

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI PESTİSİTLERİN *Ralstonia eutropha* İLE
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

İrem ÖZDEMİR ATAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Elazığ - 2007

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI PESTİSİTLERİN *Ralstonia eutropha* İLE
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

İrem ÖZDEMİR ATAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

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

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Gülşad USLU

Üye: Prof. Dr. Ayhan ÜNLÜ

Üye: Doç. Dr. Cevdet AKOSMAN

Bu tezin kabulü Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER LİSTESİ	IV
TABLolar LİSTESİ	VI
EKLER LİSTESİ	VII
SİMGELER LİSTESİ	VIII
TEŞEKKÜR.....	IX
ÖZET	X
ABSTRACT	XI
1. GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	4
2.1.Pestisitlerin Tanımı	4
2.2.Pestisitlerin Sınıflandırılması	5
2.2.1. Kullanıldıkları Zararlı Grubuna Göre Pestisitler.....	6
2.2.2. İnsektisitler.....	6
2.2.2.1. Kimyasal Formüllerine Göre İnsektisitlerin Sınıflandırılması.....	6
2.2.2.2. Fenvalerate	10
2.2.2.3 Lambda Cyhalothrin	11
2.2.3. Etki Şekillerine Göre Pestisitler	11
2.2.4. Zararlının Biyolojik Durumuna Göre Pestisit Çeşitleri.....	11
2.3. Pestisitlerin Faydaları ve Zararları	12
2.4. Pestisitlerin Etkileri.....	12
2.4.1 Pestisitlerin Genel Etkileri	13
2.4.2. Pestisitlerin Canlılar Üzerine Etkisi	14
2.4.3. Pestisitlerin Atmosfer Üzerine Etkileri	17
2.4.4. Pestisitlerin Toprağa Etkileri.....	17
2.4.5. Pestisitlerin Sulara Etkisi	19
2.5. Pestisit Uygulamalarında Çevre Kirlenmesine Etkili Olan Faktörler	22
2.5.1. Meteorolojik Faktörler	22
2.5.2. Püskürtme Sistemleri ve Etkileri.....	23
2.5.3. Kullanımdan Kaynaklanan Faktörlerin Etkisi.....	23
2.6. Mikroorganizmalar.....	24
2.6.1. Mikroorganizmaların Sınıflandırılması ve Genel Özellikleri	24

2.6.2. Mikroorganizmaların Besin İhtiyaçları ve Gelişme Koşulları	25
2.6.2.1. Prokaryotik Hücreler	27
2.6.2.2. Ökaryotik Hücreler.....	27
2.7. Bakteriler	27
2.7.1. <i>Ralstonia eutropha</i>	28
2.8. Mikroorganizmaların Kimyasal Bileşimleri	28
2.9. Mikroorganizmalara Çevrenin Etkileri	29
3. BİYODEGRADASYON	31
3.1. Biyodegradasyonun Tanımı	31
3.2. Biyodegradasyona Etki Eden Faktörler	31
3.3. Pestisitlerin Biyodegradasyonu.....	32
3.3.1. Pestisitlerin Biyodegradasyonun Biyokimyasal Esasları	32
3.3.2. Mikroorganizmalarla Pestisit Parçalanmasının Genetik Esasları	33
3.4. Mikrobiyal Kinetik.....	35
3.4.1. Kesikli Karıştırmalı Reaktör	35
3.4.1.1. Mikroorganizmanın Üremesi	35
3.4.1.2. Mikroorganizmaların Üreme Kinetiği.....	36
4. MATERYAL VE METOT	38
4.1. Materyal	38
4.2. Pestisitlerin Gaz Kromatografisinde Tayin Şartlarının Tespit Edilmesi	38
4.3. Pestisit Standartların hazırlanması ve Pestisitlerin Nicel Olarak Analizi	39
4.4. Mikroorganizma Üretimi	39
4.4.1. Mikroorganizmanın Pestisit İçeren Ortama Alıştırılması	40
4.4.2. Pestisit çözeltilerinin hazırlanması.....	41
4.4.3. Kesikli Düzendeki Çalışan Karıştırmalı Kaptaki Üreme Çalışmaları	41
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	42
5.1. Genel	42
5.2. Kesikli Düzendeki Çalışan Karıştırmalı Kaptaki <i>R. eutropha</i> 'nın Üremesi Üzerine Pestisitlerin Etkisi	42
5.2.1. Fenvalerate İnsektisitinin Biyodegradasyonu	42
5.2.1.1. Başlangıç pH'ının Etkisi	42
5.2.1.2. Sıcaklığın Etkisi	44
5.2.1.3. Başlangıç Fenvalerate Konsantrasyonunun Etkisi	47
5.2.1.4. Başlangıç Glukoz Konsantrasyonunun Etkisi	51
5.2.2. Lambda Cyhalothrin İnsektisitinin Biyodegradasyonu.....	54

5.2.2.1. Başlangıç pH' ının Etkisi.....	54
5.2.2.2. Sıcaklığın Etkisi	57
5.2.2.3. Başlangıç Lambda C. Konsantrasyonunun Etkisi	59
5.2.2.4. Başlangıç Glukoz Konsantrasyonunun Etkisi	63
5. 3. Kesikli Çalışan Karıştırılmalı Kupta <i>R. eutropha'</i> nın Üremesi Üzerine Pestisitlerin Etkisinin Karşılaştırılması	67
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	72
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ	77
EKLER.....	78

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2. 1. Fenvalerate Pestisitinin Molekül Şekli	10
Şekil 2. 2. Lambda Cyhalothrin Pestisitinin Molekül Şekli	11
Şekil 2. 3. Zehirlerin organizmaya giriş yolları ve uğradıkları değişimler	17
Şekil 2. 4. Bir pestisit molekülünün toprakta izlediği ve uğradığı değişimler	19
Şekil 3.1. Mikroorganizmaların üreme evreleri	36
Şekil 5.1. Farklı Başlangıç Fenvalerate Konsantrasyonlarında Üreyen <i>R. eutropha</i> Konsantrasyonun pH ile Değişimi	43
Şekil 5.2. Farklı Başlangıç pH'larında <i>R. eutropha</i> Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi	43
Şekil 5. 3. Başlangıç pH Değişiminin Özgül Üreme Hızına Etkisi	44
Şekil 5.4. Farklı Başlangıç Fenvalerate Konsantrasyonlarının Bulunduğu Ortamda Üreyen Mikroorganizma Konsantrasyonunun Sıcaklıkla Değişimi	45
Şekil 5.5. Farklı Sıcaklıklarda <i>R. eutropha</i> Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi	46
Şekil 5.6. Sıcaklık Değişiminin Özgül Üreme Hızına Etkisi	46
Şekil 5.7. Farklı Başlangıç Fenvalerate Konsantrasyonlarında <i>R.eutropha</i> Konsantrasyonu ve % Pestisit Tüketimi	47
Şekil 5.8. Farklı Başlangıç Fenvalerate Konsantrasyonlarında <i>R. eutropha</i> Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi	48
Şekil 5.9. Fenvalerate pestisitinin Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarının Özgül Üreme Hızına Etkisi	49
Şekil 5.10. Mikroorganizma Konsantrasyonu ile Kimyasal Oksijen İhtiyacının Zamanla Değişimi	51
Şekil 5. 11. Farklı Başlangıç Fenvalerate Pestisiti Bulunan Ortamda Üreyen <i>R. eutropha</i> Konsantrasyonunun Farklı Glukoz Konsantrasyonları İle Değişimi	52
Şekil 5.12. Farklı Başlangıç Glukoz Konsantrasyonlarında <i>R. eutropha</i> Konsantrasyonun Zamanla Değişimi	53
Şekil 5.13. <i>R. eutropha</i> 'nın Özgül Üreme Hızının Başlangıç Glukoz Konsantrasyonu ile Değişimi	53
Şekil 5.14. <i>R. eutropha</i> 'nın İkilenme Süresinin Başlangıç Glukoz Konsantrasyonu ile Değişimi	54
Şekil 5.15. Lambda C. Pestisiti Bulunan Besiyerinde Farklı Başlangıç Konsantrasyonunda Üreyen <i>R. Eutropha</i> Konsantrasyonun pH ile Değişimi	55

Şekil 5.16. Farklı Başlangıç pH'larında <i>R.eutropha</i> Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi	56
Şekil 5.17. Başlangıç pH Değişiminin Özgül Üreme Hızına Etkisi.....	56
Şekil 5.18. Farklı Başlangıç Lambda C. Pestisitinin Bulunduğu Ortamda Üreyen Mikroorganizma Konsantrasyonunun Sıcaklıkla Değişimi	58
Şekil 5.19. Farklı Sıcaklıklarda <i>R. eutropha</i> Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi Konsantrasyonunun Sıcaklıkla Değişimi	58
Şekil 5.20. Sıcaklık Değişiminin Özgül Üreme Hızına Etkisi	59
Şekil 5.21. Farklı Başlangıç Lambda C. Konsantrasyonlarında <i>R.eutropha</i> Konsantrasyonu ve % Pestisit Tüketimi	60
Şekil 5.22. Farklı Başlangıç Lambda C. Konsantrasyonlarında <i>R. eutropha</i> Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi	61
Şekil 5.23. Lambda C. pestisitinin Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarının Özgül Üreme Hızına Etkisi	62
Şekil 5.24 Mikroorganizma Konsantrasyonu ile Kimyasal Oksijen İhtiyacının Zamanla Değişimi	63
Şekil 5. 25. Farklı Başlangıç Lambda C. Pestisiti Bulunan Ortamda Üreyen <i>R. eutropha</i> Konsantrasyonunun Farklı Glukoz Konsantrasyonları İle Değişimi	64
Şekil 5.26. Farklı Başlangıç Glukoz Konsantrasyonlarında <i>R. eutropha</i> Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi	65
Şekil 5.27. <i>R. eutropha</i> 'nın Özgül Üreme Hızının Başlangıç Glukoz Konsantrasyonu ile Değişimi	65
Şekil 5.28. <i>R. eutropha</i> 'nın İkilenme Süresinin Başlangıç Glukoz Konsantrasyonu ile Değişimi	66
Şekil 5. 29. Başlangıç pH'ının <i>R. eutropha</i> 'nın özgül üreme hızına etkisi	68
Şekil 5. 30. Sıcaklığın <i>R. eutropha</i> 'nın özgül üreme hızına etkisi	68
Şekil 5.31. Başlangıç pestisit konsantrasyonlarının <i>R. eutropha</i> 'nın özgül üreme hızına etkisi	69
Şekil 5.32. <i>R. eutropha</i> İçeren Üreme Ortamında Çeşitli Başlangıç Pestisit Derişimlerinde Pestisit % tüketim Değerlerinin Karşılaştırılması	70
Şekil 5.33. KOİ Değişiminin Mikroorganizma Konsantrasyonuna etkisi	71
Şekil 5.34. Zamanın Kimyasal Oksijen İhtiyacı Değişimine etkisi	71

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Kullanıldıkları Zarar Grubuna Göre Pestisit Çeşitleri	6
Tablo 2.2. Bazı pestisitlerin ağız ve deri yoluyla belirlenen akut toksisiteleri	16
Tablo 3.1. Pestisit Parçalanmasında Katabolik Plazmid Bulunduran Organizmalar	34
Tablo 4.1. <i>R. eutropha</i> ' ın Üretiminde Kullanılan zengin Sıvı Besiyerinin Bileşimi	39
Tablo 4.2. Biyodegradasyon çalışmalarında kullanılan besin ortamı	40
Tablo 5.1. Farklı Fenvalerate konsantrasyonlarında elde edilen maksimum mikroorganizma konsantrasyonları, % pestisit tüketim değerleri ve ikilenme süreleri.....	50
Tablo 5.2. Farklı Lambda C. konsantrasyonlarında elde edilen maksimum mikroorganizma konsantrasyonları, % pestisit tüketim değerleri ve ikilenme süreleri	62
Tablo 5.3. <i>R. eutropha</i> İçeren Üreme Ortamında Çeşitli Başlangıç Pestisit Derişimlerinde pestisit % tüketim Değerlerinin	69

EKLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
EK 1. Mikroorganizma Derişimi Tayini	78
EK 2. Kesikli Karıştırmalı Kapta Mikroorganizma Özgöl Üreme Hızının Hesaplanması	80
EK 3. Kesikli Karıştırmalı Kapta Substrat Tüketim Hızı Değerlerinin Hesaplanması	82

SİMGELER LİSTESİ

A	: Absorbans
C	: Substrat derişimi (mg veya g/L)
C_F	: Pestisit derişimi (mg/L)
C_{F0}	: Kesikli karıştırmalı kapta başlangıç pestisit derişimi (mg/L)
C₀	: Başlangıç substrat derişimi (mg veya g/L)
DDT	: Dikloro difenil trikloro etan
g k.mo./L	: 1L üreme ortamındaki kuru mikroorganizma miktarı (g)
g k.mo.sa	: Üreme ortamında 1 saatte oluşan kuru mikroorganizma miktarı (g)
ha	: Hektar
k	: 1. derece reaksiyon hız sabiti (sa ⁻¹)
KH	: Karıştırma hızı
K_S	: Monod sabiti (Substrat doygunluk derişimi) (mg veya g/L)
LD₅₀	: Test hayvanlarının % 50'sini öldürmek için gerekli doz
LC₅₀	: Test hayvanlarının % 50'sini öldürmek için gerekli konsantrasyon
mM	: Milimol
μM	: Mikromol
μ	: Mikroorganizma özgül üreme hızı (sa ⁻¹)
μ_{max}	: Mikroorganizmanın maksimum özgül üreme hızı (sa ⁻¹)
μL	: Mikrolitre
ppb	: Hacimsel ve kütleli olarak milyarda kısım
ppm	: Hacimsel ve kütleli olarak milyonda kısım
T	: Sıcaklık (°C)
t_d	: Mikroorganizmanın ikilenme süresi (sa)
v	: Pestisit tüketim hızı (mg/g k. mo.sa)
V_R	: Numüne alınan kaptaki toplam hacim (mL)
X₀	: Aşı olarak kullanılan mikroorganizma miktarı (g/L)
X	: Üstel üreme bölgesindeki kuru mikroorganizma derişimi (g/L)
X_m	: Üreme ortamındaki maksimum kuru mikroorganizma derişimi (g/L)
X_y	: Yaş mikroorganizma derişimi (g/L)

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın bütün aşamaların da desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Gülşad USLU'ya teşekkür ederim. Ayrıca çalışmanın yürütülmesinde maddi destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Birimi (FÜBAP) çalışanlarına teşekkür ederim.

Tez çalışmamın hazırlanması sırasında birçok arkadaşımın emeği oldu. Çalışmam sırasında benden yardımlarını hiç esirgemeyen iş ve okul arkadaşlarıma ne kadar teşekkür etsem azdır.

Beni yetiştirip bugünlere gelebilmem için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve tez çalışmamda da desteklerini benden hiç esirgemeyen babam Necdet ÖZDEMİR ve annem Sema ÖZDEMİR'e teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmam sırasında analizlerime büyük katkıları olan Ankara Zirai Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü personellerinin tümüne teşekkürü borç bilirim. Ayrıca tez çalışmam sırasında göstermiş oldukları büyük özverilerden dolayı Ankara Zirai Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü Müdür Yardımcısı Dr. Numan BABAROĞLU ve Laboratuvar Sorumlusu Dr. Pelin AKSU'ya teşekkür ediyorum.

Çalışmam sırasında desteklerini hep hissetiyim eşim Saib ATAY'a da teşekkür ediyorum.

İrem ÖZDEMİR ATAY

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI PESTİSİTLERİN *Ralstonia eutropha* İLE GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

İrem ÖZDEMİR ATAY

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilimdalı

2007, Sayfa : 82

Bu çalışma da, pestisitlerin *R.eutropha* bakterisi ile biyodegradasyonu kesikli karıştırmalı reaktörde incelenmiştir. Substrat olarak seçilen glukoz pestisite ek karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Deneylerde serbest *R.eutropha* 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 sıcaklık 20 °C ve başlangıç pestisit konsantrasyonu 2 mg/L'de, optimum pH fenvalerate için 7, lambda c. için 6'dır. Bu optimum şartlarda fenvalerate için maksimum mikroorganizma özgül üreme hızı 0,088 sa⁻¹, pestisit tüketim hızı 0,0483 mg/g k.mo.sa olarak, lambda c. için maksimum mikroorganizma özgül üreme hızı 0,0878 sa⁻¹, pestisit tüketim hızı 0,0408 mg/g k.mo..sa olarak bulunmuştur.

2 mg/L pestisit konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyonlarda aşırı toksik bileşen inhibisyonunun etkili olduğu gözlenmiştir. Deneylerde kesikli sistemde substrat inhibisyonunun gözlenmediği durumda mikroorganizmanın büyüme hızı substrat derişimine bağlı olarak Monod Eşitliği ile ifade edilmiştir. Bu şartlarda; fenvalerate pestisitinin *R.eutropha* bakterisi ile biyodegradasyonunda elde edilen substrat doygunluk derişimi K_s= 1,371 mg/L, lambda c. pestisitinin *R.eutropha* bakterisi ile biyodegradasyonunda elde edilen substrat doygunluk derişimi K_s= 0,8540 mg/L olarak bulunmuştur.

Sonuçlar *R.eutropha* bakterisinin her iki pestisit biyodegradasyonunda çok etkili olmadığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: *R.eutropha*, Fenvalerate, Lambda c., Biyodegradasyon, pH, Sıcaklık, Başlangıç pestisit konsantrasyonu.

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF REMOVAL OF SOME PESTICIDES BY *Ralstonia eutropha*

İrem ÖZDEMİR ATAY

Fırat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

2007, Page : 82

In this study, biodegradation of the pesticides with *R. eutropha* was investigated in a batch stirred reactor. Glucose was used as carbon source in addition to pesticides. The effects of initial pH, temperature and initial pesticides concentrations on the substrate removal and specific growth rates and yields were investigated and results were compared.

Optimum initial pH values were obtained as 7 for fenvalerate and 6 for lambda c. which optimum temperature as 20°C and 2 mg/L respectively. In this optimum conditions, the maximum microorganism's specific growth and pesticide removal rates were determined as 0,088 h⁻¹ and 0,0483 mg/g.dm.o.h for fenvalerate and 0,0878 h⁻¹ and 0,0408 mg/g.dm.o.h for lambda c., respectively.

At higher pesticide concentrations (>2 mg/L), substrate inhibition was observed. At experiments, where substrate inhibition was not observed, microorganism's specific growth was implied with Monod Equality depending on substrate concentration. In these conditions, microorganisms inhibition constant values were determined as K_s= 1,371 mg/L for fenvalerate and K_s= 0,8540 for lambda c., respectively.

The results show that the growth of *R. eutropha* was not effective for biodegradation of both pesticides.

Keywords: *R.eutropha*, Fenvalerate, Lambda c., Biodegradation, pH, Temperature, Initial pesticide concentration.

1. GİRİŞ

Gelişmiş ülkelerde kullanılması yasak olan ve hala üretimine devam edilen tarım ilaçlarının geri kalmış veya gelişmekte olan ülkelerde kullanımları giderek artmaktadır. Dünyamızda özellikle son 40–45 yıl içerisinde milyonlarca ton pestisit kullanılmıştır. Bir tarım ülkesi olan Türkiye’de bu miktardan payına düşeni almıştır. Ülkemizin tarıma dayalı ekonomik yapıya sahip olması yanında, nüfusun hızlı ve sürekli artış göstermesi tarıma daha fazla önem verilmesi gerekliliğini ortaya koymakta, birim alandan en fazla verimi elde etmek için her türlü çabanın harcanması gerekmektedir. Ülkemizde 1934 yılında 11,6 milyon ha olan tarım arazisinin artışı 1970’li yıllara kadar hızla devam etmiş ve doğal sınırlara ulaşmıştır. Günümüzde 27,7 milyar ha alan tarımsal işletmeye elverişlidir. Bunun yanı sıra tarıma elverişli toprakların şehirleşme, sanayi, kamu ve turistik yatırımlar gibi tarım dışı amaçlarla kullanılması eklendiğinde tarım sektöründe yeni teknoloji ve girdiler kullanmamızın gereği kendiliğinden ortaya çıkar (Ünal ve Gürkan, 2001).

Tarımsal üretimi artırmak için yüksek verimli tohum kullanımı, sulama ve gübreleme gibi tekniklerin yanında bitki korumanın da çok önemli yeri vardır. Bugün dünyada bitki hastalıklarının, zararlıların ve yabancı otların neden olduğu ürün kaybı yaklaşık % 35 olup, yapılan araştırmalar mücadele yapılmadığı takdirde bu kaybın iki kat olabileceğini göstermektedir (Ünal ve Gürkan, 2001).

Pestisitlerin sadece hedef seçilen zararlılara etkili olması arzu edilir. Fakat 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 eklenirse suda, toprakta, bitkisel ve hayvansal besinler de artan oranlarda birikirler (Şanlı, 1984). Pestisitler çevremizde amaçsız, sınırsız, nerede ise kontrolsüz olarak atılan birkaç toksik kimyasal grubundan biridir. Pestisitler hemen her türlü ögede bulunmaktadır. Havada, suda, toprakta, yağmurda, karda, buzda, 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 olarak kullanılması daha fazla kirlenmenin önlenmesi açısından önemlidir. Pestisitlerin bazı özellikleri, örneğin aşırı derecede hareketlilik, dayanıklılık veya buharlaşma, çevre kirliliği açısından olumsuz sonuçlara yol açabilmektedir. Pestisit kirlilik düzeyinin en alt düzeye indirilmesinde pestisit kullanımından beklenen faydanın sağlanması da dikkate alınmak durumundadır (Ünlü ve diğ., 1997).

Pestisitlerin kontrolsüz olarak kullanılması, toprak, hava ve yüzey ile yeraltı su kirliliklerine sebep olmaktadır. Tarımda kullanılan kimyasalların kontrollü kullanılması bu doğal kaynakların ileri derecede kirlenmelerini önlemek bakımından çok önemlidir. Tarımsal ilaçların bilimsel denetimden yoksun, gelişi güzel ve aşırı dozlarda kullanımları sonucunda zararlılar yanında yararlı canlılar ve çevrenin diğer unsurları üzerine de olumsuz etkileri bulunmaktadır.

İnsanlığın geleceğini tehlikeye düşürecek nitelikte doğal dengenin bozulmasında pestisitlerin büyük rolü vardır. Bu maddeler toprakta birikerek önce gıda zincirine daha sonrada canlı bünyesine ulaşırlar. Doğada kurulmuş olan bir zincir vardır; bu zincirin halkalarından birine müdahale ettiğimiz zaman mutlaka bir bozulma yaşanacaktır. Pestisitlerin hastalık ve zararlılarla mücadelede kullanımlarının giderek artmasıyla, mikroorganizmaların faaliyetlerini ve ekolojik dengeyi bozdukları, yaşam zinciri içinde hareket ederek varlıklarını sürdürmeleri ve organizma dokularında birikerek toksik etkiler göstermiş olmaları nedeniyle de toprakta ki devamlılıklarının ve yan etkilerinin arttığını görmekteyiz.

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, moleküler yapılarının bir sonucu olarak oldukça dayanıklıdır ve doğal koşullar altında yapısal özelliklerini korurlar. Bu kararlılıklarının 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).

Zirai mücadele amacı ile kullanılmakta olan kimyasal maddeleri çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür. En yaygın sınıflandırma şekli hedef alınan organizma grubuna göre yapılandır. Buna göre; insektisidler böcek öldürmek için, herbisidler yabancı otları öldürmek için, akarısidler kırmızı örümcekleri öldürmek için, bakterisidler bakteri öldürmek için, afisidler yaprak bitkilerini öldürmek için, rodentisidler kemiricileri öldürmek için, nematosidler nematod öldürmek için, algisidler algleri öldürmek için, avisidler kuşları öldürmek veya kaçırmak için vb. şeklinde isimlendirilirler. İnsektisidler, herbisidler ve akarısidler yaygın olarak ve çok miktarda kullanıldıkları için kontaminasyonda da en fazla önem verilen pestisitleri meydana getirmektedirler.

Pestisitlerin aktif maddelerinin yapısı, etki şekli ve özellikleri birbirlerinden farklıdır. Bitki yüzeyine temas eden pestisit, aktif maddelerinin özelliklerine göre burada belli bir süre kalır, bir kısmı bitkinin içine girer, bir kısmı da suda çözülerek 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, rüzgârla taşınmak, buharlaşmak, güneş altında oksidasyona uğramak, yüksek rutubet ile hidrolize olmak veya bitki salgılarıyla karışarak bozulmak gibi giderme mekanizmaları ile zamanla giderek azalır (TÇSV, 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 (Güvener, 1980).

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

Bu çalışmada, pestisitlerin yararlı ve devamlı kullanılma olanağının sağlanması amacı ile fenvalerate ve lambda c. pestisitlerinin biyolojik bozunma süreçleri araştırılmıştır. Bu amaçla, laboratuvar şartlarında farklı pH, sıcaklık, substrat konsantrasyonları ve başlangıç pestisit konsantrasyonlarında mikroorganizmanın üremesi ve pestisit konsantrasyonundaki azalma incelenerek, uygulama sırasında ve sonrasında elde edilen veriler değerlendirilmiş, bu verilere ait karşılaştırmalar yapılmıştır.

2.GENEL BİLGİLER

2.1.Pestisitlerin Tanımı

Pestisitler; istenmeyen böcek, kemirgen, bitki, yosun ve diğer zararlıların önlenmesi için uygulanan maddeler olup, kullanımı çevre üzerinde olumsuz etkilere neden olabilmektedir. Daha açık bir ifadeyle pestisitler; bitki hastalıkları, zararlı böcekler ve yabancı otlar gibi tarımsal ürünlerin azalmasına neden olabilecek, çeşitli etmenlere karşı kullanılan kimyasal bileşiklerin hepsine birden verilen genel isimdir. Pestisit kelimesi, Latince kökenli olup, dar manada “hastalık öldürücü” anlamına gelmektedir. Tam olarak tanımlamak gerekirse, pestisitler; besin maddelerinin üretimi, tüketimi ve depolanmaları sırasında, besin değerini bozan ve bitkilere zarar veren böcekleri, mikroorganizmaları ve diğer zararlıları yok etmek için kullanılan kimyasal maddelerdir (TÇSV, 2003).

Pestisitlerin yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanması, 19. yy. sonu ve 20. yy. başlarına rastlamaktadır. Bunların önemli bir kısmını inorganik bileşikler oluşturmakta, az miktarda da organik bileşikler bulunmaktadır. II. Dünya Savaşından önce birkaç organik kökenli ilacın dışında kullanılan ilaçların tümü inorganik kökenliydi. 1945’lerden itibaren klorlanmış hidrokarbonların, organik fosforlu insektisitlerin, karbamatların tarım alanında kullanılmaya başlanması ile pestisit sanayi hızla ilerlemiş ve yeni preparatların piyasaya sürülmesi ile kimyasal mücadele önem kazanmıştır.

Pestisitlerde aranan en önemli özellik, zararlı hayvan ve organizmalara karşı çok toksik ve etkili olmasıdır. Bunun yanı sıra sıcakkanlılara, 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.

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 ya da kullanımı sınırlandırılmıştır. Kalıcı pestisitlerin başlıca sakıncaları; yaygın kullanılmaları, çevrede bir ortamdan diğerine aktarılması ve biyolojik ve kimyasal bozunmaya karşı dirençli olmalarıdır (Uslu ve Türkman, 1987).

Zararlılara olan etkilerinin yanı sıra, insanlar tarafından ekonomik bir şekilde imal edilebilmeleri bu maddelerin 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 madde ve bunların 60.000 tür değişik formülasyonu geliştirilmiş ve zararlı ve hastalıklara karşı kullanılmaktadır (Haktanır, 1985).

2.2.Pestisitlerin Sınıflandırılması

Zirai mücadele amacı ile kullanılmakta olan kimyasal maddeleri çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür. En yaygın sınıflandırma, hedef alınan hastalık etmeni organizma grubuna göre yapılanıdır. Pestisitlerin değişik yönlerden sınıflandırılması şöyle yapılabilir.

1. Kullanıldıkları zararlı grubuna göre,
2. Kimyasal formüllerine göre,
3. Etki şekillerine göre,
4. Kullanım tekniğine göre,
5. İlacın fiziki haline göre(tozlar, çözeltiler, süspansiyonlar, uçucu katılar ve diğ.),
6. Zararlıının biyolojik durumuna göre,
7. Kontrol ettiği zararlıının bulunduğu yer ve konukçu durumuna göre,
8. Bileşimindeki etkili madde grubuna göre (TÇSV, 2003)

2.2.1. Kullanıldıkları Zararlı Grubuna Göre Pestisitler

Kullanıldıkları zarar grubuna göre pestisit çeşitleri Tablo 2.1’ de verilmiştir.

Tablo 2.1. Kullanıldıkları Zarar Grubuna Göre Pestisit Çeşitleri (TÇSV, 2003)

	Pestisit Grupları	Kullanım Amacı
1	İnsektisidler	Böcek öldürmek için
2	Fungusidler	Mantar öldürmek için
3	Fungustatikler	Mantarların gelişmesini durdurmak için
4	Herbisidler	Yabancı otları öldürmek için
5	Akarisidler	Kırmızı böcekleri öldürmek için
6	Bakterisitler	Bakterileri öldürmek için
7	Afisitler	Yaprak bitkilerini öldürmek için
8	Rodentisitler	Kemiricileri öldürmek için
9	Nematosidler	Nematodları öldürmek için
10	Mollukisitler	Yumuşakçaları öldürmek için
11	Algisitler	Algleri öldürmek için
12	Avisidler	Kuşları öldürmek veya kaçırmak için
13	Repellentler	Böcek ve tavşan gibi zarar veren hayvanları kaçırmak için
14	Atraktanlar	Zararlı böcek ve hayvanları kendine çekmek için
15	Antifidingler	Böceklerde beslenmeye engel olmak için

2.2.2. İnsektisitler

Günümüzde kullanılmakta olan insektisitlerin miktarı diğer pestisit gruplarının her birinden fazladır. İhtiva ettikleri aktif madde, etki tarzları ve kullanma şekillerine göre çok değişik şekilde sınıflandırılmaktadırlar.

2.2.2.1. Kimyasal Formüllerine Göre İnsektisitlerin Sınıflandırılması

Halen 300 kadar sentetik organik insektisit bilinmektedir. Bunlardan türetilecek çeşitli ad ve formülasyonda 10.000’in üstünde ticari insektisit preparatı hazırlanmıştır. Sayıları ve formülasyonları çok olmasına rağmen, insektisitler kimyasal formüllerine göre birkaç ana gruba ayrılırlar.

1. Klorlanmış hidrokarbonlar: Klorlanmış hidrokarbonlar, genellikle sadece karbon-hidrojen ihtiva eden organik maddelerin (alifatik veya aromatik) klorlanmasıyla elde edilirler. Bunların yararlarının yanında zararları da çoktur. Zararları özellikle çevre kirliliği meydana getirmelerindendir.

Klorlanmış hidrokarbonların diğer pestisit gruplarına göre daha çok kullanılması ve doğal şartlara daha dayanıklı olmaları çevre kirliliğine sebep olmalarının başlıca nedenleridir.

Bu gruba dahil olan başlıca pestisitler DDT, aldrin, lindan, heptaklor, dieldirin, klordan ve toksafendir. Bunlar içinde en çok kullanılanı DDT diye bilinen diklorodifeniltrikloroetandır. Kimyasal adlarının çok uzun olması nedeniyle gerek klorlanmış hidrokarbonlar, gerekse öteki pestisitler hep kısaltılmış adlarıyla söylenir. Bir pestisitin dayanıklı olması çevre bakımından çok zararlıdır. Dayanıklılığı, onun doğal şartlarda % 95'inin bozunması için geçen süre olarak verilir. Bazı pestisitler 1–12 haftada bozunurlar, bunlara orta ömürlü, bazıları da 2 yıl veya daha fazla zamanda bozunurlar, bunlara da uzun ömürlü denir.

Klorlu pestisitlerin büyük çoğunluğu uzun ömürlüdür. Bunlar için de en uzun ömürlüsü de DDT'dir. DDT'nin % 95'inin bozunması için geçen zaman, yaklaşık 10 yıldır. Bunu dieldirin, endirin, lindan, klordan, heptaklor ve aldrin takip eder. Ancak aldrinin bile bozunma ömrü 2 yılın üstündedir. Bu zamanlar, adı geçen maddelerin topraktaki bozunma ömürleridir. Hava ve sudaki bozunma ömürleri hakkında henüz güvenilir bilgilerimiz yoktur.

Klorlu pestisitlerin organizma üzerindeki toksik etkisinin mekanizması henüz bilinmemektedir. Yalnız insektisitlerin sinir liflerini çevreleyen yağ dokularında çözündükleri ve sinir sisteminden çıkmalarını engelledikleri zannedilmektedir.

Klorlanmış pestisitlerin kullanılması bazı devletlerde ve özellikle de Amerika Birleşik Devletlerinde sınırlandırılmıştır. İlk sınırlama 1973 yılında DDT'ye konulmuş, bunu dieldirin ve aldrin kullanımının sınırlandırılması takip etmiştir. Söz konusu bu maddeler kullanıldığı yerlerden çeşitli yollarla (yağmur, kar, rüzgâr, su akıntıları gibi) başka yerlere sürüklenir ve orada da zararlı olmaya devam ederler sonunda mücadele amacıyla hedef alınmayan organizmalara da büyük zarar verirler. Bundan dolayıdır ki, klorlanmış hidrokarbonlar zamanımızda her yerde ve hatta birçok canlı mikroorganizma da bulunur. Kısacası ciddi bir çevre sorunu yaratmışlardır (Gündüz, 1998)

2. Klorofenoksi Asitler: Klorofenoksi asitler herbisit olarak çok kullanılır. Bu maddeler çayır gibi ince yapraklı bitkilerden ziyade geniş yapraklı bitkiler üzerinde etkilidir. Bundan dolayı bu maddeler daha çok karayolları, demiryolları, elektrik direkleri etrafındaki çimenliklerde ve bahçelerdeki geniş yapraklı yabani otlarla mücadele için kullanılır. Geniş yapraklı bitkiler bu maddeleri çimen gibi ince yapraklı bitkilerden daha çok absorbe ederler. Bunlardan odunlu

bitkiler de etkilenirler, ancak onlar hemen kurumazlar ve kabuk değıştirirler. Sık sık kabuk değıştirme bitkinin gıda deposunu tüketeceğinden onlar da zamanla kurur.

Klorofenoksi asitlerin bitkiler üzerindeki toksik etkisi, bu maddelerin bitkilerin doğal hormonlarını taklit etmeleri ve onları anormal bir şekilde büyümeye zorlamaları ve bunun sonucu bitkilerin biriktirdiğı enerjinin kâfi gelmemesi temeline dayanmaktadır. Kısaca söylemek gerekirse, bu maddelerin etkisiyle bitkiler kendi ölümlerini hazırlamak için anormal bir şekilde büyürler ve kendilerini tüketirler.

Bu asitler oda sıcaklığında katı ve kristal yapılu maddelerdir. Bunların türevleri asitlerden daha etkilidir. Amin tuzları oda sıcaklığında sıvıdır ve suda daha çok çözünür. Esterleri ise organik çözücülerde çözünür, ama suda çözünmezler. Ancak suda çok iyi emülsiyon verirler. En büyük biyolojik aktiviteyi bu maddelerin esterleri gösterir. Toprağın cinsine, sıcaklığına, nemine ve havalanmasına bağılı olarak maddenin etkisi 1–4 haftaya kadar devam eder. Bu asitlerin veya türevlerinin karışımı çok daha şiddetli herbisitlerdir (Gündüz, 1998).

3. Organofosfatlar: Organofosfatlar, fosfor ihtiva eden karışık yapılu organik maddelerdir. 1950’li yıllarda insektisit olarak sentezlenmişlerdir. Halen de büyük ölçüde kullanılmaktadırlar. Büyük ölçüde kullanılmalarının başlıca nedeni, bazı böceklerin, klorlu insektisitlere direnç kazanmalarındır. Bunların çok kullanılmasının bir başka nedeni de, böyle maddelerin doğal çevre şartlarına klorlu bileşiklere göre daha az dayanıklı olmaları ve çok kısa zamanda deaktivite edilmeleridir. Ne var ki, bunlar insanlar için, klorlu organik bileşiklerden çok daha toksiktir.

Bazı organofosfatların toksik etkileri çok bilinen klorlu insektisitlerin toksik etkileriyle karşılaştırılırsa bunların daha toksik oldukları görülür. Toksikliğin ölçüsü, kilogram böcek başına bir defa da kullanılan pestisit miktarıdır. Hayvanlar için öldürücü olan maddeler genellikle insanlar içinde öldürücüdür. İnsanlar üzerindeki bilgiler, daha çok kaza sonucu meydana gelen ölümlere dayanır. Buna bir örnek, buğdayın bir organofosfat olan paration ile karışması sonucu 1958’de Hindistan’da 102 kişinin, 1967’de Kolombiya’da ise 88 kişinin ölümüdür.

İnsanlar üzerinde olan şiddetli toksik etkileri bir tarafa bırakılırsa, organofosfatlar klorlanmış hidrokarbonlara göre daha kullanışlıdır. Çünkü bunların çevrede doğal şartlarda bozulmaları daha kolaydır. Bundan dolayı insan vücudunda birikim yapmazlar ve kronik zehirlenmeler meydana getirmezler. Ancak şiddetli toksik maddeleri kullanırken çok dikkatli olunması gerekmektedir (Gündüz, 1998).

4. Karbamatlar: Karbamatlar en yeni pestisitlerdir. Bunların hipotetik karbamik asitin türevleri olduğu kabul edilir.

Karbamatlar karbamik asitin organik esterleri veya tuzlarıdır. Esterleşme hipotetik karbamik asit üzerindeki –OH grubu üzerinden gerçekleşir. Karbamatlar çok yönlü pestisitlerdir. Bazıları insektisit, bazıları fungisit, bazıları da mollusittir.

Karbamatlar, dayanıklılık bakımından organofosfatlara benzerler. Organizmada birikme özellikleri yoktur (çabucak degrade olurlar). Toksisiteleri çok farklıdır. Bazıları DDT'den daha az zehirlidir. Bunların canlı vücudundaki etkileri de organofosfatlarınkine benzer (Gündüz, 1998).

5. Pyrethroid İsektisitler: Bu grubun oldukça uzun bir tarihçesi olmasına rağmen son yıllarda çok önem kazanmıştır. Pyrethrum cinsine ait belirli türlerin çiçeklerinin öğütülmesi ile elde edilen piretrum ekstraktı % 1–2 pirethrin içermekte olup bu tozların insektisit etkisi 1880'li yıllara dayanır. Piretrum ekstraktını oluşturan maddelerin en önemlisi Pyrethrin I ve Pyrethrin II olup ekstraktın % 73'ünü oluştururlar. Pyrethrin I'in insektisit özelliği yüksek, Pyrethrin II ise kısa sürede böceği sersemletecek etkiye sahiptir. Bunun yanı sıra ekstrakta % 19 civarında Cinerin I ve Cinerin II; % 8 civarında Jasmoline I ve II bulunmaktadır.

Doğal piretrumların insektisit olarak birçok avantajları vardır. Geniş spektrumlu olmaları, memelilere zehirliliklerinin ihmal edilebilir düzeyde olması ve doğal koşullarda kısa sürede dekompoze olmaları en önemli avantajlarıdır. Ancak, kolay bozunmalarının yanı sıra, üretim maliyetinin oldukça yüksek olması, üretiminin sürekli olmasındaki zorluklar doğal piretroitlerin kullanımını sınırlamıştır.

Bu grubu dört sınıfta incelemek mümkündür.

a) I. Nesil Sentetik Piretroitler: Bu sınıfın tek üyesi olan Allethrin 1949 yılında sentezlenmiştir. Bu etkili maddenin sentezi çok zor olup 13 aşamalı kimyasal işlem sonucunda üretilmiştir. Alternatiflerine göre pahalı bileşikler olarak kalmıştır.

b) II. Nesil Sentetik Piretroitler: Resmethrin ve bioresmethrin 1967 yılında keşfedilmiş ve kullanıma girmiştir. Resmethrin doğal piretrumdan 20 kat daha etkilidir. Bioresmethrin yine aynı yılda sentezlenmiş olup doğal piretrumdan 50 kat daha etkili olduğu anlaşılmıştır.

Birinci ve ikinci nesilde yer alan etkili maddelerin özellikle doğal piretroidlere göre daha yüksek toksisite göstermesi ve geniş spektrumlu olmasının yanısıra sıcakkanlılara toksisite yönünden daha güvenilir olması, bu konudaki çalışmaları hızlandırmıştır. Örneğin bioresmethrin seçicilik yönünden ele alındığında ev sineklerine olan toksisitesinin sıçanlardan 40.000 kez daha az olması nedeniyle uygulamada en emin insektisit olarak yerini almıştır.

İlk iki nesil sentetik piretroidler de doğal pyretrinler gibi hava ve ışıktaki kararsız bileşik olma özelliğini devam ettirmişlerdir.

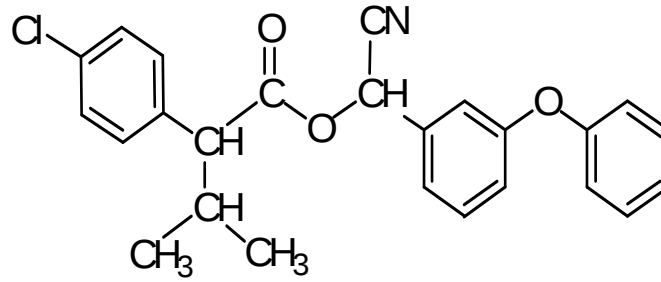
c) **III. Nesil Sentetik Piretroitler:** Yapı ve etkinlik ile ilgili yoğun çalışmalarla ışığa dayanıklı sentetik pyretroidlerin keşfine olanak tanınmıştır. Bu grup piretroitler asimetrik asit ve alkol esteridirler. Etkinlikleri ise doymamış uygun merkezin varlığı ile doğal ekstraktının en kuvvetli insektisit özelliği gösteren pirethrinine benzer moleküler yapıda olmasına bağlıdır.

d) **IV. Nesil Sentetik Piretroitler:** Bu gruptaki etkili maddelerin insektisit etkileri çok yüksek olup kullanım dozları en aza indirgenmiştir. Özellikle son yıllarda üretilen etkili maddeler, polar yapının korunmasına yardımcı olan ve kalıcılığı nispeten artıran flor atomları içermektedir.

Ticari olarak pazarlanan tüm sentetik piretroit etkili maddeler lipofilik olup, suda çözünürlükleri ve buharlaşma basınçları düşüktür. Bu açıdan bakıldıklarında hidrokarbonlarla benzer özellikler gösterirler. Ancak ester bağlarının hidroliz veya oksidasyonla oldukça kolay metabolize olmalarından dolayı bu grup klorlandırılmış hidrokarbonlar gibi benzer çevre sorunlarına neden olmazlar (Ünal ve Gürkan,2001).

2.2.2.2. Fenvalerate

İnsektisit ve akarisit olarak kullanılan fenvalerate III. nesil sentetik preitroitler grubundadır. 1974 yılında keşfedilmiştir. Kullanım dozu çok düşük olup insektisit etkisi yüksektir, ışığa dayanıklıdır ve bitkideki kalıcılık etkisi 4–7 gündür. Işığa dayanıklı olduğu için değme etkili ve kalıntı etkisi yüksek insektisit olarak tarımda geniş kullanım alanı bulan pestisitlerdendir (Ünal ve Gürkan, 2001). Kimyasal formülasyonu $C_{25}H_{22}ClNO_3$ şeklindedir. Fenvalerate pestisitinin molekül şekli Şekil 2.1.'de verilmiştir.

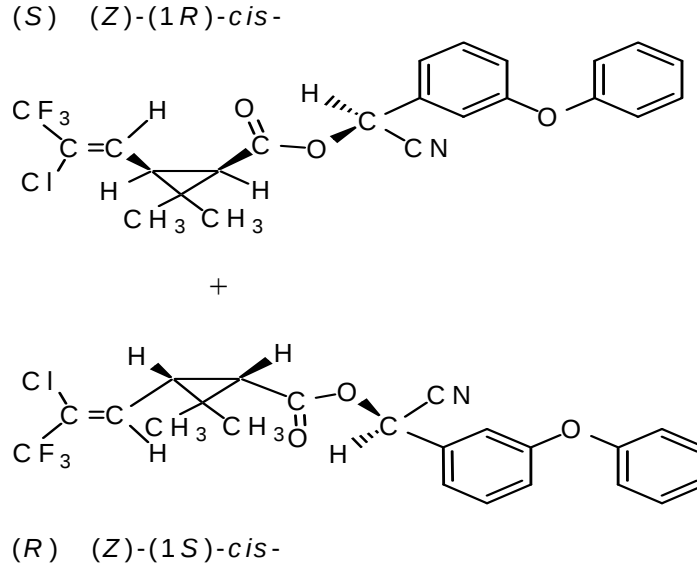


Şekil 2. 1. Fenvalerate Pestisitinin Molekül Şekli

2.2.2.3 Lambda Cyhalothrin

İnsektisit ve herbisit olarak kullanılan lambdacyhalothrin IV. nesil sentetik piretroitler grubundadır. İnsektisit etkisi çok yüksek olup kullanım dozu diğer insektisitlere nazaran çok düşüktür. Residüel etkisi 10 gün kadar devam etmektedir (Ünal ve Gürkan,2001). Kimyasal

formulasyonu $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$ şeklindedir. Lambda cyhalothrin pestisitinin molekül şekli Şekil 2.2.'de verilmiştir.



Şekil 2. 2. Lambda Cyhalothrin Pestisitinin Molekül Şekli

2.2.3. Etki Şekillerine Göre Pestisitler

1. Kanserojen Etkili Pestisitler: Aldrin, benomil, kaptafol, karbofuran, klorotalonil, 2,4-Diklorofenoksiasetik asit, lindan, thiram, trifluralin, zineb (Akman ve diğ., 2000).

2. Teratojen Etkili Pestisitler: Bunlar ana karnındaki yavrunun oluşum bozukluklarına sebep olan maddelerdir. Örneğin aldrin, benomil, kaptafol, kaptan, 2,4-Diklorofenoksiasetik asit, dinoseb, dikuat, lindan, maneb, MCPA, parakuat, propaklor, thiram, zineb gibi (Akman ve diğ., 2000).

3. Mutajen Etkili Pestisitler: Canlının genetik yapısında değişikliklere neden olan maddeler: aldikarb, aldrin, aldrazin, benomil, kaptafol, karbofuran, klorfenvinfos, siyanazin, diklorofuanid, dimetoat, disulfoton, parakuat, simazin (Akman ve diğ., 2000).

4. Alerji Yapan Pestisitler: Benomil, kaptafol, kaptan, klorotalonil, lindan, nabam, parakuat, propaklor, triazin ve zineb (Akman ve diğ., 2000).

2.2.4. Zararlının Biyolojik Durumuna Göre Pestisit Çeşitleri

Bu şekilde yapılan sınıflandırmada pestisitlerin etkilediği canlıların biyolojik gelişim dönemi esas alınır. Larvisitler (larva öldüren), ovisitler (yumurta öldüren) ve erginleri öldüren pestisitler zararlıların biyolojik gelişim dönemi esas alınarak sınıflandırılan pestisitlerdir.

2.3. Pestisitlerin Faydaları ve Zararları

Dünya nüfusunun hızla artmasına karşılık, gıda maddelerinin üretiminde önemli bir gelişmenin olmaması, bütün ülkeleri üretimi artırma sorunu ile karşı karşıya bırakmıştır. Tarım ürünlerini zararlı böcekler, patojenler ve yabancı otlardan korumak ve açlık tehlikesini önlemek için tarımsal mücadelede pestisitlerden yararlanmak kaçınılmaz olmuştur. Ayrıca tarım ürünlerinin verimliliğinin artırılmasında, yüksek kalitede olmasında ve bazı böceklerle yayılan hastalıkların kontrolünde önemli rolleri vardır. Bunlara ek olarak pestisitler, depolanmış ürünlerin korunmasında, orman ağaçlarına zarar veren böceklerle karşı, su kanallarında akışı engelleyen ve demiryolu ulaşımını güçleştiren otlara karşı da geniş çapta kullanılmaktadır.

Pestisitlerin gelişmiş kullanımı, herhangi bir toksik maddenin kullanılması gibi genel ve potansiyel tehlike yaratır. Çünkü inorganik, sentetik-organik, sistemik, spesifik ve diğer özelliklerde üretilen pestisitlerin hepsi de tamamen doğaya yabancı karakterde diğer bir deyişle “xenobiotik” maddelerdir.

Günümüzde pestisit kullanılmadan üretim yapılması durumunda, ürün miktarında ortalama % 65 oranında kayıp beklenilmektedir. Dolayısıyla pestisitler, dünyada kullanımı kısıtlanamayan maddeler olarak kabul edilmektedirler.

Pestisitlerin büyük çoğunluğu hem kontrol ettikleri canlılara hem de insan ve memelilere çok zararlıdır. Bunların büyük bir bölümü uygulandıkları bitki, toprak ve su ortamında uzun süre bozulmadan kalabilen, canlıların bünyesinde birikebilen maddelerdir. Tarımsal ve tarım dışı amaçlar için günümüzde binlerce ton pestisit kullanılmaktadır. Bunların büyük bir bölümü uygulandıkları yerlerden çeşitli etkiler altında başka yerlere taşınmaktadır ve bu taşınım önemli çevre kirliliği problemleri ortaya çıkarmaktadır.

Pestisitlerin çevre sağlığı açısından ortaya çıkardığı problemlerin nedenleri arasında, bu ilaçların kullanımının denetimden yoksun olması, satıcı-üretici ve tüketicilerin eğitim eksikliği gibi konulardan söz edilebilir.

2.4. Pestisitlerin Etkileri

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 metabolize edilirler. Bir kısmını da dip çamurundaki partiküllerde birikirler. Pestisitlerin neden olduğu etkiler birikim düzeyi ve canlının 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 (TÇSV, 2003).

Su ekosisteminde ppm ve ppb düzeyinde bulunan pestisitler, su fauna ve florasını olumsuz etkileyerek, zooplankton ve fitoplanktonların gelişimini önlerler. 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 engellerler.

2.4.1 Pestisitlerin Genel Etkileri

Pestisitlerin bilinen yararlarına rağmen kullanıldığında birtakım zararlı etkileri de görülmektedir. Özellikle önceden fark edilmeyen çok ciddi etkileri sonradan ortaya çıkmaktadır. Moore (1967) yaptığı bir çalışmada, pestisitlerin tahrip edici etkileriyle bazı sekonder etkilerini göz önünde bulundurarak bunların ekosistemin tamamını etkilediğini belirtmiştir. Gerçekte pestisitler ekosistemin tamamını etkiler ve etkisi tek taraflı değildir. Bu nedenle kullanılan pestisitlerin ekolojik özelliklerini bilmek gerekir. Bu özellikler;

1. Pestisitler birçok durumda bitkilerde olduğu kadar hayvanlarda da bir zehir etkisi gösterir.
2. Pestisitlerin sıcakkanlı omurgalılar ve soğukkanlı hayvanlar için zehirleyici etkileri oldukça fazladır.
3. İnsanlar bu maddeleri bir kısım organizmaları yok etmek için kullanır. Canlılar üzerinde çeşitli derecelerde etki etmekle birlikte biyosfer de topluluk halindeki türlerin sadece % 0,5'ne etki eder.
4. Pestisitler daima popülasyonlara karşı kullanılır.

5. Pestisitlerin etkileri yoğunluğa bağlı değildir. Fakat popülasyon seviyesinde kullanıldığında zararları çok fazla olmaktadır.
6. Kullanılan pestisit miktarı genelde zararlıyı yok etmek için gerekenden fazladır.
7. Pestisitlerin dağıldığı alanlar çok geniş olup bugün Avrupa ölçeğinde 10 milyon hektardan fazladır.
8. Bu maddelerin bir kısmı, toprakta yıllarca bozunmadan kalabilir.
9. Pestisitler sıvı veya çözelti şeklinde toprağın alt kısımlarına geçer ve yıkanma yolu ile su kaynaklarına karışır.
10. Pestisitler toprak mikroorganizmaları tarafından yapısal ve biyokimyasal ayrışmaya uğrayabilirler.
11. Pestisitler toprak kolloidleri tarafından absorbe edilirler. Pestisitlerin toprakta tutulmasında kil mineralleri, organik maddeler, oksit ve hidroksitler rol oynamaktadırlar. pH ve sıcaklık kontrol edici bir rol oynamaktadır (Akman ve diğ., 2000).

Pestisitlerin ekolojik etkilerinin birinci kategorisi “demoekolojik” olarak adlandırılır ve kullanılan madde, popülasyondaki her türü etkisi altında bırakabilir ve bu etkinin sonuçları da hemen görülür. Bu bileşikler kullanıldığı alandaki bitki ve hayvan türlerine şiddetli bir zehir etkisi gösterir. Bu maddeler bulaştığı popülasyonda, belirli miktarda da olsa, ölüme neden olur. Eğer kullanılan doz yüksek ise ölüm oranı artar. Pestisit, yoğunluktan bağımsız bir ekolojik faktör gibi hareket eder.

Demoekolojik etkiler yanında ikinci kategori “biyosenotik” olarak adlandırılan çok daha karışık etkiler görülür. Pestisitlerin hassas tür popülasyonları üzerindeki etkileri bu grup içindedir.

Pestisitlerin kullanılmasıyla görülen diğer bir etki, ilacın uygulanmasından önce oldukça az popülasyondaki türlerdeki çoğalmayla ifade edilir. Bu olaylar ya yuva kurma ya da beslenme gereksinimi olan rekabet halindeki bir türün yok olması ile sonuçlanır. Pestisitlerin kullanılması “biyolojik dengelerin bozulması” olarak adlandırılan kaçınılmaz biyosenotik bozukluklara neden olur (Akman ve diğ., 2000).

2.4.2. Pestisitlerin Canlılar Üzerine Etkisi

Bir takım canlı organizmaları öldürmeyi hedef alarak geliştirilen pestisitlerin insanları da etkisi altında bırakacağı bir gerçektir. İnsanlarda zehirlenmeler; ilaçların vücuda deri, solunum veya sindirim yoluyla girmesi sonucu meydana gelir. Bu zehirli bileşiklere ait

yönetmelik tam uygulanmadığı zaman akut zehirlenmeler ortaya çıkmaktadır. Örneğin; bazı organik fosforlu bileşikler o kadar zehirlidir ki, koruyucu elbise ve maske giymeden kullanılması ani ölümlere neden olur.

İnsanları öldürücü etkisi olan pestisitlerin zehirlilik dereceleri, laboratuarda değişik test hayvanları üzerinde belirlenen LD₅₀ ve LC₅₀ değerleri ile kıyaslanır. LD₅₀,ağız veya deri yolu ile deneme hayvanlarına uygulandığı zaman % 50'sini öldüren konsantrasyon olup, mg/kg veya ppm cinsinden ifade edilmektedir. LC₅₀ ise, genellikle 4 saatlik süre içinde teneffüs sonrası deneme hayvanlarının % 50'sini öldüren konsantrasyondur ve mg/m³ cinsinden ifade edilmektedir (TÇSV, 2003).

Bazı pestisitlerin zehirlilik yönünden birbiriyle karşılaştırılması, Tablo 2.2 'de gösterilmektedir (TÇSV, 2003).

Pestisitlerden kaynaklanan zehirlenmeler genellikle ilaç fabrikalarında, ilaç hazırlama, ilaçlama veya ilaçlanmış besinlerin yenmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. İlaçlanmış besinlerin yenmesiyle ortaya çıkan zehirlenmeler, en yaygın ve en tehlikeli olanıdır. Çünkü alınan her türlü hayvansal ve bitkisel besinde, suda ve hatta teneffüs edilen hava da bile zehirli ilaç artıkları vardır. Böylece de büyük kitleler bu durumun farkında olmaksızın etkilenmektedir. Bu zehirlenmeler akut, yani şiddetli ve kısa sürede meydana gelebildiği gibi kronik yani yavaş ve uzun sürede de meydana gelebilir.

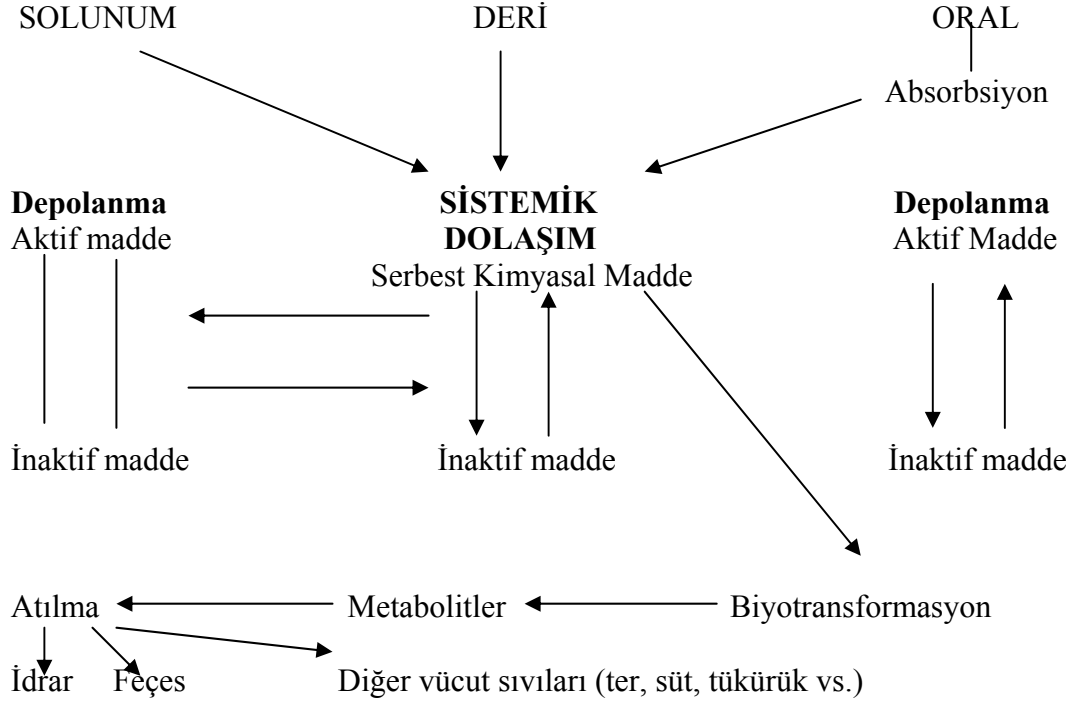
Pestisitler insanlar üzerinde; alerji, deri iltihaplanması ve saman nezlesi meydana getirmektedir. Ayrıca böbrek ve böbrek kanallarında olumsuz etkileri olmakta, kandaki glikoz seviyesini yükseltmekte, sedimentasyon oranını etkilemekte, serum seviyesi ve karaciğerin safra kesesine salgıladığı enzim miktarını yükseltmektedir. Zehirlerin organizmaya giriş yolları ve uğradıkları değişimler Şekil 2.3 'de görülmektedir.

Toprak üstünde yaşayan hayvanlar, pestisitlerin kullanılması esnasında genellikle direkt olarak etkilenirler. Akar ve böcek öldürücü ilaçlarla yapılan her uygulamanın sonunda büyük bir kısım canlının hayatına son verilmektedir. Bu öldürülen hayvanların içinde zararlıları yemek suretiyle dengeyi sağlayan yararlı gruplar da vardır (Uygun, 1976).

Pestisitlerin hatalı kullanımı, ülke ekonomisinde önemli yeri olan bal arıları ve ipek böceğinin yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir. Pestisitlerin cinsi, uygulama yeri ve zamanı, dekara kullanılan dozu, bitkiler üzerindeki kalıcılığı ve ilaçlamanın yapıldığı günlerdeki meteorolojik koşullar, bal arılarına değişik oranlarda toksik etki yapmaktadır.

Tablo 2.2. Bazı pestisitlerin ağız ve deri yoluyla belirlenen akut toksisite­leri (TÇSV, 2003)

Pestisit Grubu	Denek Hayvanlarında Ağız Yoluyla Alınan Miktar(mg/kg)	Denek Hayvanlarında Deri Yoluyla Alınan Miktar(mg/kg)
KLORLANMIŞ HİDROKARBONLU İNSEKTİSİTLER		
Endrin	7.5	15
Aldrin	39	98(fare)
Toxaphane	80	780
Lindan	88	900
DDT	113	2.51
Endosulfan	30–110	359
ORGANOFOSFATLI İNSEKTİSİTLER		
Azinphos-methyl	5–20	220(fare)
Fenitrothion	800	1.300(fare)
Diazinon	300	3.6
Malathion	1.000	4.100
HERBİSİTLER		
Benthiocard	1.300	2.900(fare)
Atrazine	1.780	3.500
Klorosülfuron	5.545	3.400
FUNGUSİTLER		
Dodine	1.000	1.500
Benomyl	10.000	10.000
Zineb	5.200	5.000
Maneb	7.900	10.000
Thibendazole	3.200	-



Şekil 2. 3. Zehirlerin organizmaya giriş yolları ve uğradıkları değişimler (Uygun, 1976)

2.4.3. Pestisitlerin Atmosfer Üzerine Etkileri

Pestisitlerin çevreye olan zararları hava yoluyla da olmaktadır. Buharlaşılabilmek özelliğine sahip bazı pestisitler, soluduğumuz havayı kirletebilmektedir. Etkili maddenin buharlaşabilir olması, yoğun ilaç kullanılan alanların çevresindeki yerleşim yerlerindeki tüm canlılar üzerinde zararlı etkiler meydana getirmektedir. Örneğin; 1989 yılında Amerika’da yapılan bir araştırmaya göre yerleşim merkezlerinde atrasin, parathoinmethyl, molinate, malathion ve thiobencarb gibi etkili maddelerin bulunduğu kaydedilmiştir (TÇSV, 2003).

2.4.4. Pestisitlerin Toprağa Etkileri

Bitki hastalıkları ve zararlılarına karşı kullanılan pestisitler yağmur, rüzgar gibi çeşitli etkenlerle toprağa dolaylı yollarla ulaşabilmektedir. Topraktaki zararlı böceklerle, nematodlara ve tohum ilaçlamaları sırasında tohuma uygulanan pestisitler doğrudan toprağa karışmaktadır. Bu şekilde toprakta devamlı birikim halinde olan pestisitler, tüketilen ürünler aracılığı ile insana, evcil hayvanlara ve yaban hayatına ulaşarak çevre sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir.

Pestisitlerin toprakta kalıcı yani “persistent” olması, kullanılan ilacın grubuna, formülasyon şekline, toprak tekstürüne, ilacın absorbe edilme durumuna, toprak nemi ve sıcaklığına, ilacın yağmur sularına veya drenaj suları ile yıkanma özelliğine göre değişmektedir (TÇSV, 2003).

Toprağa ve tarlaya tatbik edilen pestisitlerin tamamı uygulama alanlarında durmamakta, maddenin fiziksel özelliklerine bağlı olarak rüzgar ve yağmur gibi etkenlerle başka yerlere sürüklenmekte ve çevre sorunları meydana getirmektedir. Bir kısmı buharlaşarak havaya karışmakta ve atmosferde kalıcı, toksik madde birikimine sebep olmaktadır. Bir kısmı ise; fotokimyasal yolla parçalanarak ya daha toksik ya da toksik olmayan maddelere dönüşmektedir. Diğer bir kısmı ise toprakta absorbe olarak, toprağı kirletmekte ve toprak içinde mikroorganizmalar tarafından mikrobiyolojik parçalanma reaksiyonları vermektedir. Ayrıca yağmur, sel ve kar ile topraktan sürüklenerek yeraltı suyu, nehir, ırmak, göl ve deniz sularını kirletmektedir.

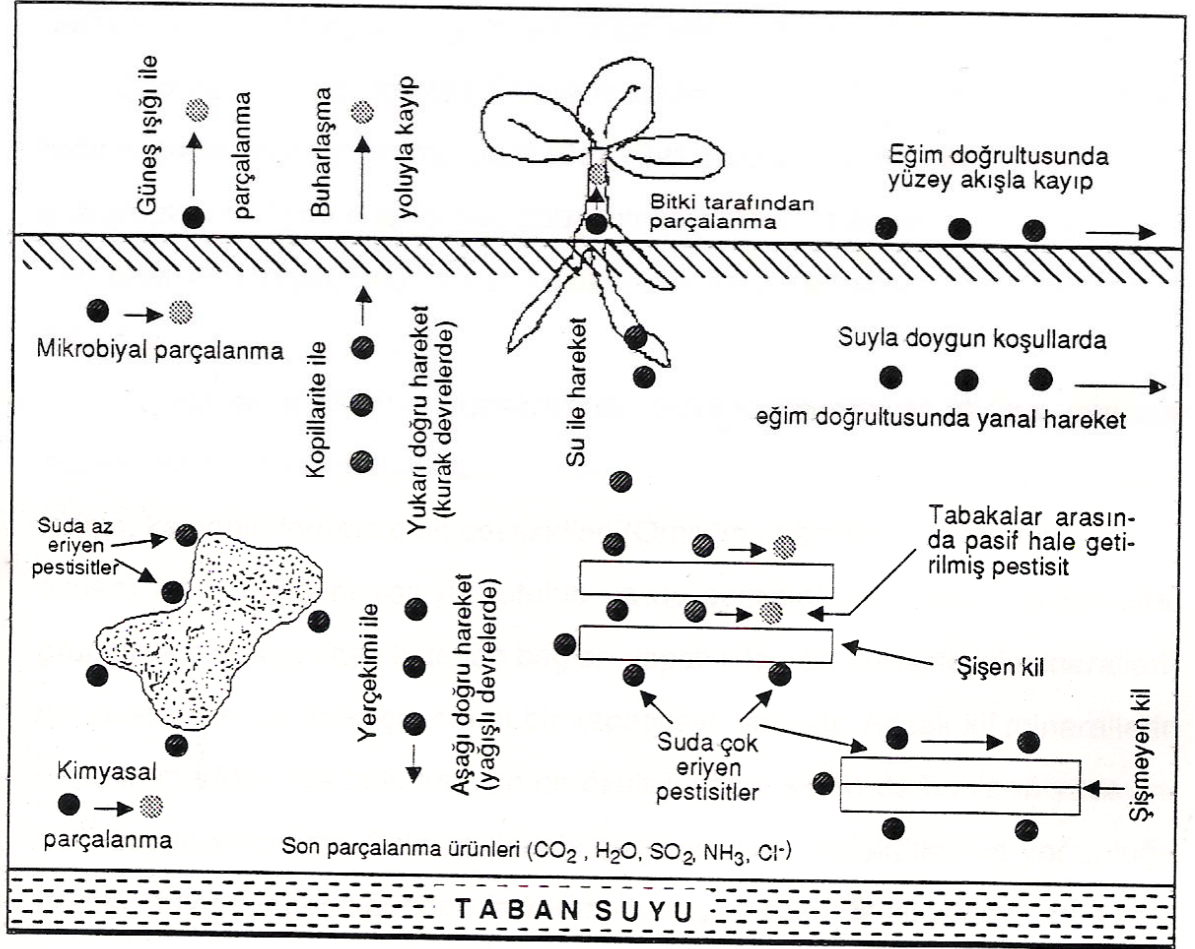
Toprağa doğrudan doğruya veya dolaylı olarak intikal eden bu ilaçlar toprakta yıkanma, parçalanma, buharlaşma, tutulma gibi bir takım olaylara maruz kalmaktadırlar. Şekil 2.4’de pestisitlerin organizmaya giriş yolları ve uğradıkları değişimler gösterilmektedir.

Toprakta pestisitlerin hareketi difüzyon ve su yolu ile olmaktadır. Difüzyonla hareket daha çok gaz halinde toprağa uygulanan pestisit türleri (fumigantlar) için geçerlidir. Su ile hareket ise bu grup haricindeki diğer bütün pestisitler için geçerlidir. Ortamda hiç su yoksa veya çok az su varsa pestisit toprağa temas ettiği yerde kalmaktadır. Su fazla ancak toprak suya doymun değilse hareket yerçekimi doğrultusunun dikine olmaktadır. Nemli ve kuru koşulların birbirini takip etmesi halinde; nemli koşullarda biraz hareket eden pestisit kuru koşullarda kapilarite ile toprak yüzeyine çıkmakta ve buhar basıncına bağlı olarak az veya çok buharlaşma ile kaybolmaktadır. Ancak su ile hareket etmeyen bütün pestisitler kolloidler tarafından tutulmaktadır (Sayın, 1988).

Toprağa değişik yollarla ulaşan pestisitler, topraktaki faydalı mikroorganizmaların faaliyetini engellemekte, bunların kısmen veya tamamen yok olmasına ya da belirli sürelerle aktivitelerini kaybetmelerine sebep olmaktadır. Örneğin insektisitler genel olarak topraktaki fungus popülasyonunu artırırken, *Nodosite* bakterilerini azaltmakta, fungusitler sadece fungus ve *Aktinomyces*’leri engellemekte, herbisitler ise, bazı durumlarda küçük dozlarda bile *Nodosite* bakterilerinin oranını 4/5 oranında düşürmektedir (TÇSV, 2003).

Topraktaki katı bileşenler içinde en kolay değişime uğrayan maddeler organik maddelerdir. Topraktaki organik maddelerin artırılması bir taraftan mikrobiyal faaliyetin artmasına bir taraftan da pestisitlerin toprakta daha uzun kalmasına sebep olacaktır. Toprakta daha uzun süre kalan pestisitlerin taban suyuna karışması engellenmiş olacaktır. Özellikle suyu

yüksek bölgelerdeki kaba bünyeli toprakların organik maddece zenginleştirilmesi pestisitlerden kaynaklanan su kirliliğini önleme açısından çok önemlidir.



Şekil 2. 4: Bir pestisit molekülünün toprakta izlediği ve uğradığı değişimler (Sayın, 1988)

2.4.5. Pestisitlerin Sulara Etkisi

Pestisit kalıntılarının suya geçerek burada yaşayan canlılar üzerine olumsuz etki yaptığı bilinmektedir. Pestisitlerin su ekosistemine ulaşmaları değişik yollarla olmaktadır. Örneğin, drenaj ve sulama kanalları içindeki ve çevresindeki yabancı otlara veya sivrisinek gibi vektör böceklerle karşı yapılan mücadele esnasında doğrudan yapılan pestisit uygulamalarıyla sulara çeşitli pestisitler karışmaktadır. Pestisit kullanılmış alanlardaki kalıntıların, yağmur suları ile yeraltı sularına ve akarsulara karışması yoluyla da çeşitli pestisitler, bitki ve böceklerle ulaşmaktadır. Ayrıca, havadaki ilaç zerrecilerinin rüzgarla sulara taşınması veya pestisit üretimi yapan fabrikaların durgun veya akarsulara boşaltılması sonucu denizler de pestisitlerle

kirlenmektedir. Buna ek olarak, uygulama araçlarının ve boş ambalaj kaplarının yıkanıp temizlenmesi sırasında da pestisit artıkları sulara karışmaktadır.

Bir su ekosistemine ulaşan pestisit su içinde dağılışı, ilacın stabilitesine, formülasyonuna ve kimyasal yapısına bağlıdır. Bazı organik pestisitlerin suda erime ve homojen şekilde dağılma özelliği çok yüksektir. Genelde böcekler ve karada yaşayan diğer canlılar üzerinde yüksek dozda etkisi olan bir pestisit, su ürünleri için çok düşük dozlarda bile öldürücü olabilmektedir. İçme ve sulama suyu sağlayan baraj göllerindeki sulara çeşitli pestisitlerin değişik konsantrasyonlarda bulaşması, evcil ve yaban hayvanlarının sağlığı bakımından beklenmeyen tehlikeler yaratabilir.

Pestisitler bir alana uygulandıklarında bir dizi sürece tabidirler. Pestisitler bitkiler, böcekler veya mikroorganizmal canlılar tarafından alınabilir, buharlaşabilir, sürüklenabilir ya da toprak parçacıklarının yüzeyinde adsorbe edilebilir ve sulama veya yağmur suyunda eriyebilir. Yıkanma yoluyla da pestisitler yeraltı sularına ulaşabilir. Yeraltı sularında bulunabilen pestisitler biyolojik ve fiziksel özelliklerine göre farklılık gösterirler. Örneğin, son derece yüksek buharlaşma özelliğine sahip fumigantlar aynı zamanda suda çok yüksek oran da çözünürler. Toprakta çok hareketli olan bu özelliktekiler toprak altına uygulandıkları için aşağı doğru taşınırlar. Ülkemizde 1997 yılında etkili madde olarak 1.322.345 kg fumigant özellikteki pestisit kullanılırken bu miktar 1998 yılında % 64 oranında artarak 2.175.969 kg olmuştur.

Eriyicilik, belirli sıcaklık ve pH değerinde bir pestisit suda ana molekülüne dönüşümüdür ve K_{SP} ile ifade edilir. Su toprak içinde hareket ederken beraberinde erimiş kimyasalları da taşır. Bu olaya yıkanma adı verilir. Suda eriyicilik değeri ne derece yüksek ise pestisit suda o derece fazla çözünür. Suda çözünürlüğü düşük olan pestisitlerin yeraltı suyunu kirlenme riski daha fazladır. Buharlaşma, pestisiti oluşturan ana molekülün buhar formuna dönüşmesidir ve VP ile ifade edilir. Sıvı haldeki bir pestisit hava ile teması durumunda ne kadar hızlı buharlaşacağını tanımlamak için kullanılır. Fumigantlar yüksek buharlaşma yeteneğine sahip olan pestisitlerdir. Buharlaşma yeteneği düşük olan pestisitlerin yeraltı sularına geçme olasılığı daha fazladır.

Toprak aktivitesi ve adsorpsiyon, pestisitlerin çevredeki davranışlarını etkileyen diğer bir özelliktir ve pestisit toprağın organik karbonlarına tutulmasının göstergesidir. Pestisit toprağın organik karbonlarına tutulmasını K_{OC} ile ifade ederiz. K_{OC} , bir bileşiğin toprak parçalarına hangi sıklıklarla bağlanmaya başladığının göstergesidir. Çok sıkı adsorbe olan pestisitler, su ile süzülen toprakta daha az hareket ederler ve yeraltı suyuna daha az geçerler.

Bazı pestisitler bazı yörelerde yeraltı suyuna diğer yörelere nazaran daha fazla geçebilir. Yeraltı suyunun kirlenme sorunu bölgeden bölgeye farklılık gösterir. İklim, nüfus yoğunluğu, tarım ve endüstriyel etkinliklerin yoğunluğu, bölgenin hidrojeolojisi ve yeraltı suyunu korumak

için çıkarılan yasa ve yönetmeliklerin yetersiz olması bu tür kirlenmeyi etkileyen başlıca etmenlerdir. Pestisitlerin yeraltı suyuna karışmasına etki eden bir diğer etmen yöredeki yeraltı suyu derinliğidir. Derinliğin az olması durumunda pestisitler kısa sürede yeraltı suyuna ulaşabilirler.

Tarım ilaçlarının fazla kullanılmasıyla ortaya çıkan sorunlar şunlardır.

- Doğal dengede bozulmalar başlamıştır.
- Zararlı ve hastalıklarda dayanıklılık artmış yararlı olan türlerde azalmıştır.
- Kronik zehirlenme artmıştır.
- Yeni zararlı türleri ortaya çıkmıştır.
- Hastalık ve zararlının çeşidi azalırken popülasyonları kat kat artmıştır.

evre koşullarına en uygun genetik kombinasyonlar varlığını sürdürür diğerleri kaybolurlar. Zayıf veya hasta kalıtsal niteliklere sahip bitki veya hayvanlar doğal koşullara zor dayanırlar. Bunların kaybolmasıyla beraber çevreye uymayan gen kombinasyonlarıda yok olacaklardır.

Tarım İlaçları Sorunlarının Artış Nedenleri

- Aşır tarım ilacı kullanma alışkanlığı,
- İlaç karışımlarına ilgi duyma,
- Gereksiz ilaçlama,
- Kullanımda sınırlama yetersizliği,
- İlaç bayilik sisteminde yetersizlik,
- Alınan yasal önlemlerde ve uygulamada yetersizlik,
- Yetersiz eğitimdir.

Yasalarımızda tarım ilacı kullanımı ile çıkarılmış yasal önlemler yetersizdir. řu an hala yürürlükte olan Pestisit Yasasına göre,

— Her türlü tarım ilacı Tarım Bakanlığının iznine bağlıdır.

— Toptan satışlar Tarım Bakanlığının, perakende satışlar Valiliğin iznine bağlıdır.

— 21 Ağustos 1996 tarihli Ziraî Mücadele İlaçlarının Toptan ve Perakende Satılması ile Depolanması Hakkındaki yönetmeliğin 18. maddesinin d fıkrasına göre; ilaçlar, Bakanlık teknik talimatlarında, reçetesinde ve etiketinde belirtilen esaslar ve konular dışında tavsiye edilemez. Yönetmeliğin ilgili maddesinin ihlali durumunda 1 ay süre ile faaliyet durdurulur.

2.5. Pestisit Uygulamaları Sonucu Çevre Kirlenmesinde Etkili Olan Faktörler

2.5.1. 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'nin üzerinde olmaması lazımdır. Çünkü sıcaklık artışı ile ilacın bitkiye olan fitotoksik (bitki zehirleyici) etkisi de artmaktadır.

b. Rüzgar: Durgun havada yapılan ilaçlama uygulamalarında sürüklenme kayıpları en aza iner. Rüzgar hızının çalışma sırasında 12 km/h'in altında olması ilaçlama 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 ilaç 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 etkisini artırmaktadır. Uygulama yüksekliği arttıkça buharlaşma ve 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.

2.5.2. 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, 1993).

2.5.3. Kullanımdan Kaynaklanan Faktörlerin Etkisi

Tarım ilacı kullanan insanların kendi sağlıklarını ve çevre kirliliğini önleyebilmeleri, etkin bir ilaçlama yapabilmeleri için bu konuda kurs ve seminerlerle eğitilerek bilinçlendirilmeleri gerekmektedir. Sonuçta her şey insan faktörüne bağlıdır. Bu nedenle pestisit kullanımından kaynaklanan çevresel sorunlar üzerinde önemle durulması gereken bir konudur. Pestisitler tarlaya ulaşınca kadar birçok 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, 1993).

2.6. Mikroorganizmalar

2.6.1. Mikroorganizmaların Sınıflandırılması ve Genel Özellikleri

Mikroorganizmalar ancak mikroskopla görülebilen, genellikle tek hücreli canlılardır. Aynı ayrı veya koloniler halinde yaşarlar. Mikroorganizmalar, yüksek yapıli organizmalarda görülmeyen bazı ortak özellikleriyle birbirlerine benzerler. Mikroorganizmaları inceleyen bilim dalına ise, mikrobiyoloji denir (Özçelik, 1996).

Jawetz vd. (1985), canlıları dört grup altında sınıflandırmaktadırlar.

1. Eukaryotlar :

- a) Algea
- b) Protozoa
- c) Fungi
- d) Slame Mold (Yapışkan Küfler)

2. Prokaryotlar:

- a) Eubacteria
- b) Archaeobacteria
- c) Cyanobacteria (Mavi-yeşil Algler)

3. Bitkiler

4. Hayvanlar

Mikroorganizmalar, doğada toprak, su, hava, bitki, insan, hayvan, gıda, yem v.b. her türlü ortamda bulunur ve gelişirler. Sulardaki mikroorganizma sayısı ise kirlilikle birlikte artmaktadır (Unat, 1993; Özçelik, 1996).

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

Mikroorganizmalar, çeşitli enerji kazanma yolları ve farklı karbon kaynaklarını değerlendirmeleri bakımından ototrof ve hetetrof olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Genel olarak ototrof organizmalar organik maddeleri değerlendiremezler ve karbon kaynağı olarak CO₂'i kullanırlar. Hetetrof mikroorganizmalar ise, enerji kaynağı olarak hazır organik maddelerden yararlanırlar. Mikroorganizma türlerinin çoğu hetetroftur.

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).

2.6.2. Mikroorganizmaların Besin İhtiyaçları 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 ve 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 karbonhidratları) kullanırken, mavi-yeşil algler bu amaçla ışık enerjisinden, kemotrof mikroorganizmalar ise inorganik bileşiklerinden 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, osmotik basınç ve ışık mikroorganizmaların çoğalma ve gelişmelerini etkileyen önemli faktörlerdir. Mikroorganizmaların her türü, gelişme ve çoğalması için çevre şartları uygun olduğu sürece varlığını sürdürür. Besin maddelerinin azalması, sıcaklık, nem, pH v.b. çevre faktörleri, mikrobiyal popülasyon 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 gereksinimleri karşılamak için tamamen inorganik bileşiklerden yararlanıyorsa, bu tür mikroorganizmalara litotrof mikroorganizmalar denir. Besin olarak organik bileşikleri kullananlar ise organotrof mikroorganizmalardır.

Karbon gereksinimleri bakımından da mikroorganizmalar iki grupta toplanabilirler. Eğer bütün karbonu CO₂'den sağlıyorsa, ototrof, organik bileşiklerden sağlıyorsa hetetroftur.

Bakterilerde eşeysiz üreme görülür. Eşeysiz üreme vegetatif olarak mezozom 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'nin altında faaliyet gösterenler ise sakrofilik mikroorganizmalar olarak adlandırılırlar.

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

2.6.2.1. 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.

2.6.2.2. Ökaryotik Hücreler

Algler, mayalar, protozoalar, mantarlar, küfler, bitki ve hayvan hücrelerini içerirler. Ökaryotlar, prokaryotlara göre 5–10 kat 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, mitokondri, ribozomlar, endoplazmik retikulum, golgi cisimcikleri, depolama parçacıkları bulunmaktadır (Kargı, 1993).

2.7. Bakteriler

Bakteriler, prokaryotlar sınıfından tek hücreli ve bölünerek çoğalan canlılardır. Atık su arıtma ünitelerinde bakterilere sıklıkla rastlanılır. Boyutları genel olarak 0,5–20 µm uzunluk ve 0,2–0,4 µm çapındadır. Ökaryotik hücrelerden farklı olarak çekirdek zarları yoktur. Çekirdekleri ipliksi bir ağ 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 genişliğindedir.

2. Küresel Şekilde Olanlar: Koklar bu sınıftandır. Çapları 0,5–4,0 µm arasında değişmektedir.

3. Sarmal Biçimde 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).

2.7.1. *Ralstonia eutropha*

R.eutropha bakterisi *Alcaligenes* ailesinden bir bakteri olup, 0,5–1,0 µm genişlik ve 1,8–2,6 µm uzunluğundaki çubuklardır. Çeşitli karbon kaynaklarıyla mineral ortamda zenginleştirme sonrası toprak ve sudan izole edilirler. H₂, O₂ ve CO₂ gazını içeren atmosferlerde fakültatif kemoliototrofiktir. Değişik organik bileşikleri karbon kaynağı olarak kullanabilirler. Nitratları azot gazına indirgeyebilirler ancak uzayan aerobik yetiştirmelerde yeteneğini kaybedebilirler. *R. eutropha* bakterisinin optimum üreme sıcaklığı yaklaşık 30 °C 'dir (Bergey, 1974).

2.8. 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 lipitlerdir.

2.9. Mikroorganizmalar Üzerine Çevrenin Etkileri

Mikroorganizmalarda başka canlılar gibi çevreden etkilenirler. Uygun şartlarda büyürler ve çoğalırlar. Uygun olmayan şartlarda ise üreyemezler ve ölürlere veya bu koşullara dayanabilecek sporlar oluştururlar. Mikroorganizmaların gelişme ve üremesi için gerekli besinleri ve uygun koşulları içeren ortama “ besiyi 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 iz elementlere 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 ve düşük sıcaklıkta gelişir ve faaliyetlerini sürdürürler. Sıcaklık, optimum üreme sıcaklığı yönünde artıkça 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, bileşimlerinde fazla miktarda su bulunan besiyi 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 birçok kimyasal madde de etki eder. Örneğin asitler, bazlar, alkoller, formaldehit ya da aldehitler ve metal tuzları protoplazmanın koagülasyonuna neden olurlar. Fenol ve fenol bileşikleri ile sabunlar

mikroorganizma zarlarının geçirgenliğini bozmaktadırlar. Öte yandan bazı kimyasal maddeler de enzimlerle birleşerek onların çalışmasına ve sentez yapma işlemlerine engel olurlar.

Sonuç olarak mikroorganizmaların gelişerek üreyebilmeleri için aşağıdaki koşulların sağlanması gerekmektedir:

1. Mikroorganizmanın yaşaması, gelişmesi ve üremesi için gerekli besin maddelerini ve enerji kaynağını içeren besin ortamının bulunması: Mikroorganizmaların yaşamlarını sınırlayan vazgeçilmez besinler mikrobiyal kinetikte substrat olarak kabul edilirler. Atık suların mikrobiyal yoldan temizlenmesinde, arıtılması öngörülen maddeler de substrattır.
2. Besin ortamına canlı mikroorganizmaların katılması (aşılama).
3. Besin ortamında; gelişme maddelerinin bulunması ve gelişmeyi engelleyici maddelerin (inhibitörlerin) yokluğu.
4. Besin ortamında; optimum pH, sıcaklık, iyon kuvveti gibi mikroorganizmaların için uygun koşulların oluşturulması (Pekin, 1980; Kargı, 1993).

3.BİYODEGRADASYON

3.1.Biyodegradasyonun Tanımı

Biyodegradasyon (biyolojik parçalanma), organik bileşiklerin organizmaların salgıladıkları enzimler tarafından parçalanması anlamına gelir (İleri, 2000). Tüm organik bileşikler, bir veya birden fazla element ile birleşim halinde olan karbonu içerirler. Çok sayıda bileşikler karbon, hidrojen ve oksijen içermektedirler ve bu elementler esas-element olarak ele alınırlar. Organik maddelerde bulunan diğer elementler ise, azot, fosfor ve kükürttür. Organik maddelerin yapısında bulunan birçok element organizmalar için besin değeri taşır ve biyodegradasyonun gerçekleşmesi için gereklidirler.

3.2. Biyodegradasyona Etki Eden Faktörler

1. Başlangıç pH'ının Etkisi: Biyodegradasyon için başlangıç pH'ı çok önemlidir. Başlangıç pH'ı mikroorganizmanın özgül üreme hızını ve substrat tüketimini etkiler.

2. Sıcaklığın Etkisi: Mikroorganizma üremesini ve buna bağlı olarak substrat tüketim hızını etkileyen en önemli parametrelerden biri de sıcaklıktır. Mikroorganizmanın üremesi ve substrat tüketimi için belirlenen en uygun sıcaklığın seçilmesi gerekir. Sıcaklık, özellikle mikroorganizmaların enzim sistemleri üzerinde etkilidir. Biyodegradasyon prosesinde mikroorganizmaların enzimleri üzerinde etkili sıcaklıklar seçilmemelidir. Çünkü bu sıcaklıklarda mikroorganizmanın enzim yapısı bozulur. Enzim yapısı bozulan mikroorganizmanın özgül üreme hızı ve substrat tüketim hızı değişikliklere uğrar.

3. Başlangıç Substrat Konsantrasyonu: Biyodegradasyon deneylerinde mikroorganizmanın üremesini ve substrat tüketim hızını etkileyen en önemli parametrelerden biri de başlangıç substrat konsantrasyonudur. Besi maddesi konsantrasyonu mikroorganizmaların büyümelerini en az sıcaklık ve pH kadar etkilemektedir. Üreme ortamındaki besi maddesi konsantrasyonlarının belli oranlarda olması gerekmektedir. Düşük konsantrasyonlar sınırlama, yüksek konsantrasyonlar ise inhibisyon etkisi yapmaktadır.

4. Karıştırma Hızının Etkisi: Mikroorganizmaların besi ortamı ile iyi bir şekilde temas etmesinin sağlanması için karıştırma işlemi gereklidir. Karıştırma hızı aynı zamanda mikroorganizmaların üreme ve substrat tüketim hızını etkileyen önemli bir faktördür.

3.3. Pestisitlerin Biyodegradasyonu

Mikroorganizmaları kullanarak çevredeki pestisit kirliliğinin biyomeditasyonu (biyoyileştirilmesi) önemli bir bilim konusudur. Kimyasalların çoğu, atıkların boşaltılması ve uygulanma yöntemleri sonucunda çevreye yayılır. Bu, toksik veya toksik kirleticiler içeren pestisitler içinde böyledir. Pestisitler, modern tarımda verim sağlamak için kullanılan temel maddelerdendir ve kullanımları her yıl % 6–8 oranında artmaktadır. Geçen kırk yılda, pestisitlerin aşırı kullanımı zararlı böceklerin güçlenmesine ve ürünlerde, topraklarda pestisit kalıntılarına neden olmuştur (Yan ve diğ., 2003).

Esterazların, organofosfat (OP_s) ve karbamat (CB) içeren insektisitleri parçalayabilme yeteneği, bunların biyoyileştirme programlarında kullanılabilme ihtimallerini artırmaktadır. Enzimlerin katalitik biyoyileştirici olarak pestisitlerin biyodegradasyonunda kullanılması günümüzde çok popüler bir araştırma konusudur (Russel ve diğ., 1998). OP_s'in, fosfoester bağlarının hidrolizlenmesi ile zehri giderilebilir. OP_s'ler, karboksilester bağlarının hidrolizlenmesi yoluyla ayrıştırılabilir. Karbamat içeren insektisitler, herbisitler ve fungusitler de amit veya benzer bağlarının hidrolizlenerek ayrıştırılmasıyla zehirsiz hale getirilebilirler. Bugüne kadar keşfedilen biyoyileştirici enzimlerin çoğu hidrolizlenmiştir (Russel ve diğ., 1998). Biyoyileştirici potansiyele sahip enzimlerle, ökaryotik zararlı organizmalar mutasyona uğramış pestisit korumalı organizmalardan ayrılmıştır (Beard, 1993; Newcom ve diğ., 1997).

Nemacur ^(TM) (yaygın kimyasal adı fenamiphos) çimlerdeki böceklerin ve bazı nematodların kontrolü için kullanılan organik bir pestisittir. Problemli zeminlerde veya fenamiphosun yüksek hızda kullanımıyla detoksifikasyon oluşursa bileşen etkisiz kalır. Böylece pestisit hedef alınan zararlılar için etkisiz olur. Bakteri ve fungi gibi toprakla karışmış mikroorganizmalar, kompleks organik bileşenlerin CO₂ ve H₂O gibi basit ve zararsız son ürünlere dönüşümünden sorumludur. Eğer bu dönüşüm hızlandırılmış oranlarda oluşturulursa geliştirilmiş biyodegradasyon meydan gelir (Skipper ve diğ., 2001).

3.3.1. Pestisitlerin Biyodegradasyonun Biyokimyasal Esasları

Saf bakteri kültürleri kullanılarak pestisitlerin parçalanmasında, biyokimyasal reaksiyonların doğrudan etkili olduğu bilinmektedir. Pestisitlerin parçalanmasını katalize eden enzimler; hidrolazlar (esteraz, amidaz, halihidrolaz) ve oksijenajlar (mono veya di-oksijenaz) olarak iki grupta incelenebilirler.

Yapılan araştırmalarda hidrolazların atık arıtımında kullanıldıkları belirtilmektedir. Hidrolazlar, aktivite için kofaktöre ihtiyaç duymazlar. Oldukça geniş pH ve sıcaklık

derecelerine dayanıklıdır. Ayrıca çok sayıda farklı substrat için özelleşmişlerdir. Mikroorganizmalar tarafından üretilen hidrolazların pestisitleri parçaladıkları belirtilmektedir (Karns ve diğ., 1987; Head ve diğ., 1990; Head ve Cain, 1992). Tarımda yaygın olarak kullanılan ve çevrede kalıntı bırakarak kirliliğe sebep olan, organik fosforlu insektisitlerden parathion, *Pseudomonas diminuta* tarafından parathion hidrolaz enzimi ile parçalanmaktadır (Karns ve diğ., 1987).

Sethunathan ve Yoshida (1973), yaptıkları çalışmada, diazinon ve parathionun *Flavobacterium sp.* hidrolaz enzimleri ile parçalandığını gözlemlemişlerdir. Araştırmada kullanılan bakteri tarafından diazinon, 2-izopropil 6-metil 4-hidroksi primidine, parathion ise P-nitrofenole hidrolizlenmiştir. Aynı çalışmada diazinonun karbon kaynağı olarak kullanıldığı belirtilmektedir.

Topraktan izole edilip *Achromobacter sp* olarak teşhis edilen bakterinin, karbofuranı azot kaynağı olarak metabolizmada kullandığı bilinmektedir. Araştırmacılar, besi yerine ilave ettikleri 200 µg/mL karbofuranın belirtilen bakteri tarafından 42 saat süre sonunda % 99'nun parçalandığı bulmuşlardır. Ayrıca karbofuran ihtiva eden Nutrient Buyyon da *Pseudomonas sp.* 30 gün süreyle inkübe edilmiş ve pestisit % 95'nin parçalandığı görülmüştür (Karns ve diğ., 1986).

Toprak bakterileri tarafından karbofuranın minerilizasyonu üzerine yapılan çalışmalarda ise topraktan izole edilerek *Arthrobacter sp.* olarak teşhis edilen bakteriler kullanılmıştır. Mineral salt ortamına 20 µg/mL karbofuran ilave edilmiş ve bakteri gelişmesi için, 20 ve 35 °C de aerobik şartlar altında inkübe edilmiştir. Karbofuran belirtilen bakteri tarafından 72–120 saat içerisinde karbon ve azot kaynağı olarak kullanılmıştır. Minerilizasyon işlemi 35 °C'de daha süratli olmaktadır. Pestisit konsantrasyonu, 35 °C'de 48 saat sonra orijinal seviyenin % 10'u azalırken, 20 °C'de aynı süre içerisinde azalma görülmemiştir. 35 °C' de inkübe edilen ortamdaki hızlı azalmanın sebebi, karbofuranın buharlaşma ile de kaybolmasındandır. Çünkü kontrollü olarak kullanılan ortamda da pestisit konsantrasyonun azaldığını tespit etmişlerdir (Ramanand ve diğ., 1988).

3.3.2. Mikroorganizmalarla Pestisit Parçalanmasının Genetik Esasları

Genellikle bakteriler tarafından pestisitlerin parçalanmasından sorumlu genler, bakterilerin tek kromozomu üzerinde değildir. Söz konusu genler, plazmid olarak isimlendirilen ekstrakromozomal DNA molekülleri üzerinde lokalize olmuştur (Kaerney ve Kellog, 1985; Mulbr ve diğ., 1986; Söyler ve diğ., 1990).

Plazmidde şifrelenen genler bakteri gelişimi için önemli değildir. Pek çok plazmidler farklı bakteri cins ve türleri arasında transfer olabilir. Plazmidler, ekstrakromozomal yapılar

olup, kromozomdan ayrı elementlerdir. Küçük, halka şeklinde kapalı, DNA çift zincirinden oluşur. Bakteri kromozomundan bağımsız olarak çoğalır (Özçelik, 1985). Pestisitlerin parçalanmasından sorumlu genler plazmidde şifrelenmiştir.

2.4.5-T (2.4.5-Triklorofenoksi asetik asit)'yi parçalayan *Pseudomonas cepacia* ve karbofuranı parçalayan *Achromobacter sp.* nin plazmit DNA'sı bulundurduğu tespit edilmiştir (Kaerney ve Kellog, 1985; Tomasek ve Karns, 1989). *Flavobacterium sp.* nin ATCC 27551 tarafından üretilen ve parathionu parçalayan parathion hidrolaz enzimini plazmidde şifrelediği bulunmuştur (Karns ve diğ., 1986)

Chsudhry ve Huang (1988), *Flavobacterium sp.* tarafından 2.4-D nin parçalanabildiğini tespit etmişler ve civaya dayanıklı pRC10 plazmidi ihtiva ettiğini belirtmişlerdir. Plazmidi kaybolmuş *Flavobacterium sp.* suşları ıslah edilince, klorinat bileşiklerini daha iyi parçalamaktadır. Araştırmacılar *Alcaligenes eutropus*'da tespit edilen ve 2,4-D yi parçalayan genetik şifrelerin bulunduğu pJP4 plazmidi, pRC10 plazmidi ile karşılaştırıldığında, iki plazmid arasında benzer bölgelerin olduğunu bulmuşlardır.

Pestisit parçalanmasında katabolik plazmid bulunduran organizmalar Tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 3.1. Pestisit Parçalanmasında Katabolik Plazmid Bulunduran Organizmalar (Head ve Cain, 1992)

Pestisit	Plazmid	Organizma
Karbofuran	pPDL 1t	<i>Achromobacter sp.</i>
Karbofuran	pIH3,pIH4	<i>Flavobacterium sp.</i>
2-Hloalkanoikasit	pUU 204	<i>Pseudomonas sp.</i>
MCPA&2.4-D	pJP 4	<i>Alcaligenes sp.</i>
Paration	pCS 1	<i>Pseudomonas sp.</i>
Paration	P PDL 2	<i>Flavobacterium sp</i>

3.4. Mikrobiyal Kinetik

Yapılan çalışmada *R. eutropha* bakterisi ile kesikli karıştırmalı kapta fenvalerate ve lambda c. pestisitlerinin biyodegradasyonu gerçekleştirilmiştir. Substrat tüketimi mikroorganizmanın faaliyetleri ve hücre metabolizmasındaki tepkimelerin sonucudur. Hücre metabolizmasındaki tepkimelerin çoğunun bilinmemesi ve mikrobiyal sistemlerin çeşitli etkilere, kimyasal sistemlerden farklı şekilde etkilenmelerinden dolayı tüm sistemi tanımlayacak modeli oluşturmak oldukça güçtür. Bu çalışmada pestisitlerin mikrobiyal gelişme üzerine etkisi araştırılmıştır ve sistemi en iyi tanımlayan modelin Monod Modeli olduğu bulunmuştur.

3.4.1. Kesikli Karıştırmalı Reaktör

3.4.1.1. Mikroorganizmanın Üremesi

Mikroorganizmalar, bulundukları ortamdaki besin maddelerini alarak hücresel bileşiklere dönüştürürler ve bölünerek ürerler. Üreme ya mikroorganizmaların sayısal artışı ya da kütsel artışı şeklinde olur. Mikroorganizmaların kesikli sistemde üremesinde 5 dönem gözlenir (Şekil 3.1.) (Kargı, 1993).

1- Gelişme ya da Gecikme Evresi: Mikroorganizmaların yeni ortama uyum sağlayıp, çoğalmaya başlayıncaya kadar geçirdikleri bekleme dönemidir. Bu dönemde besi ortamının bileşimine ve şartlara göre mikroorganizmaların içyapısında bazı değişiklikler olur. Yeni enzimler üretilir ve bazı enzimlerin de üretimi durdurulur. Bu evrede hücre ağırlığı çok az artsa bile hücre sayısında bir değişiklik olmaz. Ekonomik açıdan bu sürenin kısa olması istenir. Bu nedenle yüksek derişimde aktif hücre kütlesi aşı olarak kullanılmalı, ortam şartları uygun olmalı ve ortamda toksik özellik gösterebilecek madde bulunmamalıdır.

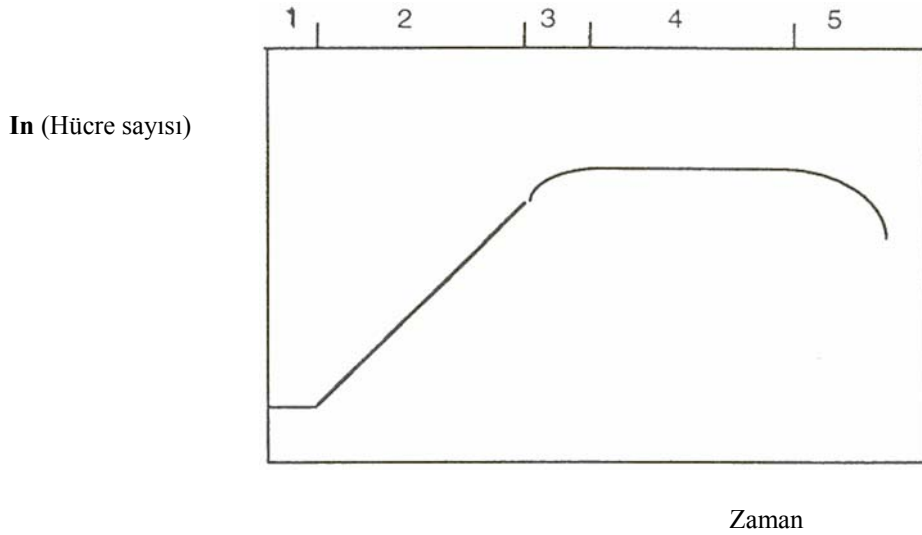
2- Logaritmik ya da Üstel Üreme Evresi: Mikroorganizma derişimi belli bir düzeeye ulaşınca üstel üreme evresine gelinir. Ortama uyum sağlayan mikroorganizmalar, bu dönemde maksimum hızla büyürler. Bu dönemde mikroorganizmaların canlı, genç ve dinç olduğu kabul edilir ve ölüm yok sayılır. Hücrelerin kütlesi zamanla üstel olarak artar ve büyüme hızı besi maddesi derişiminden bağımsızdır.

3- Duraklama Evresi: Bu evrede mikroorganizmaların yaşlanması ve ölüm olayının belirginleşmesi nedeni ile logaritmik evreye kıyasla üreme hızında azalma gözlenir.

4- Sabit Evre: Bu evrede kimi mikroorganizma ürer, kimileri ölür ve bazıları da üremeden yaşamlarını sürdürür. Bu üç etken birbirini dengelediğinden hücre derişiminde zamanla net bir artma ya da azalma olmaz. Sabit evrede toplam hücre kütlesi sabit kalmakla birlikte canlı ve aktif hücre derişimi düşer. Dış ortamda yeteri kadar besin maddesi kalmadığından

mikroorganizmalar hücre içi kaynakları tüketirler. Bu dönemi geciktirebilmek için toksik maddeler ortamdaki uzaklaştırılmalıdır.

5- Ölüm Evresi: Mikrobiyal kinetiğin son evresi olan bu evrede mikroorganizmanın ölüm hızı arttığı için zamanla derişiminde azalma gözlenir ve bu evreye ölüm evresi adı verilir. Ölüm evresi başlamadan önce hücreler taze besin ortamına aktarılırsa yeniden büyüeyebilirler (Bailey ve Ollis, 1986; Kargı, 1993; Pekin, 1979).



- 1- Gelişme veya gecikme evresi
- 2- Logaritmik veya üstel üreme evresi
- 3- Duraklama evresi
- 4- Sabit evre
- 5- Ölüm evresi

Şekil 3.1. Mikroorganizmaların üreme evreleri

3.4.1.2. Mikroorganizmaların Üreme Kinetiği

Kesikli sistemde üstel üreme bölgesinde mikroorganizma konsantrasyonunun 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 derişimi (g/L)

μ : Özgül üreme hızı (sa⁻¹)

Bu eşitlik;

t=0 anında $X=X_0$

t=t anında $X=X$

sınır şartları ile çözüldüğünde Eş. 3.2 elde edilir.

$$\ln \frac{X}{X_0} = \mu t \quad (3.2)$$

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 (g substrat/g k.mo. sa)

C: Substrat konsantrasyonu (g/L)' dir.

Mikroorganizmanın başlangıç konsantrasyonunun iki katına çıkması için geçen süre ise Eş. 3.4 ile verilir ve t_d , ikilenme süresi olarak adlandırılır.

$$t_d = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (3.4)$$

Kesikli sistemde substrat inhibisyonunun gözlenmediği durumda mikroorganizmanın büyüme hızı substrat konsantrasyonuna bağlı olarak Monod Eşitliği ile ifade edilir.

$$\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot C}{K_s + C} \quad (3.5)$$

Burada;

$\mu_{\max}$: Mikroorganizmanın maksimum özgül üreme hızı (sa^{-1})

K_s : Monod sabiti (Substrat doygunluk konsantrasyonu) (g/ L)' dir.

Monod Eşitliği, genellikle büyümenin yavaş ve hücre konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda geçerlidir.

4. MATERYAL VE METOT

4. 1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan fenvalerate ve lambda cyhalothrin pestisitlerinin analitik standartları Dr. Ehrenstorfer firmasının Türkiye temsilcisinden temin edilmiştir. Fenvalerate %98 saflıkta, lambda cyhalothrin % 98.5 saflıktadır.

Fenvalerate pestisitinin etkin maddesi asetonda (% 98) çözünerek 1000 ppm'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Lambda cyhalothrin pestisitinin de etkin maddesi yine asetonda (% 98,5) çözünerek 1250 ppm'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 seyreltme ile 1–50 ppm arasında bir dizi standart çözelti hazırlanmıştır.

American Type Culture Collection (A.T.C.C.)'dan sağlanan NRRL B-14690 kodlu *R.eutropha* çalışmalarda kullanılmak üzere laboratuarda üretilmiştir. *R.eutropha*'nın üretiminde kullanılan zengin sıvı besiyerinin bileşimi Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. *R. eutropha*' 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

4. 2. Pestisitlerin Gaz Kromatografisinde Tayin Şartlarının Tespit Edilmesi

Gaz Kromatografisi, bir karışımda gaz halinde bulunan veya kolaylıkla buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirlerinden ayrılması amacı ile kullanılan kromatografi yöntemlerinin genel adıdır. Gaz kromatografisinde; yarıçapı küçük uzun bir boru içine yerleştirilmiş geniş yüzeyli (gözenekli) bir maddeden meydana getirilen sabit faz (kapiler veya dolgulu kolon) ve bu sabit faz içindeki geniş yüzeyli madde arasından kolaylıkla geçen hareketli faz olmak üzere iki faz vardır.

Gaz kromatografik analiz, özellikle ilaç, uyuşturucu madde ve endüstriyel gaz analizlerinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Gündüz, 1994). Temizlenmiş ve konsantre edilmiş ekstrakttaki pestisit kalıntılarının analizlerinde biyolojik, spektrofotometrik ve kromatografik metotlar kullanılmaktadır (Hışıl, 1976).

Bu çalışmalarda lambda c. ve fenvalerate pestisitlerinin kalitatif ve kantitatif analizlerinde oto enjektörlü Agilent 6890N GC-ECD gaz kromatografisi kullanılmıştır. Laboratuvar imkanlarımız dahilinde gaz kromatografisine sahip olmadığımız için alınan numuneler Ankara Ziraî Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü'ne gönderilerek yapılan analiz sonuçları değerlendirilmiştir.

Kullanılan gaz kromatografisinin özellikleri;

- **Bölünmeli – bölünmesiz enjeksiyon bloğu:** 250 °C, bölünmesiz enjeksiyon, 1 µL enjeksiyon hacmi,
- **Taşıyıcı gaz:** He, % 99.999 saflıkta, akış hızı: 1 mL/dak (sabit akış),
- **Kolon:** DB-5 kapiler kolon (30 m uzunluk x 0.25 mm iç çaplı x 0.25 µm film kalınlığı),
- **Kolon (fırın) sıcaklığı:** 270 °C (sabit sıcaklık),
- **Dedektör:** ECD, 280°C (dedektör sıcaklığı),
- **Make-up akışı:** 60 mL/dak (N₂ gazı, % 99.99 saflıkta),
şeklindedir.

4.3. Pestisit Standartlarının 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 1, 2, 5, 10, 25 ve 50 ppm '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 ile konsantrasyonu bilinen çözeltinin pik boylarının 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 edildi.

4.4. Mikroorganizma Üretimi

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. Tablo 4.1'deki bileşime sahip besiyerinden 250 mL' lik erlenlere 100 mL ilave edilerek, erlenlerin ağızları pamuk tıkaç ve alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Bu şekilde hazırlanan besiyeri 121 °C' de 45 dakika süre ile otoklavda sterillemiştir. Sterillenerek üretime hazırlanan besiyerine *R.eutropha* 1/10 oranında aşılanmıştır. Daha sonra 30 °C sıcaklık ve 100 rpm karıştırma hızında çalışan orbital inkübatörde 72 saat süre ile bekletilerek, *R.eutropha*'nın üremesi gerçekleştirilmiştir.

4.4.1. Mikroorganizmanın Pestisit İçeren Ortama Alıştırılması

R.eutropha'nın pestisit gibi toksik organik bileşiklere alıştırılması, mikrobiyal aktivitenin artırılabilmesi 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 *R. Eutropha*'nın pestisitlere alıştırılması için bir dizi deney yapılmıştır.

Mikroorganizmanın 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 g/L glukoz + 0.01 g/L pestisit ve 5 g/L glukoz + 0.01 g/L pestisit içeren ortamlarda aynı şekilde yapılarak, daha sonra biyodegradasyon ortamına aktarılmıştır. Biyodegradasyon çalışmalarında kullanılan besin ortamı bileşimi Tablo 4.2.' de verilmiştir. Alıştırma işleminden sonra üretilmiş mikroorganizma bu ortama ilave edilerek biyodegradasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.2.'deki bileşime göre hazırlanan çözeltiliye deneyin niteliğine göre değişen miktarlarda pestisit eklenmiştir.

Tablo 4.2. 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 ortam 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. 4. 2. Pestisit çözeltilerinin hazırlanması

Fenvalerate ve lambda cyhalothrin pestisitlerine mikroorganizmalarla biyodegradasyonunda mevcut pestisitlerden 500, 250 ve 100 ppm konsantrasyonlarında stok çözeltiler hazırlanmıştır. Besi ortamına bu stok çözeltilerden istenilen konsantrasyonu oluşturacak şekilde pipet yardımıyla pestisit çözeltisi ilave edilmiştir.

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

Kesikli düzendeki üreme çalışmaları 150 mL hacmindeki 250 mL'lik erlenlerin kullanıldığı sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışabilen orbital inkübatörde gerçekleştirilmiştir.

Kesikli düzendeki üreme çalışmalarında; 50 mL besiyeri, 10 mL mikroorganizma konsantrasyonu ve belli konsantrasyonlarda pestisit çözeltisi esas alınarak, çalışma hacmi 150 mL' ye tamamlanmıştır. Mikroorganizma konsantrasyonu hariç, hazırlanan deney düzeneğinin pH' sı ayrı ayrı ayarlanarak, başlangıç pestisit konsantrasyonu tayini için örnek alınıp, buzdolabında saklanmıştır. pH' sı ayarlanan üreme ortamı otoklavda 121 °C' de 45 dak. süre ile

sterillenmiştir. Sterillenerek üretime hazırlanan pestisit içeren besiyerine 10 mL aşı *R. eutropha* eklenerek, sabit sıcaklık ve karıştırma hızında orbital inkübatörde 72 saat süre ile bekletilmiştir. Üreme tamamlandıktan sonra mikroorganizmalar, 5000–6000 rpm’ de 4 dakika santrifüjlenerek sıvı ortamdan ayrılmıştır. Yaş haldeki *R.eutropha* konsantrasyonu g/L cinsinden spektrofotometrik olarak, absorbansa karşı yaş mikroorganizma derişimi çalışma doğrusu yardımıyla tayin edilmiştir. Daha sonra da yaş ağırlık-kuru ağırlık çalışma doğrusundan yararlanarak g/L cinsinden kuru mikroorganizma konsantrasyonuna geçilmiştir (EK-2). Sıvı kısım ise, pestisit tayini için hemen di kloro metan ile ekstrakte edilerek analize kadar derin dondurucuda saklanmıştır.

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1.Genel

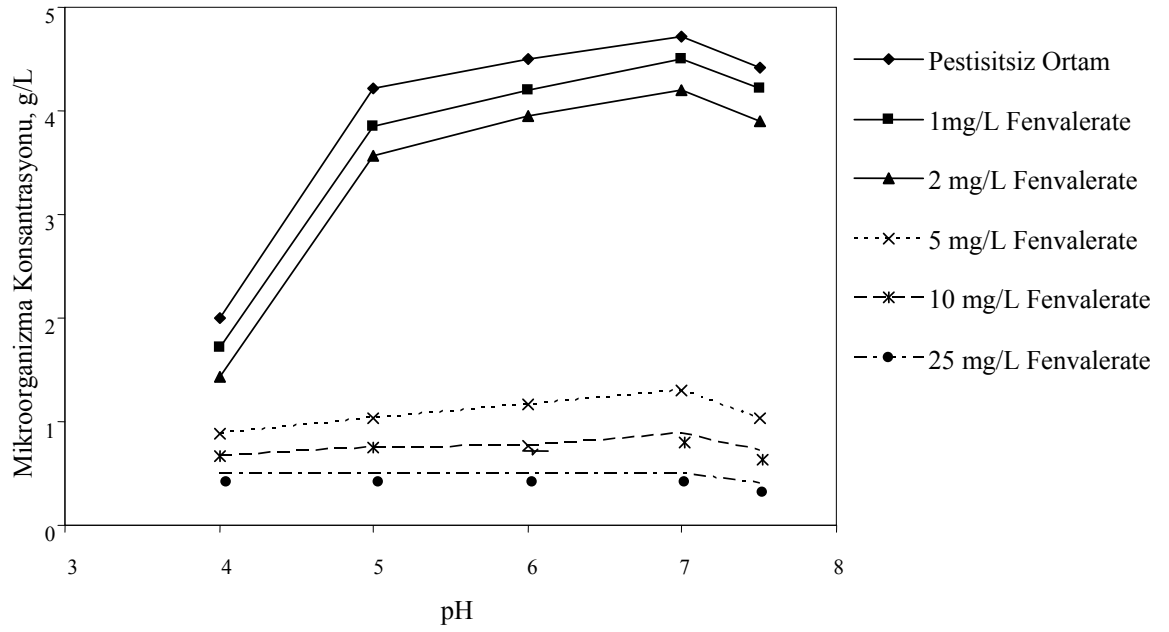
Bu çalışmada; pestisitlerin *R. eutropha*'nın üreme hızı üzerine etkisi kesikli karıştırmalı reaktörde incelenmiştir. Substrat olarak seçilen glukoz, pestisite ek karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Deneylerde serbest *R. eutropha* ile kesikli sistemde başlangıç pH'ı, sıcaklık, başlangıç substrat konsantrasyonu ve başlangıç pestisit konsantrasyonu gibi parametrelerin substrat tüketim ve mikroorganizma üretim hız ve verimliliklerine etkileri araştırılmış ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

5. 2. Kesikli Düzende Çalışan Karıştırmalı Kapta *R. eutropha*'nın Üremesi Üzerine Pestisitlerin Etkisi

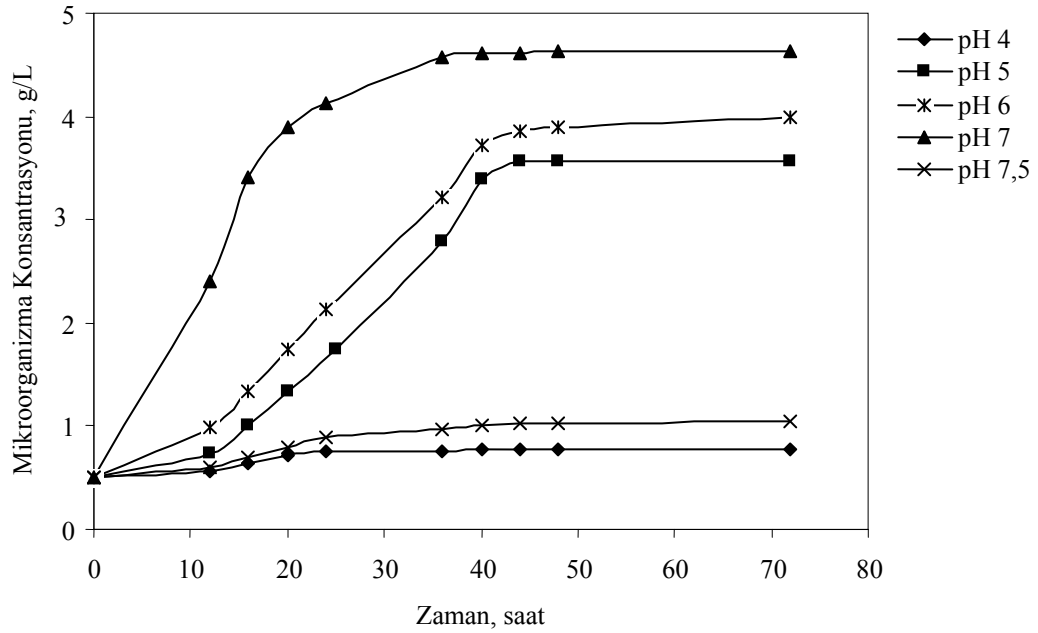
5. 2. 1. Fenvalerate İnsektisitinin Biyodegradasyonu

5.2.1.1. Başlangıç pH'ının Etkisi

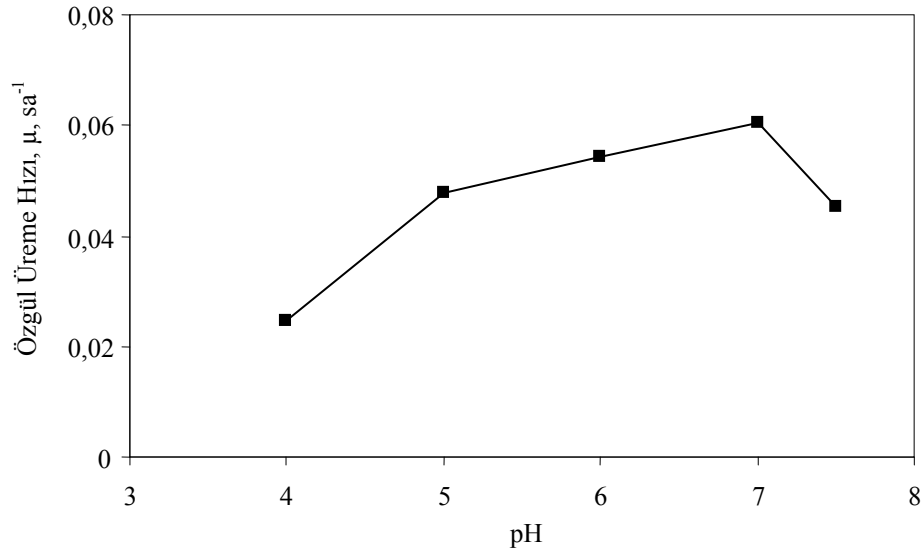
Fenvalerate içeren üreme ortamında *R. eutropha*'nın özgül üreme hızı ve pestisit tüketim hızına etkisi için başlangıç pH'ı önemli bir parametredir. Hidrojen iyon konsantrasyonu mikroorganizmaların aktivitelerini ve büyümelerini önemli ölçüde etkiler. Her mikroorganizmanın maksimum aktivite gösterdiği optimum bir pH aralığı vardır. Organizmaların aktivitelerini maksimize edebilmek için ortamın pH'ının optimum değerinde kontrol edilmesi gerekmektedir. Karıştırma hızı, sıcaklık ve fenvalerate konsantrasyonu sabit tutularak, farklı başlangıç pH değerlerinde (pH= 4-7,5) mikroorganizma konsantrasyonunun değişimi Şekil 5. 1' de, zamana göre değişimi Şekil 5.2'de ve mikroorganizmanın logaritmik fazda üremesinden elde edilen lineer doğrunun eğiminden bulunan özgül üreme hızları Şekil 5.3'den görülmektedir. Şekil 5.1'den de görüldüğü gibi farklı başlangıç fenvalerate konsantrasyonu bulunan ortamda, pH= 7 değerinden daha düşük ve yüksek pH değerlerinde üremede azalma gözlenmiştir. Başlangıç pH'ı 7 olduğunda maksimum özgül üreme elde edilmiştir. Daha düşük ve daha yüksek başlangıç pH değerlerinde, daha düşük mikroorganizma özgül üreme hızı gözlenmiştir. Şekil 5.3' de de görüldüğü gibi başlangıç pH'ının hem pestisitli hem de pestisitsiz ortamda, mikroorganizmanın üremesi sırasında oluşan enzimatik tepkimeler için oldukça önemli bir faktör olduğu belirlenmiş ve pH=7 değerinin optimum pH değeri olarak daha sonraki deneylerde kullanımına karar verilmiştir.



Şekil 5.1: Farklı Başlangıç Fenvalerate Konsantrasyonlarında Üreyen *R. eutropha* Konsantrasyonunun pH ile Değişimi ($T=20^{\circ}\text{C}$; $X_0=10\text{ mL}$; $C_0=3\text{ g/L}$; $V_R=150\text{ mL}$; $KH=150\text{ rpm}$)



Şekil 5.2. Farklı Başlangıç pH'larında *R. eutropha* Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi ($T=20^{\circ}\text{C}$; $X_0=10\text{ mL}$; $C_{F0}=2\text{ mg/l}$ Fenvalerate; $C_0=3\text{ g/L}$; $V_R=150\text{ mL}$; $KH=150\text{ rpm}$)

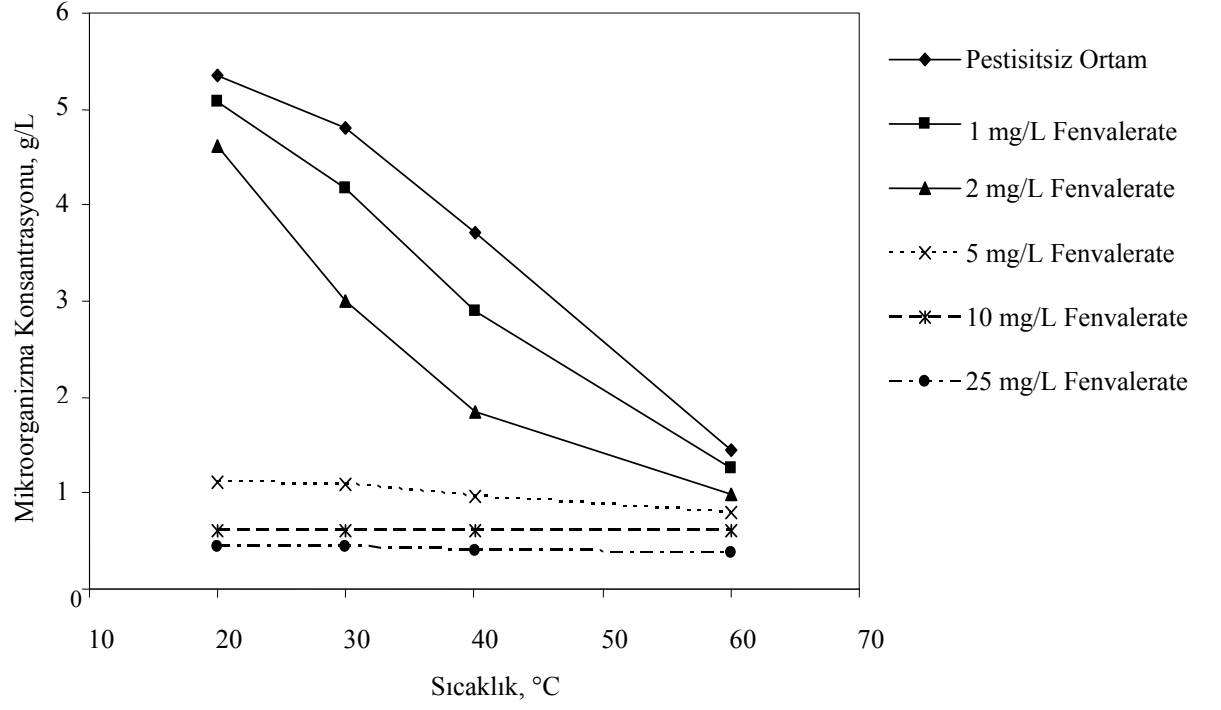


Şekil 5. 3. Başlangıç pH Değişiminin Özgöl Üreme Hızına Etkisi ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $X_0=10\text{ mL}$; $C_0=3\text{ g/L}$; $V_R=150\text{ mL}$; $KH=150\text{ rpm}$)

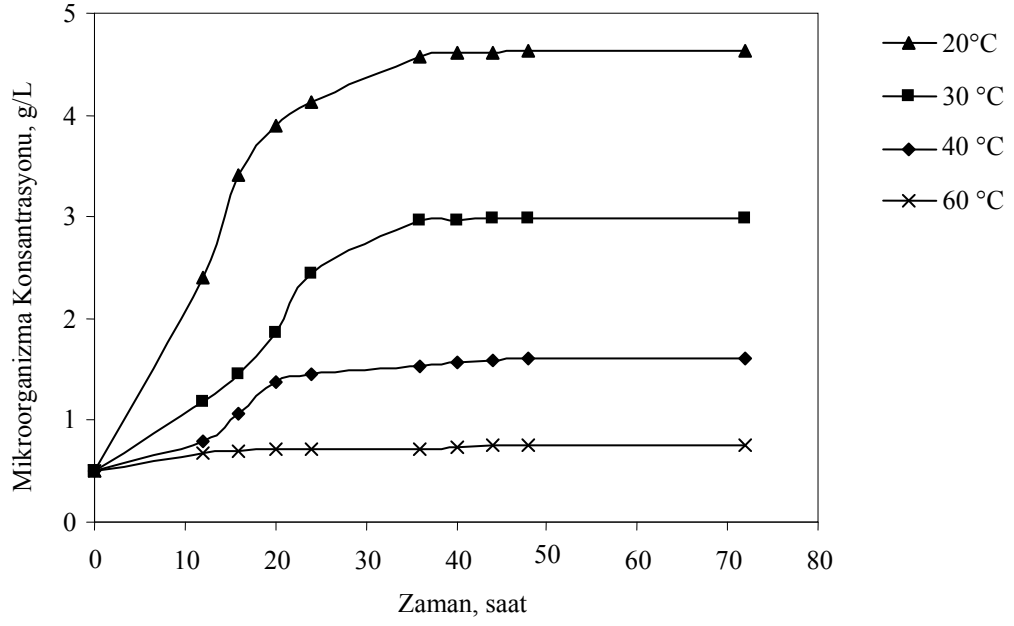
5.2.1.2. Sıcaklığın Etkisi

Mikroorganizmanın üreme hızını etkileyen önemli parametrelerden biri de sıcaklıktır. Fenvalerate pestisitini içeren üreme ortamlarında *R. eutropha*'nın üremesi üzerine sıcaklığın etkisi $15\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında araştırılmıştır. Mikroorganizma konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 5.4'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi sıcaklığın *R. eutropha*'nın üremesi üzerindeki etkisi önemlidir. *R. eutropha*, pestisit içeren ortamlarda optimum $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de, pestisit içermeyen ortamlarda ise $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üremektedir. Pestisitli ortamda optimum sıcaklık olan $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altında mikroorganizma üremesinin olmadığı gözlenmiştir. Sıcaklık, özellikle mikroorganizmaların enzim sistemleri üzerinde etkilidir. Düşük sıcaklıklar, *R. eutropha*'nın üremesi üzerine inhibisyon etkisi yaparken, yüksek sıcaklıklar ise, mikroorganizmanın enzim sistemini bozmaktadır.

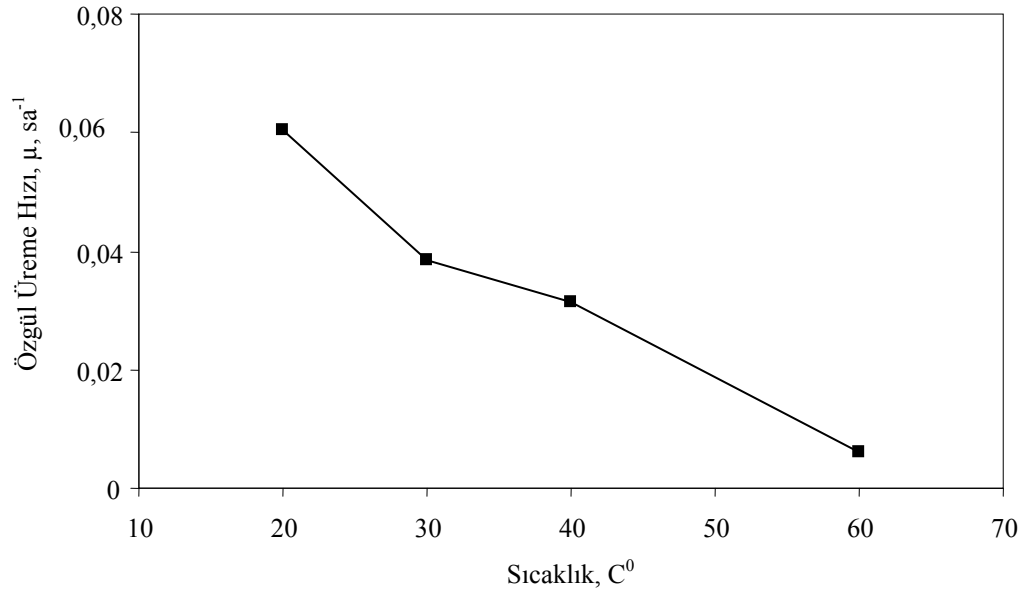
R. eutropha'nın farklı konsantrasyonlarda pestisit içeren üreme ortamlarında, farklı sıcaklıklarda yaklaşık olarak ilk 40 saatte logaritmik fazda ürettiği daha sonra ise mikroorganizma konsantrasyonunun sabit kaldığı Şekil 5.5'de görülmektedir. *R. eutropha*'nın ilk 40 saatlik logaritmik fazda üremesinden elde edilen lineer doğrunun eğiminden özgül üreme hızları bulunmuştur (Şekil 5.6).



Şekil 5.4. Farklı Başlangıç Fenvalerate Konsantrasyonlarının Bulunduğu Ortamda Üreyen Mikroorganizma Konsantrasyonunun Sıcaklıkla Değişimi (pH=7; $X_0=10$ mL; $C_0=3$ g/L; $V_R=150$ mL; KH= 150 rpm)



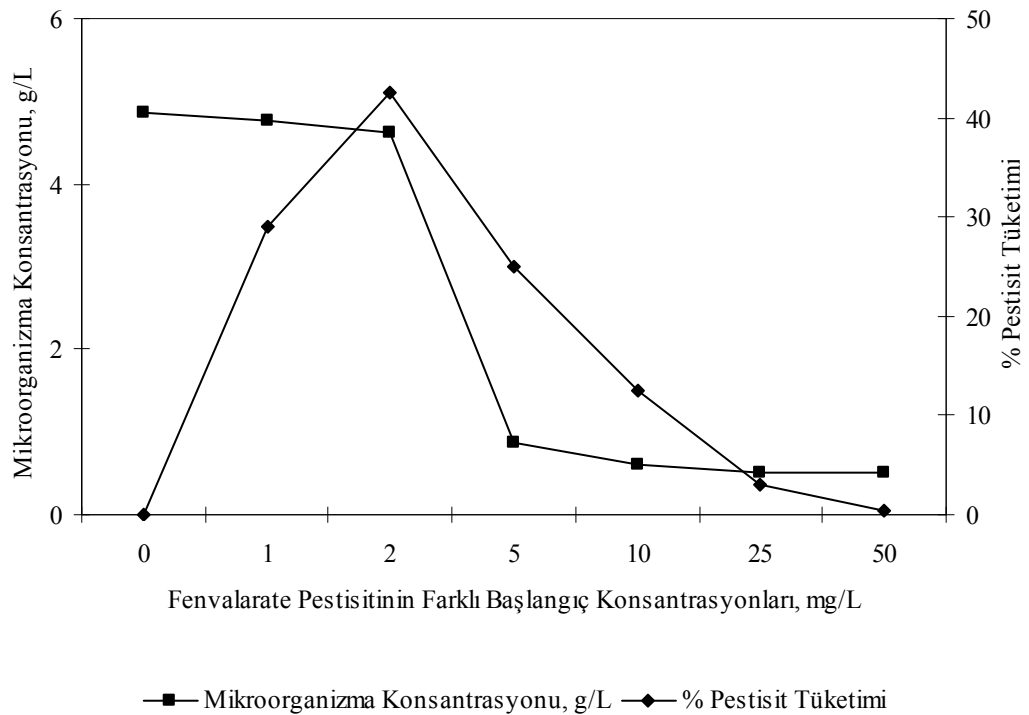
Şekil 5.5. Farklı Sıcaklıklarda *R. eutropha* Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi (pH=7; C_{F0} =2 mg/L Fenvalerate; X_0 = 10 mL; C_0 =3 g/L; V_R = 150 mL; KH= 150 rpm)



Şekil 5.6. Sıcaklık Değişiminin Özgül Üreme Hızına Etkisi (pH=7; C_{F0} =2 mg/L Fenvalerate; X_0 = 10 mL; C_0 = 3 g/L; V_R = 150 mL; KH= 150 rpm)

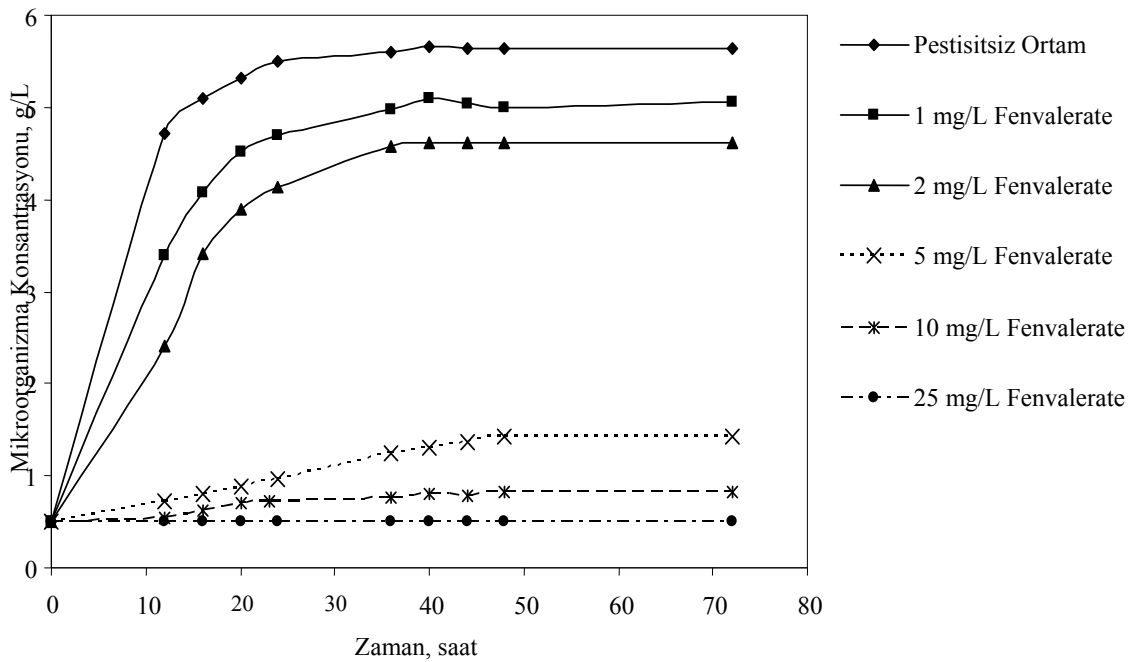
5.2.1.3. Başlangıç Fenvalerate Konsantrasyonunun Etkisi

Biyodegradasyon deneylerinde başlangıç fenvalerate konsantrasyonu, *R. eutropha*'nın üremesini ve substrat tüketim hızını etkileyen önemli bir parametredir. Sabit sıcaklık ve karıştırma hızında, başlangıç fenvalerate konsantrasyonunun mikroorganizmanın üremesi üzerine etkisi 1–50 mg/L konsantrasyon aralığında araştırılmıştır. Farklı başlangıç fenvalerate konsantrasyonlarında, üreme ortamında bulunan fenvalerate konsantrasyonunun artmasıyla birlikte üreyen *R. eutropha* miktarının azaldığı saptanmıştır (Çünkü fenvalerate konsantrasyonu arttığı zaman mikroorganizmayı inhibe etmektedir ve üreme durmaktadır). Düşük başlangıç fenvalerate konsantrasyonlarından başlayarak fenvalerate miktarının 10 mg/L değerine kadar bu azalmanın devam ettiği, daha yüksek konsantrasyonlarda ise üremenin çok az olduğu Şekil 5.7'de görülmektedir. Karns ve diğ. (1986) yaptıkları çalışmada besi yerine ilave ettikleri 200 µg/mL karbofuranın *Achromobacter sp.* tarafından 42 saat süre sonunda % 99'nun parçalandığı bulmuşlardır. Ayrıca karbofuran ihtiva eden Nutrient Buyyon da *Pseudomonas sp.* 30 gün süreyle inkübe edilmiş ve pestisit % 95'nin parçalandığı görülmüştür. Bu çalışmada ise *R. eutropha*, fenvaleratenin % 42.5'ini parçalayarak ortamdan gidermiştir.



Şekil 5.7. Farklı Başlangıç Fenvalerate Konsantrasyonlarında *R.eutropha* Konsantrasyonu ve % Pestisit Tüketimi (pH=7; T = 20 °C; X₀= 10 mL; C₀= 3 g/L; V_R= 150 mL; KH= 150 rpm)

R. eutropha'nın pestisit içermeyen üreme ortamında ilk 12 saatte adaptasyon fazda, 40 saatte ise logaritmik fazda ürediği; pestisit içeren üreme ortamlarında ise düşük konsantrasyonlarda üreme şartlarının değişmediği yüksek konsantrasyonlarda ise üreme gözlenmediği Şekil 5.8'de görülmektedir. Mikroorganizma pestisitli ortama alıştırıldıktan sonra ekim yapıldığı için adaptasyon evresi ekimden önce gerçekleşmiştir ve o nedenle de grafiklerde adaptasyon evresi net olarak görülmemektedir. Üremenin pestisit konsantrasyonu arttıkça azalması pestisit *R. eutropha*'nın üremesi üzerine inhibisyon etki yapmasından kaynaklanmaktadır.



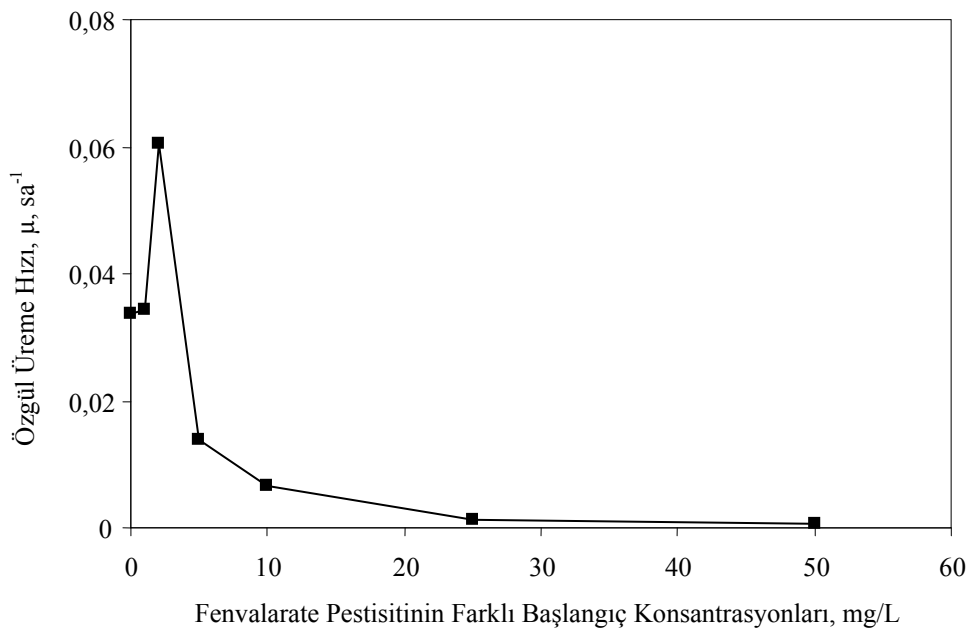
Şekil 5.8. Farklı Başlangıç Fenvalerate Konsantrasyonlarında *R. eutropha* Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi (pH=7; T = 20 °C; X₀= 10 mL; C₀= 3 g/L; V_R= 150 mL; KH= 150 rpm)

Başlangıç fenvalerate konsantrasyonunun mikroorganizma üreme hızı üzerine etkisi Şekil 5.9'da verilmiştir. Farklı fenvalerate konsantrasyonlarında elde edilen maksimum mikroorganizma konsantrasyonu ve % pestisit tüketim değerleri Tablo 5.1' de birlikte verilmiştir. Şekil 5.9' dan da görüldüğü gibi başlangıç fenvalerate konsantrasyonunun artmasıyla birlikte özgül üreme hızları azalmaktadır. Maksimum mikroorganizma özgül üreme hızı 2 mg/L başlangıç pestisit konsantrasyonunda elde edilmiştir. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun 2 mg/L'nin üzerine çıkması aşırı bir substrat inhibisyonuyla özgül üreme hızının süratle azalmasına neden olmaktadır. Bu inhibisyonun sebebi ise aşırı pestisit

bakterinin yapısını bozması ve hücresel işlevlerini engellemesidir.

Tablo 5.1 incelendiğinde 2 mg/L pestisit konsantrasyonundan sonra pestisit tüketim yüzdesinin sürekli azaldığı, mikroorganizma ikilenme süresinin (t_d) ise arttığı görülmektedir.

Başlangıç pH 'ının 7, sıcaklığın 20 °C, başlangıç pestisit konsantrasyonunun 2 mg/L olduğu optimum koşullarda mikroorganizmanın özgül üreme hızı $\mu=0,0604 \text{ sa}^{-1}$, pestisit tüketim hızı $v=0,0483 \text{ mg pestisit/g k.mo.sa}$, pestisit tüketim yüzdesi ise 72 saat sonunda % 42,5 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.9. Fenvalerate pestisitinin Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarının Özgül Üreme Hızına Etkisi (pH=7; T = 20 °C; $X_0=10 \text{ mL}$; $C_0=3 \text{ g/L}$; $V_R=150 \text{ mL}$; KH= 150 rpm)

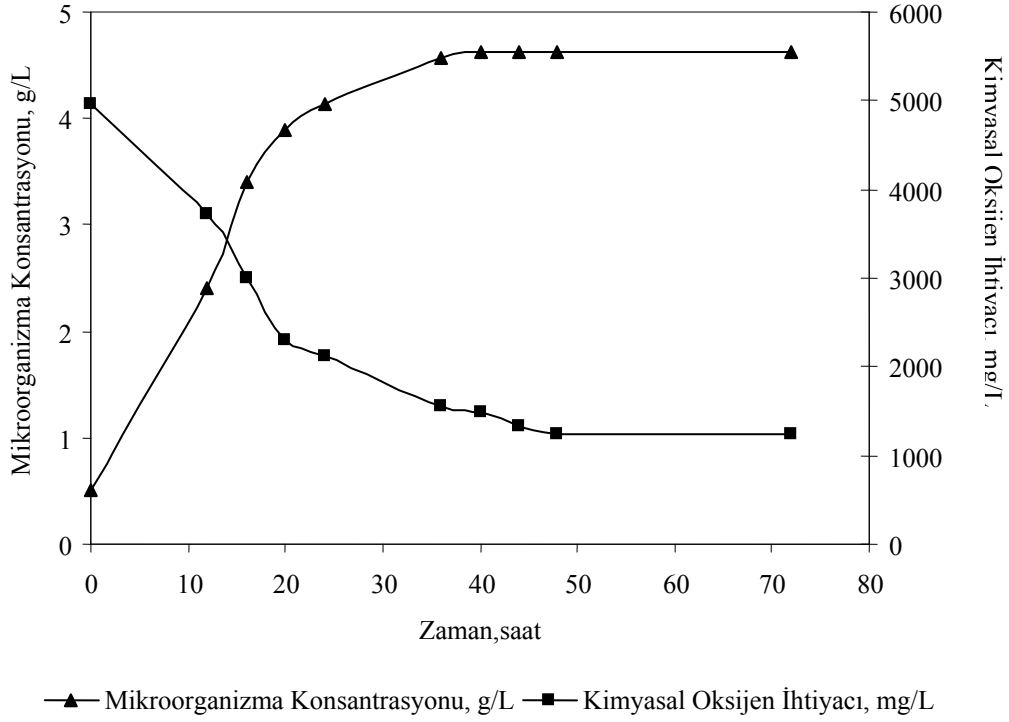
Tablo 5.1. Farklı Fenvalerate konsantrasyonlarında elde edilen maksimum mikroorganizma konsantrasyonları, % pestisit tüketim değerleri ve ikilenme süreleri

C_{Fo} (mg/L)	C_F (mg/L)	X_m (g.k.mo/L)	% Pestisit Tüketimi	t_d (saat)
0	-	5,63	-	21,26
1	0,71	5,06	29	20,15
2	1,15	4,62	42,5	11,48
5	3,75	1,43	25	49,87
10	8,75	0,83	12,5	106,64
25	24,22	0,503	3,12	187,34
50	49,81	0,5012	0,38	385,08

Mikroorganizmaların metabolik süreçlerinde yer alan organik maddelerin ayrıştırılması, sulardaki oksijen miktarını etkilemektedir ve 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. Bu durumda sularda oksijen ihtiyacının belirlenmesi amacıyla yapılan kimyasal oksijen ihtiyacı, sudaki organik maddenin asidik ortamda kuvvetli bir oksitleyici tarafından oksitlenmesi için gerekli olan oksijen miktarını gösterir. Kimyasal oksijen ihtiyacı ile elde edilen oksijen ihtiyacı, genellikle suda bulunan mikroorganizmaların metabolik aktiviteleri sırasında sentez ve solunum için ihtiyaç duydukları miktardan daha fazladır.

Kimyasal oksijen ihtiyacı tayini; *R. eutropha*'nın üremesi tamamlanıp, sıvı ortamdan ayrıldıktan sonra (*R. eutropha* ortamdan santrifüjlenerek ayrılır), geriye kalan süzüntüden alınan örneklerde yapılmıştır. Ortamda bulunan pestisitte organik madde olduğu için substrat bulunmayan ortamlarda da oksidasyon işleminin gerçekleştiği gözlenmiştir.

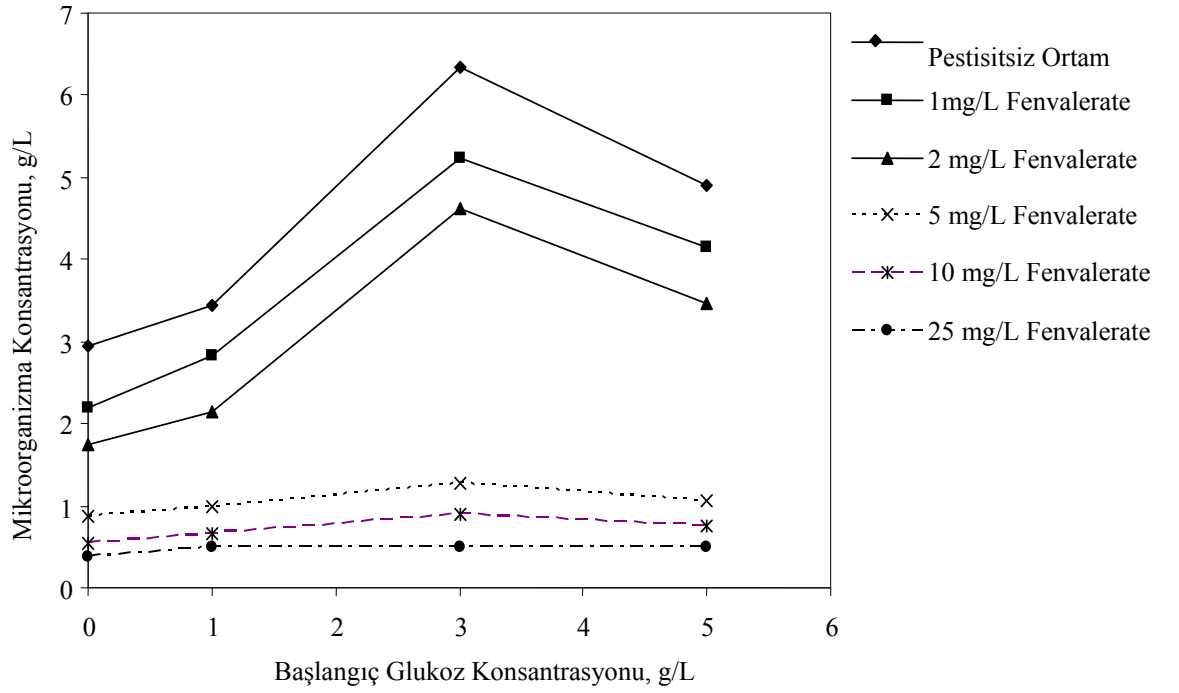
Zamanla üreyen *R. eutropha* miktarı artarken, kimyasal oksijen ihtiyacının azaldığı Şekil 5.10'da görülmektedir. Bu sonuç ortamda bulunan organik maddelerin (glukoz ve pestisit) *R. eutropha* tarafından enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla tüketildiğini göstermektedir.



Şekil 5.10. Mikroorganizma Konsantrasyonu ile Kimyasal Oksijen İhtiyacının Zamanla Değişimi (pH=7; T = 20°C; C_{F0}=2 mg/L Fenvalerate; X₀= 10 mL; C₀= 3 g/L; V_R= 150 mL; KH= 150 rpm)

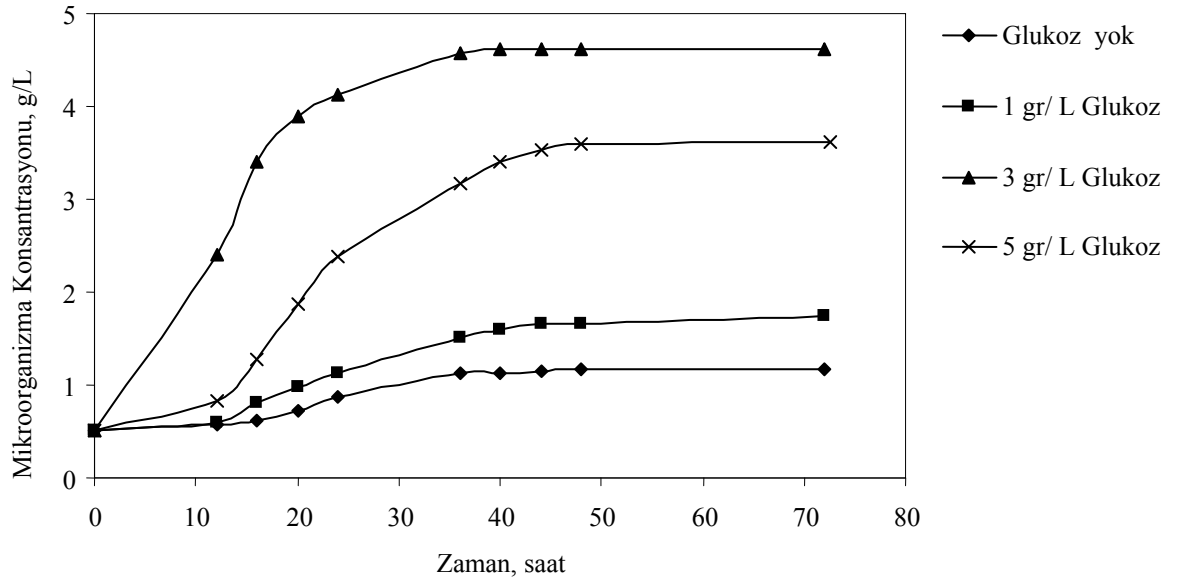
5.2.1.4. Başlangıç Glukoz Konsantrasyonunun Etkisi

Besi maddesi miktarı mikroorganizmaların büyümelerini en az pH, sıcaklık ve başlangıç pestisit miktarı kadar etkilemektedir. Üreme ortamında besi maddesi konsantrasyonunun belli değerler arasında olması gerekmektedir. Düşük konsantrasyonlar sınırlama, yüksek konsantrasyonlar ise inhibisyon etkisi yapmaktadır. Bu tip inhibisyon genellikle rekabetsiz inhibisyonudur. Farklı ortamda; glukoz konsantrasyonu arttıkça *R. eutropha*'nın konsantrasyonu da artmaktadır. 3 mg/L' ye kadar glukoz konsantrasyonunda mikroorganizma konsantrasyonu artmakta, 3 mg/L' den daha büyük glukoz konsantrasyonlarında ise, mikroorganizma konsantrasyonu azalmaktadır. Glukoz miktarının aynı olmadığı koşullarda ise; hem pestisitli ortama alıştırılmadan hem de pestisitli ortama alıştırılarak üretilen ve 72 saatte üreme tamamlandıktan sonraki *R. eutropha* konsantrasyonu, pestisit konsantrasyonunun artışına bağlı olarak azalmaktadır (Şekil 5. 11).

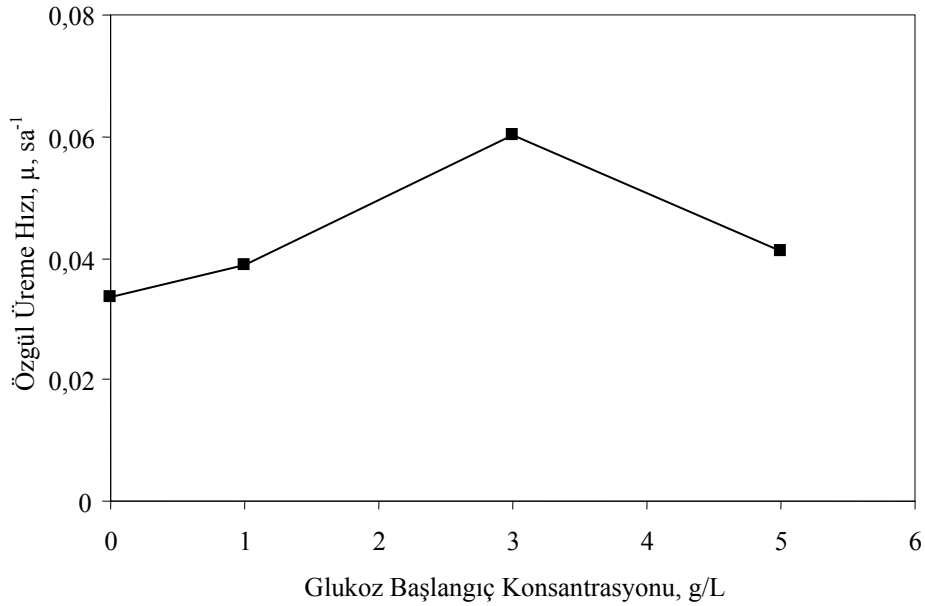


Şekil 5. 11. Farklı Başlangıç Fenvalerate Pestisiti Bulunan Ortamda Üreyen *R. eutropha* Konsantrasyonunun Farklı Glukoz Konsantrasyonları İle Değişimi (pH=7; T = 20 °C; X₀= 10 mL; V_R= 150 mL; KH= 150 rpm)

Farklı başlangıç glukoz konsantrasyonlarında, mikroorganizma konsantrasyonunun ilk 40 saatte lineer değiştiği daha sonraki zamanlarda ise, yaklaşık sabitleştiği gözlenmiştir (Şekil 5.11). Lineer bölgede elde edilen özgül üreme hızlarının başlangıç glukoz konsantrasyonu ile değişiminde; ortamda bulunan glukozun düşük konsantrasyonlarında hızın düşük olduğu, glukoz konsantrasyonunun artırılmasıyla hızların arttığı Şekil 5.12’de görülmektedir. *R. eutropha*’nın özgül üreme hızı (μ_m) ve substrat doygunluk konsantrasyonu (K_s) değerleri, Monod Eşitliği’nin tersi alınıp, $1/\mu$ ’ye karşı $1/C_0$ grafiğe geçirilerek bulunmuştur. Bu grafikten fenvalerate pestisiti bulunan üreme ortamı için; $\mu_m = 0,088 \text{ sa}^{-1}$ ve substrat doygunluk konsantrasyonu $K_s = 1,371 \text{ mg/L}$ olarak bulunmuştur.

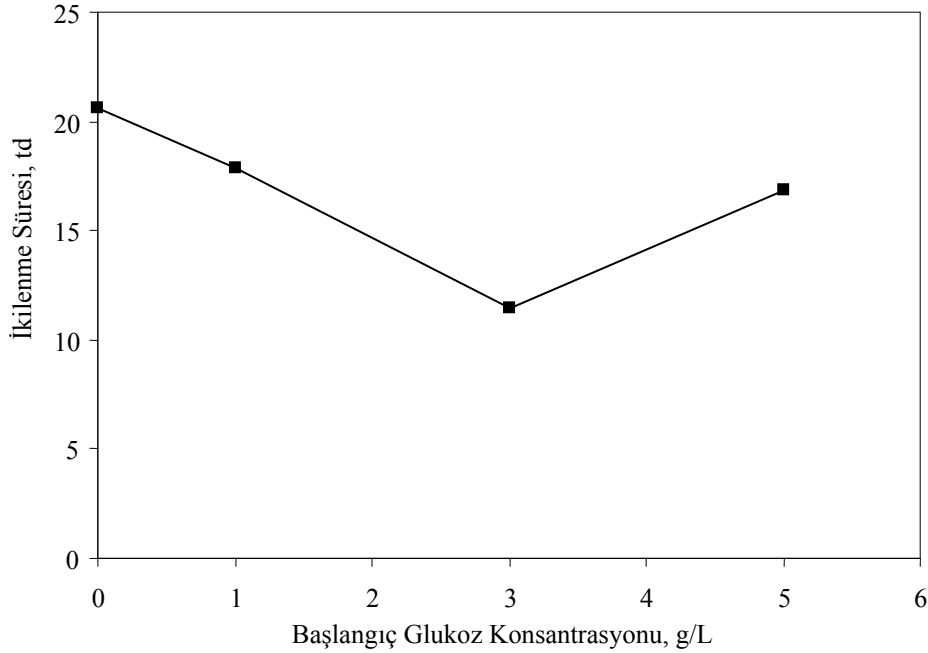


Şekil 5.12. Farklı Başlangıç Glukoz Konsantrasyonlarında *R. eutropha* Konsantrasyonun Zamanla Değişimi (pH=7; T=20°C; C_{F0}=2mg/L Fenvalerate; V_R=150mL; KH=150rpm)



Şekil 5.13. *R. eutropha*'nın Özgül Üreme Hızının Başlangıç Glukoz Konsantrasyonu ile Değişimi (pH=7; T= 20 °C; C_{F0}= 2 mg/L Fenvalerate; V_R=150 mL; KH=150 rpm)

Glukozun başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak, ikilenme süresinin ($t_{1/2}$) değişimi Şekil 5.14’de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi özgül üreme hızının tersine; ikilenme süresi; $C_0=3$ g/L değerine kadar azalmakta, daha sonra ise tekrar artmaktadır.



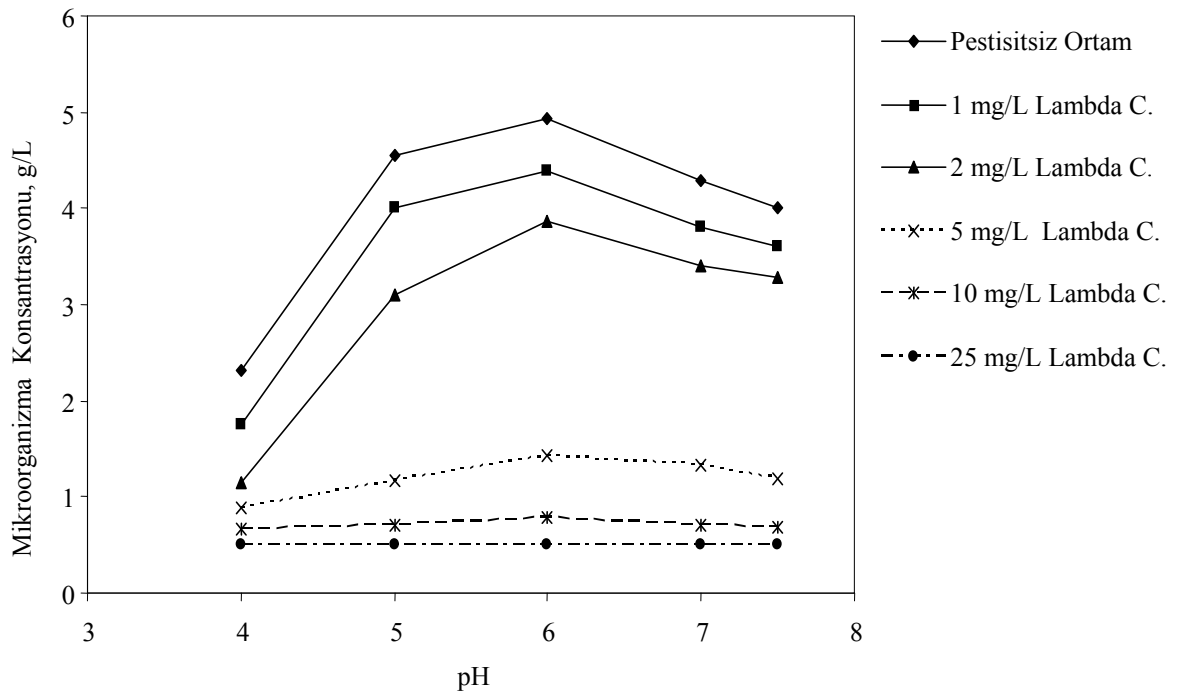
Şekil 5.14. *R. eutropha*’nın İkilenme Süresinin Başlangıç Glukoz Konsantrasyonu ile Değişimi (pH=7; T= 20 °C; $C_{F0}=2$ mg/L Fenvalerate; $V_R=150$ mL; KH=150 rpm)

5. 2. 2. Lambda Cyhalothrin İnsektisitinin Biyodegradasyonu

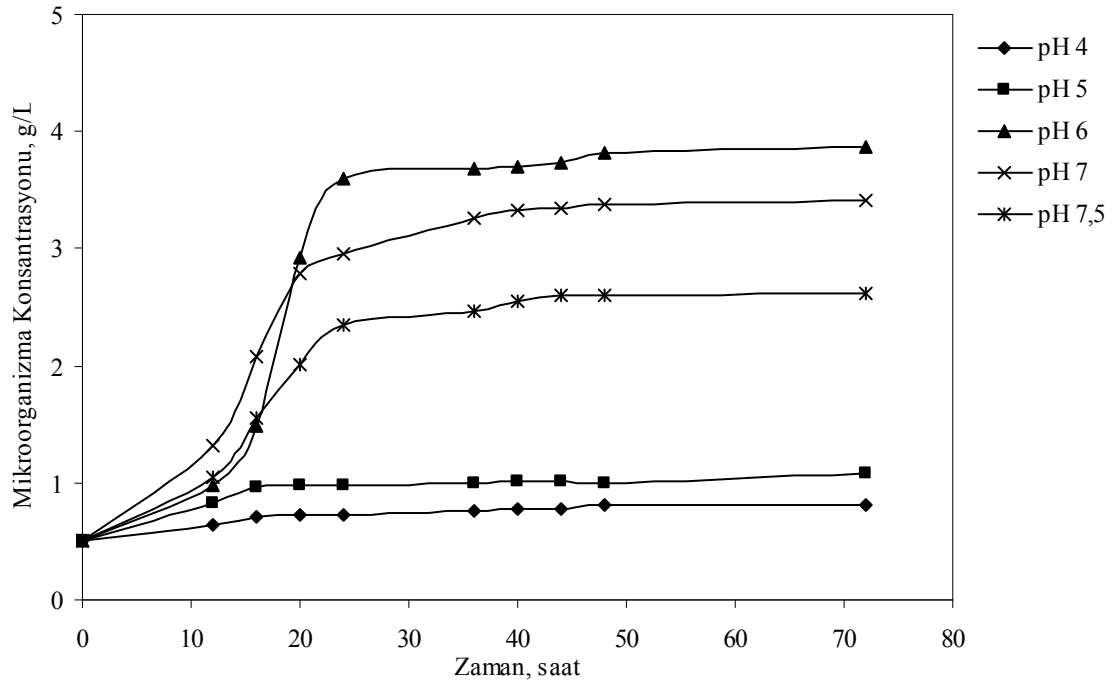
5.2.2.1. Başlangıç pH' ının Etkisi

Lambda c. içeren üreme ortamında *R. eutropha*’nın özgül üreme hızı ve pestisit tüketim hızına etkisi için başlangıç pH' sı önemli bir parametredir. Mikroorganizmaların üremeleri için, besiyerinin pH 'sının optimal sınırlar içinde bulunması gereklidir. Minimum ve maksimum pH limitlerine yaklaştıkça üreme azalır ve durur. Bakterilerin optimal pH limitleri oldukça değişiktir. Daha öncede söz edildiği gibi her mikroorganizmanın maksimum aktivite gösterdiği optimum bir pH aralığı vardır. Organizmaların aktivitelerini maksimize edebilmek için ortamın pH' nın optimum değerinde kontrol edilmesi gerekmektedir. Karıştırma hızı, sıcaklık ve lambda c. konsantrasyonu sabit tutularak, farklı başlangıç pH değerlerinde (pH= 4-7,5) mikroorganizma konsantrasyonunun değişimi Şekil 5. 15' de, zamana göre değişimi Şekil 5.16'da ve mikroorganizmanın logaritmik fazda üremesinden elde edilen lineer doğrunun eğiminden

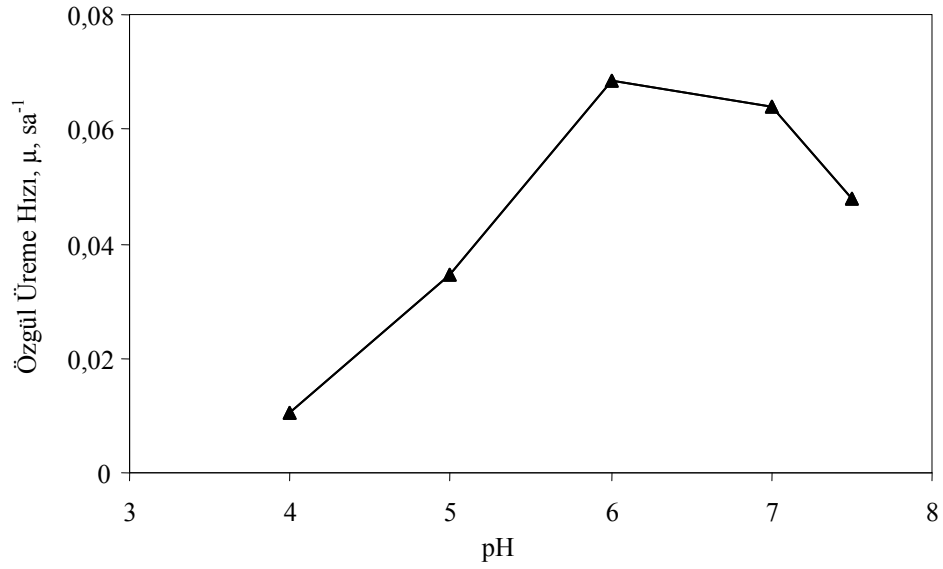
bulunan özgül üreme hızları Şekil 5.17'den görülmektedir. Şekil 5.15'den de görüldüğü gibi farklı başlangıç konsantrasyonlarında lambda c. bulunan ortamda, pH=6 değerinden daha düşük ve yüksek pH değerlerinde üremede azalma gözlenmiştir. Şekil 5.17' de görüldüğü gibi başlangıç pH' ı 6 olduğunda maksimum özgül üreme hızı elde edilmiştir. Sonuç olarak başlangıç pH' ının hem pestisitli hem de pestisitsiz ortamda, mikroorganizmanın üremesi sırasında oluşan enzimatik tepkimeler için oldukça önemli bir faktör olduğu belirlenmiş ve pH=6 değerinin optimum pH değeri olarak daha sonraki deneylerde kullanımına karar verilmiştir.



Şekil 5.15. Lambda C. Pestisiti Bulunan Besiyerinde Farklı Başlangıç Konsantrasyonunda Üreyen *R.Eutropha* Konsantrasyonunun pH ile Değişimi (T=20 °C; X₀= 10 mL; C₀=3 g/L; V_R=150 mL; KH=150 rpm)



Şekil 5.16. Farklı pH'larda *R.eutropha* Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi (T=20 °C; X₀= 10 mL; Co=3 g/L; V_R=150 mL; KH=150 rpm)



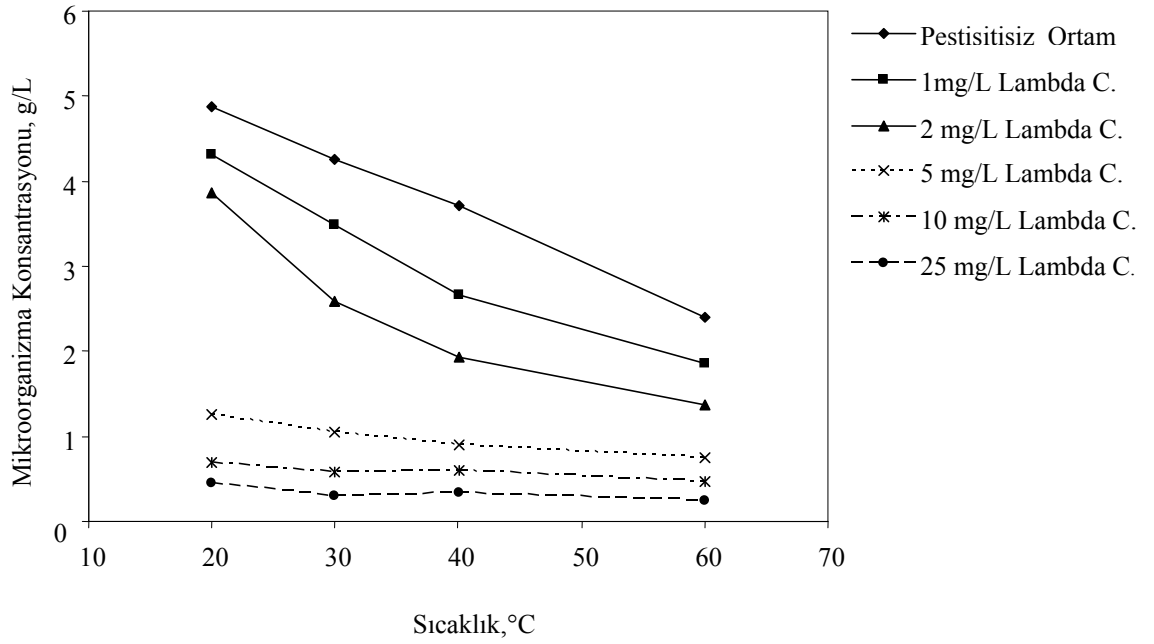
Şekil 5.17. pH Değişiminin Özgül Üreme Hızına Etkisi (T=20 °C; X₀= 10 mL; C₀=3 g/L; V_R=150 mL; KH=150 rpm)

5.2.2.2. Sıcaklığın Etkisi

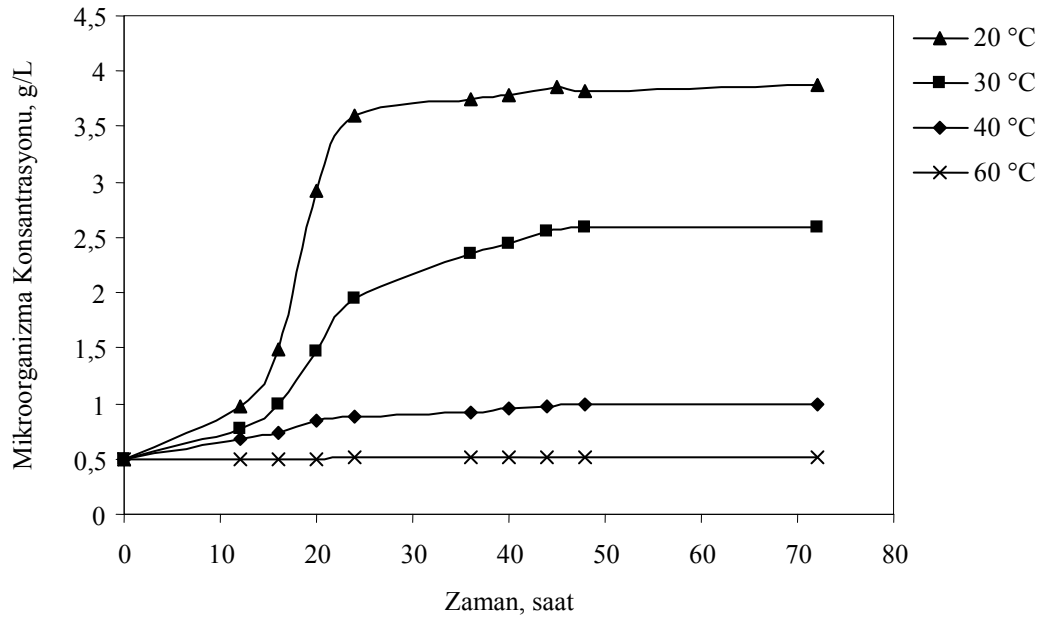
Ortamın sıcaklığı, mikroorganizma üremesini önemli ölçüde etkiler. Mikroorganizmalar genellikle, kendi türlerine ait sıcaklık limitleri (minimum ve maksimum) içinde gelişebilir ve üreyebilirler. Bu sınırlar arasında, üremenin en iyi olduğu sıcaklık optimum sıcaklıktır. Bu uygun sıcaklıktan minimum veya maksimum sıcaklıklara doğru gidildikçe üremenin yavaşladığı ve bu sınırları geçince üremenin durduğu görülür. Optimum sıcaklık maksimumdan 5-10 derece daha düşük olmasına karşın, minimum sıcaklıktan genellikle 20-30 derece daha yüksektir. Maksimum sıcaklığın aşılması halinde yalnız üremede durma meydana gelmez, sıcaklığın yüksekliğine göre, mikroplarda az veya çok oranda ölümler de başlar. Buna karşılık minimum sıcaklığın geçilmesi halinde üremede duraklama meydana gelir. Ölümler, sıcaklığın düşme hızına ve sıcaklık derecesine göre çok az olur (Arda, 2000).

Lambda C. pestisitini içeren üreme ortamlarında *R. eutropha*'nın üremesi üzerine sıcaklığın etkisi 15-60 °C aralığında araştırılmıştır. Lambda c.pestisiti içeren üreme ortamında da optimum sıcaklık 20 °C olarak tespit edilmiştir. Optimum sıcaklığın altında yapılmış olan çalışmalar da mikroorganizma üremesinin olmadığı gözlenmiştir. Mikroorganizma konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 5.18'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi sıcaklığın *R. eutropha*'nın üremesi üzerindeki etkisi önemlidir.

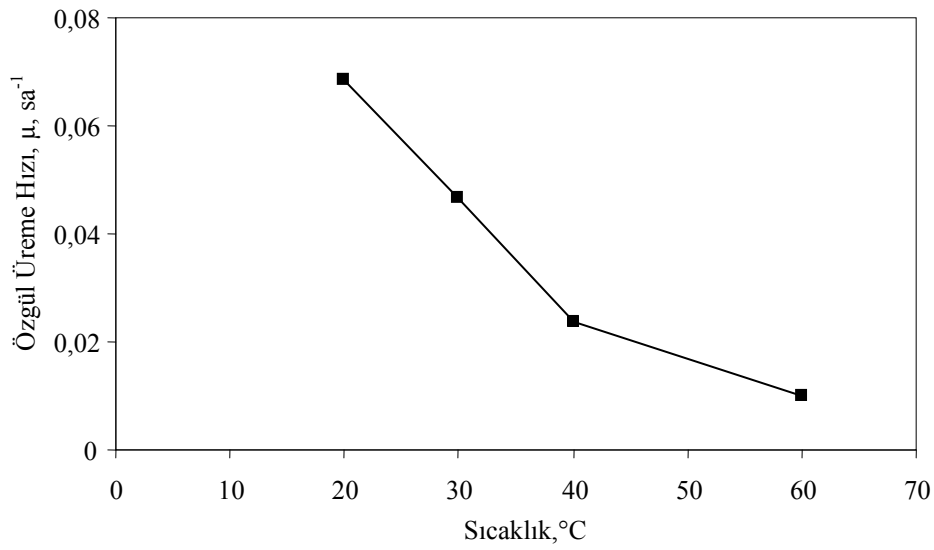
R. eutropha'nın farklı konsantrasyonlarda pestisit içeren üreme ortamlarında, farklı sıcaklıklarda yaklaşık olarak ilk 40 saatte logaritmik fazda ürediği daha sonra ise mikroorganizma konsantrasyonunun sabit kaldığı Şekil 5.19'da görülmektedir. *R. eutropha*'nın ilk 40 saatlik logaritmik fazda üremesinden elde edilen lineer doğrunun eğiminden özgül üreme hızları bulunmuştur (Şekil 5.20).



Şekil 5.18. Farklı Başlangıç Lambda C. Pestisitinin Bulunduğu Ortamda Üreyen Mikroorganizma Konsantrasyonunun Sıcaklıkla Değişimi (pH=6; $X_0=10$ mL; $C_0=3$ g/L; $V_R=150$ mL; KH= 150 rpm)



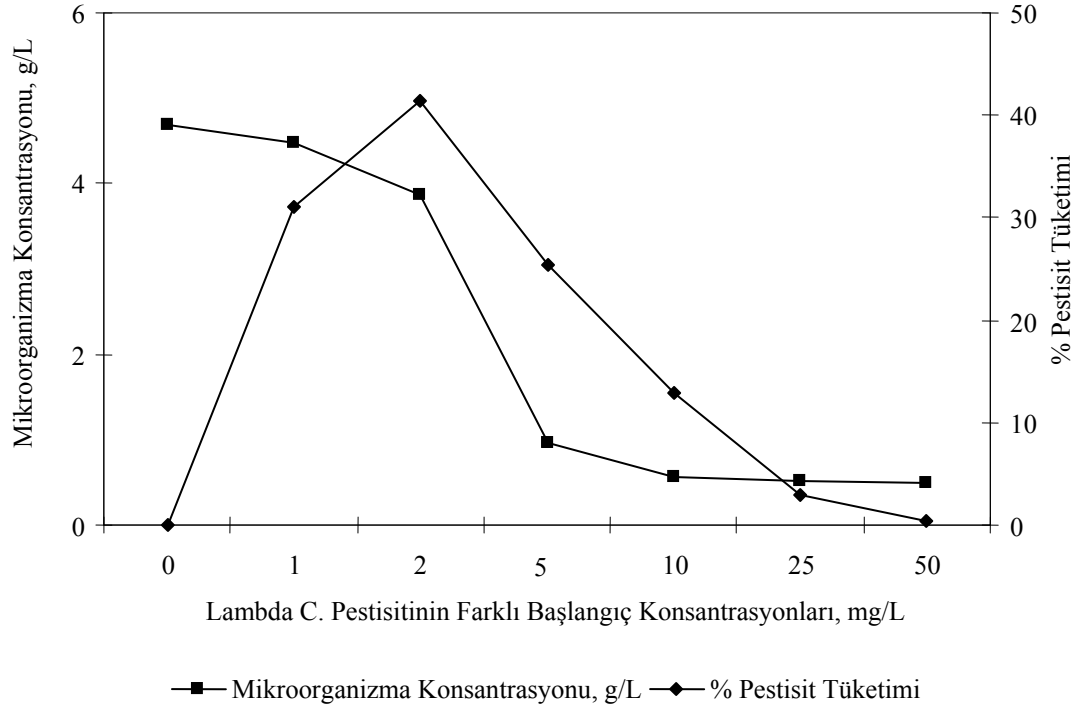
Şekil 5.19. Farklı Sıcaklıklarda *R. eutropha* Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi (pH=6; $C_{F0}=2$ mg/L Lambda C.; $X_0=10$ mL; $C_0=3$ g/L; $V_R=150$ mL; KH= 150 rpm)



Şekil 5.20. Sıcaklık Değişiminin Özgül Üreme Hızına Etkisi (pH=6; C_{F0} =2 mg/L Lambda C.; X_0 = 10 mL; C_0 = 3 g/L; V_R = 150 mL; KH= 150 rpm)

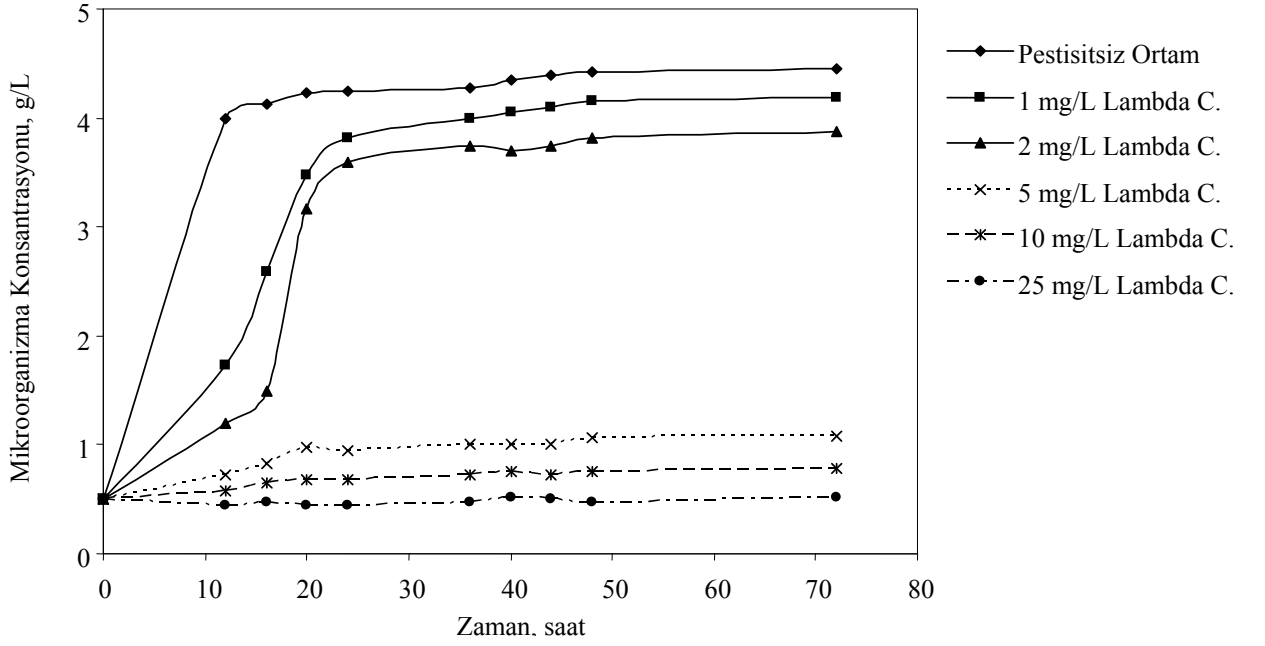
5.2.2.3. Başlangıç Lambda C. Konsantrasyonunun Etkisi

Biyodegradasyon çalışmalarında mikroorganizmanın üreme hızını ve substrat tüketim hızlarını etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi de inhibisyona neden olan parametrenin başlangıç konsantrasyonlarıdır. Bu nedenle başlangıç lambda c. konsantrasyonu, *R. eutropha*'nın üremesini etkileyen önemli bir parametredir. Sabit sıcaklık ve karıştırma hızında, başlangıç lambda c. konsantrasyonunun mikroorganizmanın üremesi üzerine etkileri 1–50 mg /L konsantrasyon aralığında araştırılmıştır. Farklı başlangıç lambda c. konsantrasyonlarında, üreme ortamında bulunan lambda c. konsantrasyonunun artmasıyla birlikte üreyen *R. eutropha* miktarının azaldığı saptanmıştır. Düşük başlangıç lambda c. konsantrasyonlarından başlayarak lambda c. miktarının 10 mg/L değerine kadar bu azalmanın devam ettiği, daha yüksek konsantrasyonlarda ise üremenin çok az olduğu Şekil 5.21' de görülmektedir.



Şekil 5.21. Farklı Başlangıç Lambda C. Konsantrasyonlarında *R.eutropha* Konsantrasyonu ve % Pestisit Tüketimi (pH=6; T = 20 °C; X₀= 10 mL; C₀= 3 g/L; V_R= 150 mL; KH= 150 rpm)

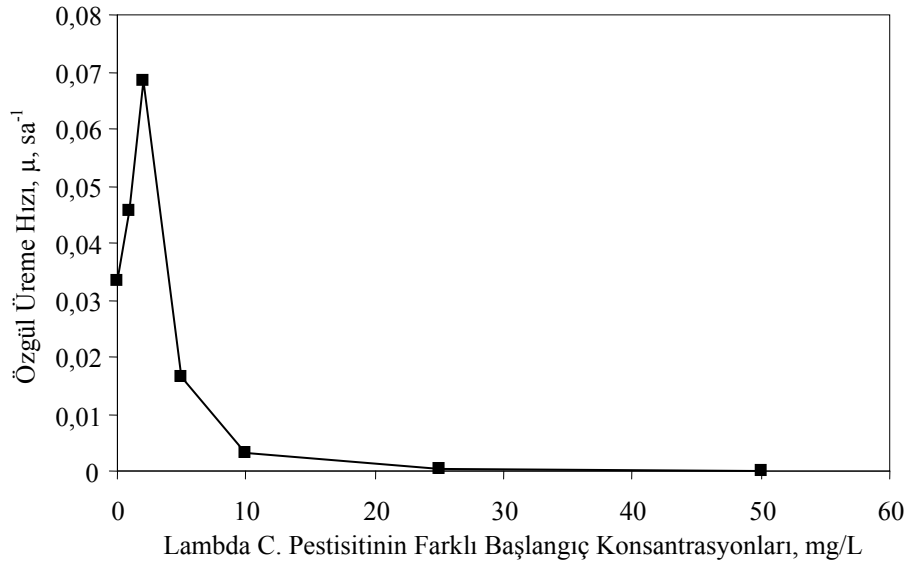
R. eutropha'nın pestisit içermeyen üreme ortamında ilk 12 saatte adaptasyon fazda, 40 saatte ise logaritmik fazda ürediği; pestisit içeren üreme ortamlarında ise düşük konsantrasyonlarda üreme şartlarının değişmediği yüksek konsantrasyonlarda ise üreme gözlenmediği Şekil 5.22'de görülmektedir.



Şekil 5.22. Farklı Başlangıç Lambda C. Konsantrasyonlarında *R. eutropha* Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi (pH=6; T = 20 °C; X₀= 10 mL; C₀= 3 g/L; V_R= 150 mL; KH= 150 rpm)

Başlangıç lambda c. konsantrasyonunun mikroorganizma üreme ve pestisit tüketim hızına etkileri Şekil 5.23 ve Tablo 5.2' de verilmiştir. Şekil 5.23'den başlangıç lambda c. konsantrasyonunun, 2 mg/L'ye kadar artmasıyla özgül üreme hızlarının arttırdığı, maksimum mikroorganizma özgül üreme hızının bu pestisit konsantrasyonunda elde edildiği görülmektedir. Başlangıç pestisit konsantrasyonunun 2 mg/L'nin üzerine çıkması aşırı bir substrat inhibisyonuyla özgül üreme hızının süratle azalmasına neden olmaktadır.

Tablo 5.2 incelendiğinde 2 mg/L pestisit konsantrasyonundan sonra pestisit tüketim yüzdesinin sürekli azaldığı, mikroorganizma ikilenme süresinin (t_d) ise arttığı görülmektedir. Başlangıç pH 'ının 6, sıcaklığın 20 °C, başlangıç pestisit konsantrasyonunun 2 mg/L olduğu optimum koşullarda mikroorganizmanın özgül üreme hızı $\mu=0,0685 \text{ sa}^{-1}$, pestisit tüketim hızı $v= 0,0408 \text{ mg pestisit/g k.mo.sa}$, pestisit tüketim yüzdesi ise 72 saat sonunda % 41,5 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.23. Lambda C. pestisitinin Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarının Özgül Üreme Hızına Etkisi (pH=6; T = 20 °C; X₀= 10 mL; C₀= 3 g/L; V_R= 150 mL; KH= 150 rpm)

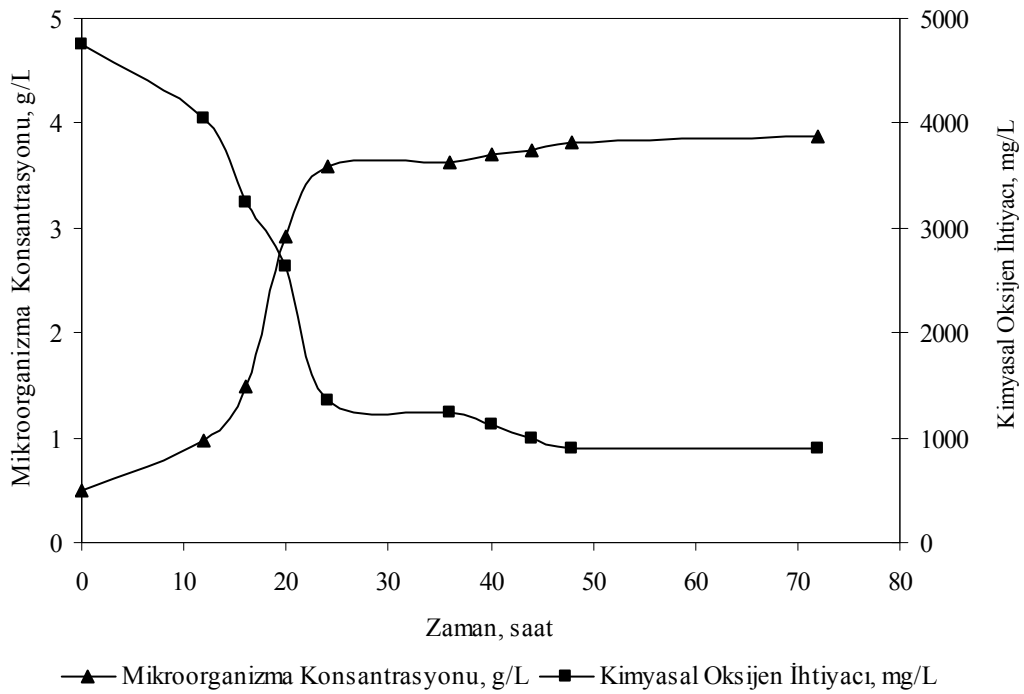
Tablo 5.2. Farklı Lambda C. konsantrasyonlarında elde edilen maksimum mikroorganizma konsantrasyonları, % pestisit tüketim değerleri ve ikilenme süreleri

C _{F0} (mg/L)	C _F (mg/L)	X _m (g.k.mo/L)	% Pestisit Tüketimi	t _d (saat)
0	-	4,46	-	20,88
1	0,69	4,18	31	15,20
2	1,17	3,87	41,5	10,11
5	3,73	1,08	25,4	42,01
10	8,72	0,78	12,8	223,6
25	24,26	0,52	2,96	346,6
50	49,83	0,5011	0,34	693,15

Yüzeysel sulara ölmüş hayvan ve bitki artıkları ile tarımsal artıkların karışmasıyla organik maddelerden kaynaklanan kirlenme ortaya çıkar. Suyun oksijen seviyesindeki değişimler de su kalitesini etkiler. Mikroorganizmalar bu organik maddeleri parçalayarak enerji kaynağı olarak kullanırlar. 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 maddeler arasında dinamik bir denge oluşur.

Suda bulunan organik madde konsantrasyonuna bağı olarak mikroorganizma konsantrasyonu ile orantılı bir oksijen tüketimi ortaya çıkar. Bu durumda sularda oksijen ihtiyacının belirlenmesi amacıyla yapılan kimyasal oksijen ihtiyacı, sudaki organik maddenin asidik ortamda kuvvetli bir oksitleyici tarafından oksitlenmesi için gerekli olan oksijen miktarını gösterir.

Zamanla üreyen *R. eutropha* miktarı artarken, kimyasal oksijen ihtiyacının azaldığı Şekil 5.24’de görülmektedir. Bu sonuç ortamda bulunan organik maddelerin *R. eutropha* tarafından enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla tüketildiğini göstermektedir.

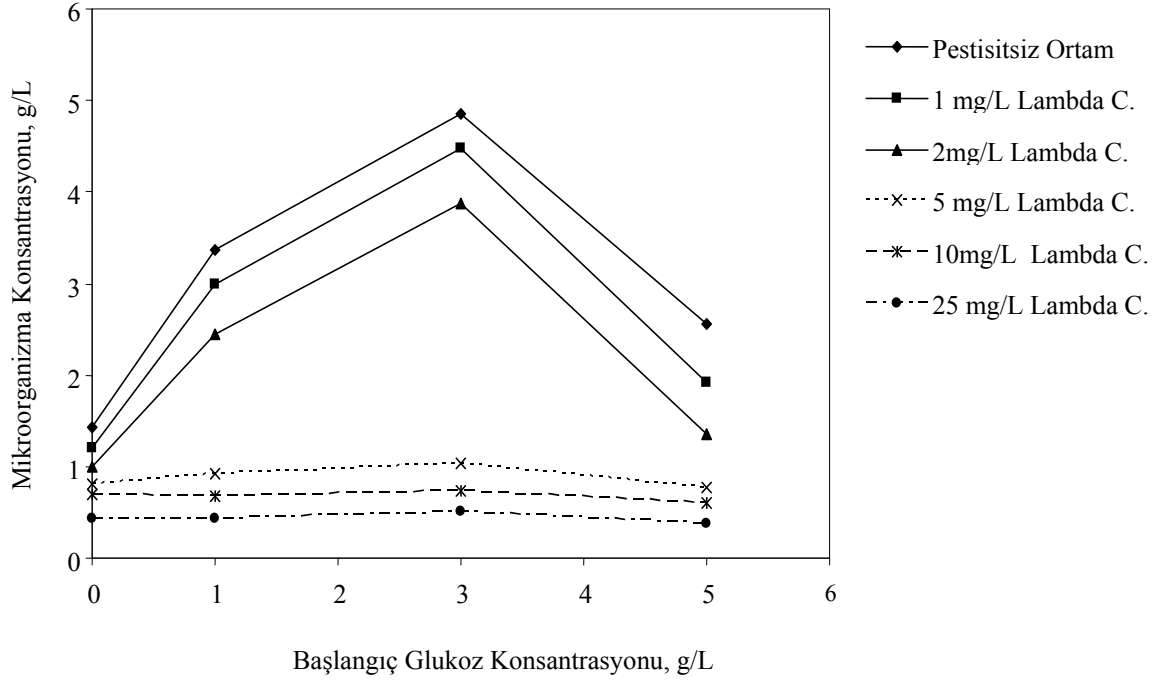


Şekil 5.24 Mikroorganizma Konsantrasyonu ile Kimyasal Oksijen İhtiyacının Zamanla Değişimi (pH=6; T = 20 °C; C_{F0} =2 mg/L Lambda C.; X_0 = 10 mL; C_0 = 3 g/L; V_R = 150 mL; KH= 150 rpm)

5.2.2.4. Başlangıç Glukoz Konsantrasyonunun Etkisi

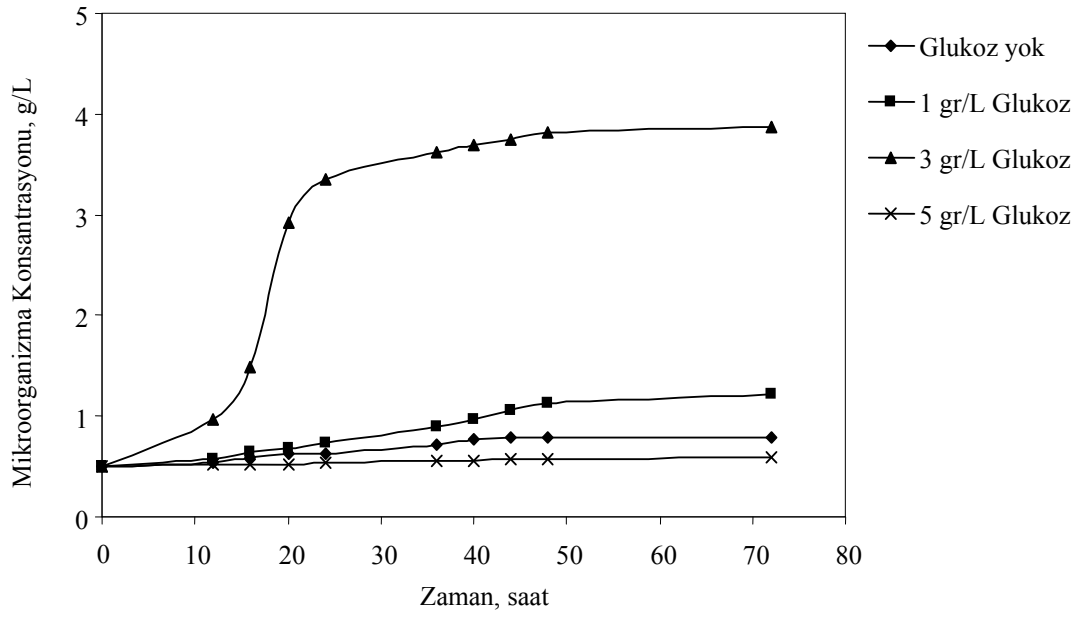
Besi maddesi konsantrasyonu mikroorganizmaların büyümelerini en az pH, sıcaklık ve başlangıç pestisit konsantrasyonu kadar etkilediğini daha öncede belirtmiştik. Farklı glukoz konsantrasyonlarında; glukoz miktarı arttıkça *R. eutropha*'nın konsantrasyonu da artmaktadır. 3 mg/L' ye kadar glukoz konsantrasyonunda mikroorganizma konsantrasyonu artmakta, 3 mg/L' den daha büyük glukoz konsantrasyonlarında ise, mikroorganizma konsantrasyonu azalmaktadır. Glukoz miktarının aynı olmadığı koşullarda ise; hem pestisitli ortama

alıştırılmadan hem de pestisitli ortama alıştırılarak üretilen ve 72 saatte üreme tamamlandıktan sonraki *R. eutropha* konsantrasyonu, pestisit konsantrasyonunun artışına bağlı olarak azalmaktadır (Şekil 5.25).

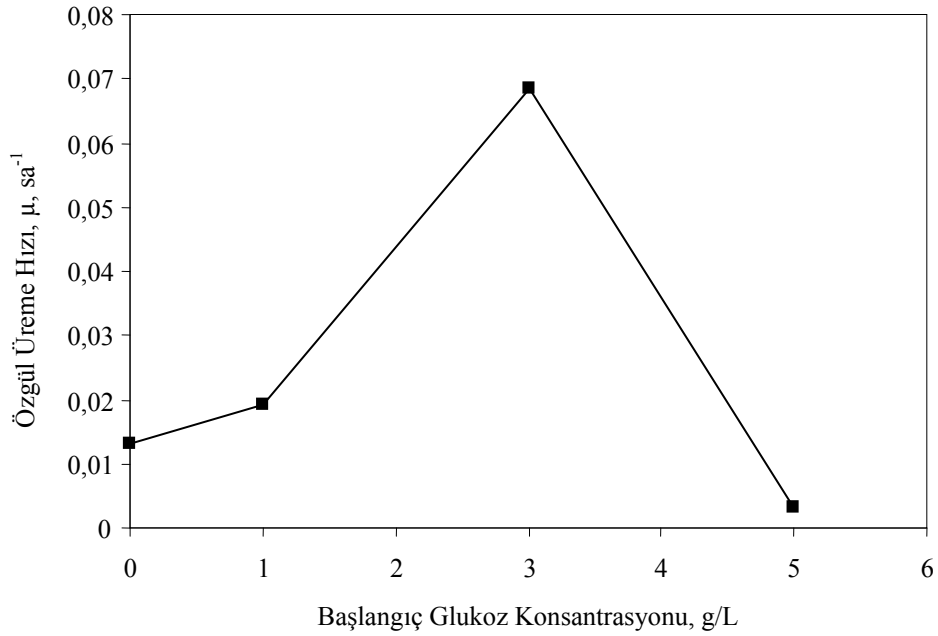


Şekil. 5.25. Farklı Başlangıç Lambda C. Pestisiti Bulunan Ortamda Üreyen *R.eutropha* Konsantrasyonunun Farklı Glukoz Konsantrasyonları İle Değişimi (pH=6; T = 20 °C; X₀= 10 mL; V_R= 150 mL; KH= 150 rpm)

Farklı başlangıç glukoz konsantrasyonlarında, mikroorganizma konsantrasyonunun yaklaşık olarak ilk 40 saatte lineer değiştiği daha sonraki zamanlarda ise sabitlendiği gözlenmiştir (Şekil 5.25). Lineer bölgede elde edilen özgül üreme hızlarının başlangıç glukoz konsantrasyonu ile değişiminde; ortamda bulunan glukozun düşük konsantrasyonlarında hızın düşük olduğu, glukoz konsantrasyonunun artırılmasıyla hızların arttığı Şekil 5.26'da görülmektedir. Lambda C. pestisiti bulunan üreme ortamı için; $\mu_{\max} = 0,0878 \text{ sa}^{-1}$ ve substrat doygunluk konsantrasyonu $K_S = 0,8540 \text{ g/L}$ olarak bulunmuştur.

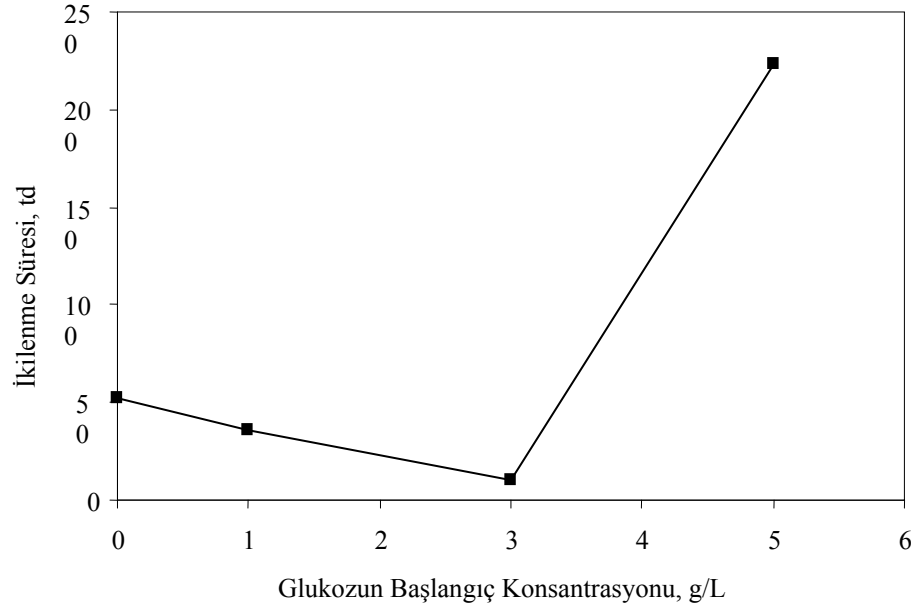


Şekil 5.26. Farklı Başlangıç Glukoz Konsantrasyonlarında *R. eutropha* Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi (pH=6; T=20°C; C_{F0} =2mg/Lambda C.; V_R =150mL; KH=150 rpm)



Şekil 5.27. *R. eutropha*'nın Özgöl Üreme Hızının Başlangıç Glukoz Konsantrasyonu ile Değişimi (pH=6; T= 20 °C; C_{F0} = 2 mg/L Lambda C.; V_R =150 mL; KH=150 rpm)

Glukozun başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak, ikilenme süresinin($t_{1/2}$) değişimi Şekil 5.28’de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi özgül üreme hızının tersine; ikilenme süresi; $C_0=3$ g/L değerine kadar azalmakta, daha sonra ise tekrar artmaya başlamaktadır.



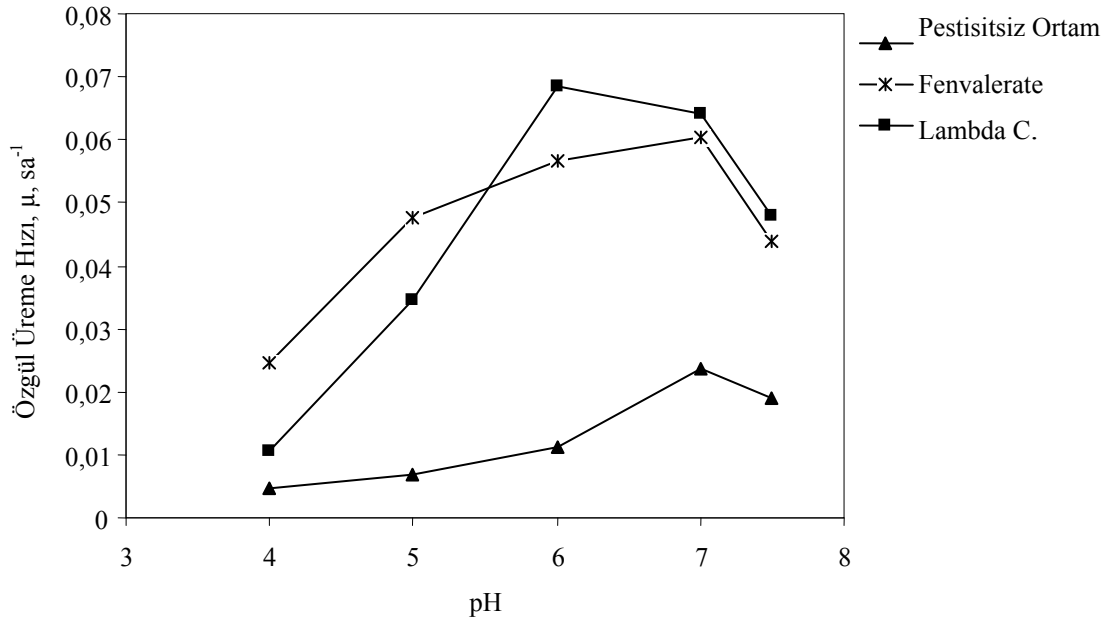
Şekil 5.28. *R. eutropha*’nın İkilenme Süresinin Başlangıç Glukoz Konsantrasyonu ile Değişimi (pH=6; T= 20 °C; $C_{F0}=2$ mg/L Lambda C.; $V_R=150$ mL; KH=150 rpm)

5. 3. Kesikli Çalışan Karıştırılmalı Kaptaki *R. eutropha*'nın Üremesi Üzerine Pestisitlerin Etkisinin Karşılaştırılması

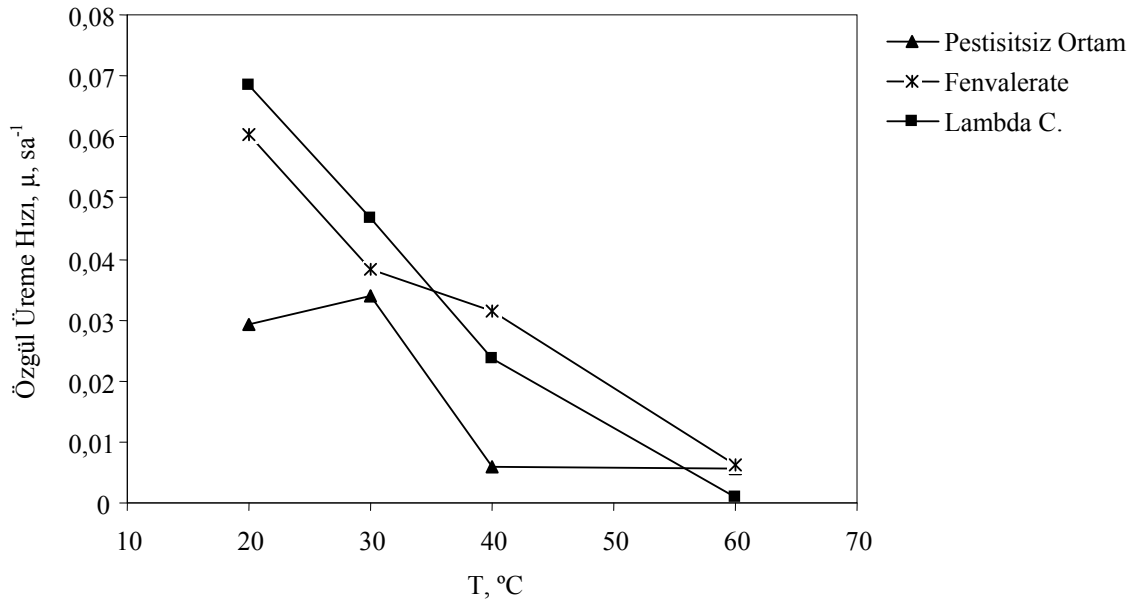
Fenvalerate ve lambda c. pestisitlerini içeren üreme ortamında *R. eutropha*'nın özgül üreme hızı ve pestisit tüketim hızına etkisi için başlangıç pH'ı ve sıcaklık önemli bir parametredir. *R. eutropha*'nın, fenvalerate içeren üreme ortamında başlangıç pH'ının 7; lambda c. içeren üreme ortamında ise başlangıç pH'ının 6 olduğu durumda optimum özgül üreme hızı ve pestisit tüketim hızına ulaşılmıştır (Şekil 5.29 ve Tablo 5.3). Fenvalerate ile yapılan çalışmalarda en yüksek tüketim hızına pH 7' de (% tüketim = 42,5) , lambda c. ile yapılan çalışmalarda en yüksek tüketim hızına pH 6' da (% tüketim = 41,5) ulaşılmıştır. Buna göre fenvaleratenin pH değişimlerine daha duyarlı olduğu söylenebilir. Bu da lambda c. İçin fenvalerateye nazaran daha geniş bir pH aralığında çalışılabilme avantajı sağlar.

Optimum sıcaklıklar ise her iki pestisit için 20 °C' olduğu Şekil 5.30.'da görülmektedir. Çeşitli başlangıç pestisit konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda optimum başlangıç pestisit derişimi 2 mg/L olarak bulunmuştur. 2 mg/L başlangıç pestisit derişimlerine kadar mikroorganizmaların özgül üreme hızı ve pestisit tüketim hızı artmış, daha yüksek konsantrasyonlarda ise azalmıştır (Şekil 5.31). Sonuç olarak fenvaleratenin *R. Eutropha* ile biyodegradasyonunun daha etkili olacağı söylenebilir.

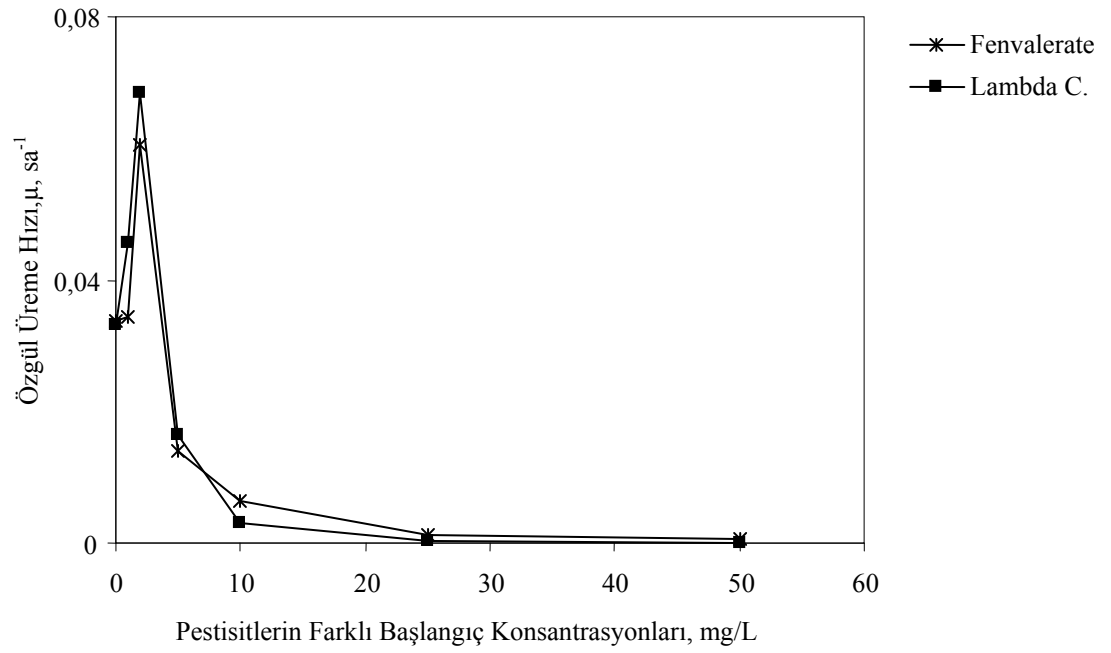
R. eutropha içeren üreme ortamında çeşitli başlangıç pestisit konsantrasyonlarında % pestisit tüketim değerlerinin karşılaştırılması Şekil 5.32'de verilmiştir. Bu grafikte de görüldüğü gibi fenvalerate ve lambda c. pestisitlerinin bulunduğu üreme ortamlarında % pestisit tüketim değerleri birbirlerine çok yakındır. Ayrıca 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.



Şekil 5.29. Başlangıç pH' ının *R. eutropha*' nın özgül üreme hızına etkisi. (T = 20 °C; X₀= 10 mL; KH=150 rpm; C_{F0}= 2 mg/L)



Şekil 5.30. Sıcaklığın *R. eutropha*' nın özgül üreme hızına etkisi (Fenvalerate için pH=7; Lambda C. için pH=6; X₀= 10 mL; KH= 150 rpm; C_{F0}= 2 mg/L)

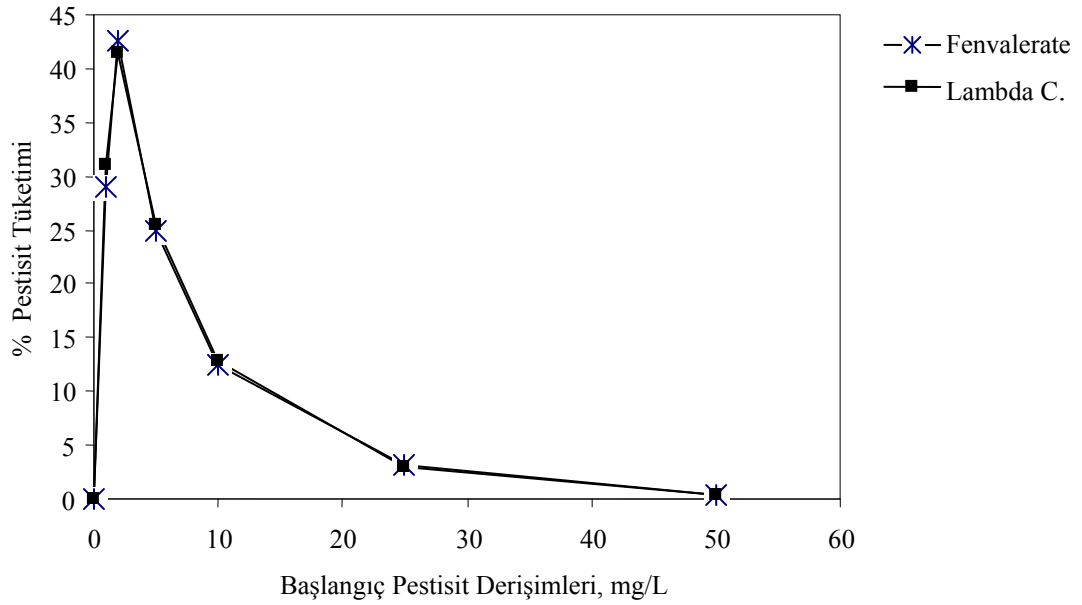


Şekil 5.31. Başlangıç pestisit konsantrasyonlarının *R. eutropha*'nın özgül üreme hızına etkisi.

(Fenvalerate için pH=7, Lambda C. için pH=6; T = 20 °C; X₀ = 10 ml; KH=150 rpm; C_{F0} = 2 mg/L)

Tablo 5.3. *R. eutropha* İçeren Üreme Ortamında Çeşitli Başlangıç Pestisit Derişimlerinde pestisit % tüketim Değerlerinin Karşılaştırılması (Fenvalerate için pH=7, Lambda C. için pH=6)

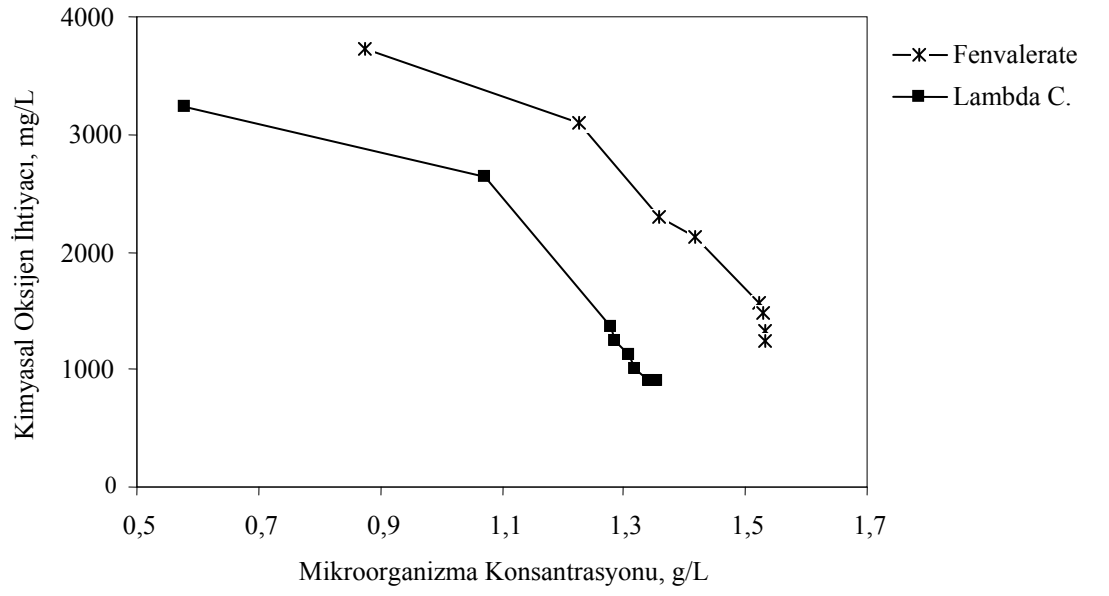
C _{F0} (mg/L) (Fenvalerate, Lambda C.)	% Pestisit Tüketimi (Fenvalerate)	% Pestisit Tüketimi (Lambda C.)
0	-	-
1	29	31
2	42,5	41,5
5	25	25,4
10	12,5	12,8
25	3,12	2,96
50	0,38	0,34



Şekil 5.32. *R. eutropha* İçeren Üreme Ortamında Çeşitli Başlangıç Pestisit Derişimlerinde pestisit % tüketim Değerlerinin Karşılaştırılması (Fenvalerate için pH=7, Lambda C. için pH=6, T = 20 °C, X₀ = 10 mL, KH=150 rpm, C_{F0} = 2 mg/L)

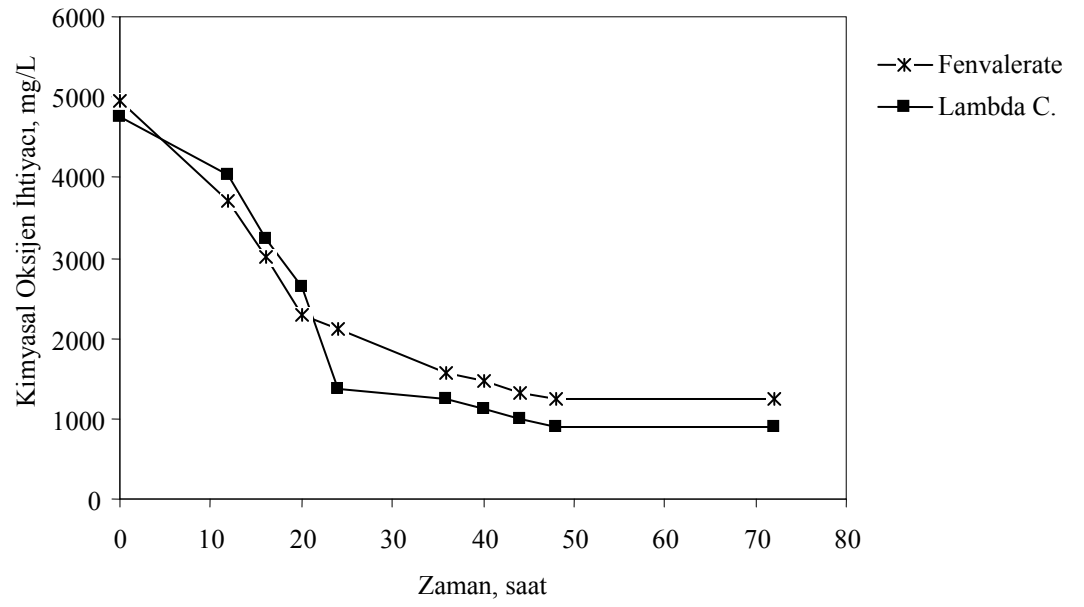
Kimyasal oksijen ihtiyacı kirlilik derecesini belirlemekte kullanılan önemli bir parametredir. Bu parametre ile numune bünyesindeki organik maddeler, kimyasal oksidasyonlar için gerekli oksijen miktarı cinsinden belirlenir ve kimyasal oksijen ihtiyacı, numunedeki organik maddenin asidik ortamda kuvvetli bir oksitleyici tarafından oksitlenmesi için gerekli oksijen miktarını gösterir.

Hem fenvalerate hem de lambda c. içeren üreme ortamında *R. eutropha*'nın özgül üreme hızı ve pestisit tüketim hızına etkisi için kimyasal oksijen ihtiyacı önemli bir parametredir. Şekil 5.33'de görüldüğü gibi *R. eutropha*'nın, fenvalerate pestisitini içeren üreme ortamında kimyasal oksijen ihtiyacı lambda c. pestisitini içeren üreme ortamına göre daha fazladır. Fenvalerate. pestisitini içeren üreme ortamında bulunan organik madde *R. eutropha* tarafından enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla daha fazla tüketilmektedir. Ayrıca üreme ortamında bulunan organik madde aerobik olarak ayrıştırılmaktadır.



Şekil 5. 33. KOİ Değişiminin Mikroorganizma Konsantrasyonuna etkisi ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $X_0=10\text{ mL}$; $KH=150\text{ rpm}$; $C_{F0}=2\text{ mg/L}$)

Fenvalerate ve lambda c. pestisiti içeren üreme ortamında zamanla kimyasal oksijen ihtiyacının azaldığı Şekil 5.34’de görülmektedir. Bu sonuç fenvalerate pestisiti bulunan üreme ortamında bulunan organik maddelerin *R. eutropha* tarafından enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla daha fazla tüketildiğini göstermektedir.



Şekil 5. 34. Zamanın KOİ Değişimine etkisi ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $X_0 = 10\text{ mL}$; $KH = 150\text{ rpm}$; $C_{F0} = 2\text{ mg/L}$)

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sunulan tez çalışmasında pestisitlerin giderimi, *R.eutropha* bakterisi ile kesikli karıştırmalı reaktörde incelenmiştir. Elde edilen veriler kesikli karıştırmalı kapta mikroorganizma sıcaklık, pH, glukoz konsantrasyonu, özgül üreme hızı, substrat (pestisit) tüketim hızları ve substrat tüketim yüzdeleri açısından değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen genel 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. Mikroorganizmalar ortamda bulunan pestisitleri karbon kaynağı olarak tüketmekte ve böylece çok önemli bir çevre kirleticisi olan pestisitleri ortamdaki uzaklaştırmaktadırlar.

Kesikli sistemde, mikroorganizmanın özgül üreme ve substrat tüketim hızına pH, sıcaklık ve başlangıç pestisit konsantrasyonu gibi sistem parametrelerinin etkileri araştırılmış, optimum pH' ı; fenvalerate için 7, lambda c. için ise 6; her iki pestisit için sıcaklık 20 °C ve başlangıç pestisit konsantrasyonu 2 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda; fenvalerate pestisitinin *R. eutropha* bakterisi ile biyodegradasyonunda elde edilen maksimum mikroorganizma özgül üreme hızı 0,088 sa⁻¹, pestisit tüketim hızı ise 0,0483 mg/g k.mo.sa olarak, lambda c. pestisitinin *R. eutropha* bakterisi ile biyodegradasyonunda elde edilen maksimum mikroorganizma özgül üreme hızı 0.0878 sa⁻¹, pestisit tüketim hızı ise 0,0408 mg/g k.mo.sa olarak bulunmuştur.

2 mg/L pestisit konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyonlarda aşırı toksik bileşen inhibisyonunun etkili olduğu gözlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda ise 2 mg/L pestisit konsantrasyonu için kesikli sistemde substrat inhibisyonunun gözlenmediği durumda mikroorganizmanın büyüme hızı substrat derişimine bağlı olarak Monod Eşitliği ile ifade edilmiştir. Bu şartlarda; fenvalerate pestisitinin *R. eutropha* bakterisi ile biyodegradasyonunda elde edilen substrat doygunluk derişimi $K_s=1,371$ mg/L, lambda c. pestisitinin *R. eutropha* bakterisi ile biyodegradasyonunda elde edilen substrat doygunluk derişimi $K_s=0,8540$ mg/L olarak bulunmuştur.

Yapılan öneriler aşağıda sıralanmıştır.

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. 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.

Üreme çalışmalarında kullanılan *R. eutropha*'nın 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 pestisitlerin biyodegradasyonunda; karışık kültürlerle çalışılarak, pestisitlerin üreme hızı üzerindeki artırıcı ve azaltıcı etkileri incelenebilir.

Laboratuar koşullarında gerçekleştirilen bu çalışma endüstriyel bir atık su 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, atık su arıtımında kullanılması, klasik yöntemlere göre pratik ve ekonomik bir procestir.

KAYNAKLAR

- Akman, Y., Ketenoğlu, O., Evren, H., Kurt, L., Düzenli, S., 2000, Çevre Kirliliği (Çevre Biyolojisi), Palme Yayıncılık; Ankara.
- Arda, M., 2000, Temel Mikrobiyoloji, Medisan Yayıncılık; Ankara.
- Bergey, D.H., 1974, Bergey's Manual of Determinative Bacteriology, 8th Edition; William and Wilkins, Baltimor; 219-223.
- Buitron, G., Koeffed, A., Capdeville, B., 1993, Control of Phenol Biodegradation by Using CO₂ Evollution Rate as an Activated Indicator, Enviromental Technology, 14, 227-236.
- Ceritli, İ., 1997, Türkiye'nin Toprak Sorunu, Ekoloji ve Çevre Dergisi; Yıl:6; Sayı:22.
- Delen, N., Özbek, T., 1993, "Pestisitlerin Çevre Kirliliğindeki Rollerini", I.Ulusal Çevre ve Ekoloji Kongresi, Atatürk Kültür Merkezi, İzmir.
- Güler, Ç., Uz, H. ve Sur, H., 1998, Pestistler; Standart Ekonomik ve Teknik Dergi; 440(37) ;54-59.
- Gündüz, T., Çevre Sorunları, A.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü; Ankara, 1998.
- Gürman, A., Pestisitler ve Türkiye'de Pestisit Kullanımı, Çevre Kimya Mühendisliği Dergisi; 138. Sayı, 1993.
- Güvener, A., Pestisit Kalıntı Sorunları, T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Ziraî Müc. ve Kar. Gn. Müd. I.Ulusal Ziraî Mücadele İlaçları Sempozyumu; DİE; Ankara, 27-29 Kasım, 1980.
- Haktanır, K., Çevre Kirliliği; Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, 1985.
- Head, I.M., Cain, R.B., Encanched Pesticide Degradation in Soil-Microbiology Genetics; Pesticide Degradation, 1992.
- Head, I.M., Cain, R.B. and Suett, D.L., Molecular Aspects of Encanched Microbial Degradation of Pesticides; Brighton Crop Protection Conference-Pests and Diseases, 1990.
- Hışıl, Y., Gıdalardaki Pestistlerin Kalıntılarının Kontrolü, Tarım İlaçlarının Kullanılması Semineri, ODTÜ Gaziantep kampüsü; Yayın No:1, Ankara, 27-40, 26-27 Kasım, 1976.
- İleri, R., Çevre Biyoteknolojisi; Değişim Yayınları, Adapazarı, 2000.
- Kargı, F., Çevre Mühendisliğinde Biyoprosesler, D.E.Ü Mühendislik Fakültesi Yayınları, No:234, 57-83, İzmir, 1993.
- Karns, J.S., Mulbry, W.W., Nelson, J.O. and Kearney, P.C., Metabolism of carbofuran by a pure bacteria culture, Pesticide Biochemistry and Physiology; 1986.

- Karns, J.S., Muldoon, T.M., Mulbry, W.W., Derbyshire, M.K. and Kearney, P.C., Use of Microorganisms and Microbial Systems in the Degradation of Pesticides, Biotechnology in Agricultural Chemistry, ASC Symposium Series, 1987.
- Kearney, P.C. ve Kellogg, S.T., Microbial Adaptation of Pesticides, Pure and Appl. Chem., 57, 2, 1985.
- Mulbry, W.W., Karns, J.S., Kearney, P.C., Nelson, J.O., MC Daniel, C.S. and Wild, J.R., 1986, Identification of a plasmid-borne parathion hydrolase gene from *Flavobacterium* sp. Southern hybridization with opd from *Pseudomonas diminuta*, Appl. And Environ. Microbiol..
- Özçelik, S., 1985, Genel Mikrobiyoloji, S.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları.
- Özer, D., 2005, Enzim Teknolojisi Ders Notları.
- Qiao, L., Yan, H., Shang, X., Zhou, T., Zhang, Y., 2003, Biodegradation of Pesticides by Immobilized Recombinant *Escherichia Coli*.
- Pekin, B., 1979, I.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.
- Ramanand, K., Shormila, M. and Sethunathan, N., 1988, Mineraization of Carbofuran by a soil bacterium, Appl. Environ. Microbial.
- Sayın, M., 1988, Pestisitler ve Toprak, Çevre ve İnsan, Sayı: 3.
- Skipper, B., Boyd, M., Martin, B. And Royals, J., 2001, Enhanced Biodegradation of Nematicur, Clemson.
- Söyler, G.S., Hooper, S.W., Layton, A.C. and King, J.M.H., 1990, Catabolic Plasmids of Environmental and Ecological Significance, Microbial Ecology.
- Şanlı, Y., 1984, Çevre Sorunları ve Besin Kirlenmesi, S.Ü. Veteriner Fakültesi Dergisi, Özel Sayı, 17-37.
- T.Ç.S.V. Yayını, 2003, "Türkiye'nin Çevre Sorunları", Ankara.
- Tomasek, P.H. and Karns, J.S., 1989, Cloning of a carbofuran hydrolase gene *Achromobacter* sp. Strain WM111 and its expression in gram-negative bacteria, J. Of Bacteriology.

- Toros, S., 1976, “Bitki Koruma İlaçlarının Çevreye Bulaşmasının Nedenleri ve Bazı Öneriler”, Tarım İlaçlarının Kullanılması Semineri, O.D.T.Ü Gaziantep Kampüsü, Yayın No:1, Gaziantep.
- Tutarlı, A., 1991, Elazığ’da Kullanılan Pestisitlerin Topraktaki Kalıntılarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Uslu, O., Türkmen, A., 1987, “Pestisitler”, Su Kirliliği ve Kontrolü, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi:1, İzmir.
- Uygun, N., 1976, “Tarım Savaş İlaçlarının Olumsuz Etkileri”, Tarım İlaçlarının Kullanımı Semineri, O.D.T.Ü Gaziantep Kampüsü, Yayın No:1 Gaziantep.
- Ünal, G., Gürkan, M.O., 2001, “İnsektisitler, Kimyasal Yapıları, Toksikolojileri ve Ekotoksikolojileri”, Ankara.
- Ünlü, K., Özenirler, G. Ve Sözüdoğru, S., 1997, Türkiye’de Yaygın Olarak Kullanılan Pestisitlerin Kirlilik Potansiyellerine Göre Sınıflandırılması, Tr. J. Of Engineering and Enviromental Sciences, 21, 189-202.
- William, M.D., Coates, J.A., Garcia, K.L., Signorella, L.L. and 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.

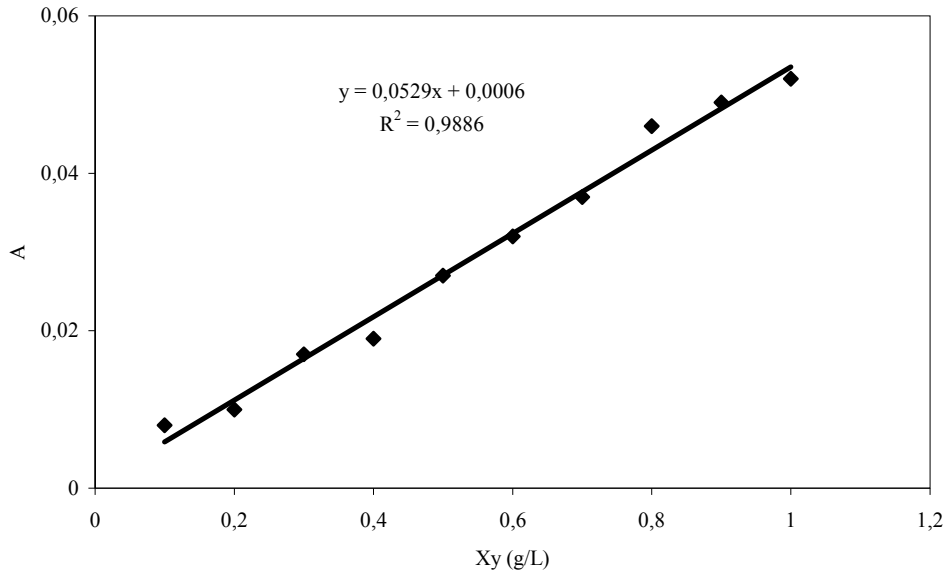
ÖZGEÇMİŞ

10.08.1982’ de, Siirt’te doğan İrem ÖZDEMİR ATAY ilk ve orta öğretim eğitimini Aksaray’da tamamlamıştır. Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 2003-2004 öğretim yılında mezun olduktan sonra, 2004-2005 yılında Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimine başlamıştır. Aralık 2006 itibariyle DSİ Genel Müdürlüğü 26.Bölge Müdürlüğü Artvin’de Çevre Mühendisi olarak çalışmaktadır.

EKLER

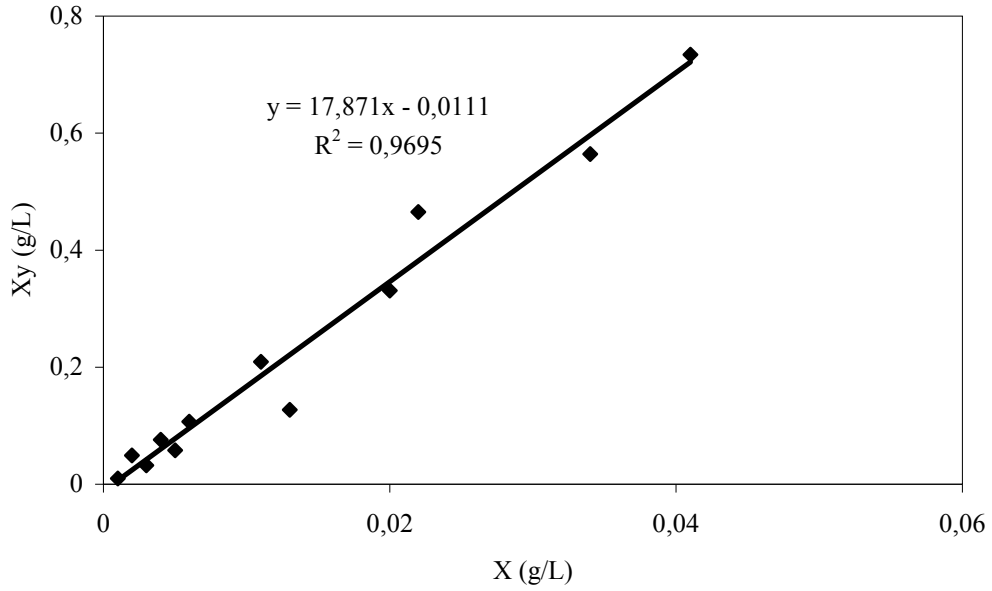
EK 1. Mikroorganizma Derişimi Tayini

Mikroorganizma derişimi spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Bunun için öncelikle, 1gr/L ye kadar farklı derişimlerde hazırlanan mikroorganizma çözeltilerinin uygun dalga boyu olarak seçilen 400 nm’de absorbanslarının okunmasıyla yaş mikroorganizma çalışma doğrusu oluşturulmuştur (Şekil E.1.1.). Verilerin değerlendirilmesinde kuru mikroorganizma ağırlığı kullanıldığından, yaş ve kuru ağırlık arasındaki ilişkiyi belirlemek üzere mikroorganizma, sıvı ortamda üretilip santrifüjlenerek ayrılmış, ayrılan mikroorganizmalar değişik ağırlıklarda tartılarak, 50 °C’ deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuş ve tekrar tartılarak kuru ağırlıkları saptanmıştır. Kuru ağırlığa karşı yaş mikroorganizma ağırlığı grafiğe geçirilerek *R.eutropha* bakterisi için kuru mikroorganizma çalışma doğrusu elde edilmiştir (Şekil E.1.2.).



Şekil E.1.1. Yaş Mikroorganizma Çalışma Doğrusu

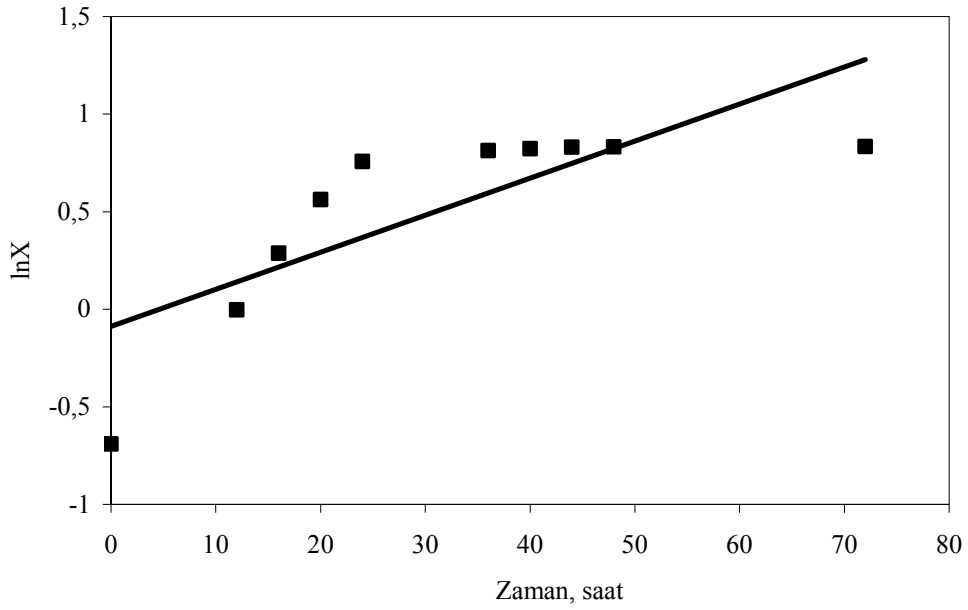
Analiz için, fermentasyon ortamından alınan 5 mL örnek 5000 devirde 5 dakika santrifüjlenmiş, tüpte kalan mikroorganizma kütlesi su ile tekrar 5 mL' ye seyreltilerek 400 nm'de suya karşı absorbans okunmuş ve çalışma doğruları kullanılarak kuru mikroorganizma ağırlığı saptanmıştır.



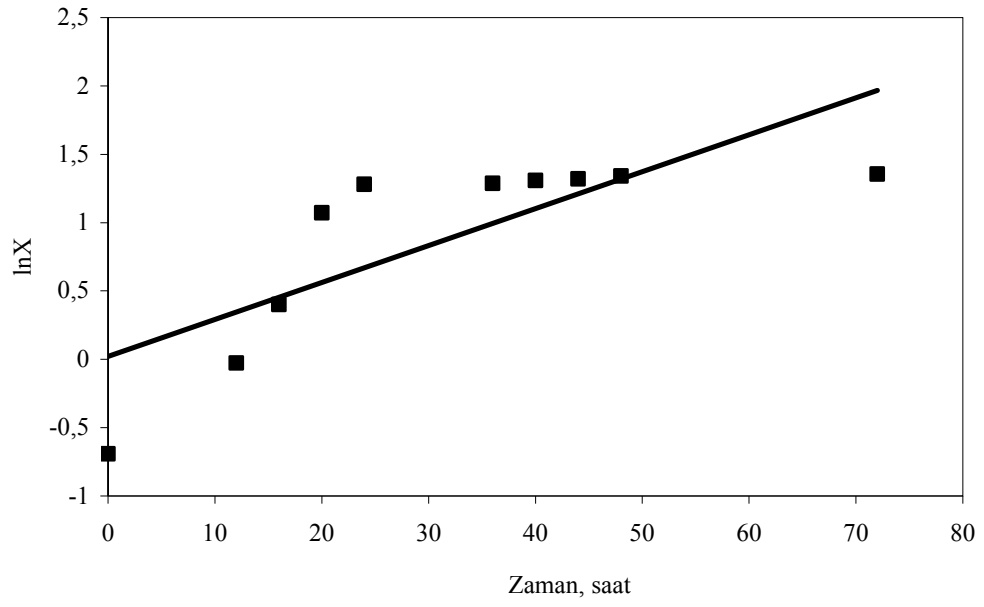
Şekil E.1.2. Yaş Ağırlık- Kuru Ağırlık Çalışma Doğrusu

EK 2. 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 karşı t grafiğı çizilmiş ve üstel üreme bölgesindeki en uygun noktalardan geçen doğruyun eğimi hesaplanarak μ değeri bulunmuştur. Örnek olarak Şekil E.2.1.' de ve Şekil E.2.2.'de 2 ppm fenvalerate ve 2 ppm lambda c. içeren ortamda elde edilen $\ln X'$ e karşı t grafiklerinden fenvalerate $\mu = 0.0604 \text{ sa}^{-1}$ ve lambda c. için $\mu = 0,0685 \text{ sa}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil E.2.1. 2 ppm fenvalerate başlangıç konsantrasyonunda $\ln X'$ in zamanla değışimi
(pH 7, T= 20 °C, X_0 = 10 mL, KH=150 rpm, C_{F0} =2 ppm)



Şekil E.2.2. 2 ppm lambda c. başlangıç konsantrasyonunda $\ln X'$ in zamanla değişim
(pH 6, T= 20 °C, X_0 = 10 mL, KH=150 rpm, C_{F0} =2 ppm)

EK 3. Kesikli Karıştırılmalı Kapta Substrat Tüketim Hızı Değerlerinin Hesaplanması

Kesikli karıştırılmalı kapta substrat tüketim hızı Eş.3.3 ile verilmiştir. Başlangıç pestisit derişiminin 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. Pestisitlere ait tüketim değerleri analizlerin yapıldığı Ankara Zirai Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü'nden alınmıştır. Örnek olarak fenvalerate pestisiti için yapılan hesaplamalar Eş 3.3'den yararlanılarak aşığıda verilmiştir.

$$-\frac{dC}{dt} = 0,01806 \text{ ppm fenvalerate/L.s.a}$$

olarak bulunmuştur. Üstel üreme bölgesindeki ortalama kuru mikroorganizma ağırlığı ise 3,7393 g k.mo./L' dir. Buna göre pestisittüketim hızı;

$$v = (1/3,7393)(0,01806) = 0,0483 \text{ mg pestisit/g kmo.sa}$$

olarak elde edilmiştir.

Kesikli Karıştırılmalı Kapta Substrat % Tüketim Değerinin Hesaplanması

Kesikli karıştırılmalı kapta substrat % tüketim değeri aşığıdaki şekilde tanımlanır;

$$\% \text{ Tüketim} = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100 \quad \text{ve } C_o = 2 \text{ ppm fenvalerate ve } C = 1,15 \text{ ppm (mg/L) fenvalerate}$$

alınarak buradan

$$\% \text{ Tüketim} = \% 42,5 \text{ olarak bulunur.}$$

Mikroorganizma Konsantrasyonu Analizi

Biyodegradasyon çalışmalarında kullanılacak *R.eutropha* 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.