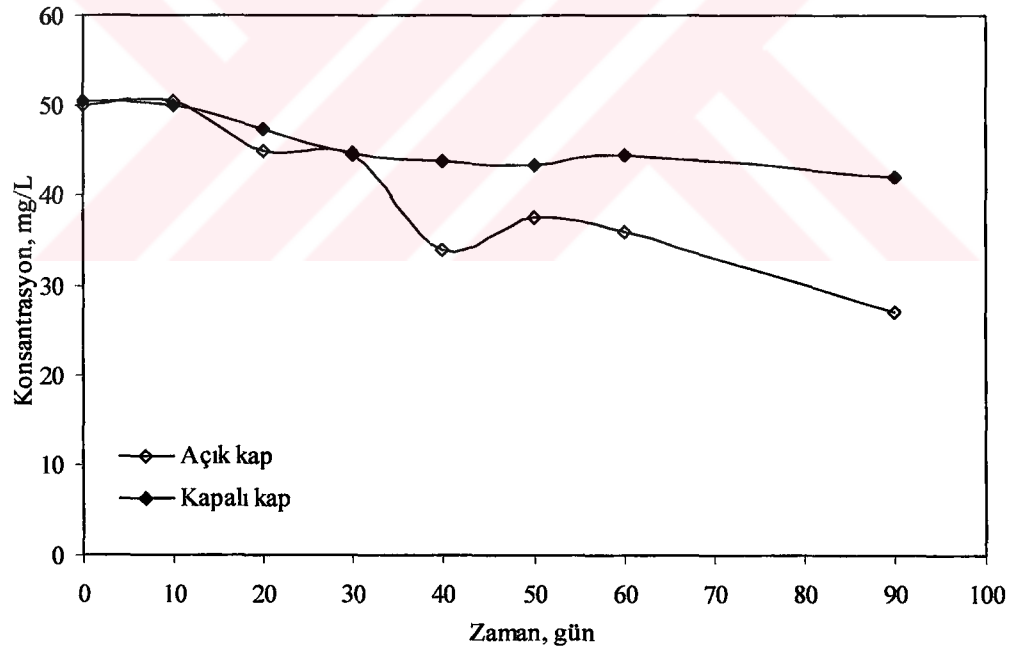
20 °C sabit sıcaklığa maruz bırakılan ağzı açık ve kapalı kablardan alınan numunelerin chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da verilmiştir.

Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'de görüldüğü gibi ağzı açık erlenlere bırakılan numunelerdeki chlorpyrifos konsantrasyonlarında hızla bir düşme gözlenirken ağzı kapalı erlenlerdeki chlorpyrifos konsantrasyonlarında ise çok daha az bir azalma gözlenmiştir. Ağzı açık kaba 28.01 mg/L başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerdeki chlorpyrifos konsantrasyonu 60. günde % 47.95 azalarak 14.58 mg/L olarak gözlenmiştir. 90. günün sonunda ise chlorpyrifos konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 56.87'lik bir azalma göstermiştir. Ağzı açık kaba 49.90 mg/L başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerdeki chlorpyrifos konsantrasyonu ise 60. günde % 27.92 azalarak 35.97 mg/L olarak elde edilmiştir. 90. günün sonunda ise chlorpyrifos konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 27.92'lik bir azalma göstermiştir. Ağzı açık kaba 25 mg/l başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan pestisit çözeltilesindeki pestisit buharlaşma hızı Tablo 5.5'de verilmiştir. Buna göre ağzı açık kapta bulunan ve 25 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltilerden pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.1343 mg pestisit/gün, 90 günün sonunda ise 0.2555 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır. Yine ağzı açık kapta 50 mg/L başlangıç chlorpyrifos pestisit konsantrasyonlu çözeltilerden pestisit buharlaşma hızı ise Tablo 5.6'da verilmiştir. Tablodan pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.1393 mg pestisit/gün, 90. günün sonunda ise 0.2289 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır.

Ağzı kapalı kaba 25.79 mg/L başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerdeki chlorpyrifos konsantrasyonu ise 60. günde sadece % 10.70 azalarak 23.03 mg/L olarak tespit edilmiştir. 90. günün sonunda ise chlorpyrifos konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 17.68'lik bir azalma göstermiştir. Ağzı kapalı kaba 50.34 mg/L başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerdeki chlorpyrifos konsantrasyonu ise 60. günde ancak % 11.94 azalarak 43.33 mg/L olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5. 5. Sıcaklık etkisiyle chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_{F0}=25$ mg/L, $T=20$ °C)



Şekil 5. 6. Sıcaklık etkisiyle chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_{F0}=50$ mg/L, $T=20$ °C)

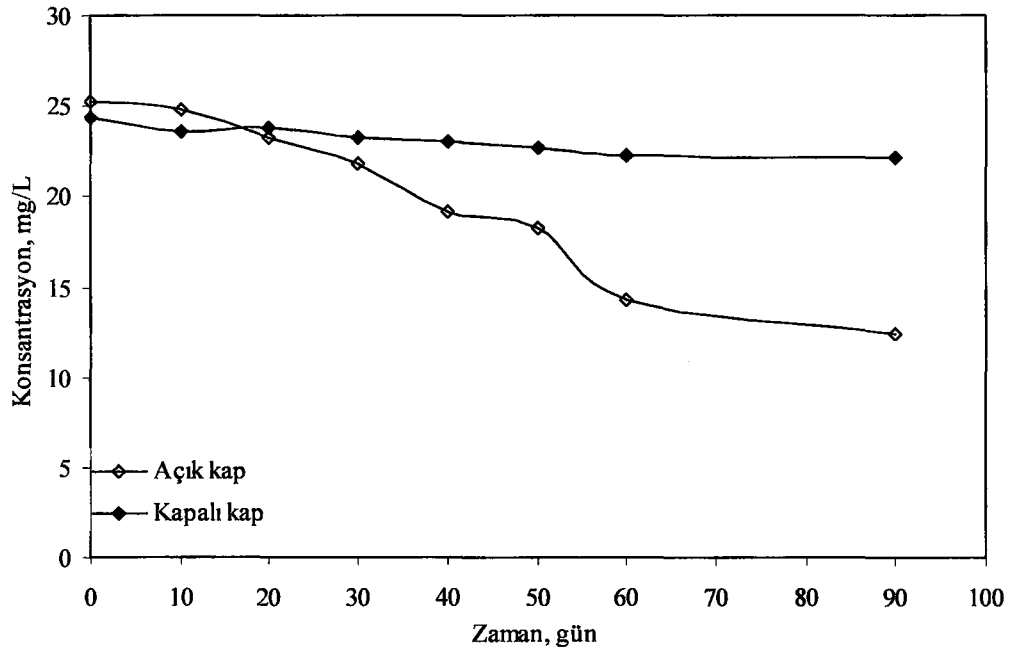
Kapalı kaptaki 90. günün sonunda ise chlorpyrifos konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 16.45'lik bir azalma göstermiştir. Ağzı kapalı kabaca 25 mg/l

başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan pestisit çözeltisindeki pestisit buharlaşma hızı Tablo 5.5’de verilmiştir. Buna göre ağzı kapalı kapta bulunan ve 25 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.0276 mg pestisit/gün, 90 günün sonunda ise 0.0456 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır. Yine ağzı kapalı kapta 50 mg/L başlangıç chlorpyrifos pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı ise Tablo 5.6’da verilmiştir. Tablodan pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.0601 mg pestisit/gün, 90. günün sonunda ise 0.0828 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır.

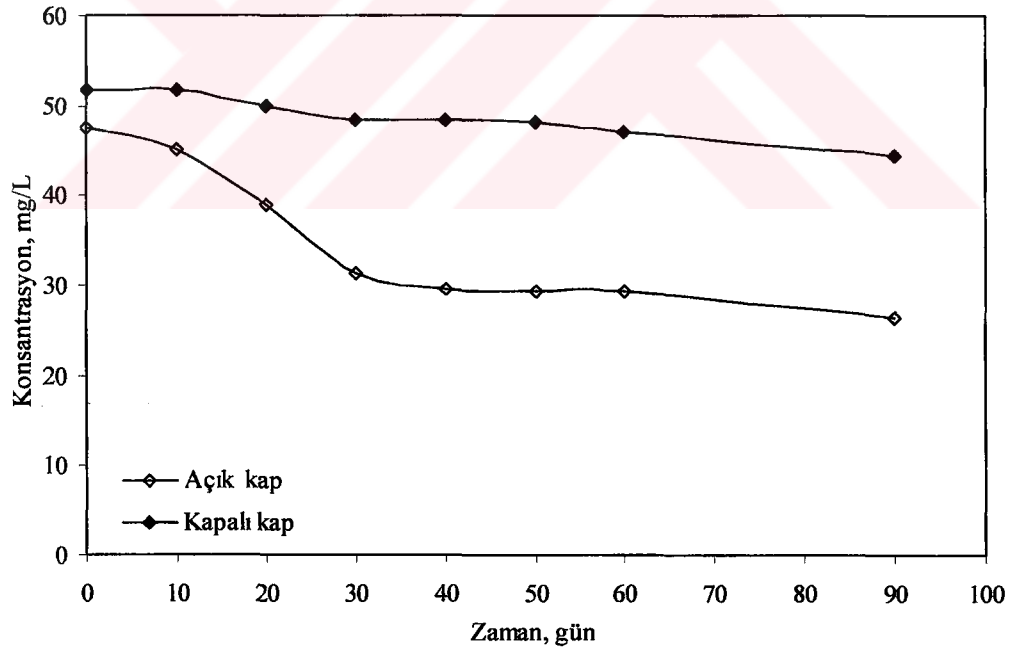
20 °C sabit sıcaklığa maruz bırakılan ağzı açık ve kaplardan alınan numunelerin tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’de verilmiştir.

Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’de görüldüğü gibi, ağzı açık kaba 25.19 mg/L başlangıç tebuconazole konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki tebuconazole konsantrasyonu 60. günde % 43.15 azalarak 14.32 mg/L olarak gözlenmiştir. 90. günün sonunda ise tebuconazole konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 50.97’lik bir azalma göstermiştir. Ağzı açık kaba 54.25 mg/L başlangıç tebuconazole konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki tebuconazole konsantrasyonu ise 60. günde %32.28 azalarak 32.28 mg/L olarak elde edilmiştir. 90. günün sonunda ise tebuconazole konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 40.50’lik bir azalma göstermiştir. Ağzı açık kaba 25 mg/l başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan pestisit çözeltisindeki pestisit buharlaşma hızı Tablo 5.7’de verilmiştir. Buna göre ağzı açık kapta bulunan ve 25 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.1087 mg pestisit/gün, 90 günün sonunda ise 0.1284 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır. Yine ağzı açık kapta 50 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı ise Tablo 5.8’de verilmiştir. Tablodan pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.2197 mg pestisit/gün, 90. günün sonunda ise 0.2555 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır.

Ağzı kapalı kaba 24.30 mg/L başlangıç tebuconazole konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki tebuconazole konsantrasyonu ise 60 . günde sadece % 8.60 azalarak 23.21 mg/L olarak tespit edilmiştir. 90. günün sonunda ise tebuconazole konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre %8.97’lik bir azalma göstermiştir. Ağzı kapalı kaba 51.75 mg/L başlangıç tebuconazole konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki tebuconazole konsantrasyonu ise 60. günde sadece % 8.79 azalarak 47.20 mg/L olarak tespit edilmiştir. Kapalı kapta 90. günün sonunda ise tebuconazole konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 13.97’lik bir azalma göstermiştir.



Şekil 5. 7. Sıcaklık etkisiyle tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi
($C_{Fo} = 25$ mg/L, $T = 20$ °C)



Şekil 5. 8 Sıcaklık etkisiyle tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi
($C_{Fo} = 50$ mg/L, $T = 20$ °C)

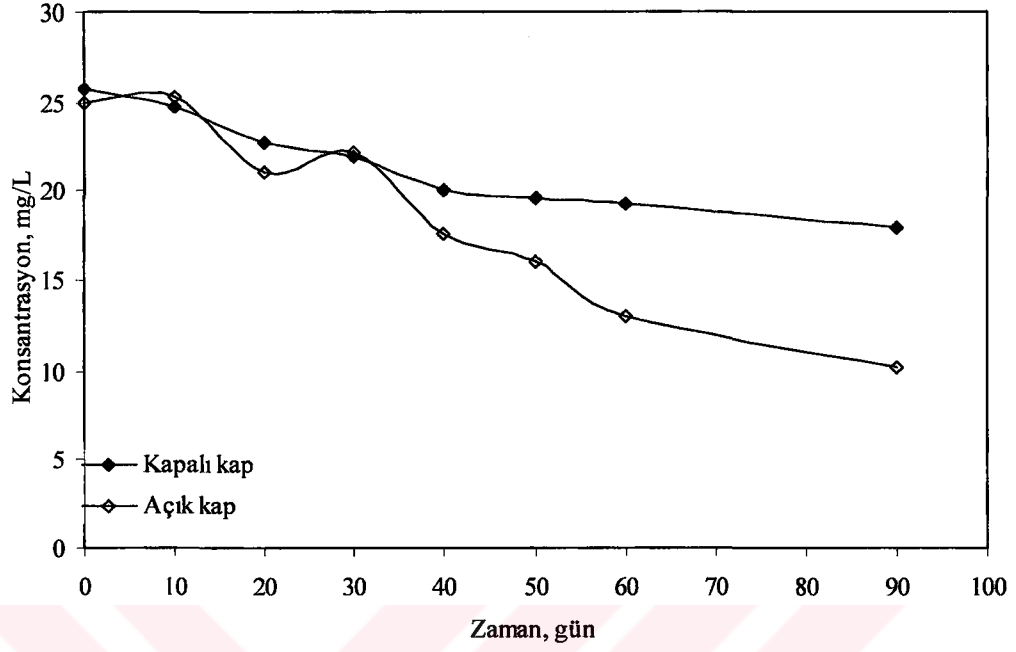
5. 2. 2. 2. Chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerine 30 °C'nin etkisi

30 °C sabit sıcaklığa maruz bırakılan ağzı açık kaplardan alınan numunelerin chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da verilmiştir.

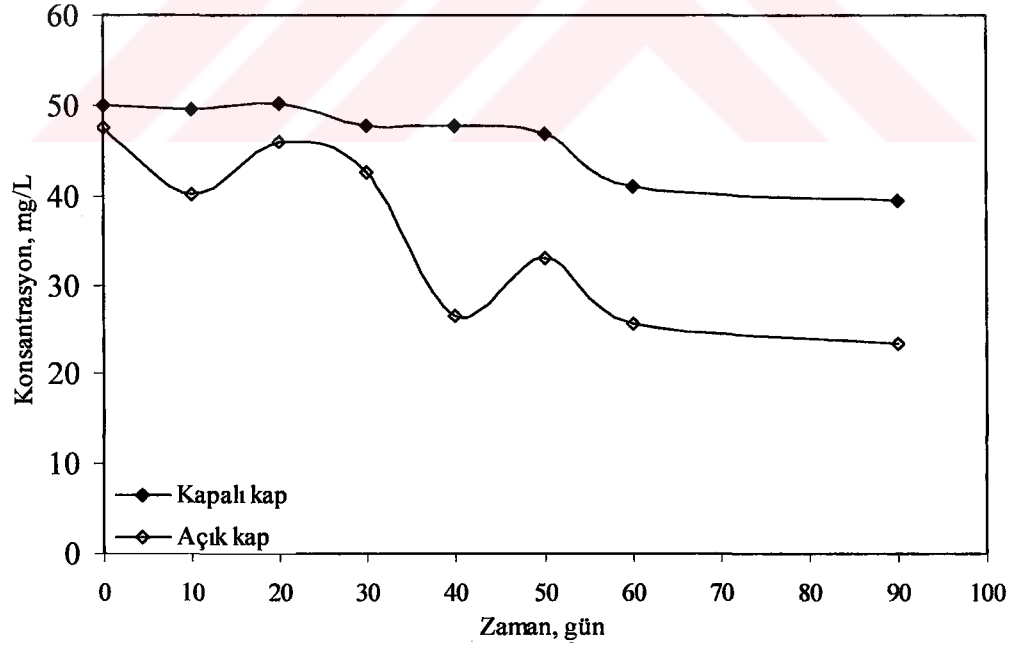
Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da görüldüğü gibi ağzı açık erlenlere bırakılan numunelerdeki chlorpyrifos konsantrasyonlarında ağzı kapalı erlenlerdeki chlorpyrifos konsantrasyonlarına oranla daha fazla bir azalma gözlenmiştir. Ağzı açık kaba 24.96 mg/L başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki chlorpyrifos konsantrasyonu 60. günde % 50.16 azalarak 12.44 mg/L olarak gözlenmiştir. 90. günün sonunda ise chlorpyrifos konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 59.13'lük bir azalma göstermiştir. Ağzı açık kaba 47.52 mg/L başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki chlorpyrifos konsantrasyonu 60. günde % 45.90 azalarak 25.71 mg/L olarak elde edilmiştir. 90. günün sonunda ise chlorpyrifos konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 50.74'lük bir azalma olmuştur. Ağzı açık kaba 25 mg/l başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan pestisit çözeltisindeki pestisit buharlaşma hızı Tablo 5.5'de verilmiştir. Buna göre ağzı açık kapta bulunan ve 25 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.1452 mg pestisit/gün, 90 günün sonunda ise 0.1776 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır. Yine ağzı açık kapta 50 mg/L başlangıç chlorpyrifos pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı ise Tablo 5.6'da verilmiştir. Tablodan pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.2181 mg pestisit/gün, 90. günün sonunda ise 0.2411 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır.

Ağzı kapalı kaba 25.72 mg/L başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki chlorpyrifos konsantrasyonu ise 60. günde sadece % 25.19 azalarak 19.24 mg/L olarak tespit edilmiştir. 90. günün sonunda ise chlorpyrifos konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 30.40'lık bir azalma göstermiştir. Ağzı kapalı kaba 49.87 mg/L başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki chlorpyrifos konsantrasyonu ise 60. günde % 17.85 azalarak 39.53 mg/L olarak tespit edilmiştir. Kapalı kapta 90. günün sonunda ise chlorpyrifos konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 20.73'lük bir azalma meydana gelmiştir. Ağzı kapalı kaba 25 mg/l başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan pestisit çözeltisindeki pestisit buharlaşma hızı Tablo 5.5'de verilmiştir. Buna göre ağzı kapalı kapta bulunan ve 25 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.0648 mg pestisit/gün, 90 günün sonunda ise 0.0782 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır. Yine ağzı kapalı kapta 50 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı ise Tablo 5.6'da verilmiştir. Tablodan

pestisitın buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.0890 mg pestisit/gün, 90. günün sonunda ise 0.1034 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır.



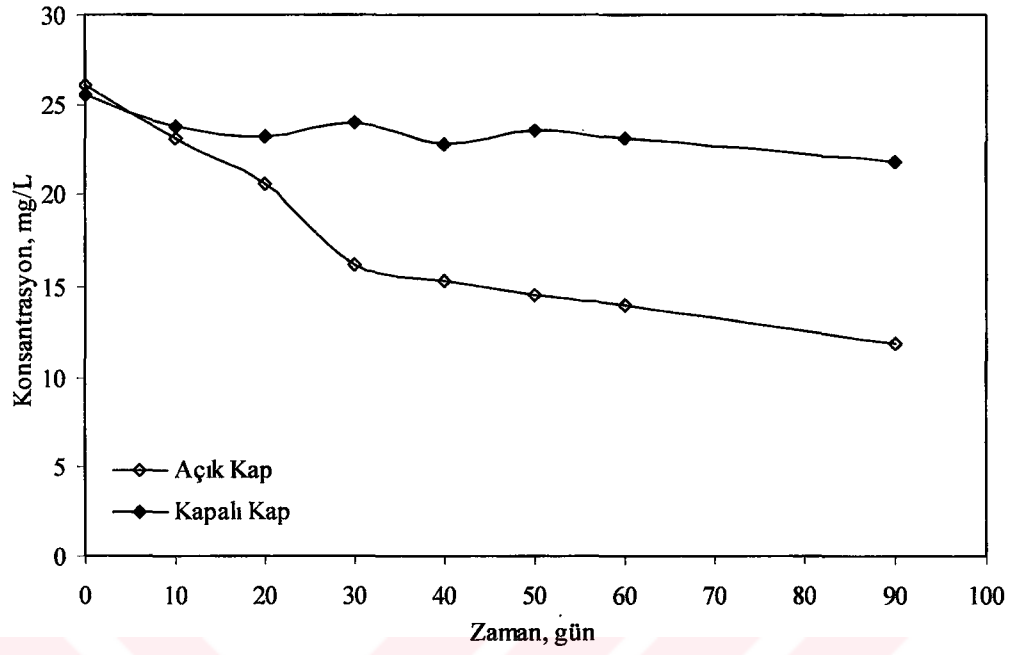
Şekil 5. 9 Sıcaklık etkisiyle chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_{F0} = 25 \text{ mg/L}$, $T = 30^\circ \text{C}$)



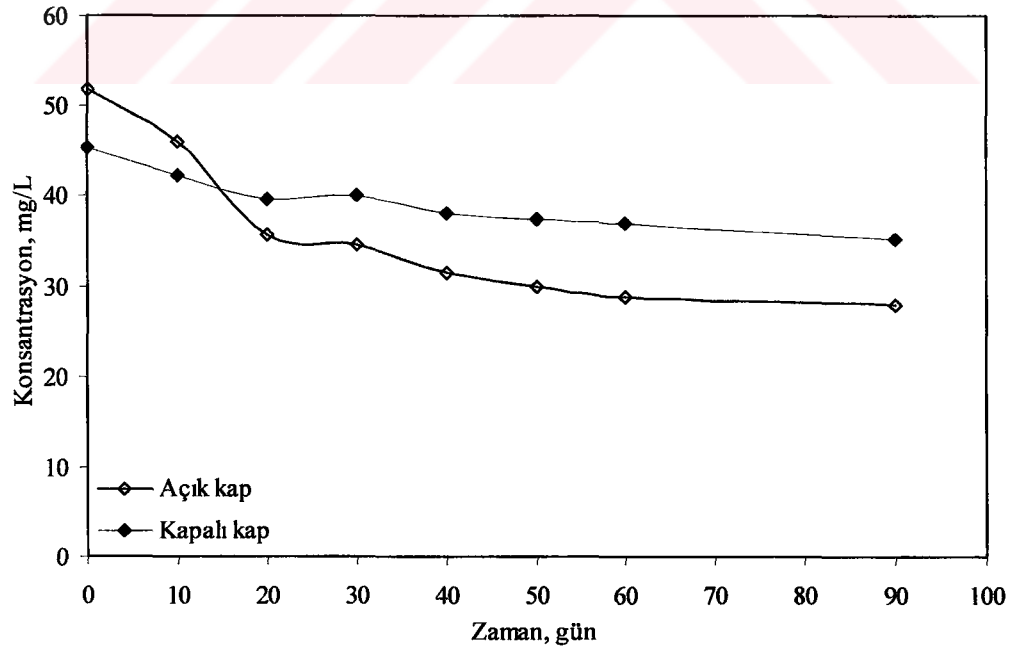
Şekil 5. 10 Sıcaklık etkisiyle chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_{F0} = 50 \text{ mg/L}$, $T = 30^\circ \text{C}$)

30 °C sıcaklığa maruz bırakılan ağzı açık ve kaplardan alınan numunelerin tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’de verilmiştir. Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’de görüldüğü gibi, ağzı açık kaba 26.08 mg/L başlangıç tebuconazole konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki tebuconazole konsantrasyonu 60. günde % 46.51 azalarak 13.95 mg/l olarak gözlenmiştir. 90. günün sonunda ise tebuconazole konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 54.75’lik bir azalma göstermiştir. Ağzı açık kaba 51.75 mg/l başlangıç tebuconazole konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki tebuconazole konsantrasyonu ise 60. günde % 44.25 azalarak 32.28 mg/l olarak elde edilmiştir. 90. günün sonunda ise tebuconazole konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 46.24 azalma göstermiştir. Ağzı açık kaba 25 mg/l başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan pestisit çözeltisindeki pestisit buharlaşma hızı Tablo 5.7’de verilmiştir. Buna göre ağzı açık kapta bulunan ve 25 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.353 mg pestisit/gün, 90 günün sonunda ise 0.1511 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır. Yine ağzı açık kapta 50 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı ise Tablo 5.8’de verilmiştir. Tablodan pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.2317 mg pestisit/gün, 90. günün sonunda ise 0.2488 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır.

Ağzı kapalı kaba 25.55 mg/L başlangıç tebuconazole konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki tebuconazole konsantrasyonu ise 60. günde % 9.32 azalarak 23.17 mg/L olarak tespit edilmiştir. 90. günün sonunda ise tebuconazole konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre %14.83’lük bir azalma göstermiştir. Ağzı kapalı kaba 45.41 mg/l başlangıç tebuconazole konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki tebuconazole konsantrasyonu ise 60. günde % 8.74 azalarak 41.44 mg/l olarak gözlenmiştir. Kapalı kapta 90. günün sonunda ise tebuconazole konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 13.61 azalma göstermiştir. Ağzı kapalı kaba 25.55 mg/l başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan pestisit çözeltisindeki pestisit buharlaşma hızı Tablo 5.7’de verilmiştir. Buna göre ağzı açık kapta bulunan ve 25.55 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.0259 mg pestisit/gün, 90 günün sonunda ise 0.0414 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır. Yine ağzı açık kapta 50 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı ise Tablo 5.8’de verilmiştir. Tablodan pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.0547 mg pestisit/gün, 90. günün sonunda ise 0.0837 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5. 11 Sıcaklık etkisiyle tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi
($C_{F0} = 25$ mg/L, $T = 30$ °C)



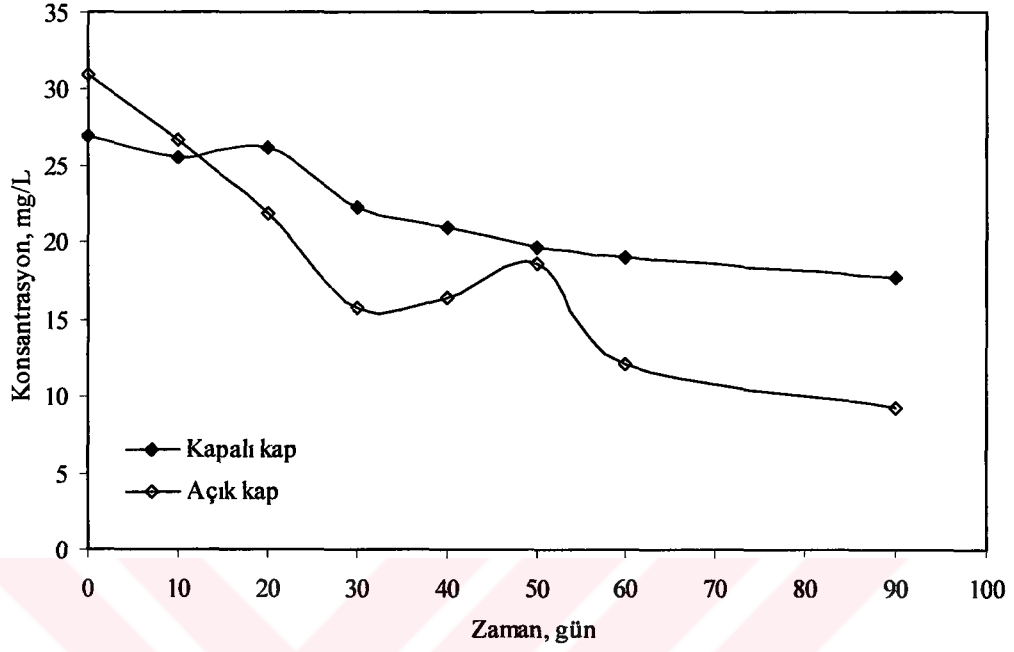
Şekil 5. 12 Sıcaklık etkisiyle tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi
($C_{F0} = 50$ mg/L, $T = 30$ °C)

5.2.2.3. Chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerine 40 °C'nin etkisi

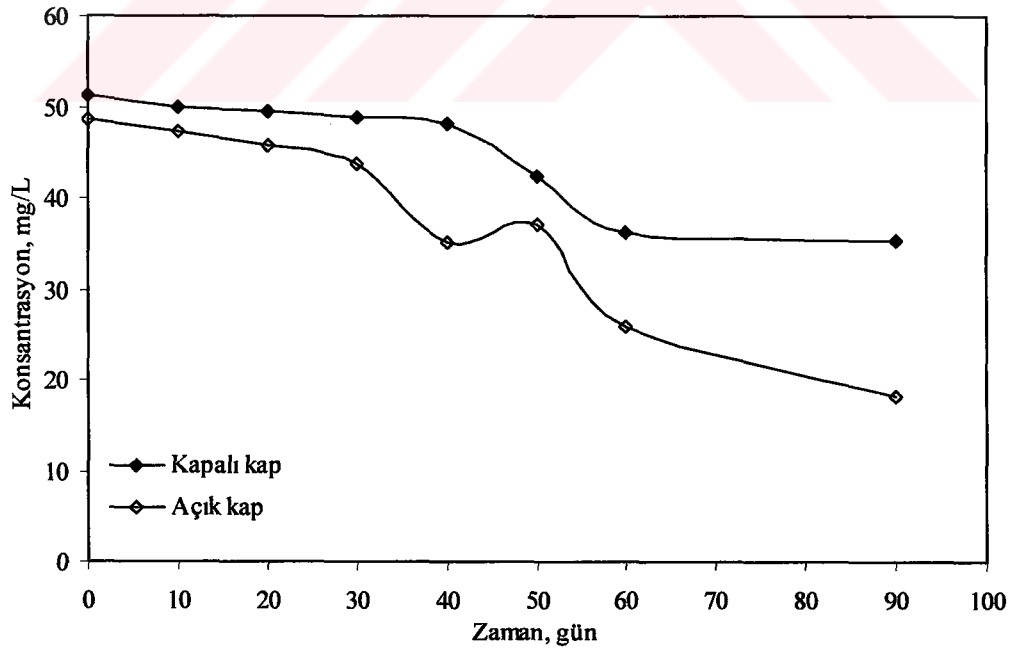
40 °C sabit sıcaklığa maruz bırakılan ağzı açık ve kapalıdan alınan numunelerin chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'de verilmiştir. Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'de görüldüğü gibi ağzı açık erlenlere bırakılan numunelerdeki chlorpyrifos konsantrasyonlarında ağzı kapalı erlenlerdeki chlorpyrifos konsantrasyonlarına oranla daha fazla bir azalma gözlenmiştir. Ağzı açık kaba 30.97 mg/L başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki chlorpyrifos konsantrasyonu 60. günde % 61.03 azalarak 12.07 mg/L olarak gözlenmiştir. 90. günün sonunda ise chlorpyrifos konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 70.26 bir azalma gözlenmiştir. Ağzı açık kaba 48.52 mg/L başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki chlorpyrifos konsantrasyonu 60. günde % 46.41 azalarak 26.00 mg/L olarak elde edilmiştir. 90. günün sonunda ise chlorpyrifos konsantrasyonunda başlangıç konsantrasyonuna göre % 62.30 bir azalma gözlenmiştir. Ağzı açık kaba 30.97 mg/l başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan pestisit çözeltisindeki pestisit buharlaşma hızı Tablo 5.5'de verilmiştir. Buna göre ağzı açık kapta bulunan ve 30.97 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.1690 mg pestisit/gün, 90 günün sonunda ise 0.2176 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır. Yine ağzı açık kapta 50 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı ise Tablo 5.6'da verilmiştir. Tablodan pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.2252 mg pestisit/gün, 90. günün sonunda ise 0.3023 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır.

Ağzı kapalı kaba 26.93 mg/L başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki chlorpyrifos konsantrasyonu ise 60. günde sadece % 29.34 azalarak 19.03 mg/L olarak tespit edilmiştir. 90. günün sonunda ise chlorpyrifos konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 34.20'lik bir azalma göstermiştir. Ağzı kapalı kaba 51.26 mg/L başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki chlorpyrifos konsantrasyonu 60. günde % 29.38 azalarak 36.20 mg/L olarak tespit edilmiştir. Kapalı kapta 90. günün sonunda ise chlorpyrifos konsantrasyonunda başlangıç konsantrasyonuna göre % 31.06 azalma meydana gelmiştir. Ağzı kapalı kaba 26.93 mg/l başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan pestisit çözeltisindeki pestisit buharlaşma hızı Tablo 5.7'de verilmiştir. Buna göre ağzı kapalı kapta bulunan ve 26.93 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.079 mg pestisit/gün, 90 günün sonunda ise 0.0921 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır. Yine ağzı kapalı kapta 50 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı ise Tablo 5.6'da verilmiştir.

Tablodan pestisitın buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.1506 mg pestisit/gün, 90. günün sonunda ise 0.1592 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır.



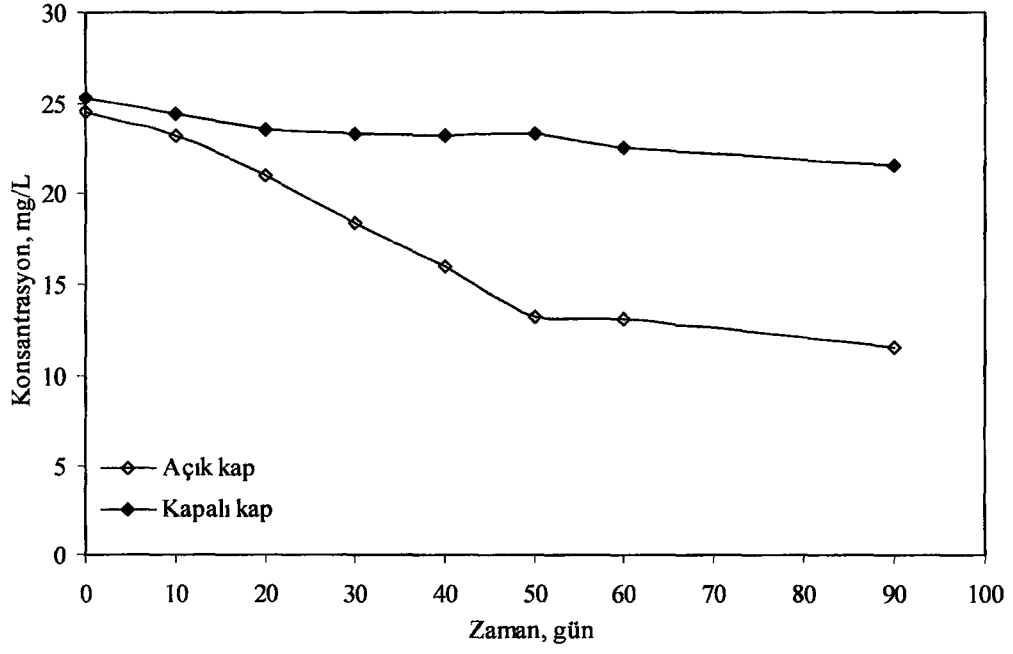
Şekil 5. 13 Sıcaklık etkisiyle chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_{Fo} = 25$ mg/L, $T = 40$ °C)



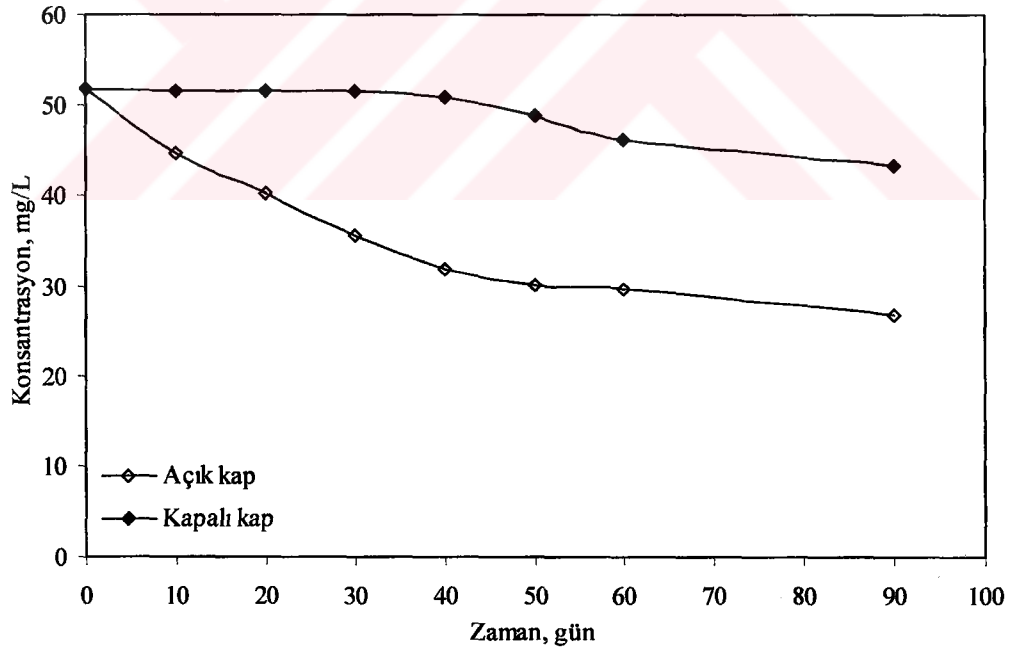
Şekil 5. 14 Sıcaklık etkisiyle chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_{Fo} = 50$ mg/L, $T = 40$ °C)

40 °C sabit sıcaklığa maruz bırakılan ağzı açık ve kaplardan alınan numunelerin tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 5.15 ve Şekil 5.16'da verilmiştir. Şekil 5.15 ve Şekil 5.16'da görüldüğü gibi, ağzı açık kaba 24.60 mg/l başlangıç tebuconazole konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki tebuconazole konsantrasyonu 60. günde % 46.87 azalarak 13.07 mg/L olarak gözlenmiştir. 90. günün sonunda ise tebuconazole konsantrasyonunda başlangıç konsantrasyonuna göre % 53.29'luk bir azalma meydana gelmiştir. Ağzı açık kaba 51.74 mg/l başlangıç tebuconazole konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki tebuconazole konsantrasyonu ise 60. günde % 42.85 azalarak 29.57 mg/L olarak elde edilmiştir. 90. günün sonunda ise tebuconazole konsantrasyonunda başlangıç konsantrasyonuna göre % 48.09 azalma gelmiştir. Ağzı açık kaba 24.60 mg/l başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan pestisit çözeltisindeki pestisit'in buharlaşma hızı Tablo 5.7'de verilmiştir. Buna göre ağzı açık kapta bulunan ve 24.60 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit'in buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.1153 mg pestisit/gün, 90 günün sonunda ise 0.1311 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır. Yine ağzı açık kapta 50 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit'in buharlaşma hızı ise Tablo 5.8'de verilmiştir. Tablodan pestisit'in buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.2217 mg pestisit/gün, 90. günün sonunda ise 0.2488 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır.

Ağzı kapalı kaba 25.13 mg/L başlangıç tebuconazole konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki tebuconazole konsantrasyonu ise 60. günde % 10.31 azalarak 22.54 mg/L olarak tespit edilmiştir. 90. günün sonunda ise tebuconazole konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 12.50'lik bir azalma gözlenmiştir. Ağzı kapalı kaba 51.74 mg/L başlangıç tebuconazole konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki tebuconazole konsantrasyonu ise 60. günde % 10.57 azalarak 46.27 mg/L olarak gözlenmiştir. Kapalı kapta 90. günün sonunda ise tebuconazole konsantrasyonu, başlangıç konsantrasyonuna göre % 16.18 azalma göstermiştir. Ağzı kapalı kaba 25.13 mg/l başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan pestisit çözeltisindeki pestisit'in buharlaşma hızı Tablo 5.7'de verilmiştir. Buna göre ağzı kapalı kapta bulunan ve 25.13 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit'in buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.0238 mg pestisit/gün, 90 günün sonunda ise 0.0379 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır. Yine ağzı kapalı kapta 50 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit'in buharlaşma hızı ise Tablo 5.8'de verilmiştir. Tablodan pestisit'in buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.0547 mg pestisit/gün, 90. günün sonunda ise 0.0837 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5. 15 Sıcaklık etkisiyle tebucanazole konsantrasyonunun zamanla değişimi
($C_{F0} = 25$ mg/L, $T = 40$ °C)



Şekil 5. 16 Sıcaklık etkisiyle tebucanazole konsantrasyonunun zamanla değişimi
($C_{F0} = 50$ mg/L, $T = 40$ °C)

5.2.3. Chlorpyrifos insektisitine UV ışığının etkisi

Pestisitlerin topraktan doğrudan ışık etkisi yolu ile ayrışması çok az araştırılmıştır. Birçok pestisit toprak yüzeyinde güneş ışması nedeniyle aktive olarak yavaş bir fotokimyasal ayrışmaya maruz kalırlar. Bu tip ayrışma tamamıyla toprak yüzeyi ile sınırlandığından göreceli katkısı küçük olmaktadır. Diğer bir deyimle toprak bünyesine dahil olmayan veya kapiler su yükselişini takiben, toprak yüzeyine gelen bileşiklerin, fotokimyasal ayrışma etkisi altında kalması mümkündür.

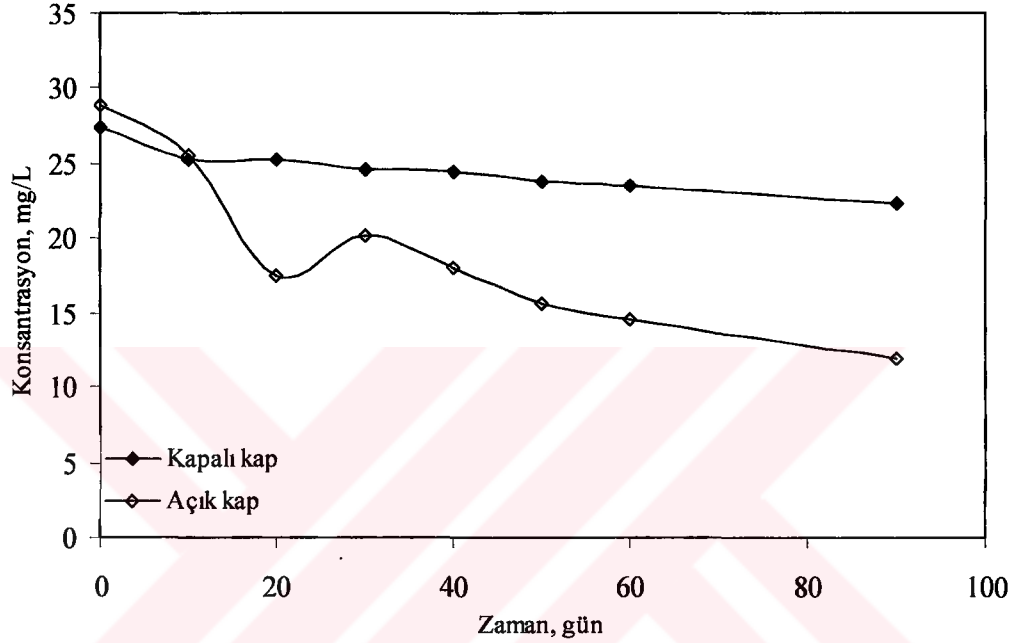
Elektromanyetik karakterdeki ışığın çeşitli dalga boyları farklı enerji taşımaktadır. Kimyasal bir değişim için gerekli enerji, bağ kuvvetlerinin molekül tipi, fiziksel konum ve reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak değişmesine rağmen UV ışığı birçok çeşitli değişim için yeterli enerjiyi taşımaktadır.

Chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitlerine UV ışığının etkisini belirlemek amacıyla Sarban 4 E ve Follicor WP 25 tarımsal ilaçlarından her pestisit için ayrı ayrı 25 ve 50 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında iki çözelti hazırlandıktan sonra, bu çözeltilerden 100'er mL numune alınarak ağzı açık ve kapalı erlenlere bırakıldı. Bu şekilde hazırlanan pestisit içeren çözeltiler 3 ay süreyle 20 °C sabit sıcaklığa ayarlı ve tavanında UV kaynağı (254 nm dalga boyunda 30.000 $\mu\text{watt.sn/cm}^2$ UV dozlu orta basınçlı civa buharlı UV lambası) olan bir etüve yerleştirilmiştir.. Güneş ve sıcaklık deneylerinde olduğu gibi ağzı açık ve kapalı kaplarda UV ışığına maruz bırakılan bu erlenlerden 10 günlük dönemlerde 10 ml örnek alınarak numunelerdeki pestisit dikloro metan ile ekstrakte edilmiş ve gaz kromatografisinde analizleri yapılmaya kadar derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

UV ışığı altında chlorpyrifos için yapılan deneylerin sonuçları Şekil 5.17 ve Şekil 5.18'de verilmiştir.

Şekil 5.17 ve Şekil 5.18'de görüldüğü gibi ağzı açık erlenlere bırakılan numunelerdeki chlorpyrifos konsantrasyonlarında ağzı kapalı erlenlerdeki chlorpyrifos konsantrasyonlarına oranla daha fazla azalma meydana gelmiştir. Ağzı açık kaba 28.80 mg/L başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki chlorpyrifos konsantrasyonu 60. günde %49.51 azalarak 14.54 mg/L olarak gözlenmiştir. 90. günün sonunda ise chlorpyrifos konsantrasyonunda başlangıç konsantrasyonuna göre %58.78 bir azalma gözlenmiştir. Ağzı açık kaba 49.44 mg/L başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki chlorpyrifos konsantrasyonu 60. günde % 52.85 azalarak 23.31 mg/L olarak elde edilmiştir. 90. günün sonunda ise chlorpyrifos konsantrasyonunda başlangıç konsantrasyonuna göre % 60.11 bir azalma gözlenmiştir. Ağzı açık kaba 28.80 mg/l başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan pestisit çözeltisindeki pestisit buharlaşma hızı Tablo 5.5'de verilmiştir. Buna

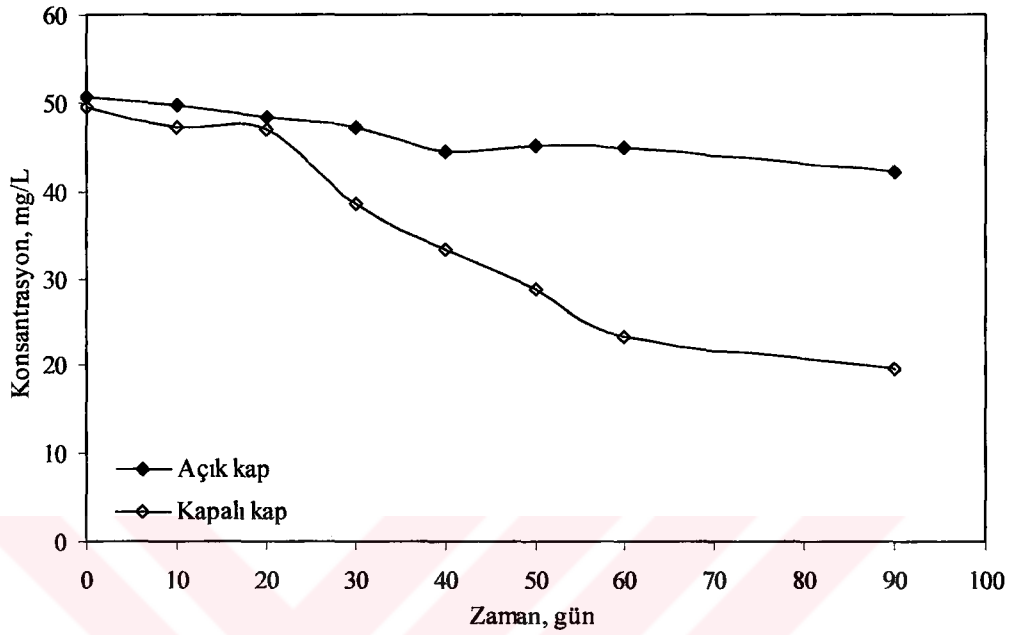
göre ağız açık kapta bulunan ve 28.80 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.1426 mg pestisit/gün, 90 günün sonunda ise 0.1693 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır. Yine ağız açık kapta 50 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı ise Tablo 5.6'da verilmiştir. Tablodan pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.2613 mg pestisit/gün, 90. günün sonunda ise 0.2972 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5. 17 UV etkisinde chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_{F0} = 25$ mg/L, $T = 20$ °C)

Ağız kapalı erlende 27.3 mg/L başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki chlorpyrifos konsantrasyonu 60. günde sadece % 14.06 azalarak 23.48 mg/L olarak tespit edilmiştir. 90. günün sonunda ise chlorpyrifos konsantrasyonu, başlangıç konsantrasyonuna göre % 18.19 azalma göstermiştir. Ağız kapalı erlende 50.76 mg/L başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanan çözeltideki chlorpyrifos konsantrasyonu 60. günde % 11.51 azalarak 42.31 mg/L olarak tespit edilmiştir. Kapalı kapta 90. günün sonunda ise chlorpyrifos konsantrasyonunda başlangıç konsantrasyonuna göre % 16.65 azalma gözlenmiştir. Ağız kapalı kaba 27.3 mg/l başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan pestisit çözeltisindeki pestisit buharlaşma hızı Tablo 5.5'de verilmiştir. Buna göre ağız kapalı kapta bulunan ve 27.13 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.0384 mg pestisit/gün, 90 günün sonunda ise 0.0497 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır. Yine ağız kapalı kapta 50 mg/L başlangıç pestisit

konsantrasyonlu çözeltilerden pestisit buharlaşma hızı ise Tablo 5.6'da verilmiştir. Tablodan pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.0584 mg pestisit/gün, 90. günün sonunda ise 0.0845 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır.



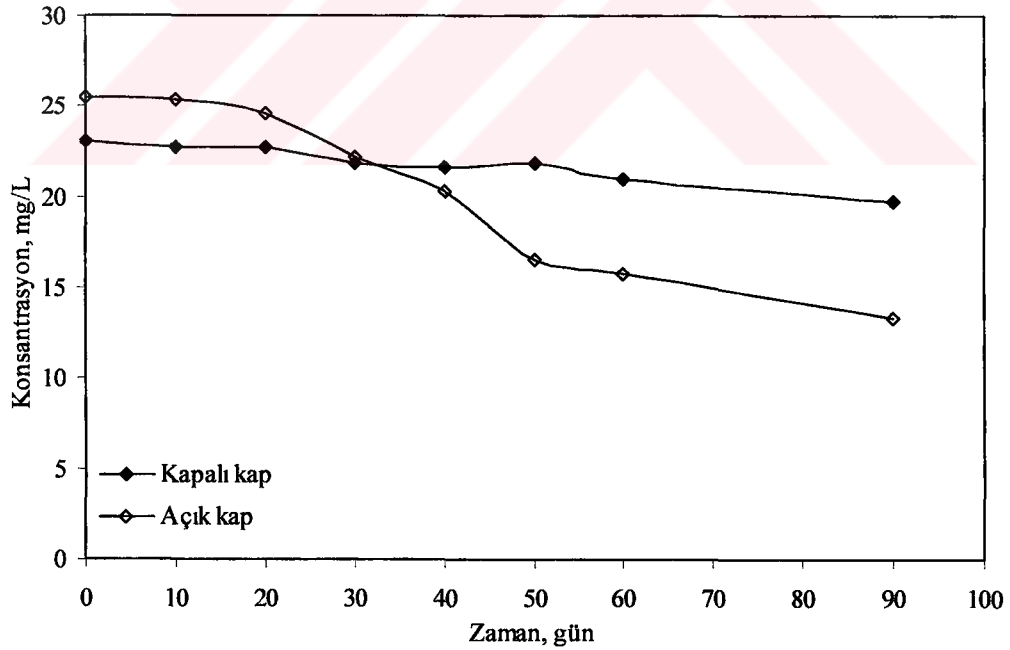
Şekil 5. 18 UV etkisinde chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_{F0} = 50$ mg/L, $T = 20$ °C)

UV ışığı altında chlorpyrifos için yapılan deneylerin sonuçları Şekil 5.19 ve Şekil 5.20'de verilmiştir.

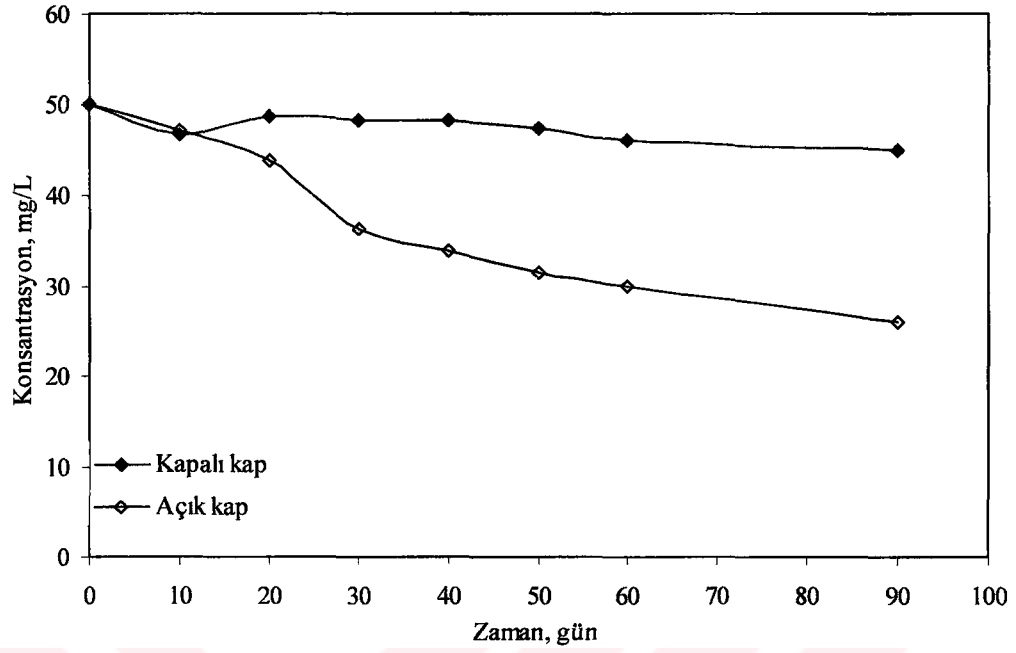
Şekil 5.19 ve Şekil 5.20'de görüldüğü gibi, ağzı açık kaba 25.49 mg/L başlangıç tebuconazole konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerdeki tebuconazole konsantrasyonu 60. günde % 38.25 azalarak 15.74 mg/L olarak gözlenmiştir. 90. günün sonunda ise tebuconazole konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 48.82'lik bir azalma göstermiştir. 90. günün sonunda ise tebuconazole konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 14.45'lik bir azalma göstermiştir. Ağzı açık kaba 50.06 mg/L başlangıç tebuconazole konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerdeki tebuconazole konsantrasyonu 60. günde % 40.35 azalarak 29.86 mg/L olarak elde edilmiştir. 90. günün sonunda ise tebuconazole konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 48.06 azalma göstermiştir. Ağzı açık kaba 25.49 mg/l başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan pestisit çözeltilesindeki pestisit buharlaşma hızı Tablo 5.7'de verilmiştir. Buna göre ağzı açık kaptaki bulunan ve 25.49 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltilerden pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.0975 mg pestisit/gün, 90 günün sonunda ise 0.1219 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır. Yine ağzı

açık kapta 50 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltilerden pestisit buharlaşma hızı ise Tablo 5.8’de verilmiştir. Tablodan pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.2020 mg pestisit/gün, 90. günün sonunda ise 0.2406 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır.

Ağız kapalı kaba 23.04 mg/L başlangıç tebuconazole konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerdeki tebuconazole konsantrasyonu ise 60. günde sadece % 9.07 azalarak 19.71 mg/L olarak tespit edilmiştir. Ağız kapalı kaba 45.97 mg/L başlangıç tebuconazole konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerdeki tebuconazole konsantrasyonu 60. günde sadece % 8.17 azalarak 44.91 mg/L olarak tespit edilmiştir. Kapalı kapta 90. günün sonunda ise tebuconazole konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna göre % 10.29 azalma göstermiştir. Ağız kapalı kaba 25 mg/l başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan pestisit çözeltisindeki pestisit buharlaşma hızı Tablo 5.7’de verilmiştir. Buna göre ağız kapalı kapta bulunan ve 25 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltilerden pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.0209 mg pestisit/gün, 90 günün sonunda ise 0.0333 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır. Yine ağız kapalı kapta 50 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonlu çözeltilerden pestisit buharlaşma hızı ise Tablo 5.8’de verilmiştir. Tablodan pestisit buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.0409 mg pestisit/gün, 90. günün sonunda ise 0.0515 mg pestisit/gün olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5. 19 Sıcaklık etkisiyle tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_{Fo} = 25$ mg/L, $T = 20$ °C)



Şekil 5.20 Sıcaklık etkisiyle tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_{F0} = 50$ mg/L, $T = 20$ °C)

Güneş, UV ve sıcaklık etkisiyle Chlorpyrifos başlangıç konsantrasyonunda meydana gelen kayıplar aşağıda Tablo 5.1 ve Tablo 5.2’de; güneş, UV ve sıcaklık etkisiyle tebuconazole başlangıç konsantrasyonunda meydana gelen kayıplar ise Tablo 5.3 ve Tablo 5.4’de bir arada verilmiştir.

Tablo 5.1. Güneş, UV ve sıcaklık etkisiyle Chlorpyrifos konsantrasyonunda meydana gelen kayıplar ($C_{F0} = 25$ mg/L)

	Açık Kaptaki					Kapalı Kaptaki				
	Başlangıç Konsantrasyonu	60 gün sonraki kons.	90 gün sonraki kons.	% Kayıp		Başlangıç Konsantrasyonu	60 gün sonraki kons.	90 gün sonraki kons.	% Kayıp	
				60. günde	90. günde				60. günde	90. günde
Güneş	25.59	12.32	-	51.86	-	25.01	20.71	-	17.19	-
UV	28.80	14.54	11.87	49.51	58.78	27.32	23.48	22.35	14.06	18.19
20 °C	28.01	14.58	12.08	47.95	56.87	25.79	23.03	21.23	10.70	17.68
30 °C	24.96	12.44	10.20	50.16	59.13	25.72	19.24	17.90	25.19	30.40
40 °C	30.97	12.07	9.21	61.03	70.26	26.93	19.03	17.72	29.34	34.20

Tablo 5.2. Güneş, UV ve sıcaklık etkisiyle Chlorpyrifos konsantrasyonunda meydana gelen kayıplar ($C_{F0} = 50$ mg/L)

	Açık Kaptı					Kapalı Kaptı				
	Başlangıç Konsantrasyonu	60 gün sonraki kons.	90 gün sonraki kons.	% Kayıp		Başlangıç Konsantrasyonu	60 gün sonraki kons.	90 gün sonraki kons.	% Kayıp	
				60. günde	90. günde				60. günde	90. günde
Güneş	48.93	26.26		46.33		54.45	47.60		12.58	
UV	49.44	23.31	19.72	52.85	60.11	50.76	44.92	42.31	11.51	16.65
20 °C	49.90	35.97	27.01	27.92	45.87	50.34	44.33	42.06	11.94	16.45
30 °C	47.52	25.71	23.41	45.90	50.74	49.87	40.97	39.53	17.85	20.73
40 °C	48.52	26.00	18.29	46.41	62.30	51.26	36.20	35.34	29.38	31.06

Tablo 5.3. Güneş, UV ve sıcaklık etkisiyle tebuconazole konsantrasyonunda meydana gelen kayıplar ($C_{F0} = 25$ mg/L)

	Açık Kaptı					Kapalı Kaptı				
	Başlangıç Konsantrasyonu	60 gün sonraki kons.	90 gün sonraki kons.	% Kayıp		Başlangıç Konsantrasyonu	60 gün sonraki kons.	90 gün sonraki kons.	% Kayıp	
				60. günde	90. günde				60. günde	90. günde
Güneş	25.23	13.43		46.77		26.96	25.11		6.86	
UV	25.49	15.74	13.30	38.25	47.82	23.04	20.95	19.71	9.07	14.45
20 °C	25.19	14.32	12.35	43.15	50.97	24.30	22.21	22.12	8.60	8.97
30 °C	26.08	13.95	11.80	46.51	54.75	25.55	23.17	21.76	9.32	14.83
40 °C	24.60	13.07	11.49	46.87	53.29	25.13	22.54	21.99	10.31	12.50

Tablo 5.4. Güneş, UV ve sıcaklık etkisiyle tebuconazole konsantrasyonunda meydana gelen kayıplar ($C_{F0} = 50$ mg/L)

	Açık Kaptı					Kapalı Kaptı				
	Başlangıç Konsantrasyonu	60 gün sonraki kons.	90 gün sonraki kons.	% Kayıp		Başlangıç Konsantrasyonu	60 gün sonraki kons.	90 gün sonraki kons.	% Kayıp	
				60. günde	90. günde				60. günde	90. günde
Güneş	60.58	33.24		45.13		60.57	57.47		5.12	
UV	50.06	29.86	26.00	40.35	48.06	50.06	45.97	44.91	8.17	10.29
20 °C	54.25	32.28	28.70	40.50	47.10	51.75	47.20	44.52	8.79	13.97
30 °C	51.75	28.85	27.82	44.25	46.24	45.41	41.44	39.23	8.74	13.61
40 °C	51.74	29.57	26.86	42.85	48.09	51.74	46.27	43.37	10.57	16.18

Tablo 5.5. Güneş, UV ve sıcaklık etkisiyle Chlorpyrifos miktarında meydana gelen buharlaşma hızları ($C_{F0} = 25 \text{ mg/L}$)

	Açık Kapta		Kapalı Kapta	
	60. gün sonunda buharlaşma hızı, mg/ gün	90. gün sonunda buharlaşma hızı, mg/ gün.	60. gün sonunda buharlaşma hızı, mg/ gün.	90. gün sonunda buharlaşma hızı, mg/ gün.
Güneş	0.1327	-	0.0430	-
UV	0.1426	0.1693	0.0384	0.0497
20 °C	0.1343	0.1593	0.0276	0.0456
30 °C	0.1452	0.1776	0.0648	0.0782
40 °C	0.1690	0.2176	0.0790	0.0921

Tablo 5.6. Güneş, UV ve sıcaklık etkisiyle Chlorpyrifos miktarında meydana gelen buharlaşma hızları ($C_{F0} = 50 \text{ mg/L}$)

	Açık Kapta		Kapalı Kapta	
	60. gün sonunda buharlaşma hızı, mg/ gün	90. gün sonunda buharlaşma hızı, mg/ gün.	60. gün sonunda buharlaşma hızı, mg/ gün.	90. gün sonunda buharlaşma hızı, mg/ gün.
Güneş	0.2267	-	0.0685	-
UV	0.2613	0.2972	0.0584	0.0845
20 °C	0.1393	0.2289	0.0601	0.0828
30 °C	0.2181	0.2411	0.0890	0.1034
40 °C	0.2252	0.3023	0.1506	0.1592

Tablo 5.7. Güneş, UV ve sıcaklık etkisiyle Tebuconazole miktarında meydana gelen buharlaşma hızları ($C_{F0} = 25 \text{ mg/L}$)

	Açık Kapta		Kapalı Kapta	
	60. gün sonunda buharlaşma hızı, mg/ gün	90. gün sonunda buharlaşma hızı, mg/ gün.	60. gün sonunda buharlaşma hızı, mg/ gün.	90. gün sonunda buharlaşma hızı, mg/ gün.
Güneş	0.1180	-	0.0185	-
UV	0.0975	0.1219	0.0209	0.0333
20 °C	0.1087	0.1284	0.0209	0.0218
30 °C	0.1213	0.1428	0.0238	0.0379
40 °C	0.1353	0.1511	0.0259	0.0414

Tablo 5.8. Güneş, UV ve sıcaklık etkisiyle Tebuconazole miktarında meydana gelen buharlaşma hızları ($C_{Fo}=50$ mg/L)

	Açık Kapta		Kapalı Kapta	
	60. gün sonunda buharlaşma hızı, mg/ gün	90. gün sonunda buharlaşma hızı, mg/ gün.	60. gün sonunda buharlaşma hızı, mg/ gün.	90. gün sonunda buharlaşma hızı, mg/ gün.
Güneş	0.2734	-	0.031	-
UV	0.2020	0.2406	0.0409	0.0515
20 °C	0.2197	0.2255	0.0355	0.0523
30 °C	0.2290	0.2393	0.0397	0.0618
40 °C	0.2317	0.2488	0.0547	0.0837

5. 3. Kesikli Çalışan Karıştırmalı Kapta *P. putida* ' nın Üremesi Üzerine Pestisitlerin Etkisi

5. 3. 1. Chlorpyrifos İnsektisitinin Biyodegradasyonu

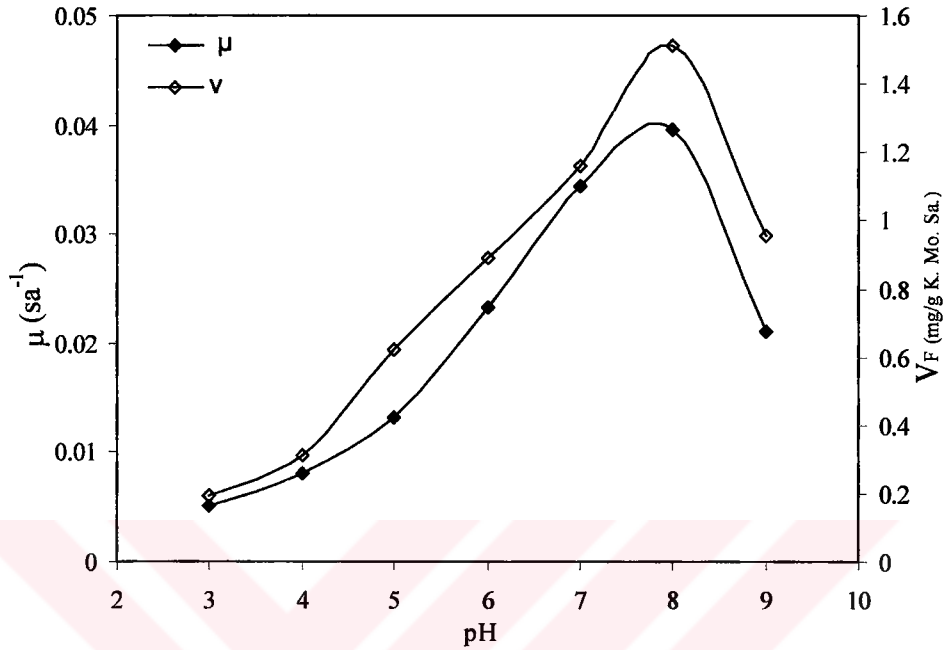
5.3.1.1. Başlangıç pH' ının Etkisi

Chlorpyrifos içeren üreme ortamında *P. putida* ' nın özgül üreme hızı ve pestisit tüketim hızına etkisi için başlangıç pH' ı önemli bir parametredir. Hidrojen iyon konsantrasyonu mikroorganizmaların aktivitelerini ve büyümelerini önemli ölçüde etkiler. Her mikroorganizmanın maksimum aktivite gösterdiği optimum bir pH aralığı vardır. Organizmaların aktivitelerini maksimize edebilmek için ortamın pH' ının optimum bir değerde kontrol altında tutulması gerekmektedir.

Karıştırma hızı, sıcaklık ve chlorpyrifos konsantrasyonu sabit tutularak, farklı başlangıç pH değerleri aralığında (pH= 3-9) mikroorganizma konsantrasyonunun değişim miktarı Şekil 5. 21' de görülmektedir. Chlorpyrifos pestisiti içeren ve farklı başlangıç pH değerlerinde hazırlanan besi ortamlarında yürütülen çalışmalar sonucunda, pH = 8 değerinden daha düşük ve yüksek pH değerlerine sahip besi ortamlarında *P. putida* 'nın üreme miktarında azalma meydana getirdiği gözlenmiştir.

Şekil 5. 21' de de görüldüğü gibi, başlangıç pH' ı 8 olan ve chlorpyrifos pestisiti içeren besi ortamında *P. putida* için maksimum özgül üremehızı ile chlorpyrifos pestisiti tüketim hızı elde edilmiştir. Daha düşük ve daha yüksek başlangıç pH değerlerine sahip besi ortamlarında ise, daha düşük mikroorganizma (*P. putida*) özgül üreme ve substrat tüketim hızları elde edilmiştir. Sonuç olarak, başlangıç pH' ının pestisitli ortamlarda mikroorganizmanın üremesi ve substrat tüketimi sırasında oluşan enzimatik tepkimeler açısından oldukça önemli bir faktör olduğu belirlenmiş ve pH 8 değerinin *P. putida* ile

yürütülen chlorpyrifosun biyodegradasyonu çalışlarında optimum pH değeri olarak kullanımına karar verilmiştir.



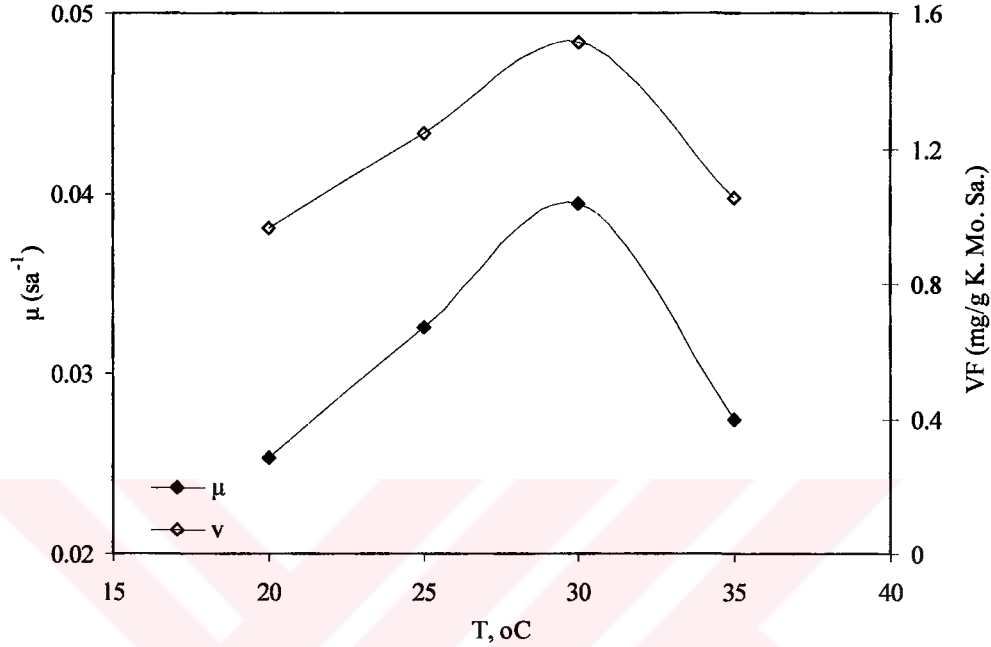
Şekil 5.21 Başlangıç pH'ının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına etkisi. (*P. Putida*, T = 30 °C, X₀ = 10 mL, KH=100 rpm, C_{F0} = 50 mg/L)

5.3.1.2. Sıcaklığın Etkisi

Mikroorganizma üremesini ve buna bağlı olarak substrat tüketim hızını etkileyen en önemli parametrelerden biri de sıcaklıktır. Chlorpyrifos pestisiti içeren üreme ortamında *P. putida*'nın üremesi üzerine sıcaklığın etkisi 20-35 °C aralığında araştırılmıştır.

Şekil 5.22'de sıcaklığın *P. putida* mikroorganizmasının özgül üreme ve chlorpyrifos pestisiti tüketim hızına etkisi verilmiştir. Şekil 5.22'den, pestisitli ortamda *P. putida* mikroorganizmasının üremesi ve chlorpyrifos pestisit maksimum tüketimi için belirlenen en uygun sıcaklığın 30 °C olduğu görülmektedir. Sıcaklık, özellikle mikroorganizmaların enzim sistemleri üzerinde etkilidir. Şekil 5.22'den görüleceği gibi düşük sıcaklıklar *P. putida*'nın üremesi üzerine inhibisyon etkisi yaptığı ve bu mikroorganizmanın üreme hızını azalttığı görülmektedir. Yüksek sıcaklıklar da ise, mikroorganizmaların enzim sisteminin bozulduğu bilinmektedir. Optimum sıcaklığın üzerinde mikroorganizma büyümesi, sıcaklığın artışıyla birlikte düşer ve sonuçta ise aşırı artışla beraber mikroorganizma ölümü görülür. Optimum sıcaklıktan (30 °C) daha yüksek sıcaklıklarda mikroorganizmanın içindeki enzim yapılarının

bozulması sebebiyle, mikroorganizmalar metabolik aktivitelerini kaybettiklerinden dolayı, yüksek sıcaklıklarda daha düşük mikroorganizma özgül üreme hızları ve pestisit tüketim hızları elde edilmiştir.



Şekil 5. 22. Sıcaklığın mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi (*P. Putida*, pH = 8,0, C_{F0} = 50 mg/L, X_0 = 10 mL; KH=100 rpm)

5. 3. 1. 3. Başlangıç Chlorpyrifos Konsantrasyonunun Etkisi

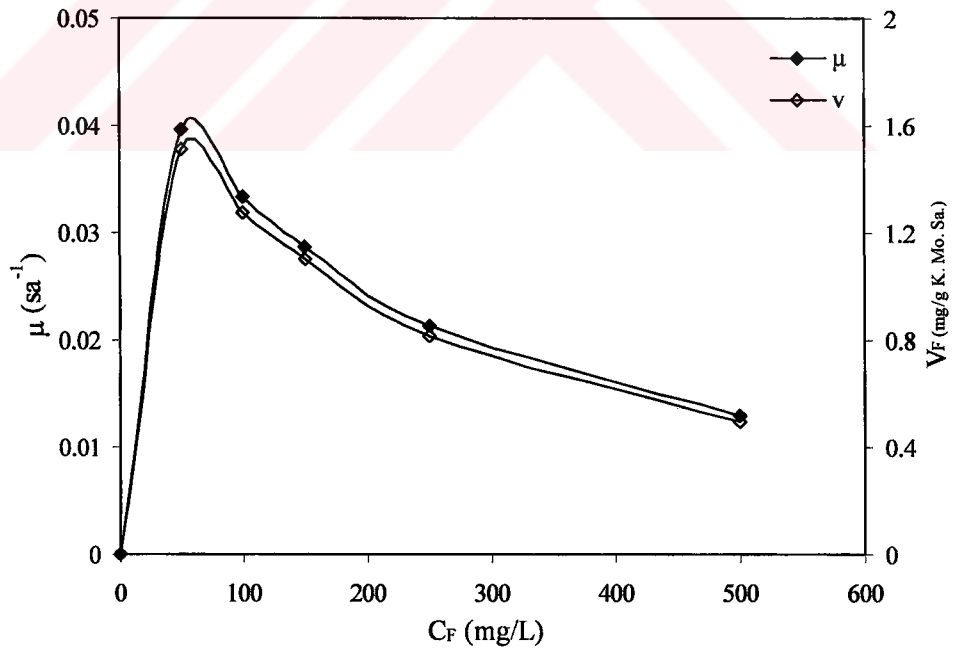
Biyodegradasyon çalışmalarında mikroorganizmaların üreme hızını ve substrat tüketim hızlarını etkileyen parametrelerden en önemlilerinden diğer bir tanesi ise başlangıç substrat konsantrasyonudur. Substratın başlangıç konsantrasyonunun *P. putida*'nın üremesi ve chlorpyrifos pestisitinin biyodegradasyonu üzerinde etkisinin araştırmak amacıyla, sabit sıcaklık ve karıştırma hızında yürütülen deneysel çalışmalarda, başlangıç chlorpyrifos pestisit konsantrasyonunun *P. putida* mikroorganizması üreme ve chlorpyrifos pestisiti tüketim hızına etkileri 25-500 mg /L başlangıç pestisit konsantrasyon aralığında incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.23. ve Tablo 5.5' de verilmiştir.

Şekil 5.23'den, optimum sabit sıcaklık ve karıştırma hızında, başlangıç substrat konsantrasyonu 50 mg/L olduğunda, *P. putida* mikroorganizması için maksimum özgül üreme hızının elde edildiği görülmektedir. Şekil 5.23'den başlangıç pestisit konsantrasyonunun 50 mg/L'nin üzerine çıkması ile mikroorganizma üreme hızının hızlı bir şekilde azaldığı açıkça görülmektedir. Pestisit konsantrasyonunun 50 mg/L'nin üzerine

çıkması, substrat inhibisyonuna neden olduğundan dolayı 50 mg/L'den büyük pestisit konsantrasyonları mikroorganizma özgül üreme hızının süratle azalmasına neden olmaktadır. Bu inhibisyonun sebebi ise aşırı pestisit bakteriyi yapısını bozması ve hücresel işlevlerini engellemesi olarak açıklanabilir.

Mikroorganizmaların metabolik süreçlerinde yer alan organik maddelerin ayrıştırılması sularındaki oksijen miktarını etkilemektedir. Sularda bulunan organik maddeleri mikroorganizmalar ayrıştırmaktadır. Ortamda toksik maddelerin bulunması durumunda ise mikroorganizmaların aktiviteleri yavaşlamakta ve dolayısıyla da organik maddelerin ayrıştırılması engellenmektedir. Organik maddelerin ayrıştırılması sırasında suda mevcut olan aktif mikroorganizmalar ile parçalanabilir organik madde arasında dinamik bir denge oluşur. Suda bulunan organik madde konsantrasyonuna bağlı olarak mikroorganizma konsantrasyonu ile orantılı bir oksijen tüketimi ortaya çıkar. Tablo 5.5 incelendiğinde 50 mg/L pestisit konsantrasyonundan sonra pestisit tüketim yüzdesinin sürekli azaldığı, mikroorganizma ikilenme süresinin (t_d) ise arttığı görülmektedir.

Başlangıç pH'sinin 8, sıcaklığın 30 °C, başlangıç pestisit konsantrasyonunun 52.31 mg/L olarak elde edildiği optimum koşullarda mikroorganizmanın özgül üreme hızı 0.0395 sa⁻¹, pestisit tüketim hızı 1.51 mg pestisit/g k.mo.sa, pestisit tüketim yüzdesi ise 24 saat sonunda % 68.01 olarak bulunmuştur.

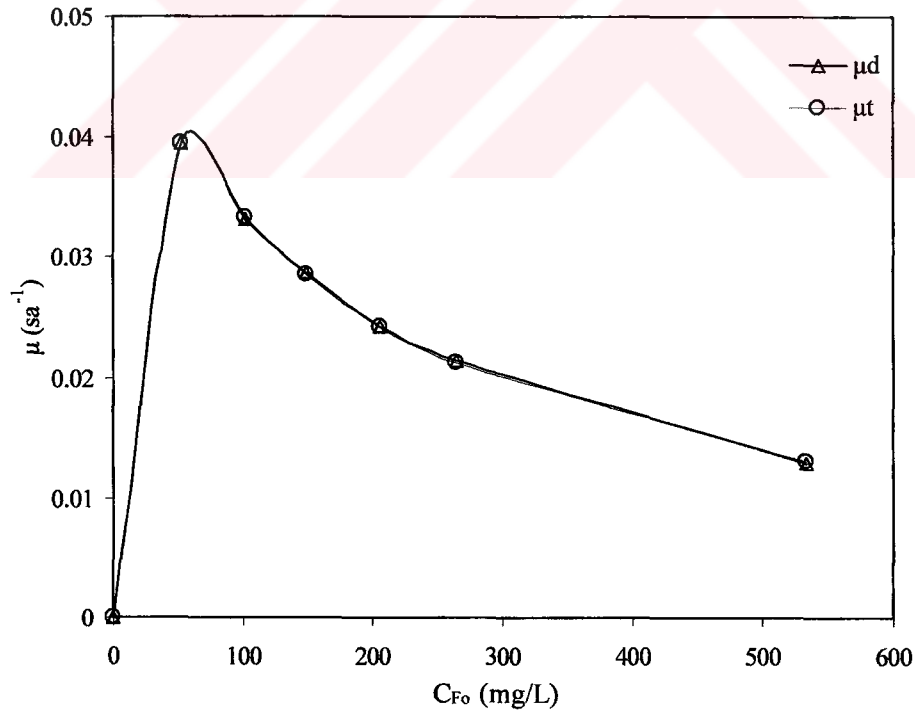


Şekil 5.23. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun mikroorganizma özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi (*P. Putida*, pH= 8, T= 30°C, X₀= 10 mL, KH=100 rpm)

Tablo 5.9. Farklı pestisit konsantrasyonlarında elde edilen maksimum mikroorganizma konsantrasyonları, %pestisit tüketim değerleri ve ikilenme süreleri (*P. Putida*,)

C_{Fo} (mg/L)	X_m (g k.mo./L)	% Tüketim	t_d (sa)
52.31	0.675	68.01	17.5
101.41	0.575	61.61	20.9
149.47	0.554	50.16	24.2
207.84	0.450	41.68	26.3
264.63	0.340	33.85	32.4
533.45	0.176	14.64	53.3

Mikrobiyal reaksiyonların hızlarını azaltan maddelere inhibitör denir. Pestisitın tek karbon kaynağı olarak kullanıldığı durumda büyümeyi inhibe eden substrat pestisittir. Ancak pestisitın dışında karbon kaynağı kullanılıyorsa büyümeyi hem pestisit hem de diğer karbon kaynağı inhibe edebilir. Veriler hem substrat hem de toksik bileşik inhibisyonu açısından değerlendirilerek, Bölüm 3.2.1’ de verilen substrat ve toksik bileşik inhibisyonu modellerine uyumluluğu araştırılmıştır.

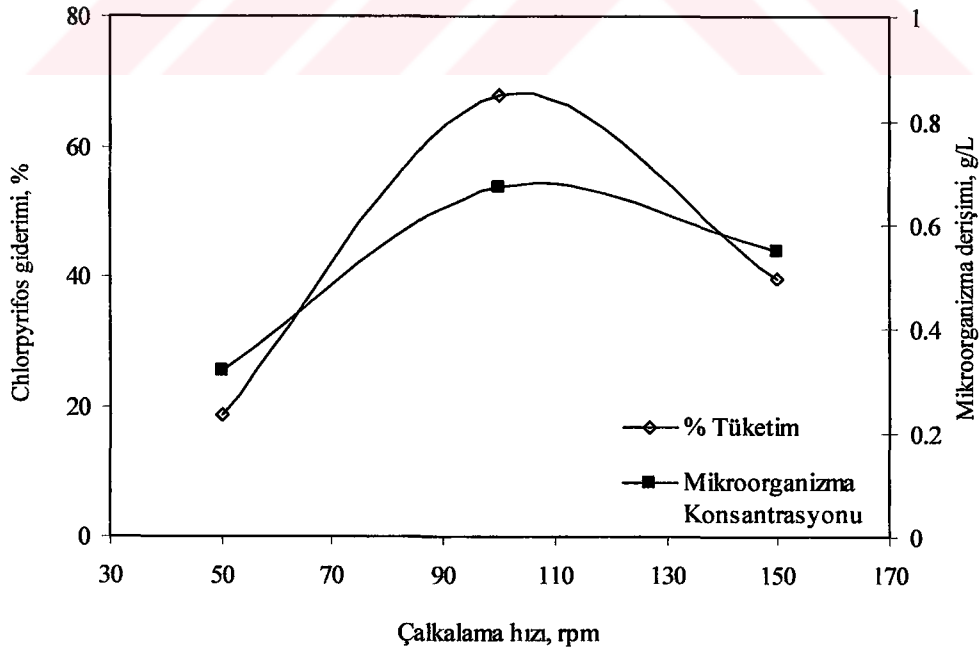


Şekil 5. 24. DeneySEL ve Eş. 3.6’ dan hesaplanan mikroorganizma özgül üreme hız değerlerinin karşılaştırılması (*P. Putida*,)

Eşitlik 3.7' deki rekabetsiz substrat inhibisyonunun (Halden eşitliği) sistemi en iyi tanımladığına karar verilmiştir. Şekil 5.24' de deneysel ve doğrusal olmayan regresyon metodu ile hesaplanan mikroorganizma özgül üreme hızı değerleri karşılaştırılmıştır. Eşitlik 3.7'deki sabitler, maksimum mikroorganizma üreme hızı $\mu_{\max} = 0.054 \text{ sa}^{-1}$, doygunluk sabiti $K_s = 3.62 \text{ mg/L}$ ve inhibisyon sabiti, $K_i = 171.71 \text{ mg/L}$ olarak hesaplanmıştır.

5. 3. 1. 4. Karıştırma Hızının etkisi

Mikroorganizmaların besi ortamı ile iyi bir şekilde temas etmesinin sağlanarak mikrobiyal büyümenin artırılması için karıştırma gereklidir. Karıştırma hızı aynı zamanda mikroorganizmaların üreme ve substrat tüketim hızlarını etkileyen önemli bir parametrelerden bir tanesidir. Chlorpyrifos pestisitinin biyodegradasyonunda karıştırma hızı 50-150 rpm aralığında incelenmiştir. Her karıştırma hız değeri için besi ortamındaki mikroorganizma konsantrasyonu ve besi ortamında kalan chlorpyrifos pestisit konsantrasyonları tayin edilmiş ve karıştırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi Şekil 5. 25' de verilmiştir. Şekil 5. 25'den de görüldüğü gibi, optimum mikroorganizma konsantrasyonu ve pestisit tüketimi 100 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir. 100 rpm'den daha düşük ve daha yüksek karıştırma hızlarında hem mikroorganizma konsantrasyonu hem de parçalanmış chlorpyrifos konsantrasyonunda azalma gözlenmiştir.

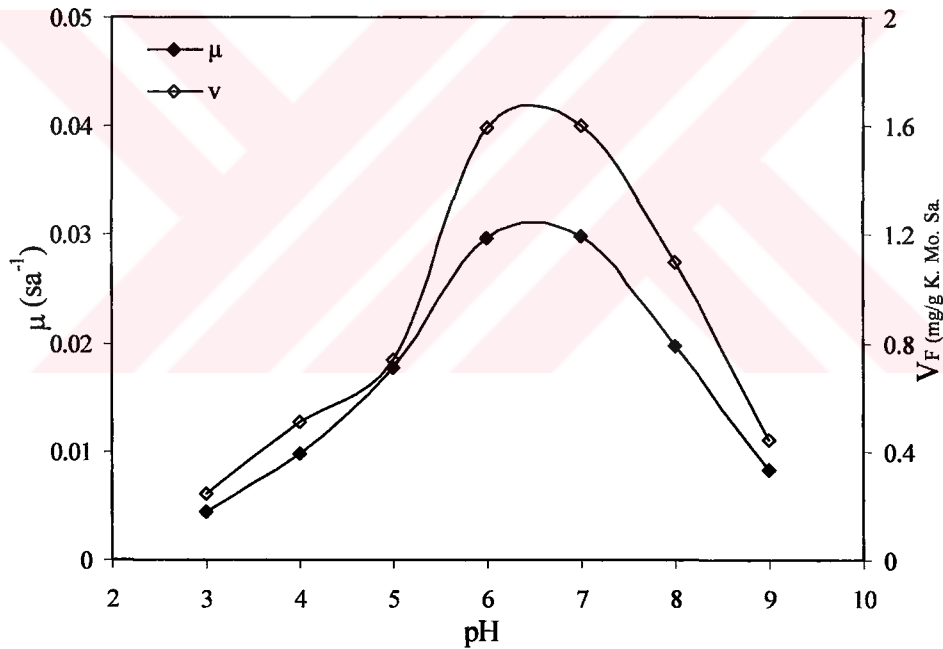


Şekil 5. 25. Karıştırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme ve chlorpyrifos tüketim hızına etkisi (*P. Putida*, pH= 8; T= 30 °C; $C_{F0} = 50 \text{ mg/L}$)

5.3.2. Tebuconazole Fungusitinin Biyodegradasyonu

5.3.2.1. Başlangıç pH' ının Etkisi

Tebuconazole pestisiti içeren üreme ortamında *P. putida*'nın özgül üreme hızı ve pestisit tüketim hızına etkisi üzerinde başlangıç pH' ı önemli bir etkiye sahiptir. Bu sebeple tebuconazole pestisitinin *P. putida* bakterisi ile biyodegradasyonunun incelendiği deneysel çalışmalarda, öncelikle başlangıç pH' ının *P. putida*'nın özgül üreme hızına etkisi, pH 3-9 aralığında incelenmiştir. Başlangıç pH' ının tebuconazole pestisitinin biyodegradasyonuna etkisi Şekil 5.26' da verilmiştir. Şekil 5.26' dan görüldüğü gibi, başlangıç pH' ı 6,5 olduğunda *P. putida* için tebuconazole pestisiti içeren üreme ortamında maksimum özgül üreme ve pestisit tüketim hızı elde edilmiştir. pH=6,5'den daha düşük ve daha yüksek başlangıç pH değerlerine sahip üreme ortamlarında ise mikroorganizma üremesinde azalma olduğu gözlenmiştir.

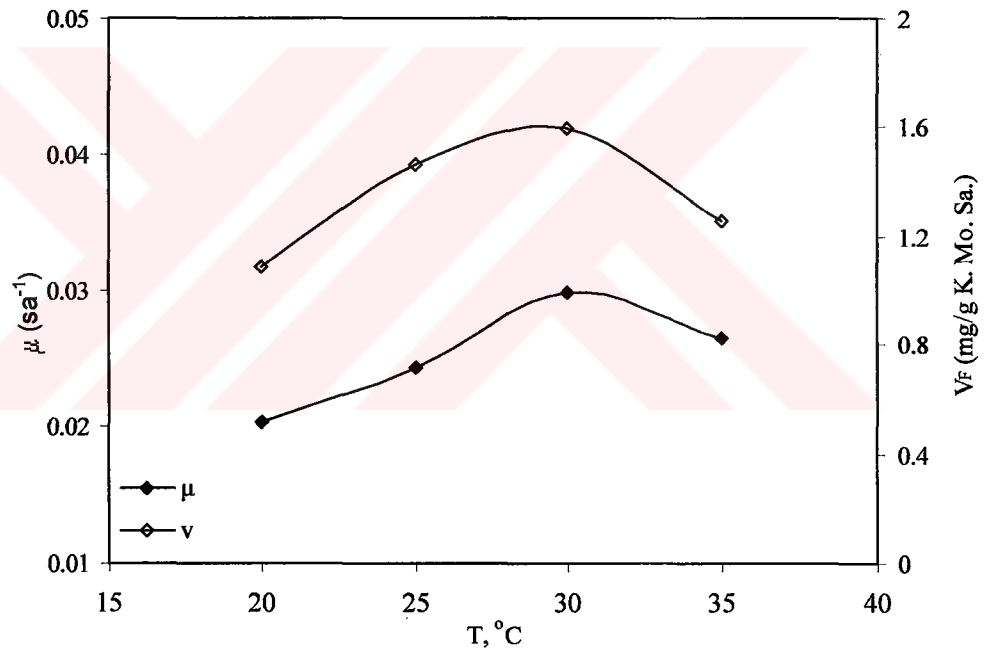


Şekil 5. 26 Başlangıç pH' ının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına etkisi.
(*P. Putida*, T = 30 °C, X₀ = 10 mL, KH=100 rpm, C_{F0} = 50 mg/L)

5.3.2.2. Sıcaklığın Etkisi

Chlorpyrifos pestisitinin *P. Putida* bakterisi ile biyodegradasyonu bölümünde açıklandığı şekilde mikroorganizma üremesini ve buna bağlı olarak substrat tüketim hızını etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi de sıcaklık olduğundan dolayı, tebuconazole

pestisiti içeren üreme ortamında, *P. putida*'nın üremesi üzerine sıcaklığın etkisi araştırılarak optimum biyodegradasyon sıcaklığı araştırılmıştır. Bu amaçla tebuconazole pestisiti içeren üreme ortamına *P. putida* bakterisi aşılanmış ve üreme hızı 20-35 °C aralığında izlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda sıcaklığın mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına etkisini ortaya koyan veriler Şekil 5.27'de verilmiştir. Şekilden tebuconazole pestisiti içeren ortamda *P. putida* mikroorganizmasının üremesi ve pestisit tüketimi için belirlenen en uygun sıcaklığın 30 °C olduğu görülmektedir. Sıcaklığın 30 °C'den daha düşük ve daha yüksek olduğu üreme ortamlarında, 30 °C'de elde edilen mikroorganizma üreme ve pestisit tüketim hızlarından daha düşük değerlerin elde edildiği görülmektedir. 30 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda *P. putida* mikroorganizmasının içindeki enzim yapılarının bozulması sebebiyle mikroorganizmaların metabolik aktivitelerini kaybetmelerinden dolayı daha düşük mikroorganizma özgül üreme hızları ve pestisit tüketim hızlarının elde edildiği söylenebilir.



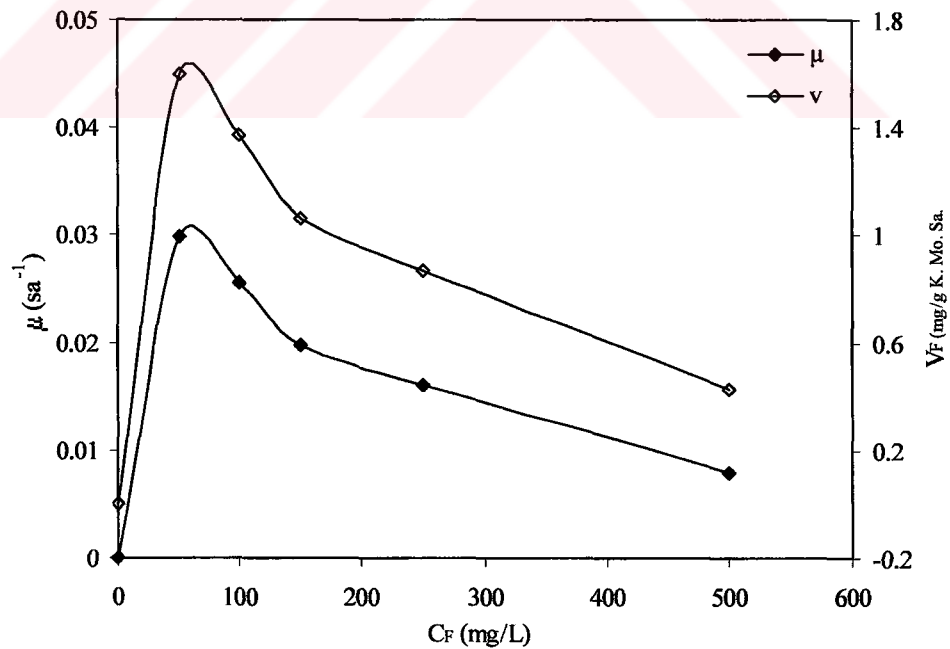
Şekil 5.27. Sıcaklığın mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi (*P. Putida*, pH = 6,5, C_{F0} = 50 mg/L, X_0 = 10 mL; KH=100 rpm)

5. 3. 2. 3. Başlangıç Tebuconazole Konsantrasyonunun Etkisi

Biyodegradasyon çalışmalarında, üreme ortamında mikroorganizma üreme ve substrat tüketim hızını etkileyen en önemli parametrelerden biri olan başlangıç substrat

konsantrasyonu, mikroorganizmaların büyümelerini en az sıcaklık, pH ve başlangıç metal iyon konsantrasyonu kadar etkilemektedir. Mikroorganizma üreme ortamında besi maddesi konsantrasyonlarının belli değerler arasında olması gerekmektedir. Düşük besi konsantrasyonları mikroorganizma üreme hızına sınırlama, yüksek konsantrasyonlar ise mikroorganizma üreme hızına inhibisyon etkisi yapmaktadır. Bu şekilde oluşan inhibisyon genellikle rekabetsiz inhibisyonudur. Başlangıç besi konsantrasyonlarının mikroorganizma üreme hızı ve pestisit giderim hızına etkisinin ortaya konulması amacıyla, sabit sıcaklık ve karıştırma hızında, sadece başlangıç tebuconazole pestisit konsantrasyonu değiştirilerek mikroorganizma üreme ve pestisit tüketim hızları izlenmiştir. Farklı başlangıç tebuconazole pestisit konsantrasyonu 25-500 mg/L aralığında değiştirilerek başlangıç pestisit konsantrasyonunun biyodegradasyonuna etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.28. ve Tablo 5.6' da verilmiştir.

Şekil 5.28' den, başlangıç substrat konsantrasyonunun 50 mg/L' ye kadar artmasıyla özgül üreme hızlarının arttığı, maksimum mikroorganizma özgül üreme hızının başlangıç tebuconazole pestisit konsantrasyonunun 50 mg/L olduğu değerde elde edildiği görülmektedir. Başlangıç tebuconazole pestisit konsantrasyonunun 50 mg/L'nin üzerine çıkması sonucunda aşırı bir substrat inhibisyonuyla *P. putida* mikroorganizmasının özgül üreme hızının süratle azalmasına neden olduğu görülmektedir.



Şekil 5.28. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun mikroorganizma özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi (*P. Putida*, pH= 6,5, T= 30°C, X₀= 10 mL, KH=100 rpm)

Tablo 5.6 incelendiğinde 50 mg/L başlangıç tebuconazole pestisit konsantrasyonundan daha büyük başlangıç tebuconazole konsantrasyonları için pestisit tüketim yüzdesinin sürekli azaldığı ve *P. putida* mikroorganizmasının ikilenme süresinin (t_d) ise arttığı görülmektedir.

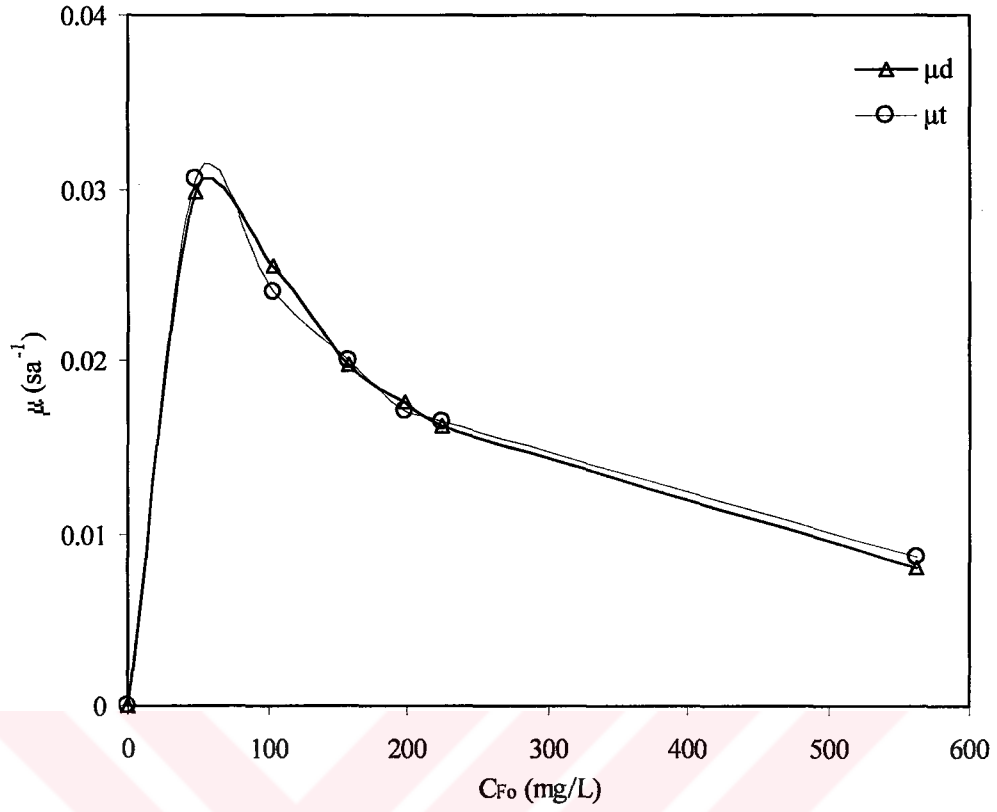
Başlangıç pH'nın 6,5, sıcaklığın 30 °C, başlangıç tebuconazole pestisit konsantrasyonunun 48.10 mg/L olduğu optimum koşullarda *P. putida* mikroorganizmasının özgül üreme hızı 0.0298 sa⁻¹, tebuconazole pestisiti tüketim hızı 1.60 mg pestisit/g k.mo.sa, tebuconazole pestisit tüketim yüzdesi ise 72 saat sonunda % 64.74 olarak elde edilmiştir.

Tablo 5.10. Farklı tebuconazole pestisit konsantrasyonlarında elde edilen maksimum mikroorganizma konsantrasyonları, % pestisit tüketim değerleri ve ikilenme süreleri (*P. Putida*.)

C_{Fo} (mg/L)	X_m (g k.mo./L)	% Tüketim	t_d (sa)
48.10	0.585	64.74	23.3
103,70	0.520	56.49	27.2
157,44	0.395	43.60	35.0
224,63	0.330	33.99	42.8
262,85	0.260	24.68	46.5
563,45	0.120	4.56	86.6

Şekil 5.28 ve Tablo 5.6'da verilen veriler hem substrat hem de toksik bileşik inhibisyonu açısından değerlendirilerek, Bölüm 3.2.1' de verilen substrat ve toksik bileşik inhibisyonu modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Araştırma sonucunda Eş. 3.12' deki kısmi rekabetli (uncompetitive) inhibisyonun, tebuconazole pestisitinin *P. putida* ile biyodegradasyon sistemini en iyi şekilde tanımladığına karar verilmiştir.

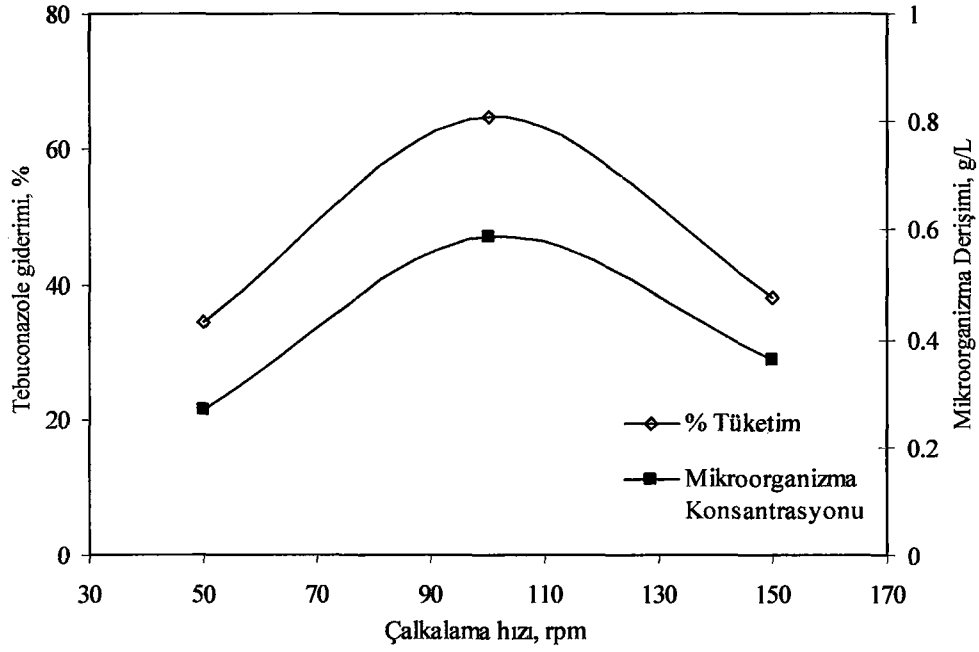
Şekil 5.29' da tebuconazole pestisitinin biyodegradasyonu için elde edilen deneysel mikroorganizma özgül üreme hız değerleri ile doğrusal olmayan regresyon metoduyla hesaplanan mikroorganizma özgül üreme hız değerleri karşılaştırılmıştır. Kısmi rekabetli (uncompetitive) inhibisyonu veren Eş. 3.12' deki sabitler, maksimum mikroorganizma üreme hızı $\mu_{max} = 0.075 \text{ sa}^{-1}$, doygunluk sabiti $K_S = 149.53 \text{ mg/L}$ ve inhibisyon sabiti, $K_I = 158.39 \text{ mg/L}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.29. Deneysel ve Eş. 3.6' dan hesaplanan mikroorganizma özgül üreme hız değerlerinin karşılaştırılması (*P. Putida*,)

5. 3. 2. 4. Karıştırma Hızının Etkisi

P. putida mikroorganizmasının tebuconazole pestisitini de içeren besi ortamı ile iyi bir şekilde temas etmesinin sağlanması için karıştırma yapılması gereklidir. Optimum karıştırma hızında yapılan biyodegradasyon çalışmaları mikroorganizmanın üreme ve substrat tüketim hızını artırıcı şekilde etkileyen önemli bir parametredir. Bu amaçla tebuconazole pestisitinin biyodegradasyonunda optimum karıştırma hızının elde edilmesi için karıştırma hızı çalışmaları 50-150 rpm aralığında incelenmiştir. Karıştırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisinin incelendiği çalışmaların sonuçları Şekil 5. 30' da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi maksimum *P. putida* mikroorganizma konsantrasyonu ve tebuconazole pestisit tüketimi 100 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir.



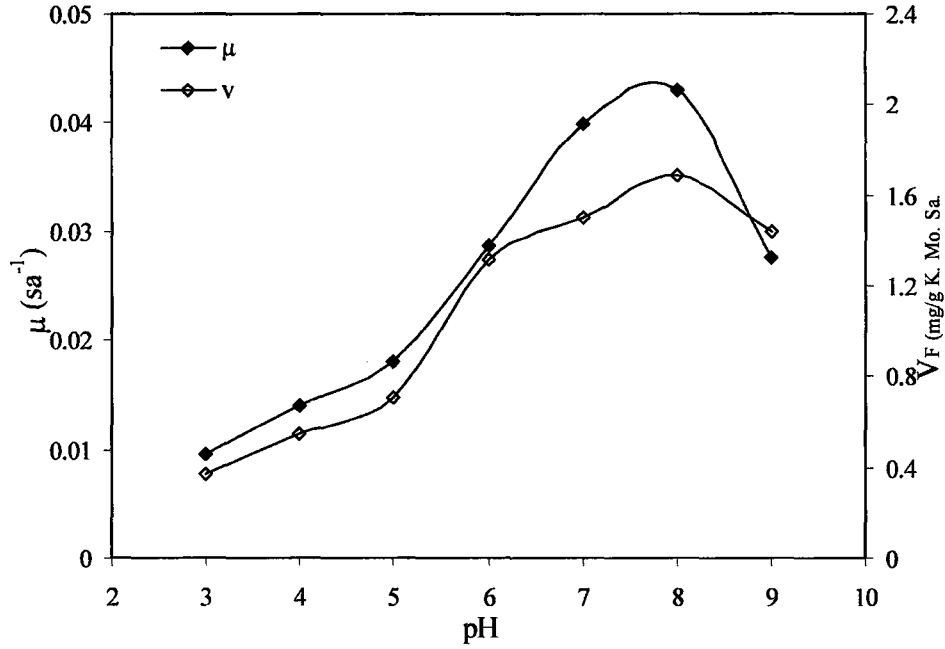
Şekil 5. 30. Karıştırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme ve chlorpyrifos tüketim hızına etkisi
(*P. Putida*, pH= 8; T= 30 °C; C_{F_0} = 50 mg/L)

5. 4. Kesikli Çalışan Karıştırmalı Kaptaki *P. fluorescens* in Üremesi Üzerine Pestisitlerin Etkisi

5. 4. 1. Chlorpyrifos İnsektisitinin Biyodegradasyonu

5. 4. 1. 1. Başlangıç pH' ının Etkisi

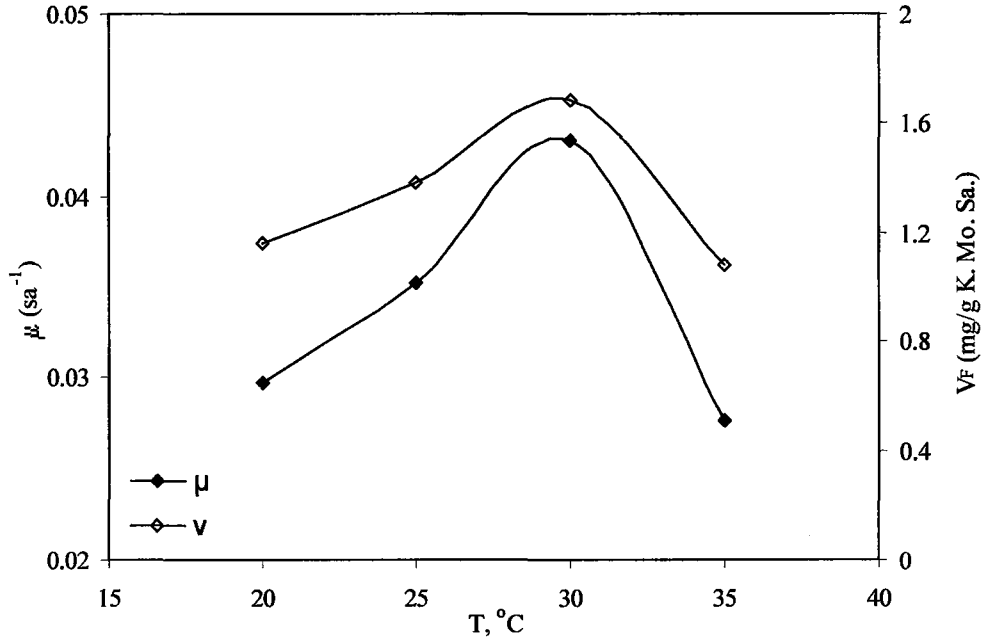
P. fluorescens' in özgül üreme hızı ve chlorpyrifos pestisiti tüketim hızı için başlangıç pH' ı, başlangıç pestisit konsantrasyonu, karıştırma hızı, sıcaklık ve karıştırma hızı önemli parametreler arasındadır. Karıştırma hızı, sıcaklık ve chlorpyrifos konsantrasyonu sabit tutularak, farklı başlangıç pH değerlerinde (pH= 3-9) *P. fluorescens* mikroorganizması konsantrasyonunun değişimi Şekil 5. 31' de görülmektedir. Chlorpyrifos pestisiti içeren ortamda pH = 8 değerinden daha düşük ve yüksek pH değerlerine sahip üreme ortamlarında üremede azalma gözlenmiştir. Şekil 5. 31' de de görüldüğü gibi başlangıç pH' ı 8 olduğunda maksimum özgül üreme ve pestisit tüketim hızı elde edilmiştir. *P. fluorescens* mikroorganizması ile chlorpyrifosun pestisitinin etkileşimi en iyi pH 8 değerinde elde edilmiştir. Daha düşük ve daha yüksek başlangıç pH değerlerinde, daha düşük mikroorganizma özgül üreme ve substrat tüketim hızları gözlenmiştir.



Şekil 5. 31 Başlangıç pH' ının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına etkisi.
(*P. fluorescens*, T = 30 °C, X₀ = 10 mL, KH=100 rpm, C_{F0} = 50 mg/L)

5.4. 1. 2. Sıcaklığın Etkisi

Chlorpyrifos içeren üreme ortamında *P. fluorescens*' in üremesi üzerine sıcaklığın etkisi de 20-35 °C sıcaklık aralığında araştırılmıştır. Chlorpyrifosun pestisitinin *P. fluorescens*' a biyoakümülyasyonu en fazla 30 °C' de gerçekleşmiştir. 30 °C' den daha düşük ve daha yüksek sıcaklıklarda ise *P. fluorescens* özgül üreme hızlarının ve pestisit tüketim hızlarının azaldığı Şekil 5.32' den görülmektedir. Sıcaklıkla *P. fluorescens* mikroorganizmasının da enzim sistemi etkilenmektedir. Düşük sıcaklık *P. fluorescens*' in üremesi üzerine inhibisyon etkisi yaparken, yüksek sıcaklıklar ise, *P. fluorescens*' in enzim sistemini etkielemektedir. Optimum sıcaklığın üzerinde, mikrobiyal büyüme sıcaklığın artışıyla birlikte düşmekte ve sonuçta ölüm görülmektedir. Bu sebeple 30 °C' den daha yüksek sıcaklıklarda *P. fluorescens* için daha düşük mikroorganizma özgül üreme hızı ve chlorpyrifos pestisiti tüketim hızları elde edilmiştir.



Şekil 5.32. Sıcaklığın mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi (*P. fluorescens*, pH= 8,0, C_{F0} =50 mg/L, X_0 = 10 mL; KH=100 rpm)

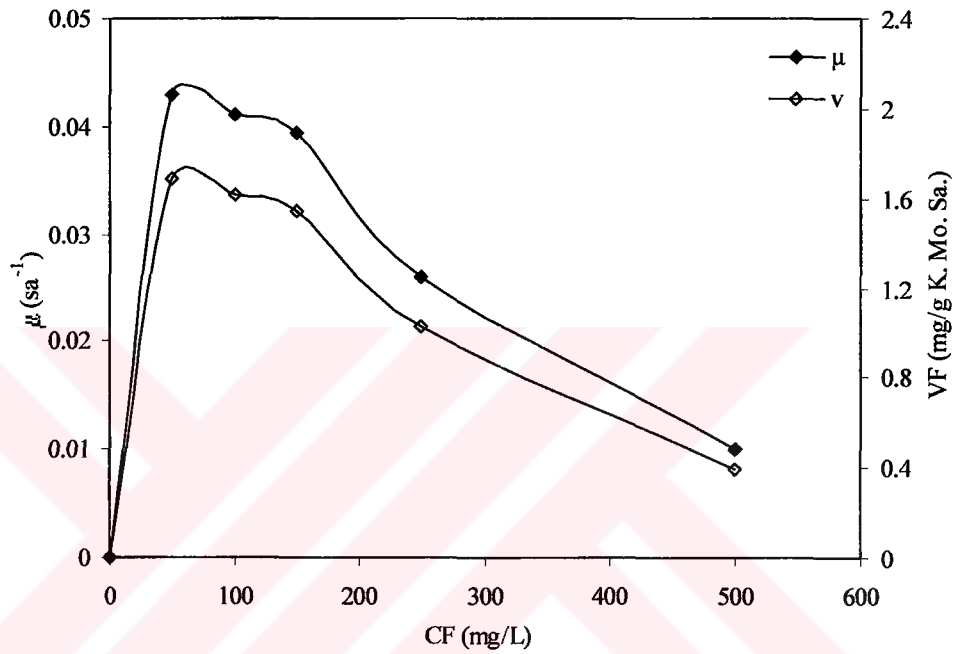
5. 4. 1. 3. Başlangıç Chlorpyrifos konsantrasyonunun Etkisi

Sıcaklık ve karıştırma hızı sabit tutularak, sadece başlangıç pestisit konsantrasyonunun mikroorganizma üreme ve pestisit tüketim hızına etkilerinin incelendiği *P. fluorescens* mikroorganizması ile yürütülen deneysel çalışmalarda, başlangıç pestisit konsantrasyonunun 25-500 mg /L aralığı arasında incelenmiştir. Bu deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar Şekil 5.33 ve Tablo 5.7' de verilmiştir.

Şekil 5.33'den, üreme ortamında bulunan chlorpyrifos miktarının artmasıyla birlikte üreyen *P. Fluorescens* mikroorganizmasının miktarında azalma meydana geldiği görülmektedir. Başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonlarından başlayarak chlorpyrifos miktarının 50 mg/L değerine kadar artmasıyla özgül üreme hızlarının arttığı gözlenmiştir. Maksimum mikroorganizma özgül üreme hızının 50 mg/L chlorpyrifos pestisit konsantrasyonunda elde edilmiştir. Başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonu yükseldikçe *P. Fluorescens* bakterisi üremesinin azaldığı Şekil 5. 34' den görülmektedir. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun 50 mg/L'nin üzerine çıkması durumunda mikroorganizma özgül üreme hızında ortaya çıkan azalmanın sebebi, aşırı chlorpyrifos pestisitinin *P. Fluorescens* bakterisinin yapısını bozması ve hücresel işlevlerini engellemesidir.

Tablo 5.7 incelendiğinde 50 mg/L başlangıç chlorpyrifos pestisit konsantrasyonundan sonra pestisit tüketim yüzdesinin sürekli azaldığı, mikroorganizma ikilenme süresinin (t_d) ise arttığı görülmektedir.

Optimum başlangıç pH'ının 8, sıcaklığın 30 °C, başlangıç pestisit konsantrasyonunun 60.21 mg/L olduğu optimum koşullarda *P. Fluorescens* mikroorganizmasının özgül üreme hızı 0.0430 sa⁻¹, chlorpyrifos pestisiti tüketim hızı 1.69 mg pestisit/g k.mo.sa, pestisit tüketim yüzdesi ise 72 saat sonunda % 88.69 olarak bulunmuştur.



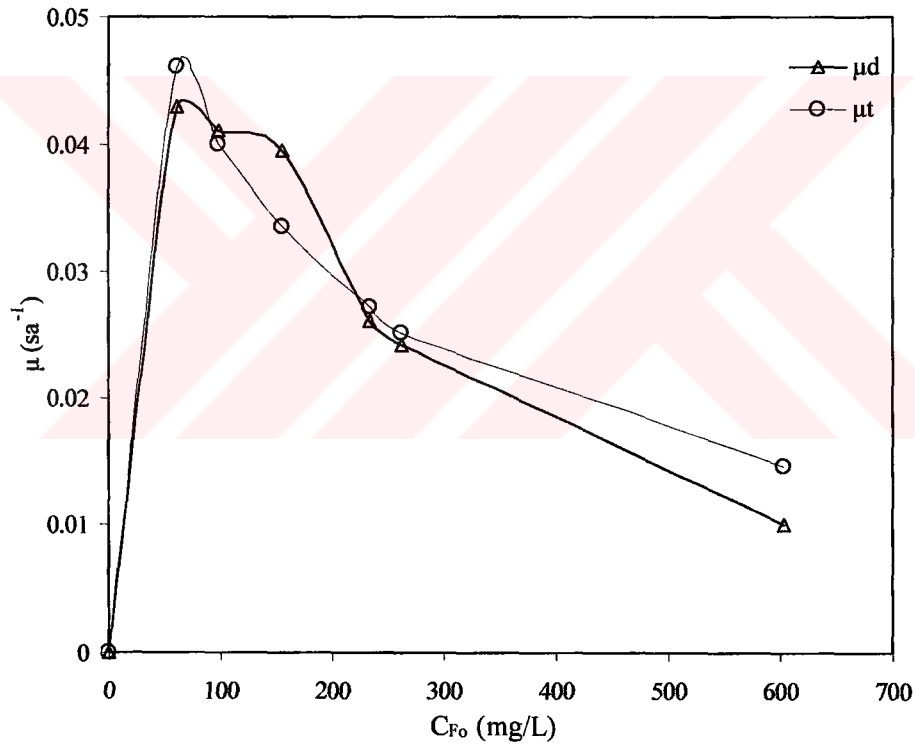
Şekil 5.33. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun mikroorganizma özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi (*P. fluorescens*, pH= 8,0, T= 30°C, X_0 = 10 mL, KH=100 rpm)

Tablo 5.11. Farklı pestisit konsantrasyonlarında elde edilen maksimum mikroorganizma konsantrasyonları, % pestisit tüketim değerleri ve ikilenme süreleri (*P. fluorescens*)

C_{F0} (mg/L)	X_m (g k.mo./L)	% Tüketim	t_d (sa)
60.21	0.950	88.69	16.1
98.67	0.850	76.68	16.9
154.47	0.720	65.20	17.6
211.85	0.640	55.98	26.6
234.63	0.540	48.32	28.6
603.45	0.260	20.49	69.3

Pestisitlerin tek karbon kaynağı olarak kullanıldığı durumlarda mikrobiyal büyümeyi inhibe eden substrat pestisit kendisidir. Ancak pestisit dışında ilave karbon kaynağı kullanıldığı durumlarda inhibisyona pestisit veya ilave karbon kaynağı sebep olabilmektedir. Elde edilen veriler, hem substrat hem de toksik bileşik inhibisyonu açısından değerlendirilerek, Bölüm 3.2.1.1’ de verilen substrat ve toksik bileşik inhibisyonu modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. Elde edilen sonuçların değerlendirilmesi neticesinde rekabetli (competitive) inhibisyonunun (Eş. 3.10) sistemi en iyi açıkladığına karar verilmiştir.

Şekil 5.34’ de ayrıca deneysel olarak elde edilen ve doğrusal olmayan regresyon metodu ile hesaplanarak elde edilen mikroorganizma özgül üreme hızı değerleri karşılaştırılmıştır. Deneysel veriler kullanılarak Eş. 3.10’deki sabitler elde edilmiştir. Bu sabitler, maksimum mikroorganizma üreme hızı $\mu_{max}=0.062 \text{ sa}^{-1}$, doygunluk sabiti $K_S = 0.016 \text{ mg/L}$ ve inhibisyon sabiti, $K_I = 6.15 \text{ mg/L}$ olarak hesaplanmıştır.

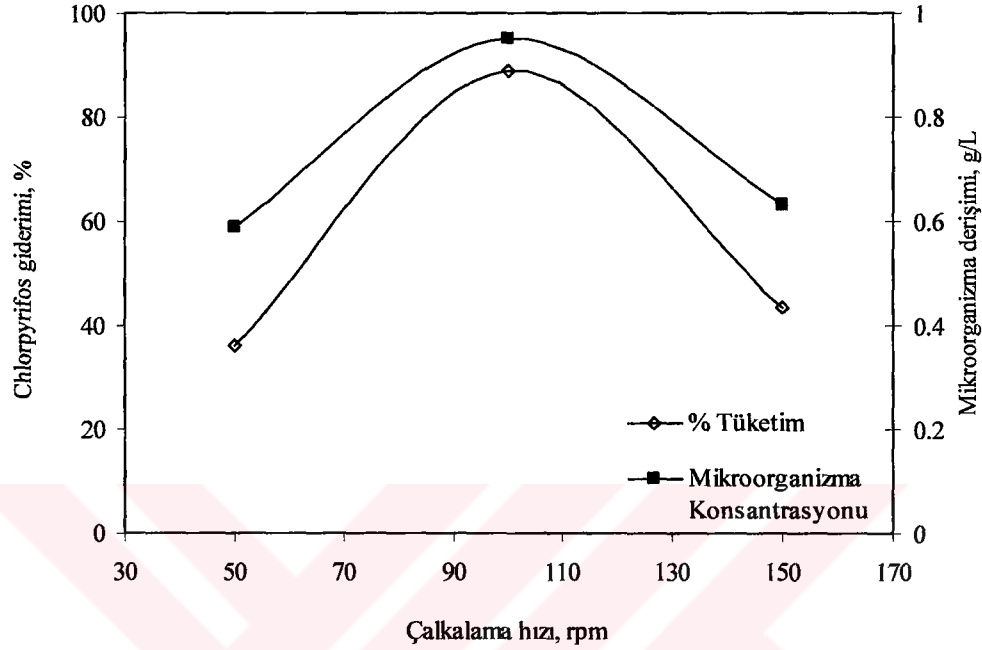


Şekil 5.34. Deneysel ve Eş. 3.6’ dan hesaplanan mikroorganizma özgül üreme hızı değerlerinin karşılaştırılması (*P. fluorescen*)

5. 4. 1. 4. Karıştırma Hızının Etkisi

Pestisitlerin biyodegradasyonunda önemli bir parametre olan karıştırma hızının etkisi 50-150 rpm aralığında incelenmiştir. Karıştırma hızının *P. Fluorescens* mikroorganizmasının

özellik üreme ve chlorpyrifos pestisit tüketim hızlarına etkisi Şekil 5. 35' de verilmiştir. Şekildenden görüldüğü gibi *P. Fluorescens* mikroorganizmasının özgül üreme hızı ve chlorpyrifos pestisiti giderim yüzdesi 100 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir.

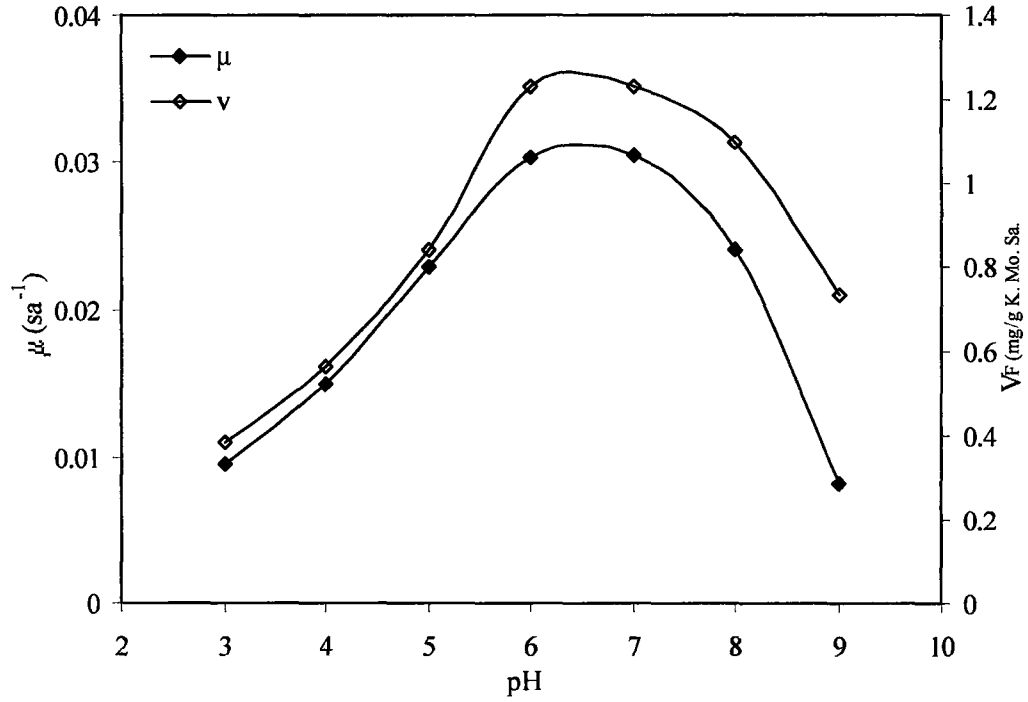


Şekil 5. 35. Karıştırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme ve chlorpyrifos tüketim hızına etkisi (*P. fluorescens*, pH= 6,5; T= 30 °C; $C_{Fo} = 50$ mg/L)

5. 4. 2. Tebuconazole Fungusitinin Biyodegradasyonu

5. 4. 2.1. Başlangıç pH' ının Etkisi

Tebuconazole içeren üreme ortamında *P. fluorescens*' ın özgül üreme hızı ve pestisit tüketim hızına etkisi için başlangıç pH' ı önemli bir parametredir. Başlangıç pH' ının tebuconazole pestisiti tüketim hızına ve *P. fluorescens*' ın özgül üreme hızına etkisi, üreme ortamının pH' ı 3-9 aralığında incelenmiştir. Şekil 5.36' dan görüldüğü gibi, başlangıç pH' ı 6,5 olduğunda *P. fluorescens*' ın maksimum özgül üreme ve tebuconazole pestisit tüketim hızı elde edilmiştir. pH 6.5' dan daha düşük ve daha yüksek pH değerlerine sahip üreme ortamlarında ise mikroorganizma özgül üreme ve pestisit tüketim hızı azalmıştır.

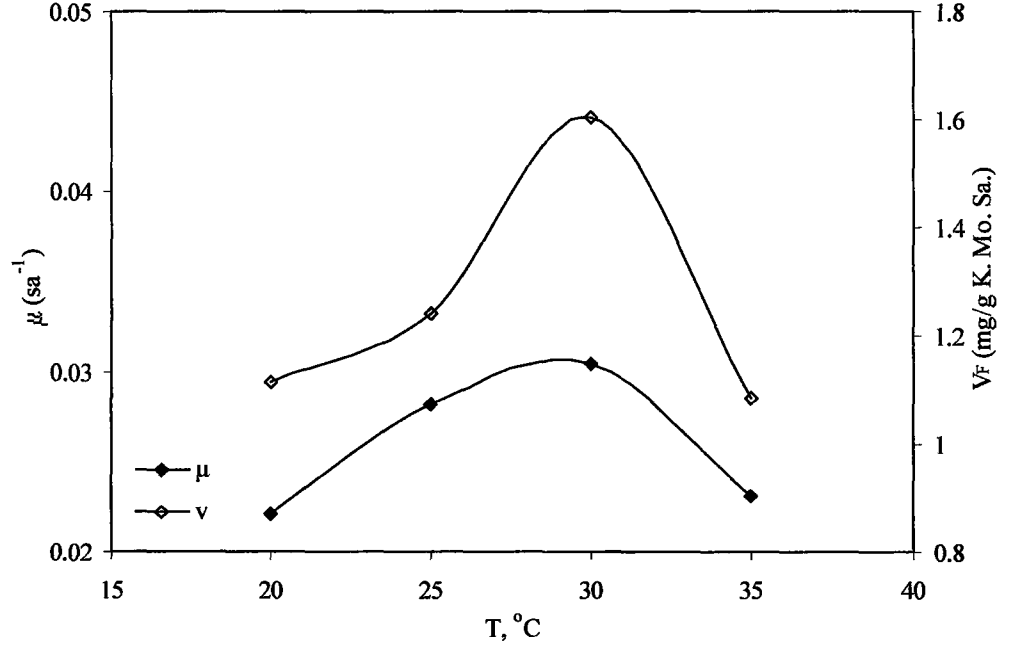


Şekil 5. 36 Başlangıç pH' ının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına etkisi. (*P. fluorescens*, T = 30 °C, X₀ = 10 mL, KH=100 rpm, C_{F0} = 50 mg/L)

5.4. 2. 2. Sıcaklığın Etkisi

Mikroorganizma üremesini ve buna bağlı olarak substrat tüketim hızını etkileyen önemli parametrelerden biri de sıcaklıktır. Tebuconazole içeren üreme ortamında *P. fluorescens*' ın üremesi üzerine sıcaklığın etkisi 20-35 °C aralığında araştırılmış ve sonuçlar Şekil 5.37'de verilmiştir.

Şekil 5.37'de sıcaklığın mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına etkisi verilmiştir. Şekilden tebuconazole pestisiti içeren ortamda *P. fluorescens* mikroorganizmasının üremesi ve pestisit tüketimi için belirlenen en uygun sıcaklığın 30 °C olduğu görülmektedir.



Şekil 5. 37. Sıcaklığın mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi
(*P. fluorescens*, pH= 8,0, C_{F0} =50 mg/L, X_0 = 10 mL; KH=100 rpm)

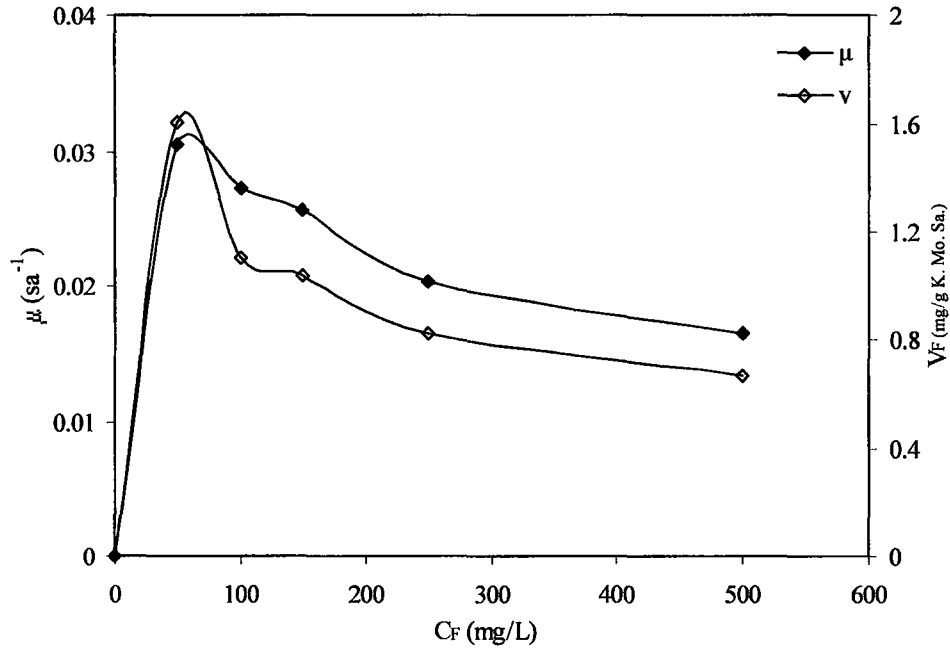
5. 4. 2. 3. Başlangıç Tebuconazole Konsantrasyonunun Etkisi

Sabit sıcaklık, pH ve karıştırma hızında, başlangıç tebuconazole konsantrasyonunun *P. fluorescens* mikroorganizmasının üreme ve tebuconazole tüketim hızına etkileri 25-500 mg/L başlangıç tebuconazole konsantrasyon aralığında incelenmiştir. Bu pestisit konsantrasyon aralıklarında elde edilen sonuçlar Şekil 5.38. ve Tablo 5.9' da verilmiştir.

Şekil 5.38' den başlangıç pestisit konsantrasyonun 50 mg/L olduğu tebuconazole konsantrasyonunda *P. fluorescens* mikroorganizması için maksimum özgül üreme hızı elde edilmiştir.

Tablo 5.9 incelendiğinde, 50 mg/L başlangıç tebuconazole pestisit konsantrasyonundan daha yüksek başlangıç pestisit konsantrasyonlarında, pestisit tüketim yüzdesinin sürekli olarak azaldığı ve *P. fluorescens* bakterisinin ikilenme süresinin (t_d) ise arttığı görülmektedir.

Başlangıç pH 'ının 6,5, üreme sıcaklığının 30 °C, başlangıç pestisit konsantrasyonunun 54.8 mg/L olarak yürütüldüğü optimum koşullardaki biyodegradasyonda mikroorganizmanın özgül üreme hızı 0.0305 sa⁻¹, pestisit tüketim hızı 1.60 mg pestisit/g k.mo.sa, pestisit tüketim yüzdesi ise 72 saat sonunda % 79.04 olarak bulunmuştur.



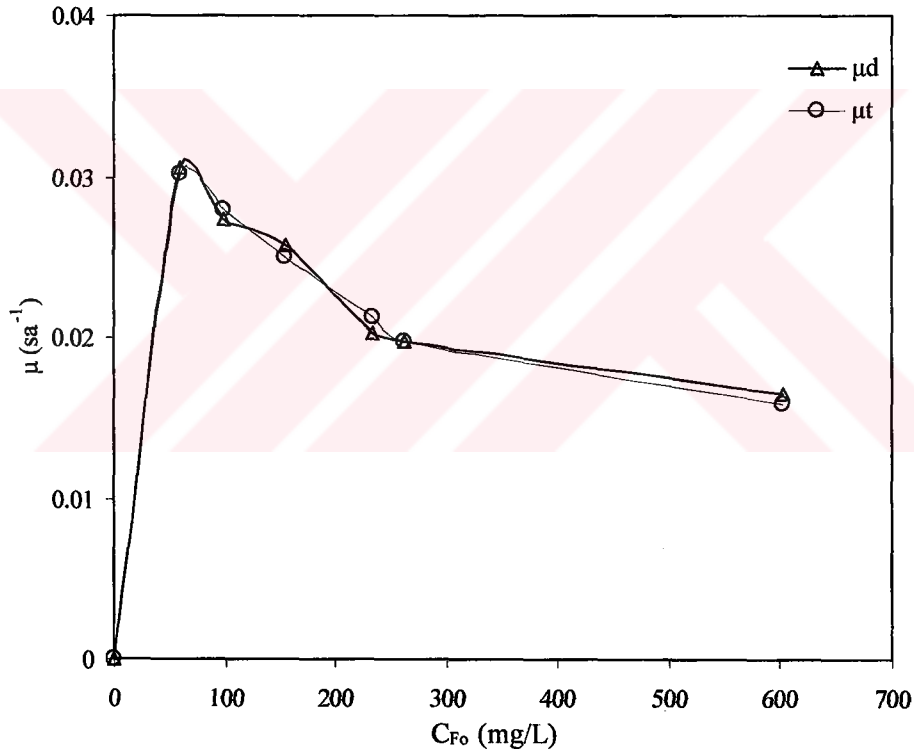
Şekil 5.38. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun mikroorganizma özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi (*P. fluorescens*, pH= 8,0, T= 30°C, X₀= 10 mL, KH=100 rpm)

P. fluorescens mikroorganizması ile tebuconazole pestisitinin biyodegradasyon çalışmalarında elde edilen veriler, hem substrat hem de toksik bileşik inhibisyonu açısından değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçların Bölüm 3.2.1’ de verilen substrat ve toksik bileşik inhibisyonu modellerine uyumluluğu araştırılmış ve Eş. 3.12’ de verilen kısmi rekabetli (uncompetitive) inhibisyonunun bu biyodegradasyon sistemini en iyi şekilde tanımladığına karar verilmiştir.

Şekil 5.39’ de deneysel ve doğrusal olmayan regresyon metodu ile hesaplanan mikroorganizma özgül üreme hızı değerleri karşılaştırılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda Eş. 3.12’ deki sabitler, *P. fluorescens* mikroorganizması için maksimum mikroorganizma üreme hızı $\mu_{\max} = 0.064 \text{ sa}^{-1}$, doyumluk sabiti $K_S = 408.01 \text{ mg/L}$ ve inhibisyon sabiti, $K_I = 429.99 \text{ mg/L}$ olarak elde edilmiştir.

Tablo 5. 9. Farklı pestisit konsantrasyonlarında elde edilen maksimum mikroorganizma konsantrasyonları, %pestisit tüketim değerleri ve ikilenme süreleri (*P. Fluorescens*)

C_{Fo} (mg/L)	X_m (g k.mo./L)	% Tüketim	t_d (sa)
54.8	0.810	79.04	2.27
93.1	0.750	63.88	2.54
154.3	0.635	53.09	2.70
204.8	0.570	42.58	3.14
256.6	0.440	39.77	3.50
487.5	0.180	9.04	4.20

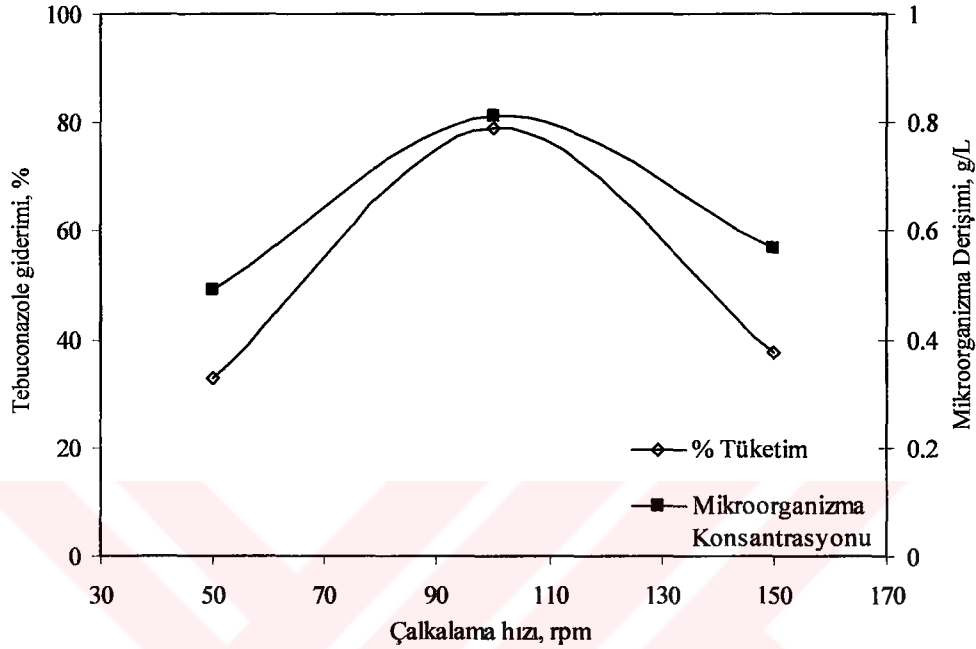


Şekil 5. 39. Deneysel ve Eş. 3.6' dan hesaplanan mikroorganizma özgül üreme hız değerlerinin karşılaştırılması (*P. Fluorescens*)

5. 4. 2. 4. Karıştırma Hızının Etkisi

P. fluorescens mikroorganizması ile tebuconazole pestisitinin biyodegradasyonunda karıştırma hızının etkisinin araştırıldığı deneysel çalışmalar 50-150 rpm karıştırma hız

aralıklarında incelenmiştir. Karıştırma hızının *P. fluorescens* mikroorganizmasının özgül üreme ve tebuconazole pestisit tüketim hızlarına etkisi Şekil 5. 35' de verilmiştir. Şekilden tebuconazolenin biyodegradasyonu için optimum karıştırma hızı 100 rpm olarak elde edilmiştir.



Şekil 5. 40. Karıştırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme ve chlorpyrifos tüketim hızına etkisi (*P. fluorescens*, pH= 8; T= 30 °C; C_{F0} = 50 mg/L)

5. 5. Güneş, Sıcaklık ve UV Işığında Yapılan Çalışmaların Karşılaştırılması

Chlorpyrifos ve tebuconazol pestisitlerinin güneş ışığı, sıcaklık ve UV ışığının etkisi ile kaybolması üzerinde her üç fiziksel faktör de etkilidir. Hem chlorpyrifosun hem de tebuconazole pestisitleri açık kaplarda kapalı kaplara göre her üç faktörün etkisi ile yüksek miktarda kaybolmuştur. UV'nin etkisi ise başlangıç konsantrasyonu ile değişmesine rağmen bütün durumlarda çok az olmuştur. Chlorpyrifosda en fazla kayıp % 61.03 oranında 40 °C altında gerçekleşmiştir. Tebuconazole fungusitinin konsantrasyonu da en fazla 40 °C'de yapılan analizlerde değişiklik göstermiştir. Burada tebuconazolenin konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonua göre %46.87 azalmıştır. Sıcaklık arttıkça her iki pestisit kayıp miktarı artmasına rağmen 90 gün sonunda bile tamamen kayıp gerçekleşmemiştir. Güneş etkisinde elde edilen kayıplar UV altında gerçekleşen kayıp miktarından fazladır. UV altında yapılan incelemeler sırasında sıcaklığın sürekli 20 °C tutulduğu göz önünde bulundurulduğunda,

güneş ışınların taşıdığı enerji miktarının UV ışığının taşıdığı enerji miktarından daha fazla olduğu söylenebilir. Tebuconazolede elde edilen kayıp değerleri chlorpyrifosun kaybolma değerlerinden daha düşük bulunmuştur.

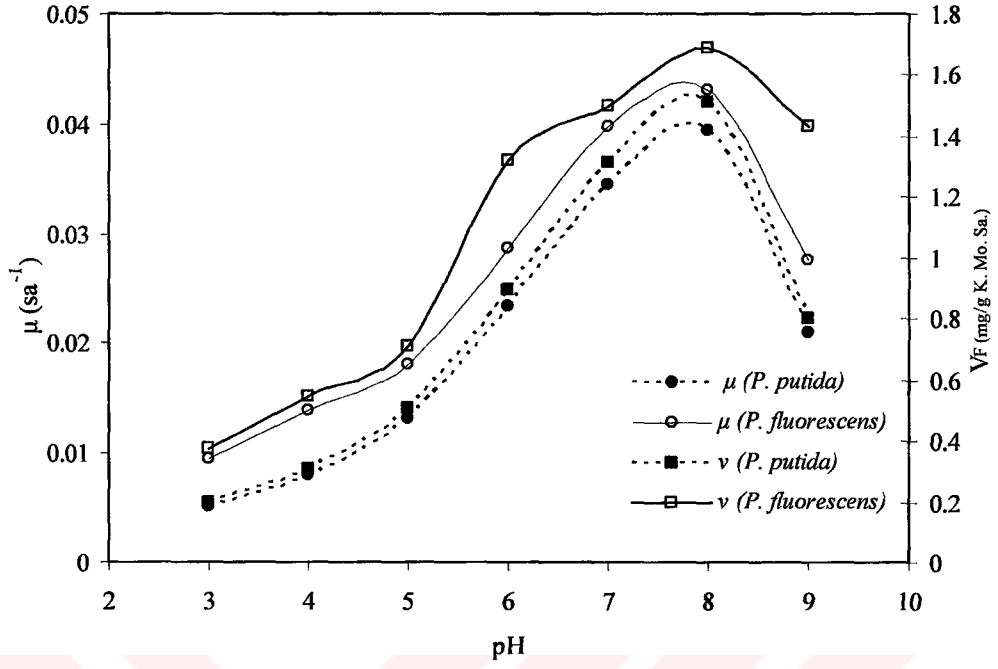
5. 6. Kesikli Çalışan Karıştırmalı Kapta *P. putida* ve *P. fluorescens*' in Üremesi Üzerine Pestisitlerin Etkisinin Karşılaştırılması

5. 6. 1. Kesikli Düzende Çalışan Karıştırmalı Kap Çalışmaları

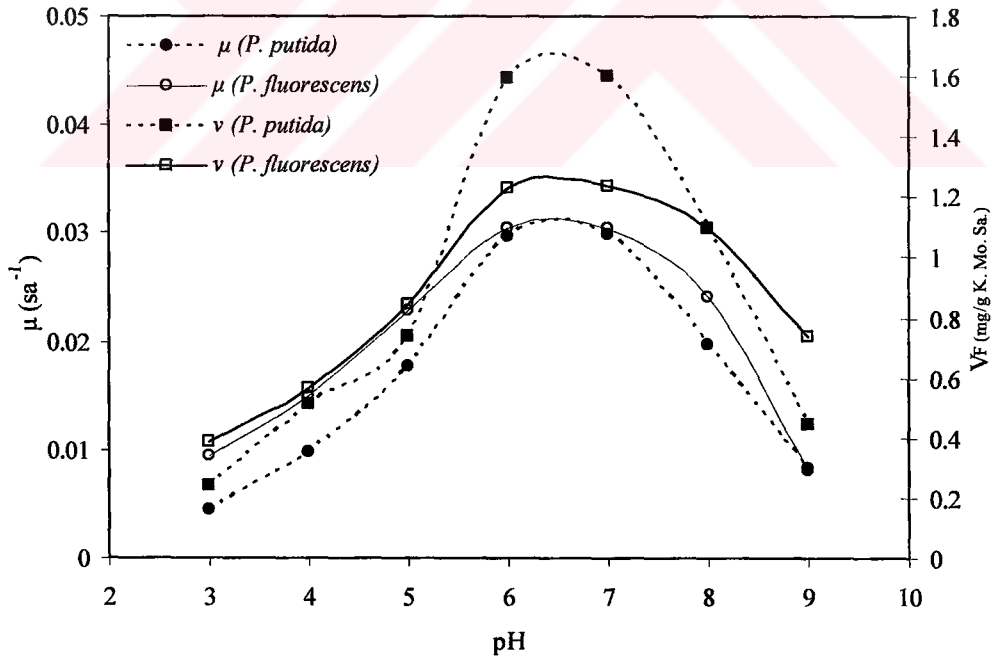
Hem chlorpyrifos hem de tebuconazole içeren üreme ortamında *P. putida* ve *P. fluorescens*' in özgül üreme hızı ve pestisit tüketim hızına etkisi için başlangıç pH' sı ve sıcaklık önemli bir parametredir. *P. putida* ve *P. fluorescens*, chlorpyrifos içeren üreme ortamında başlangıç pH' sının 8; tebuconazole içeren üreme ortamında ise pH= 6.5 olduğu durumda optimum özgül üreme hızı ve pestisit tüketim hızına ulaşılmıştır (Şekil 5.41 ve Şekil 5.42). Chlorpyrifos ile yapılan çalışmalarda en yüksek tüketim hızı pH = 8' de (% tüketim = 68.01) görülmesine karşın, hızın başlangıç pH' ı ile değişimi, tebuconazoleye kıyasla daha azdır. Buna göre chlorpyrifosun pH değişimlerine daha duyarlı olduğu, tebuconazolenin ise pH değişiminden fazla etkilenmediği söylenebilir. Bu da tebuconazole nazaran daha geniş bir pH aralığında çalışılabilme avantajı sağlar.

Optimum sıcaklıklar ise her iki mikroorganizma ve pestisitler için 30 °C' olduğu Şekil 5.43 ve Şekil 5.44' den görülmektedir.

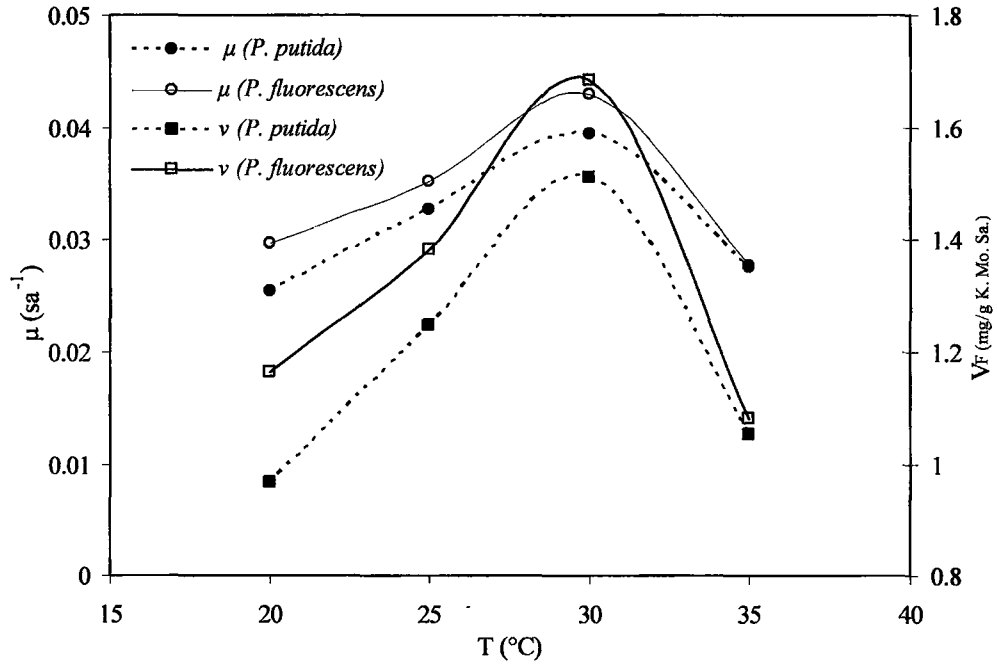
Çeşitli başlangıç pestisit konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda optimum başlangıç pestisit derişimi 50 mg/L olarak bulunmuştur. 50 mg/L başlangıç pestisit derişimlerine kadar mikroroganizmaların özgül üreme hızı ve pestisit tüketim hızı artmış, daha yüksek konsantrasyonlarda ise azalmıştır (Şekil 5.45 ve Şekil 5.46). Tablo 5.10 ve Tablo 5.11' de ise *P. putida* ve *P. fluorescens* İçeren üreme ortamında çeşitli başlangıç chlorpyrifos ve tebuconazole derişimlerinde pestisit % tüketim değerleri görülmektedir. Sonuç olarak tebuconazolenin hem *P. putida* hem de *P. fluorescens*' a toksik bileşen inhibisyonunun çok daha etkili olacağı söylenebilir. Her iki pestisit biyodegradasyonu için *P. fluorescens* *P. putida*' dan daha uygun bir mikroorganizma olduğu söylenebilir.



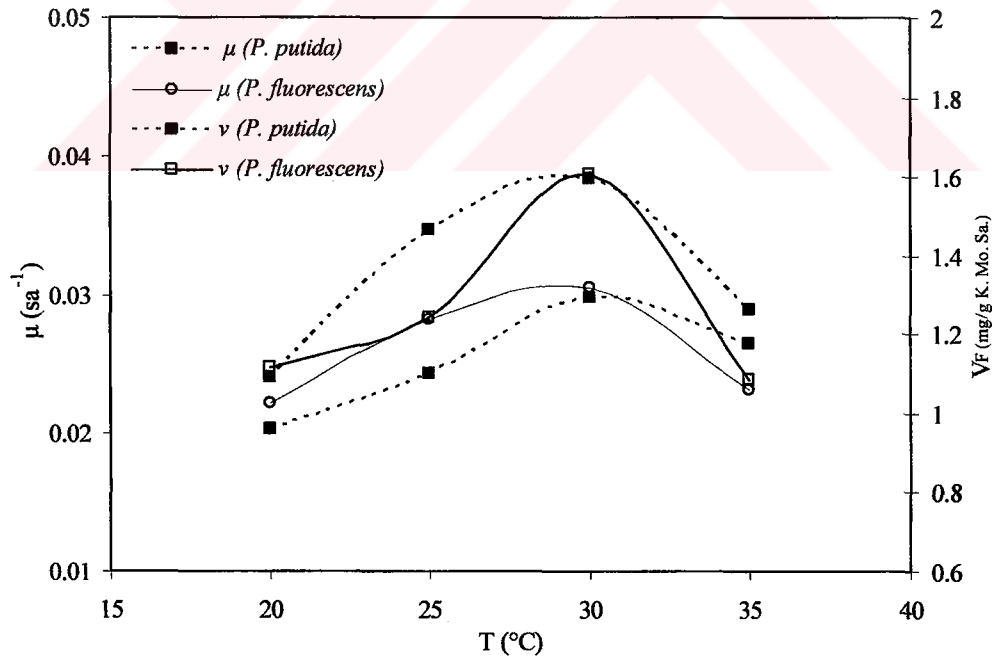
Şekil 5. 41 Başlangıç pH'ının *P. fluorescens* ve *P. putida*'nın özgül üreme ve chlorpyrifosun tüketim hızına etkisi. ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $X_0 = 10\text{ mL}$, $KH = 100\text{ rpm}$, $C_{F0} = 50\text{ mg/L}$)



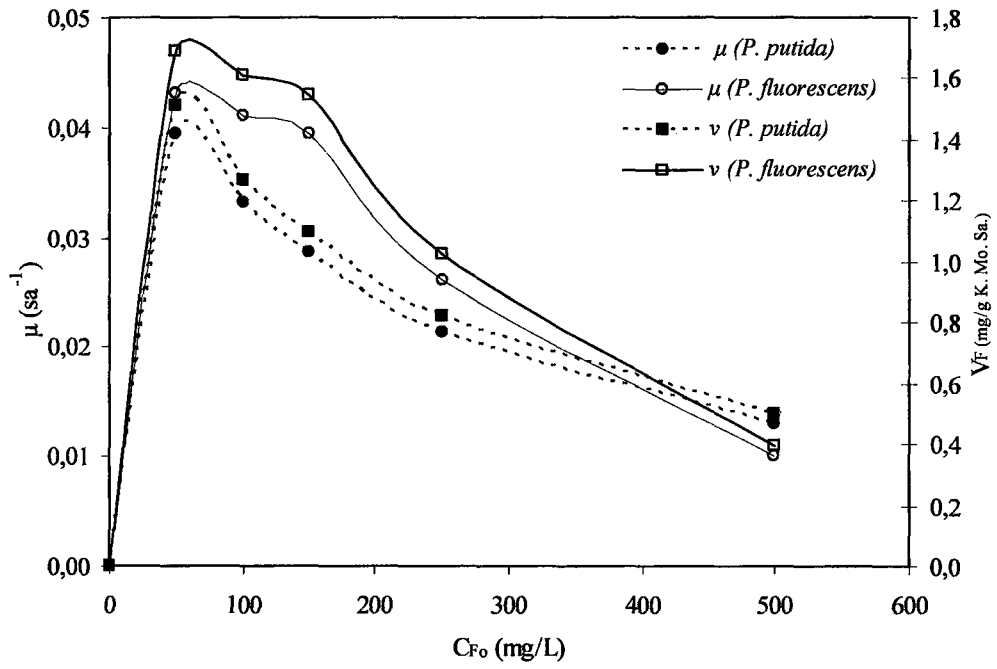
Şekil 5. 42 Başlangıç pH'ının *P. fluorescens* ve *P. putida*'nın özgül üreme ve tebuconazole tüketim hızına etkisi. ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $X_0 = 10\text{ mL}$, $KH = 100\text{ rpm}$, $C_{F0} = 50\text{ mg/L}$)



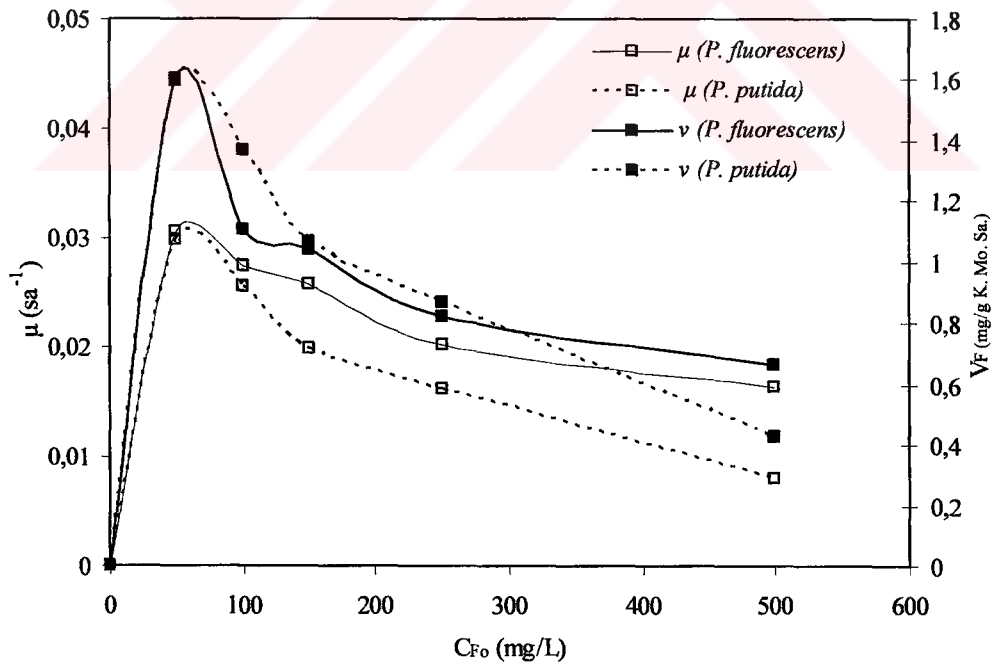
Şekil 5. 43 Sıcaklığın *P. fluorescens* ve *P. putida*'nın özgül üreme ve chlorpyrifosun tüketim hızına etkisi. (pH=8, $X_0 = 10$ mL, KH=100 rpm, $C_{F0} = 50$ mg/L)



Şekil 5. 44 Sıcaklığın *P. fluorescens* ve *P. putida*'nın özgül üreme ve tebuconazole tüketim hızına etkisi. (pH=6.5, $X_0 = 10$ mL, KH=100 rpm, $C_{F0} = 50$ mg/L)



Şekil 5. 45 Başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunun *P. fluorescens* ve *P. putida*'nın özgül üreme ve chlorpyrifosun tüketim hızına etkisi. (pH = 8, T = 30 °C, X₀ = 10 mL, KH=100 rpm, C_{F0} = 50 mg/L)



Şekil 5. 46 Başlangıç tebuconazole konsantrasyonunun *P. fluorescens* ve *P. putida*'nın özgül üreme ve chlorpyrifosun tüketim hızına etkisi. (pH = 6.5, T = 30 °C, X₀ = 10 mL, KH=100 rpm, C_{F0} = 50 mg/L)

Tablo 5.12. *P. putida* ve *P. fluorescens* İçeren Üreme Ortamında Çeşitli Başlangıç Chlorpyrifos Derişimlerinde pestisit % tüketim Değerlerinin Karşılaştırılması

C_{F0} (mg/L) (<i>P. putida</i>)	C_{F0} (mg/L) (<i>P. fluorescens</i>)	% Tüketim <i>P. putida</i>	% Tüketim <i>P. fluorescens</i>
52.31	60.21	68.01	88.69
101.41	98.67	61.61	76.68
149.47	154.47	50.16	65.20
207.84	211.85	41.68	55.98
264.63	234.63	33.85	48.32
533.45	603.45	14.64	20.49

Tablo 5. 13. *P. putida* ve *P. fluorescens* İçeren Üreme Ortamında Çeşitli Başlangıç Tebuconazole Derişimlerinde pestisit tüketim hızının Karşılaştırılması

C_{F0} (mg/L) (<i>P. putida</i>)	C_{F0} (mg/L) (<i>P. fluorescens</i>)	C_{F0} (mg/L) (<i>P. fluorescens</i>)	% Tüketim <i>P. fluorescens</i>
48.10	54.8	64.74	79.04
103,70	93.1	56.49	63.88
157,44	154.3	43.60	53.09
224,63	204.8	33.99	42.58
262,85	256.6	24.68	39.77
563,45	487.5	4.56	9.04

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Gaz kromatografisinde analizi yapılan maddeye ait piklerin düzgün ve mümkün olduğu kadar yüksek bir pik alanı elde edilmesi amaçlanmaktadır. Bunun için çalışmamız için bir gaz kromatografi yöntemi geliştirirken farklı kolon ve dedektörler denenmiştir. Denenen her kolon ve dedektör için en uygun enjeksiyon, kolon ve dedektör sıcaklıkları araştırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitleri alev iyonlaşma dedektörü (FI) ve Rtx-5MS kapiler kolon ile elde edilmiştir. Pestisitlerin kolonda çözücüsünden ayrılmasının sağlanarak daha yüksek bir pik alanı ile sonuçlanan pikler elde etmek amacıyla kolona çeşitli sıcaklık programları uygulanmıştır. Bir programa göre kolon sıcaklıklarının artırılması sonucunda dedektörün temel seviyesi (baseline) enjeksiyonla beraber analiz sonuna kadar sürekli bir artış gösterdiğinden dolayı sabit kolon sıcaklıkları ile çalışmaya karar verilmiştir. Enjeksiyon ünitesine enjekte edilen numune hacmi kapiler kolonlar için genel olarak 0.5-1 µL önerilmektedir. Bu sebeple çalışmalarda enjeksiyon hacmi 1 µL olarak uygulanmıştır. Enjeksiyon ünitesinin sıcaklığından dolayı buhar haline gelen numune azot gazı tarafından kolona sürüklenmektedir. Enjekte edilen numunenin tamamı kolana sürüklendiği durumda (splitless) pestisitlerin ayrılması sağlanamadığından pestisit analizleri sağlıklı yapılamamıştır. Bu amaçla enjeksiyon ünitesine enjekte edilen numunenin sadece bir kısmının kullanıldığı diğer kısmının ise dışarı atıldığı (split) yöntem denenmiş ve pestisitlerin analizinde kullanılabilecek çok iyi ve ayrılmanın net olduğu pikler elde edilmiştir. Ayrırmalı (split) enjeksiyon yönteminde daha yüksek pik boyları elde etmek amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda ayırmayı hemen enjeksiyonla beraber değil de belli bir zaman sonra devreye almanın pik boyunda önemli artışlar oluşturduğu gözlenmiştir. Bu sebeple ayırma 0.20-0.25'nci dakikalarda devreye alınacak şekilde programlanmıştır.

Bu çalışmalar sonucunda, gaz kromatografisinde chlorpyrifos ve tebuconazole pestisitleri için elde edilen optimum analiz şartları çerçevesinde her pestisit için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Her iki pestisit için elde edilen kalibrasyon eğrilerinin korelasyonu %92'den aşağı düşmemiştir. Dedektörlerin tayini yapılan maddelere karşı duyarlılığı zaman içerisinde değişiklikler göstermektedir. Bu problemi ortadan kaldırmak için analizlerin başında ve sonunda kalibrasyon grafikleri yeniden oluşturulmuştur. Bu çalışmalar sonucunda dedektörlerin aynı numune için çok farklı sinyaller verebildiği gözlenmiştir. Bu sebeple şüpheli numuneler birden fazla sayıda enjekte edilerek tekrar analizlenmiştir.

Chlorpyrifosun ve tebuconazole pestisitlerinin kaybolmasını inceleme çalışmalarında farklı başlangıç konsantrasyonlarında hazırlanan numuneler 20, 30 ve 40 °C sıcaklıklarına,

güneş ve UV ışığına açık ve kapalı kaplarda bırakılan chlorpyrifos ve tebuconazole kapalı kaplara oranla daha çok kaplarda önemli sayılacak kadar kayba uğramıştır. Her iki pestisit in sıcaklıkla kayıp yüzdesi artmaktadır. 25 mg/L başlangıç konsantrasyonunda hazırlanan chlorpyrifosun açık kapta, 20 °C’de % 45.95 oranında kaybolurken 40 °C’de bu oran % 61.03’e çıkmaktadır. Güneş tek başına her iki pestisiti kayba yetecek kadar yüksek bir etkiye sahip olup pestisitleri 60 gün sonunda bile tamamen kaybolmasını sağlayamamaktadır.

Ağzı açık kaba 25.59 mg/l başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanarak güneşin etkisine bırakılan pestisit çözeltisindeki pestisit in buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.1327 mg pestisit/gün, 50 mg/L başlangıç chlorpyrifos pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit in buharlaşma hızı ise 60. günün sonunda 0.227 mg pestisit/gün olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde tebuconazole pestisiti için güneş etkisine bırakılan numunelerin pestisit buharlaşma hızları 60. günün sonunda 25.23 mg/L başlangıç tebuconazole konsantrasyonu için 0.118 mg pestisit/gün, 50 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonu için ise 0.227 mg pestisit/gün olarak elde edilmiştir.

Ağzı kapalı kaba 25.01 mg/l başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunda hazırlanarak güneşin etkisine bırakılan pestisit çözeltisindeki pestisit in buharlaşma hızı 60. günün sonunda 0.043 mg pestisit/gün, 50 mg/L başlangıç chlorpyrifos pestisit konsantrasyonlu çözeltiden pestisit in buharlaşma hızı ise 60. günün sonunda 0.0685 mg pestisit/gün olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde tebuconazole pestisiti için güneşte elde edilen değerler ise sırasıyla 25.01 mg/l başlangıç pestisit konsantrasyonu için 0.0185 mg pestisit/gün, 50 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonu için ise 0.031 mg pestisit/gün olarak elde edilmiştir.

Tablo 5.5-5.8 incelendiğinde başlangıç pestisit konsantrasyonunun artmasıyla pestisit in buharlaşma hızının arttığı görülmektedir. Ayrıca sıcaklık yükseldikçe pestisit in buharlaşma hızı da belirgin miktarda artmaktadır. En yüksek pestisit buharlaşma hızları her iki pestisit içinde 40 °C’de elde edilmiştir. Yoğun bir şekilde UV ışığına maruz bırakılan pestisitlerin buharlaşma hızları güneş etkisinde elde edilen pestisit buharlaşma hızından daha yüksek bulunmuştur. Güneş etkisinde elde edilen pestisit buharlaşma hızları, pestisit çözeltilerinin fiziksel etkiye maruz kalma süreleri göz önüne alındığında, diğer parametrelerin etkisinde elde edilen buharlaşma hızlarından yüksek bulunmuştur.

UV altında sabit sıcaklıkta yapılan çalışmalarda UV’nin etkisinin her iki pestisitte de %2-5 arasında kaybolmada payının olduğunu bu yüzden daha yüksek enerji taşıyan UV kaynakları ile kayıp miktarlarının ortaya konması gerekir. Pestisitlerin başlangıç konsantrasyonu arttıkça ışık geçirgenliği azaldığından dolayı UV’nin kaybolmadaki payıda azalmaktadır. Chlorpyrifos, tebuconazoleye oranla sıcaklık, güneş ve UV etkisi ile daha fazla

kaybolmaktadır. İlaçlama bölgeleri dışındaki canlılar için, sıcaklıkla daha fazla buharlaşan chlorpyrifos tebuconazleden daha fazla risk oluşturmaktadır. Pestisitler atmosfer dışında yer altı ve yüzey sularına da karışığından bu pestisitlerin toprak adsorpsiyon özelliklerinin de araştırılması gerekmektedir. Bu çalışmaların sonucunda bu pestisitlerin uygulama alanındaki kalıcılıkları daha net olarak ortaya konmuş olacaktır.

Sunulan tez çalışmasında pestisitlerin biyodegradasyonu, *P. putida* ve *P. fluorescens* bakterileri ile kesikli karıştırmalı reaktörlerde incelenmiştir. Elde edilen veriler kesikli karıştırmalı kapta mikroorganizma özgül üreme, substrat (pestisit) tüketim hızları ve substrat tüketim yüzdeleri açısından değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Biyodegradasyon ortam bileşiminin pestisitlerin tüketimini büyük ölçüde etkilediği anlaşılmış ve ortamda başka bir karbon kaynağı bulunduğunda bakterinin pestisiti tüketmek yerine kullanımı daha kolay olan diğer karbon kaynağını tercih ettiği anlaşılmıştır.

Glukozun tek karbon kaynağı olarak kullanıldığı ve glukozun mikroorganizma üreme hızı üzerinde inhibisyon etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda, glukozun mikroorganizma üremesini inhibe etmediği gözlenmiştir (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3).

Kesikli sistemde, mikroorganizmanın özgül üreme ve substrat tüketim hızına pH, sıcaklık ve başlangıç pestisit konsantrasyonu gibi sistem parametrelerinin etkileri araştırılmış, optimum pH' ı; chlorpyrifos için 8, tebuconazole için ise 6,5; her iki pestisit için sıcaklık 30 °C ve başlangıç pestisit konsantrasyonu 50 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda; chlorpyrifosun *P. putida* ile biyodegradasyonunda elde edilen maksimum mikroorganizma özgül üreme hızı 0.0395 sa^{-1} , pestisit tüketim hızı ise $1.51 \text{ mg/g k.mo.sa}$ olarak, *P. fluorescens* ile biyodegradasyonunda elde edilen maksimum mikroorganizma özgül üreme hızı 0.043 sa^{-1} , pestisit tüketim hızı ise $1.69 \text{ mg/g k.mo.sa}$ olarak bulunmuştur. Tebuconazolenin *P. putida* ile biyodegradasyonunda elde edilen maksimum mikroorganizma özgül üreme hızı 0.0298 sa^{-1} , pestisit tüketim hızı ise $1.598 \text{ mg/g k.mo.sa}$ olarak, *P. fluorescens* ile biyodegradasyonunda elde edilen maksimum mikroorganizma özgül üreme hızı 0.0305 sa^{-1} , pestisit tüketim hızı ise $1.604 \text{ mg/g k.mo.sa}$ olarak bulunmuştur.

50 mg/L pestisit konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyonlarda aşırı toksik bileşen inhibisyonunun etkili olduğu gözlenmiş, bu durumda mikroorganizmanın büyüme kinetiğini Eş. 3.7, Eş. 3.12 ve Eş. 3.10 ile verilen rekabetsiz, rekabetli ve kısmi rekabetli toksik bileşen inhibisyonunun tanımladığı bulunmuş ve bu eşitliklerin doğrusal olmayan regresyon metodu ile çözülmesi sonucunda; Chlorpyrifos, *P. putida* için maksimum mikroorganizma üreme hızı ($\mu_{\max}$); 0.054 sa^{-1} , doyumluk sabiti (K_s); 3.62 mg/L ve inhibisyon sabiti, (K_i); 171.71 mg/L olarak; tebuconazole için maksimum mikroorganizma

üreme hızı ($\mu_{\max}$); 0.074 sa^{-1} , doygunluk sabiti (K_S); 149.53 mg/L ve inhibisyon sabiti, (K_I); 158.39 mg/L olarak; Chlorpyrifos, *P. fluorescens* için maksimum mikroorganizma üreme hızı ($\mu_{\max}$); 0.062 sa^{-1} , doygunluk sabiti (K_S); 0.016 mg/L ve inhibisyon sabiti, (K_I); 6.15 mg/L olarak; tebuconazole fungusiti için maksimum mikroorganizma üreme hızı ($\mu_{\max}$); 0.064 sa^{-1} , doygunluk sabiti (K_S); 408.01 mg/L ve inhibisyon sabiti, (K_I); 429.99 mg/L olarak bulunmuştur.

Tutuklanmış mikroorganizma sistemlerinin kullanımı ile yoğun hücre derişimi sağlanır ve mikroorganizmalar uzun süre biyolojik aktivitelerini kaybetmeden kullanılabilirler. Ayrıca pH, sıcaklık, substrat derişimi gibi ortam özelliklerinden daha az etkilendiklerinden daha geniş pH, sıcaklık, substrat derişim aralıklarında kullanılabilirler. Bu avantajların yanında özellikle deney sistemi için difüzyon kısıtlamalarının yüksek olması bir dezavantajdır. Eğer arıtılacak su miktarı az ve pestisit derişimi yüksek ise hücre derişimi ayarlanarak daha geniş pH aralığında tutuklanmış mikroorganizma ile kesikli karıştırmalı kapta verimli çalışılabilir.

Dolgulu kolon reaktörde ise mikroorganizma miktarı ve akış hızı ayarlanarak istenilen pestisit tüketim hızı ve dönüşüm değerlerinde çalışmak mümkündür. Tek geçişte yüksek dönüşüm istendiğinde düşük akış hızlarında çalışmak gerekir. Yüksek akış hızlarında dönüşüm azalır. Geri döngü yapılarak verim artırılabilir. Arıtılmış atık suyun mikroorganizmalardan kolayca ayrılabilmesi sistemin önemli bir üstünlüğüdür. Besleme çözeltisi sürekli akış halinde olduğundan diğer mikroorganizmalar uygun üreme ortamı bulamazlar, dolayısıyla sistemde bulaşma gözlenmez. Arıtılacak atık su miktarı fazla, pestisit derişimi yüksek ise dolgulu kolon reaktör sistemi akış hızı ve mikroorganizma miktarı ayarlanarak başarı ile uygulanabilir.

Üreme çalışmalarında kullanılan *P. putida* ve *P. fluorescens*' in çok iyi sterillenmesi gerekmektedir. Canlı sistemlerle çalışmada en önemli sorun sterilizasyondur. Mikroorganizmanın pestisitli ve pestisitsiz ortamda üretilmesi sırasında kullanılan tüm ekipman, malzeme, besiyeri ve çözeltilerin steril olması gerekmektedir. Ayrıca üretim sırasında mikroorganizmanın başka mikroorganizmalarla kontamine olma riskini de göz önüne alarak sterilliğin devamlılığını sağlamak şarttır. Bu durumda inaktif hale getirilmiş mikroorganizmalarla çalışmak bir avantajdır. Daha ileri çalışmalarda çeşitli yöntemlerle inaktif hale getirilmiş mikroorganizmalar kullanılabilir.

Kesikli düzende canlı sistemlerde pestisistlerin biyodegradasyonunda; karışık kültürlerle çalışılarak, pestisitlerin üreme hızı üzerindeki artırıcı ve azaltıcı etkileri incelenebilir.

Laboratuvar koşullarında gerçekleştirilen bu çalışma endüstriyel bir atıksu arıtım

prosesine dönüştürülebilir. Kesikli düzende çalışan karıştırmalı kapta yapılan bu çalışma sürekli, dolgulu ve yarı kesikli düzende çalışan tepkime kaplarında incelenebilir.

Daha ileriki çalışmalarda mikroorganizma sayısı artırılarak aynı üreme ortamında bulunan birden fazla mikroorganizmanın üremesi üzerine pestisitlerin etkisi araştırılabilir. Ayrıca çeşitli yöntemlerle (örneğin formaldehit) inaktif hale getirilmiş ve tutuklanmış mikroorganizmalarla pestisit adsorpsiyonu dolgulu yatak reaktöründe incelenerek sonuçlar karşılaştırılabilir.

Sürekli sistemde mikroorganizmalarla kademeli arıtma denenebilir.

Mikroorganizmaların bulundukları ortamdan pestisitleri seçici olarak bünyelerinde biriktirebilme özelliklerinden yararlanılarak, atıksu arıtımında kullanılması, klasik yöntemlere göre pratik ve ekonomik bir prosestir.



KAYNAKLAR

- Achew, A., Fischer, E., Roni Turnheim Ve Manor, Y., 1997, Ecologically Friendly Wastewater Disinfection Techniques, *Water Research*, 31, 6, 1398-1404.
- Aksu, Z., 2005, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry*, 40, 997-1026.
- Ambrosoli, R., Negre, M. and Gennari, M., 1996, Indications of the Occurrence of Enhanced Biodegradation of Carbofuran in Some Italian Soils, *Soil Biol. Biochem.*, 28, 12, 1749-1752.
- Arisoy, M. ve Kolankaya, N., 1998, Biodegradation of Heptachlor by *Phanerochaete chrysosporium* ME 446: The Toxic Effects of Heptachlor and Its Metabolites on Mice, *Tr. J. of Biology*, 22, 427-434.
- Arisoy, M., Kolankaya, N. ve Rad, A. Y., 1997, Biodegradation of pp'DDT by *Pleurotus sajor-caju*, Toxic Effects of pp'DDT and its Metabolites on Mice, *Turk. J. Biol.*, 21, 457-465.
- Armenante, P.M., Kafkewitz, D., Leawandowski, G.A. and Jou, C.J., 1998, Anaerobic-Aerobic Treatment of Halogenated Phenolic Compounds, *Water Research*, 33, 3, 681-692.
- Aufhammer, W., Czuczorova, D., Kaul, H.P., Kruse, M., 1998, Germination of Grain Amaranth (*Amaranthus hypochondriacus* x *A.hybridus*): Effects of Seed Quality, Temperature, Light, and Pesticides, *European Journal of Agronomy*, 8, 127-135.
- Awasthi, N., Ahuja, R. ve A., Kumar, 2000, Factors influencing the degradation of soil-applied endosulfan isomers, *Soil Biology & Biochemistry* 32, 1697-1705.
- Barlas, N., (1997), Yukarı Sakarya Havzasında Su, sediment ve Balıklarda Organoklorin Pestisit Kalıntısı, TÜBİTAK Alt Yapı Destekleme Projesi.

- Bayat, A., Sağlam, R., Zeren, Y. ve Deligönül, F., (1991), Tarımda Pestisit Uygulama Yöntemleriyle Meydana Gelen İlaç Kayıpları ve Çevre Kirlenmesi, Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu, Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü, 21-22 Mayıs, İstanbul.
- Bayşu, N., Ceylan, S., Kalaycıoğlu, L., Tan, H., (1976). Organik Fosforlu ve Karışık İnsektisit Zehirlenmelerinde Ganglion Bloke Eden İlaçlarla Kombine Tedavi Denemeleri ve Bu İnsektisidlerin Böbrek Üstü Bezi ve Karaciğer Üzerine Etkisine İlişkin Biyosimik ve Hematolojik Araştırmalar. TBTA Fotoğraf Klişe Laboratuvarı ve Ofset Tesisleri, TBTA Yayınları No:306, Vhag Seri No:7, Ankara.
- Bekbölet, M., (1991), Pestisit Kalıntılarının Değerlendirilmesi, Uluslar arası Çalışmalar ve Türkiye'deki Gelişmeler, Gıda Sanayi. 5, Sayı 3, 44-48.
- Bellinaso, M. D. L., Greer, C. W., Peralba, M. Ca., Henriques, J. A. P. Ve Gaylarde, C.C., 2003, Biodegradation of the herbicide tri Luralin by bacteria isolated from soil, FEMS Microbiology Ecology 43, 191-194.
- Bellinaso, M. L., Greer, C. W., Peralba, M. C.C., Henriques, J.A.P. ve Gaylarde, C.C., 2003, Biodegradation of the herbicide tri Luralin by bacteria isolated from soil, FEMS Microbiology Ecology 43, 191-194.
- Benitez, F. J., Acero, J. L.ve Real, F. J., 2002, Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes, Journal of Hazardous Materials, 51–65.
- Bergey, D.H., 1974, Bergey’s Manual of Determinative Bacteriology, 8th Edition, Williams and Wilkins, Baltimor, 219-223.
- Besbelli, N., (1988), Pesticides, A Turkish View, İstanbul Meeting of the Toxicology Forum, 212-222, İstanbul.
- Brock, T.D. ve Madigan, M.T., 1971, Biology of Microorganisms, 6th Edition, Prentice Hall, London.

- Carter, W.P. L., Luo, D. ve Malkina, I.L., 1992, Investigation of The Atmospheric Reactions of Chloropicrin, *Atmospheric Environment*, 31, 1425-1439.
- Ceritli, İ., (1997), Türkiye'nin Toprak Sorunu, *Ekoloji Çevre Dergisi*, Yıl:6, Sayı:22.
- Charles, R.W. ve Raymond J. H., 1991, *The Pesticide Manual*, The British Crop Protection Council, 9th Edition, Unwin Brothers Limited, 166-785.
- Crank, G. ve Mursyidi, A., 1992, Photochemistry of some organosulfur pesticides, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 68, 289-297.
- Cullington, J.E., Walker, A., 1999, Rapid Biodegradation of Diuran and Other Phenylurea Herbicides by a Soil Bacterium, *Soil Biology and Biochemistry*, 31, 677-686.
- Çınar, A., (1984). Genel Entamoloji. Çukur Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları Ders Notları, Adana.
- Delen, N ve Özbek, T., (1990), Türkiye'de Tarım İlacı Kullanımı ve Yarattığı Sorunlar, Türkiye Ziraat Mühendisliği 3. Teknik Kongresi, 8-12 Ocak, Ankara..
- Deligönül, F., (1984), Pamuk Ekilişlerinde Uçakla Sulandırılmış İlaçlamaya İlişkin Optimum Uygulama Koşullarının Saptanması Üzerine Bir Araştırma, T.O.K. Bakanlığı, Ziraî Mücadele ve Kar. Gn. Müd. Yayınları, Ankara.
- Dönmez, G. Ç. ve Öztürk, A., 1998, Biodegradation of Homocyclic and Heterocyclic Aromatic Compounds by *Rhodopseudomonas palustris* Strains, *Tr. J. of Biology*, 23, 507-511.
- Dursun A.Y., 1998, Atık Sulardaki Ağır Metal- Siyanür Kompleks İyonlarının Serbest ve Tutuklanmış *Pseudomonas fluorescens* ile Biyolojik Arıtımının Kesikli ve Sürekli Sistemlerde Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Ecevit, O. ve Bayraklı, F., (1985), Pestisit Kalıntı Sorunu ve Önemi, Çölleşen Dünya ve Türkiye Örneği, T.C. A.Ü. Çevre Sorunları Araştırma Merkezi, 13-17 Mayıs, Erzurum.

- Ecevit, O., (1988). Zirai Mücadele İlaçları ve Çevreye Olan Ekileri. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları No:27, Samsun.
- Edwards, V.H., 1970, The Influence of High Substrate Concentrations on Microbial Kinetics, *Biotechnol and Bioeng.*, 12, 679-712.
- Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato, S. ve Blanco, J., 1999, Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides, *Catalysis Today* 54, 309–319.
- Foster, L.J. R., Kwan, B. H. ve Vancov, T., 2004, Microbial Degradation of The Organophosphate Pesticide, Ethion, *FEMS Microbiology Letters* 240, 49 –53.
- Germain, A., Bizzarri, D. and Dodet, C., 2000, Thermal decomposition of ethyl and methyl parathion, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13, 1-5.
- Gómez, F., Martínez-Toledo, M. V., Salmerón, V., Rodelas, B. ve González-López, J., 1999, Influence of the insecticides profenofos and diazinon on the microbial activities of *Azospirillum brasilense*, *Chemosphere*, 39, 945-957.
- Gupta, G. ve Baummer, J., 1996, Biodegradation of atrazine in soil using poultry litter, *Journal of Hazardous Materials*, 45, 185-192.
- Güler, Ç., Uz, H. ve Sur, H., 1998, Pestisitler. *Standart Ekonomik ve Teknik Dergi*, 440(37), 54-59.
- Güley, M., Vural, N., (1978). Toksikoloji. A.Ü. Basımevi, A.Ü.Eczacılık Fakültesi Yayınları No:48, Ankara.
- Gündüz, T., 1994, Çevre Sorunları, Bilge Yayıncılık , 160-175, Ankara.
- Gür, K., (1985), Biosidlerin Toprak ve Su Canlıları Üzerine Olan Zararlı Etkileri, II. Türkiye Tabiatını Koruma Kongresi, 18-20 Kasım, Ankara.
- Gürman, A.,. (1993), Pestisitler ve Türkiye’de Pestisit Kullanımı, *Çevre Kimya Mühendisliği Dergisi*, 138. Sayı.

- Güvener, A., (1980), Pestisit Kalıntı Sorunları, T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Ziraî Müc. ve Kar. Gn. Müd. I. Ulusal Ziraî Mücadele İlaçları Simpozyumu, 27-29 Kasım, DİE, Ankara.
- Haktanır, K., (1985), Çevre Kirliliği, A.Ü. Ziraat Fakültesi, Teksir No:107, Ankara.
- Hışıl Y. ve Çolakoğlu, M., (1983), Organik Fosforlu pestisit Kalıntılarının Alkali-Alev İyonizasyon Dedektörü ile Gaz Kromatografik Tayini, E.Ü. Mühendislik Fakültesi Dergisi, Seri:B Gıda mühendisliği, Cilt:1 Sayı:1.
- Hışıl, Y., (1976). Gıdalardaki Pestisitlerin Kalıntılarının Kontrolü. Tarım İlaçlarının Kullanılması Semineri, O.D.T.Ü. Gaziantep Kampüsü Yayın No:1, 26-27 Kasım, Ankara, 27-40.
- Hosangadi, B. D. ve Asgaonkar, A. S., 1996, The photodecomposition of flurecol-butyl (n-butyl-9-flurenol-9-carboxylate), Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 93, 165-167.
- Hu, J.Y., Aizawa, T., Ookubo, Y., Morita, T. and Magara, Y., 1998, Adsorptive Characteristics of Ionogenic Aromatic Pesticides in Water on Powdered Activated Carbon, Water Research, 32, 9, 2593-2600.
- İnce, N. ve Bekbölet, M., (1991), Türkiye’de Pestisit Tüketimine İlişkin Kirlenme Öncelikleri, Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu, Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü, 21-22 Mayıs, İstanbul.
- İnce, N., (1991), Organik Kirleticilerin Tatlı Su Göllerinden Buharlaşıma Hızlarının Hesaplanması, VII Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu Bildiri Kitabı, Gazimagosa.
- Jackson, C.J., Lamb, D.C., Kelly, D.E., Kelly, S.L., 2000, Bactericidal and Inhibitory Effects of Azole Antifungal Compounds on *Mycobacterium Smegmatis*, FEMS Microbiology Letters, 192, 159-162.

- Jhonson, A.C., Hughes, C.D., Williams, R.J., Chilton, P.J., 1998, Potential for Aerobic Isoproturon Biodegradation and Sorption in the Unsaturated and Saturated Zones of a Chalk Aquifer, *Journal of Contaminant Hydrology*, 30, 281-297.
- Jhonson, A.C., White, C., Bhardwaj, C.L., 2000, Potential for Isoproturan, Atrazine and Mecoprop to be Degraded within a Chalk Aquifer System, *Journal of Contaminant Hydrology*, 44, 1-18.
- Kargı, F., 1993, Çevre Mühendisliğinde Biyoprosesler, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Yayınları, No: 234, 57-83, İzmir.
- Karpouzas, D. G. and Walker A., 2000, Factors influencing the ability of *Pseudomonas putida* epl to degrade ethoprophos in soil, *Soil Biology and Biochemistry*, 32, 1753-176.
- Karpouzas, D. G., Morgan, J. A. W. ve Walker, A., 2000, Isolation and characterisation of ethoprophos-degrading bacteria, *FEMS Microbiology Ecology*, 33, 209-218.
- Karpuzcu, M., 1991, Çevre Kirlenmesi ve kontrolü, Kubbealtı Neşriyatı, İstanbul.
- Kolankaya, D., ve Akay, M.T., (2000), Türkiye’de Pestisit Kullanımı ve Çevresel Etkileri, Standart Ekonomik ve Teknik Dergi, 462(39),87-94.
- Kolonkaya, D., (1996), Manyas Kuş Gölü Su ve Sedimentinde Organoklorin Pestisit Kalıntısı, Çevre Bakanlığı Projesi, Ankara.
- Kontchou, C. Y. ve Gschwind, N., 1999, Biodegradation of s-Triazine Compounds by a Stable Mixed Bacterial Community, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 43, 47-56.
- Kök, F.N., Arıca, M.Y., Halıcıgil, C., Alaeddinoğlu, G. and Hasırcı, V., 1999, Biodegradation of Aldicarb in a Packed-bed Reactor by Immobilized *Methylosinus*, *Enzyme and Microbial Technology*, 24, 291-296.

- Lanyi, K ve Dinya, Z., 2004, Photodegradation study for assessing the environmental fate of some triazine-, urea- and thiolcarbamate-type herbicides, *Microchemical Journal* (Baskıda).
- Lin, Y-J., Karuppiyah, M., Shaw, A., ve Gupta, G., 1999, Effect of Simulated Sunlight on Atrazine and Metolachlor Toxicity of Surface Waters, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Environmental Research, Section B, 43, 35-37.
- Lu, M.C., Chen, J.N. and Chang, K.T., 1999, Effect of Adsorbents Coated With Titanium Dioxide on The Photocatalytic Degradation of Propoxur, *Chemosphere*, 38, 3, 617-627.
- Luong, J.H.T., 1987, Generalization of Monod Kinetics for Analysis of Growth Data with Substrate Inhibition, *Biotechno.and Bioeng.*, 29, 242-248.
- Mansour, M., Feicht, E.A., Behechti, K.W., Schramm and Kettrup, A., 1999, Determination Photostability of Selected Agrochemicals in Water and Soil, *Chemosphere*, 39, 4, 575-585.
- Mathur, H., B., Johnson S., ve Kumar, A., 2003, Analysis of Pesticide Residues, Centre For Science And Environment, 41, Tughlakabad Institutional Area, New Delhi.
- O'Brien, R.D. (1967). *Insekticides Action and Metabolism*. Academic Press, New York, London.
- Özbek, H., (1983). *Pestisitler ve Doğa. Çevre Sorunları Sempozyumu 5 Tebliğ Metinleri*, Erzurum.
- Özçelik, S., 1985, Genel Mikrobiyoloji, Selçuk Ün., Ziraat Fak. Yayınları, No:1, 271 s., Konya.
- Öztürk, S., 1990, *Tarım İlaçları*, Hasat Yayıncılık, İstanbul.
- Panades, R., Ibartz, A. and Esplugas, S., 2000, Phptodecomposition of Carbendazim in Aqueous Solutions, *Water Research*, 34, 11, 2951-2954.

- Pavel, E.W., Lopez, A.R., Berry, D.F., Smith, E.R., Reneau, R.B. and Mostaghimi, S., 1998, Anaerobic Degradation of Dicamba and Metribuzin in Riparian Wetland Soils, *Water Research*, 33, 1, 87-94.
- Pekin, B., 1979, 1. Kitap, I. Kısım ve II. Kısım, *Biyokimya Mühendisliği (Temel İlkeler)*, E.Ü. Kimya Fak. Yayınları, No: 3, İzmir.
- Pekin, B., 1983, *Biyokimya Mühendisliği, (Biyoteknoloji, 2. Kitap, E. Ü. Kimya Fak. Yayınları, No:4, İzmir.*
- Perin-Ganier, C., Schiavon, F., Morel, J.L. ve Schiavon, M., 2001, Effect of Sludge-Amendment or Nutrient Addition on The Biodegradation of The Herbicide Isoproturan in Soil, *Chemosphere*, 44, 887-892.
- Protzman, R.S., Lee, P.H., Ong, S.K. and Moorman, T.B., 1998, Treatment of Formulated Atrazine Rinsate by *Agrobacterium Radiobacter* Strain J14a in A Sequencing Batch Biofilm Reactor, *Water Research*, 33, 6, 1399-1404.
- Rath, A.K., Ramakrishnan, B., Rath, A.K., Kumaraswamy, S., Bharati, K., Singla, P. And Sethunathan, N., 1998, Effects of Pesticides on Microbial Biomass of Flooded Soil, *Chemosphere*, 37, 4, 661-671.
- Sağmanlıgil H., Bilgili, A., Yarsan, E. Ve Türel, İ., (1996), Van Gölünde Avlanan İnci Kefali Örneklerinde Organik Klorlu İnsektisit Düzeyleri Üzerinde Araştırmalar, *Veteriner Bilimleri dergisi*, 12,2:69-72.
- Sakkas, V. A., Konstantinou, I. K. ve Albanis, T. A., 2001, Photodegradation study of the antifouling booster biocide dichlofluanid in aqueous media by gas chromatographic techniques, *Journal of Chromatography A*, 930, 135–144.
- Samsonov, Y.N., Pokrovski, L.M., 2001, Sentized Photodecomposition of High Disperse Pesticide Chemicals Exposed to Sunlight and Irradiation from Halogen or Mercury Lamp, *Atmospheric Environment*, 35, 2133-2141.

- Sanchez, M.E., Estrada, I.B., Martinez, O., Martin-Villacorta, J., Aller, A. ve Moran, A., 2004, Influence of the application of sewage sludge on the degradation of pesticides in the soil, *Chemosphere* 57, 673 –679.
- Sayın, M., (1988), Çukurova Bölgesinde Aldicarp (Temik)’in Topraktaki Adsorpsiyonunun ve Toprak ve Pamukta Kalıntı Dağılımının Araştırılması I. Adsorpsiyon, Ç.Ü. Araştırma Fonu I. Bilim Kongresi Bildirileri, cilt 1, 28-30 Kasım, Adana.
- Schrap, S.M., Heuvel H., Meulen, J., Ruiter, H., Parsons, J.R., 2000, A Chemostat System for Investigating Pesticide Biodegradation in Continuous Mixed Bacteria Cultures Originating from Surface Water, *Chemosphere*, 40, 1389-1397.
- Schrap, S, M., Borot, O., 2000, Acetylcholinesterase Activity of the Polychaete *Nereis diversicolor*: Effects of Temperature and Salinity, *Comparative Biochemistry and Physiology Part C*, 125, 377-383.
- Simith, H.W., Hale, R.C., Greaves, J. Ve Hugget, R.J., (1993), Trace Oorganochlorine Contamination of The Forest Floor of The White Mountain National Forest, New Hampshire, *Environmental Science and Technology*, 27, 2244-2246.
- Soto-Chinchilla, J. J., Garcíya-Campaña, A. M. Gámiz-Gracia, L., Cuadros-Rodriguez, L., ve Vidal, J. L. M., 2004, Determination of a N-methylcarbamate pesticide in environmental samples based on the application of photodecomposition and peroxyoxalate chemiluminescent detection, *Analytica Chimica Acta* 524, 235–240.
- Sundaram, K. M. S. ve Curry, J., 1996, Effect of Some UV Light Absorbers on The Photostabilization of Azadirachtin, a Neem-Based Biopesticide , *Chemosphere*, 32, 4, 649-659.
- Şanlı, Y., (1984), Çevre Sorunları ve Besin Kirlenmesi, S.Ü. Veteriner Fakültesi Dergisi, Özel Sayı:17-37.
- Şengül, F., (1991). Endüstriyel Atıksuların Arıtılması. İkinci Baskı, D.E.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.

- Toros, S., (1980), Pestisitler ve Çevreye Etkileri, Birinci Çevresel Eğitim Semineri, Başbakanlık Çevre Müsteşarlığı Seminer Dizisi 6, Ankara.
- Tutarlı, A., 1991, Elazığ'da Tarımsal Mücadele Amacıyla Kullanılan Pestisitlerin Topraktaki Kalıntılarının Araştırılması, Yük. Lisan Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Türkiye Çevre Vakfı, (1987). Ortak Geleceğimiz Dünya Çevre ve Kalkınma Komisyonu. Üçüncü Baskı, Önder Matbaa, Ankara.
- Türkiye Çevre Vakfı, (1995), Türkiye'nin Çevre Sorunları'95, Altıncı Baskı, Önder Matbaa, Ankara.
- Uslu, O. ve Türkman, A., (1987). Su Kirliliği ve Kontrolü. T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi:1, İzmir.
- Ünlü, K., Özenirler, G. ve Sözüdoğru, S., (1997), Türkiye'de Yaygın Olarak Kullanılan Pestisitlerin Kirlilik Potansiyellerine Göre Sınıflanması. Tr. J. Of Engineering and Environmental Sciences, 21,189-202.
- Verstraete, W., ve Top E.M., 1999, Soil clean-up: lessons to remember, International Biodeterioration & Biodegradation 43 147±153.
- William, M. D., Coates, J. A., Garcia, K. L., Signorella L. L. ve Delfino, J. J., 1993, Efficient screening method for determining base/neutral and acidic semi-volatile organic priority pollutants in sediments Journal of Chromatography A, 643, 341-350.
- Yiğit, V., (1975), Şeftali sularında Bazı Organik Fosforlu Pestisit Kalıntıları Üzerine Araştırmalar, T.B.T.A.K. Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü Yayın No:6, Gebze.
- Zeren, O. ve Erem, G., (2000), Adana ve İçel İllerinde Pestisit Kullanım Düzeyi, Çevre Bilim & Teknoloji Teknik Dergi, Cilt:1, Sayı:1.

Yakup Cuci, 26.03.1972'de Adıyaman-Besni'de doğdu. İlk okulu Besni-Suvarlı Kasabası'nda, ortaokulu Gaziantep Nizip Ortaokulu'nda ve lise eğitimini ise Nizip Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimini 1995 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde tamamladı. Yüksek Lisans eğitimini aynı üniversitede Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda tamamladı. Halen Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde uzman olarak çalışmaktadır. Yakup Cuci evli ve 2 çocuk babasıdır.



EKLER**EK 1. Güneş, Sıcaklık ve UV'nin Chlorpyrifos Üzerine Etkisi****Tablo E1 1. Güneş etkisinde açık ve kapalı kaptaki chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi**

Zaman (gün)	Kapalı kaptaki (mg/L)	Açık Kap (mg/L)	Kapalı kaptaki (mg/L)	Açık Kap (mg/L)
0	25.10	25.59	54.45	48.93
10	23.08	22.36	53.91	40.27
20	22.38	19.06	52.61	37.60
30	21.08	14.78	50.59	36.27
40	21.09	13.06	51.18	29.60
50	21.74	10.33	48.28	28.27
60	20.71	12.33	47.60	26.27

Tablo E1 2. Sıcaklık etkisinde açık ve kapalı kaptaki chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi

	20 °C		30 °C		40 °C	
Zaman (gün)	Kapalı kaptaki (mg/L)	Açık Kap (mg/L)	Kapalı kaptaki (mg/L)	Açık Kap (mg/L)	Kapalı kaptaki (mg/L)	Açık Kap (mg/L)
0	25.79	28.01	25.72	24.96	26.93	30.97
10	24.83	25.02	24.71	25.30	25.50	26.73
20	24.20	23.03	22.73	21.10	26.19	21.84
30	24.04	21.04	21.90	22.14	22.29	15.71
40	23.75	18.56	20.01	17.55	20.98	16.33
50	23.18	16.07	19.58	16.03	19.60	18.55
60	23.03	14.58	19.24	13.04	19.04	12.07
90	21.23	12.09	17.90	10.20	17.72	9.21

Tablo E1 3. Sıcaklık etkisinde açık ve kapalı kapta chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi

Zaman (gün)	20 °C		30 °C		40 °C	
	Kapalı kapta (mg/L)	Açık Kap (mg/L)	Kapalı kapta (mg/L)	Açık Kap (mg/L)	Kapalı kapta (mg/L)	Açık Kap (mg/L)
0	50.34	49.90	49.87	47.52	51.26	48.52
10	49.93	50.40	49.50	40.24	49.93	47.30
20	47.23	44.93	50.28	45.92	49.38	45.79
30	44.76	44.43	47.74	42.66	48.90	43.70
40	43.84	33.98	47.75	26.62	48.18	35.07
50	43.38	37.46	46.83	33.11	42.38	37.13
60	44.33	35.97	40.97	25.71	36.20	26.00
90	42.06	27.01	39.54	23.41	35.34	18.29

Tablo E1 4. UV etkisinde açık ve kapalı kapta chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi

Zaman (gün)	Kapalı kapta (mg/L)	Açık Kap (mg/L)	Kapalı kapta (mg/L)	Açık Kap (mg/L)
0	27.33	28.80	50.76	49.44
10	25.31	25.55	49.69	47.23
20	25.18	17.51	48.32	46.92
30	24.63	20.18	47.13	38.57
40	24.41	17.99	44.53	33.20
50	23.83	15.61	45.25	28.64
60	23.48	14.54	44.92	23.31
90	22.35	11.88	42.31	19.73

EK 2. Güneş, Sıcaklık ve UV'nin Chlorpyrifos Üzerine Etkisi

Tablo E2 1. Güneş etkisinde açık ve kapalı kapta tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi

Zaman (gün)	Kapalı kapta (mg/L)	Açık Kap (mg/L)	Kapalı kapta (mg/L)	Açık Kap (mg/L)
0	26.96	25.23	60.58	60.58
10	26.69	22.84	59.81	47.39
20	26.40	22.85	59.61	47.46
30	26.23	16.85	58.71	39.65
40	25.79	15.00	58.28	37.10
50	25.24	13.95	56.92	35.36
60	25.11	13.43	57.47	33.24

Tablo E2 2. Sıcaklık etkisinde açık ve kapalı kapta tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi

	20 °C		30 °C		40 °C	
Zaman (gün)	Kapalı kapta (mg/L)	Açık Kap (mg/L)	Kapalı kapta (mg/L)	Açık Kap (mg/L)	Kapalı kapta (mg/L)	Açık Kap (mg/L)
0	24.30	25.19	25.55	26.08	25.31	24.60
10	23.56	24.77	23.78	23.08	24.46	23.22
20	23.83	23.23	23.21	20.59	23.57	21.00
30	23.21	21.81	24.04	16.14	23.39	18.38
40	23.04	19.12	22.85	15.27	23.21	15.90
50	22.66	18.21	23.59	14.56	23.33	13.12
60	22.21	14.32	23.17	13.95	22.54	13.07
90	22.12	12.35	21.76	11.80	21.63	11.49

Tablo E2 3. Sıcaklık etkisinde açık ve kapalı kaptaki tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi

	20 °C		30 °C		40 °C	
Zaman (gün)	Kapalı kaptaki (mg/L)	Açık Kap (mg/L)	Kapalı kaptaki (mg/L)	Açık Kap (mg/L)	Kapalı kaptaki (mg/L)	Açık Kap (mg/L)
0	51.75	47.47	45.41	51.75	51.75	51.75
10	51.71	45.20	42.31	46.02	51.64	44.65
20	49.91	38.83	39.73	35.74	51.64	40.27
30	48.44	31.24	40.17	34.49	51.56	35.61
40	48.36	29.47	38.11	31.40	50.91	31.94
50	48.18	29.38	37.35	29.88	48.97	30.12
60	47.20	29.37	36.92	28.85	46.27	29.57
90	44.52	26.43	35.10	27.82	43.37	26.86

Tablo E2 4. UV etkisinde açık ve kapalı kaptaki tebuconazole konsantrasyonunun zamanla değişimi

Zaman (gün)	Kapalı kaptaki (mg/L)	Açık Kap (mg/L)	Kapalı kaptaki (mg/L)	Açık Kap (mg/L)
0	23.04	25.49	50.07	50.07
10	22.77	25.33	46.64	47.09
20	22.67	24.59	48.79	43.80
30	21.80	22.15	48.29	36.40
40	21.60	20.28	48.28	33.87
50	21.85	16.55	47.30	31.47
60	20.95	15.74	45.97	29.86
90	19.71	13.30	44.91	26.00

EK 3 Chlorpyrifos İnkisistisinin *P. putida* ile Biyodegradasyonu

Tablo E3 1. Başlangıç pH' ının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına etkisi. (T = 30 °C, $X_0 = 10$ mL, KH=100 rpm, $C_{F0} = 50$ mg/L, Chlorpyrifos, *P. putida*)

pH	μ (sa ⁻¹)	V_F (mg/g k. Mo. Sa.)
3	0.0051	0.1950
4	0.0081	0.3099
5	0.0132	0.6198
6	0.0233	0.8915
7	0.0344	1.1632
8	0.0395	1.5113
9	0.021	0.9565

Tablo E3 2. Başlangıç pH' ının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına etkisi. (T = 30 °C, $X_0 = 10$ mL, KH=100 rpm, $C_{F0} = 50$ mg/L, Chlorpyrifos, *P. putida*)

T (°C)	μ (sa ⁻¹)	V_F (mg/g k. Mo. Sa.)
20	0.0253	0.96802
25	0.0326	1.2473
30	0.0395	1.5113
35	0.0275	1.0522

Tablo E3 3. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun mikroorganizma özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi (pH= 8, T= 30°C, $X_0 = 10$ mL, KH=100 rpm, Chlorpyrifos, *P. putida*)

C_{F0} (mg/L)	μ (sa ⁻¹)	V_F (mg/g k. Mo. Sa.)
52.31	0.0395	1.5113
101.41	0.0332	1.2703
149.47	0.0287	1.0981
264.63	0.0214	0.8188
533.45	0.0130	0.4974

Tablo E3 4. Deneysel ve Eş. 3.6' dan hesaplanan mikroorganizma özgül üreme hız değerlerinin karşılaştırılması (Chlorpyrifos, *P. Putida*)

C_{F0} (mg/L)	μ_d (sa ⁻¹)	μ_t (sa ⁻¹)
0.0000	0.0000	0.0000
52.3100	0.0395	0.0395
101.4100	0.0332	0.0333
149.4700	0.0287	0.0286
264.6300	0.0214	0.0212
533.4500	0.0130	0.0132

Tablo E3 5. Karıştırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme ve chlorpyrifos tüketim hızına etkisi (pH= 8; T= 30 °C; C_{F0} = 50 mg/L, Chlorpyrifos, *P. Putida*)

Çalkalama Hızı, rpm	Chlorpyrifos Tüketimi (%)	Mikroorganizma Derişimi (g/L)
50	18.62	0.32
100	68.01	0.68
150	39.54	0.55

EK 4 Tebuconazol Fungusinin *P. putida* ile Biyodegradasyonu

Tablo E4 1. Başlangıç pH' ının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına etkisi. (T = 30 °C, $X_0 = 10$ mL, KH=100 rpm, $C_{F0} = 50$ mg/L, Tebuconazol, *P. putida*)

pH	μ (sa ⁻¹)	V_F (mg/g k. Mo. Sa.)
3	0.0045	0.2413
4	0.0098	0.5094
5	0.0177	0.7346
6	0.0297	1.5925
7	0.0298	1.5979
8	0.0198	1.0992
9	0.0083	0.4451

Tablo E4 2. Sıcaklığın mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi (pH = 6.5, $C_{F0} = 50$ mg/L, $X_0 = 10$ mL; KH=100 rpm, Tebuconazol, *P. putida*)

T (°C)	μ (sa ⁻¹)	V_F (mg/g k. Mo. Sa.)
20	0.0203	1.0885
25	0.0243	1.4638
30	0.0298	1.5979
35	0.0265	1.2601

Tablo E4 3. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun mikroorganizma özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi (pH= 6.5, T= 30°C, $X_0 = 10$ mL, KH=100 rpm, Tebuconazol, *P. putida*)

C_{F0} (mg/L)	μ (sa ⁻¹)	V_F (mg/g k. Mo. Sa.)
48.10	0.0298	1.5979
103,70	0.0255	1.3673
157,44	0.0198	1.0617
262,85	0.0162	0.8686
563,45	0.008	0.4290

Tablo E4 4. Deneysel ve Eş. 3.6' dan hesaplanan mikroorganizma özgül üreme hız değerlerinin karşılaştırılması (Tebuconazol, *P. putida*)

C_{F0} (mg/L)	μ (sa ⁻¹)	V_F (mg/g k. Mo. Sa.)
0	0	0
48.1	0.0298	0.03051
103.7	0.0255	0.02404
157.44	0.0198	0.01995
224.63	0.0162	0.01644
563.45	0.008	0.00873

Tablo E4 5. Karıştırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme ve chlorpyrifos tüketim hızına etkisi (pH= 6.5; T= 30 °C; C_{F0} = 50 mg/L, Tebuconazol, *P. putida*)

Çalkalama Hızı, rpm	Chlorpyrifos Tüketimi (%)	Mikroorganizma Derişimi (g/L)
50	34.55	0.32
100	64.74	0.59
150	37.97	0.55

EK 5 Chlorpyrifos İnektisitinin *P. fluorescens* ile Biyodegradasyonu
Tablo E5 1. Başlangıç pH' ının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına etkisi. (T = 30 °C, $X_0 = 10$ mL, KH=100 rpm, $C_{F0} = 50$ mg/L, Chlorpyrifos, *P. fluorescens*)

pH	μ (sa ⁻¹)	V_F (mg/g k. Mo. Sa.)
3	0.0095	0.3726
4	0.0139	0.5451
5	0.0181	0.7098
6	0.0286	1.3177
7	0.0398	1.4981
8	0.043	1.6863
9	0.0276	1.4353

Tablo E5 2. Başlangıç pH' ının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına etkisi. (T = 30 °C, $X_0 = 10$ mL, KH=100 rpm, $C_{F0} = 50$ mg/L, Chlorpyrifos, *P. fluorescens*)

T (°C)	μ (sa ⁻¹)	V_F (mg/g k. Mo. Sa.)
20	0.0297	1.1647
25	0.0352	1.3804
30	0.0430	1.6863
35	0.0276	1.0824

Tablo E5 3. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun mikroorganizma özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi (pH= 8, T= 30°C, $X_0 = 10$ mL, KH=100 rpm, Chlorpyrifos, *P. fluorescens*)

C_{F0} (mg/L)	μ (sa ⁻¹)	V_F (mg/g k. Mo. Sa.)
60.21	0.0430	1.6863
98.67	0.0411	1.6118
154.47	0.0394	1.5451
234.63	0.0261	1.0236
603.45	0.0100	0.3922

Tablo E5 4. Deneysel ve Eş. 3.6' dan hesaplanan mikroorganizma özgül üreme hız değerlerinin karşılaştırılması (Chlorpyrifos, *P. fluorescens*)

C_{F0} (mg/L)	μ_d (sa ⁻¹)	μ_t (sa ⁻¹)
0	0.0430	0.0461
60.21	0.0411	0.0400
98.67	0.0394	0.0336
154.47	0.0261	0.0273
234.63	0.0242	0.0252
262.85	0.0100	0.0146

Tablo E5 5. Karıştırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme ve chlorpyrifos tüketim hızına etkisi (pH= 8; T= 30 °C; C_{F0} = 50 mg/L, Chlorpyrifos, *P. fluorescens*)

Çalkalama Hızı, rpm	Chlorpyrifos Tüketimi (%)	Mikroorganizma Derişimi (g/L)
50	36.06	0.59
100	88.69	0.95
150	43.50	0.63

EK 6 Tebuconazol Fungusinin *P. fluorescens* ile Biyodegradasyonu

Tablo E6 1. Başlangıç pH' ının mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızına etkisi. (T = 30 °C, $X_0 = 10$ mL, KH=100 rpm, $C_{F0} = 50$ mg/L, Tebuconazol, *P. fluorescens*)

pH	μ (sa ⁻¹)	V_F (mg/g k. Mo. Sa.)
3	0.0095	0.3839
4	0.0149	0.5617
5	0.0228	0.8405
6	0.0304	1.2285
7	0.0305	1.2325
8	0.0241	1.0951
9	0.0082	0.7355

Tablo E6 2. Sıcaklığın mikroorganizmanın özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi (pH = 6.5, $C_{F0} = 50$ mg/L, $X_0 = 10$ mL; KH=100 rpm, Tebuconazol, *P. fluorescens*)

T (°C)	μ (sa ⁻¹)	V_F (mg/g k. Mo. Sa.)
20	0.0221	1.115544
25	0.0282	1.239585
30	0.0305	1.604309
35	0.0231	1.084722

Tablo E6 3. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun mikroorganizma özgül üreme ve pestisit tüketim hızlarına etkisi (pH= 6.5, T= 30°C, $X_0 = 10$ mL, KH=100 rpm, Tebuconazol, *P. fluorescens*)

C_{F0} (mg/L)	μ (sa ⁻¹)	V_F (mg/g k. Mo. Sa.)
54.8	0.0305	1.6043
93.1	0.0273	1.1032
154.3	0.0257	1.0386
256.6	0.0203	0.8203
487.5	0.0165	0.6668

Tablo E6 4. Deneysel ve Eş. 3.6' dan hesaplanan mikroorganizma özgül üreme hız değerlerinin karşılaştırılması (Tebuconazol, *P. fluorescens*)

C_{F0} (mg/L)	μ (sa ⁻¹)	V_F (mg/g k. Mo. Sa.)
60.21	0.0305	0.0301
98.67	0.0273	0.0279
154.47	0.0257	0.0250
234.63	0.0203	0.0213
262.85	0.0198	0.0198
603.45	0.0165	0.0159

Tablo E6 5. Karıştırma hızının mikroorganizmanın özgül üreme ve chlorpyrifos tüketim hızına etkisi (pH= 6.5; T= 30 °C; C_{F0} = 50 mg/L, Tebuconazol, *P. fluorescens*)

Çalkalama Hızı, rpm	Chlorpyrifos Tüketimi (%)	Mikroorganizma Derişimi (g/L)
50	32.75	0.49
100	79.04	0.81
150	37.47	0.57

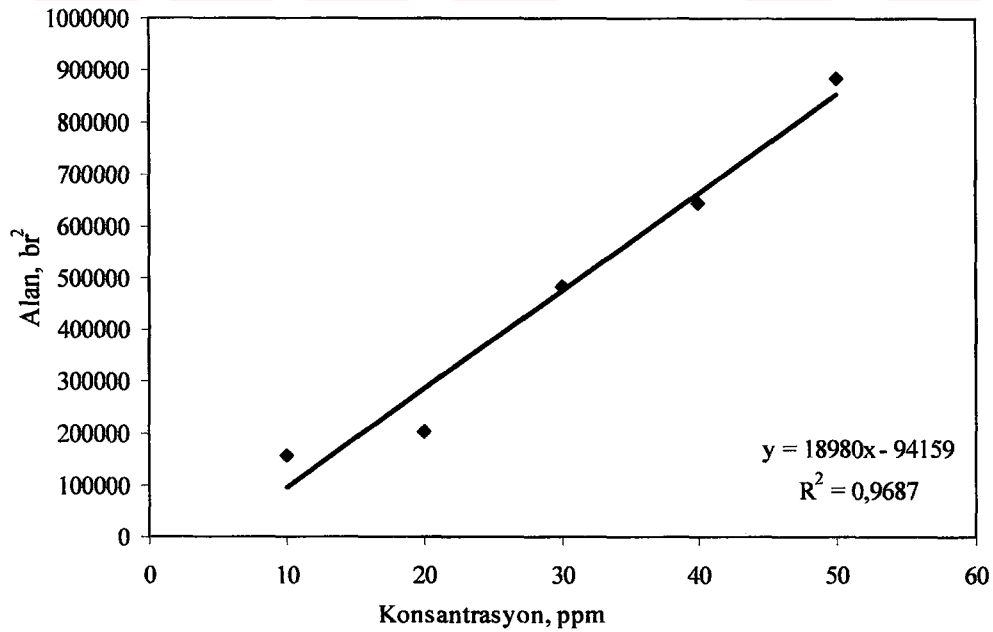
EK 7 Chlorpyrifos ve Tebuconazol Pestisitlerinin Gaz Kromatografisi ile Analizi

Tablo E7 1. Chlorpyrifos standart çözeltilerinin gaz kromatografisinde elde edilen pik alanları ve boyları

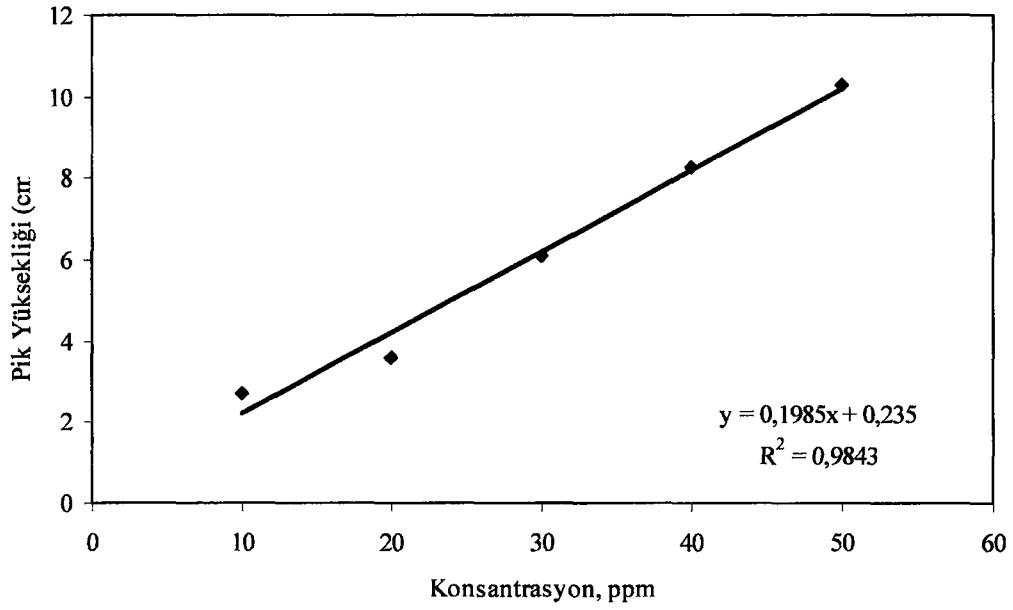
Chlorpyrifos Konsantrasyonu (mg/L)	Pik Alanı (br ²)	Pik Yüksekliği (cm)
10	157075	2,7
20	204296	3,6
30	483000	6,1
40	647182	8,25
50	884623	10,3

Tablo E7 2. Tebuconazole standart çözeltilerinin gaz kromatografisinde elde edilen pik alanları ve boyları

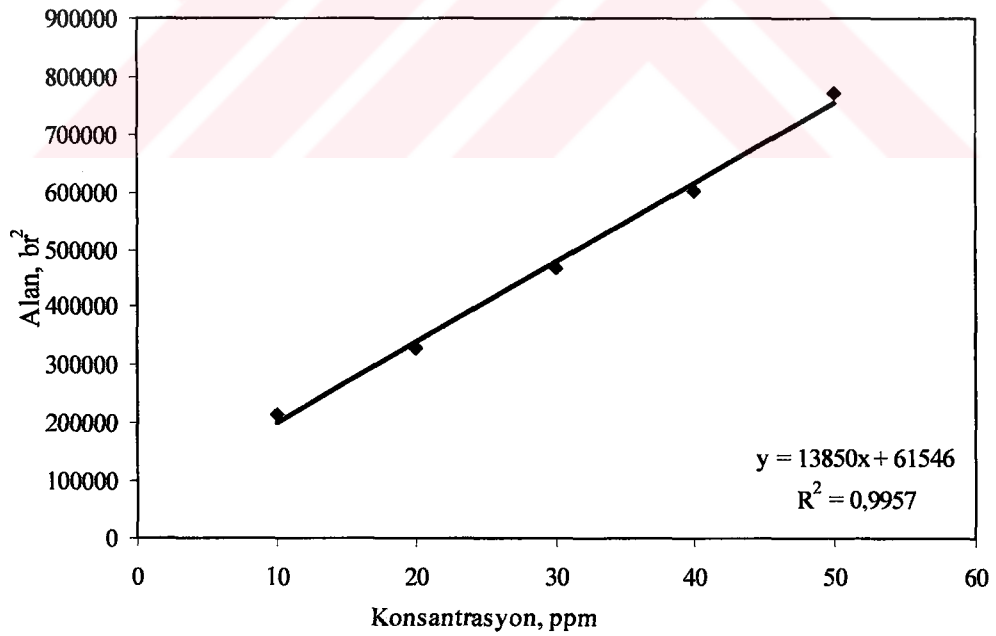
Tebuconazole Konsantrasyonu (mg/L)	Pik Alanı (br ²)	Pik Yüksekliği (cm)
10	214135	2,1
20	330244	3,2
30	468217	5,4
40	601718	6,7
50	770888	8,5



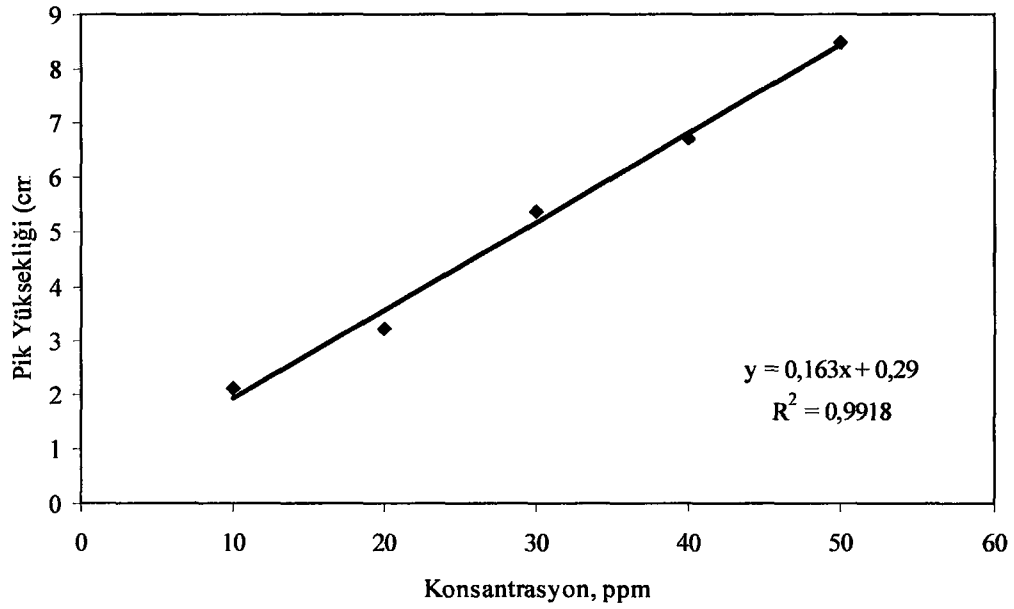
Şekil E7 1. Chlorpyrifos Standart çözeltileri için pik alanlarından elde edilen kalibrasyon grafiklerine bir örnek



Şekil E7 2. Chlorpyrifos Standart çözeltileri için pik yüksekliklerinden elde edilen kalibrasyon grafiklerine bir örnek

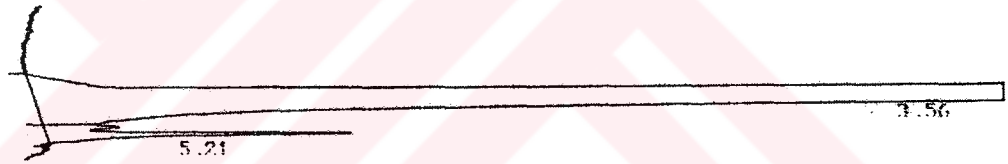


Şekil E7 3. Tebuconazole Standart çözeltileri için pik alanlarından elde edilen kalibrasyon grafiklerine bir örnek



Şekil E7 4. Tebuconazole Standart çözeltileri için pik yüksekliklerinden elde edilen kalibrasyon grafiklerine bir örnek

CHANNEL A INJECT 12-12-04 21:55:40 REPLAYED FROM BIN # 7



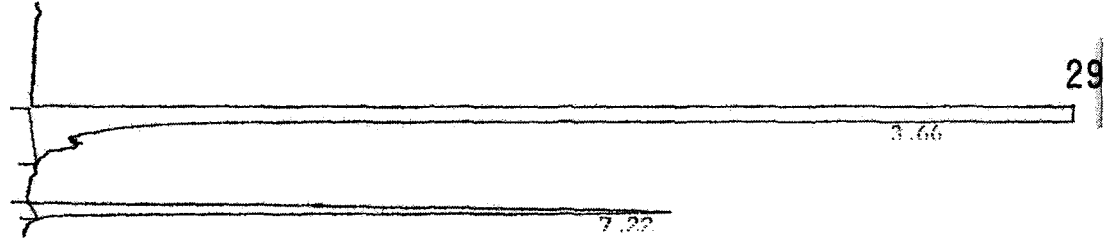
INPUT OVERRANGE AT RT= 4.03

12-12-04 21:55:40 CH= "A" PS= 1.

FILE	1	METHOD	0	RUN	20	INDEX	20	BIN	7
PEAK#	AREA%	RT	AREA	DC					
1	99.30	3.56	76175900	00					
2	0.62	5.21	475419	03					
TOTAL	100		76651407						

Şekil E7.5. Chlorpyrifos kromatogram örneği

CHANNEL A INJECT 11-01-05 00:23:47 REPLAYED FROM BIN # 9



INPUT OVERRANGE AT RT= 4.1

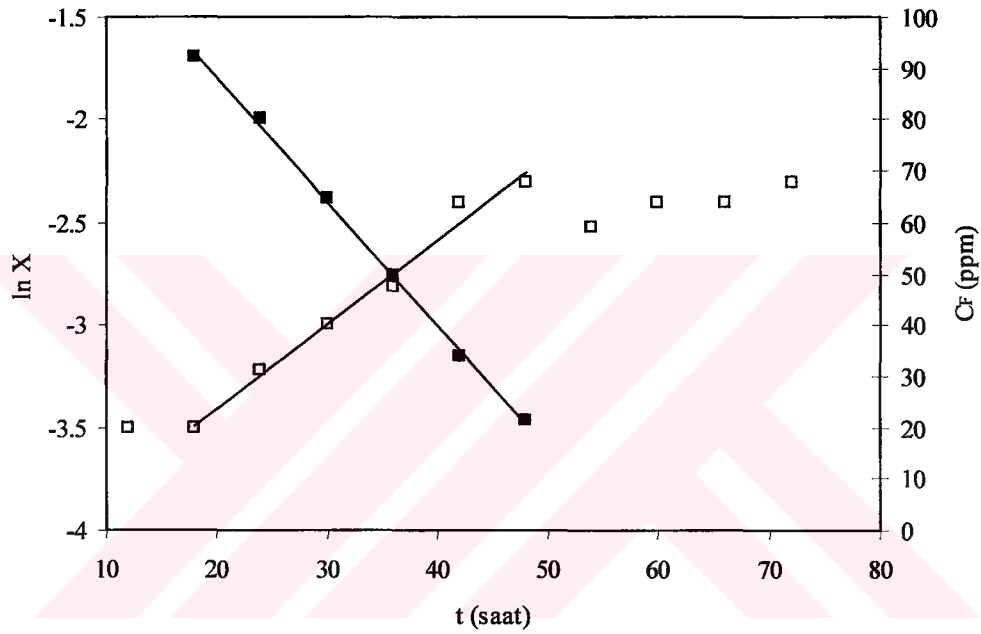
11-01-05 00:23:47 CIE= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	13	INDEX	13	BIN	9
PEAK#		AREA%		RT		AREA	DC		
1		96.923		3.66		67976449	01		
2		3.077		7.22		2157982	01		
TOTAL		100.				70134431			

Şekil E7.6. Tebuncunazole kromatogram örneği

EK 8. Kesikli Karıştırılmalı Kaptaki Mikroorganizma Özgöl Üreme Hızının Hesaplanması

Üstel üreme bölgesinde mikroorganizmanın özgül üreme hızı Eş 3.2' den hesaplanmıştır. Bu amaçla $\ln X'$ e $kş$ t grafiğı çizilmiş ve üstel üreme bölgesindeki en uygun noktalardan geçen doğrunun eğimi hesaplanarak μ değeri bulunmuştur. Örnek olarak Şekil E.4' de 100 mg/L chlorpyrifos içeren ortamda elde edilen $\ln X'$ e $kş$ t grafiğinden $\mu = 0.0411 \text{ sa}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil E8 1. 100 mg/L chlorpyrifos başlangıç konsantrasyonunda $\ln X'$ in ve başlangıç chlorpyrifos konsantrasyonunun zamanla değişimi [pH= 8,0, T= 30 °C, X_0 = 10 mL, KH=100 rpm, $C_{\text{Fchlorpyrifos}}=100 \text{ mg/L}$]

EK 9 Kesikli Karıştırılmalı Kapta Substrat Tüketim Hızı Değerlerinin Hesaplanması

Kesikli karıştırılmalı kapta substrat tüketim hızı Eş.3.3 ile verilmiştir. Başlangıç pestisitderişiminin zamanla değişim grafiğinden, üstel üreme bölgesinde en uygun noktalardan geçen doğrunun eğiminden dC/dt hesaplanmış ve bu değer üstel üreme bölgesindeki ortalama kuru mikroorganizma miktarına bölünerek substrat tüketim hızı bulunmuştur. Örnek olarak Şekil E.4' de verilen C_F-t grafiğinden,

$$-\frac{dC}{dt} = 2.4157 \text{ ppm chlorpyrifos/Lsa}$$

olarak bulunmuştur. Üstel üreme bölgesindeki ortalama kuru mikroorganizma ağırlığı ise

$$0.850$$

g k.mo./l' dir. Buna göre pestisit tüketim hızı;

$$v = \left(\frac{1}{0.85}\right)(1.428)$$

$$= 1.686 \text{ mg pestisit/g k.mo.sa olarak elde edilmiştir.}$$

Kesikli Karıştırılmalı Kapta Substrat % Tüketim Değerinin Hesaplanması

Kesikli karıştırılmalı kapta substrat % tüketim değeri aşağıdaki şekilde tanımlanır;

$$\% \text{ Tüketim} = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100 \quad \text{ve} \quad C_{F0} = 98.67 \text{ mg/L ve } C = 15.55 \text{ (mg/L) alınarak}$$

buradan

$$\% \text{ Tüketim} = \% 84.24 \text{ olarak bulunur.}$$

Mikroorganizma Konsantrasyonu Analizi

Biyodegradasyon çalışmalarında kullanılacak *P. putida* ve *P. fleurocans* 30 °C' de kesikli karıştırılmalı tepkime kaplarında 72 saat süre ile üretildikten sonra sıvı besin ortamından 5000 rpm hızında 3 dakika santrifüjlenerek ayrılmıştır. Oluşan mikroorganizma topakları

etüvde 50 °C' de 12 saat süre ile kurutularak mikroorganizma konsantrasyonları g/L olarak tayin edilmiştir.

