PESTİSİT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ FENTON PROSESİ İLE ARITIMI

Fatih Ahmet GÖKTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KONYA - 2007

T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PESTİSİT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ FENTON PROSESİ İLE ARITIMI

Fatih Ahmet GÖKTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KONYA - 2007

T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PESTİSİT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ FENTON PROSESİ İLE ARITIMI

Fatih Ahmet GÖKTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 30.07.2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Kemal GÜR
(Başkan)

Yrd. Doç. Dr. Şükrü DURSUN
(Üye)

Yrd. Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR
(Üye)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PESTİSİT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ FENTON PROSESİ İLE ARITIMI

Fatih Ahmet GÖKTÜRK
Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Kemal GÜR
2007, 84 Sayfa

Jüri: Prof. Dr. Kemal GÜR
Yrd. Doç. Dr. Şükrü DURSUN
Yrd. Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR

Son yıllarda yapılan çalışmalarda da görüldüğü gibi pestisit (tarımsal ilaç) ve azotlu gübre kullanımı sonucu yeraltı su kaynakları kirlenmektedir. Birçok ülkede olduğu gibi ülkemizde de kontrolsüz ve bilinçsizce kullanım sonucunda su ve toprak ortamında giderek artan miktarlarda pestisit kirlenmesi görülmektedir. Pestisit kaynaklı kirlenmenin en önemli kısmı, tarımsal alanlarda ortaya çıkmaktadır. Pestisit üretim tesislerinde kazanların yıkanması ile deşarj sistemlerine önemli miktarda pestisit verilmektedir. Bu çalışmada bir pestisit endüstrisi atık suyu kullanılmıştır. Kimyasal yöntemde (CaOH), KOI giderme verimi %86,1 olurken, Vakum sisteminde; 250 mg/L $KMnO_4$, 1 ml H_2SO_4, 5 mg/L Polielektrolit ve 2000 mg/L CaOH uygulaması ile %88,5, fenton prosesi ile %97,9 KOI giderme verimi elde edilmiştir. Bu da gösterir ki fenton prosesi pestisit içeren atık suların arıtımında en uygun yöntemlerden birisidir.

Anahtar Kelimeler : Pestisit, Fenton Endüstriyel Atıksu, Kimyasal Arıtım, KOI.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

REMOVAL OF PESTICIDE INDUSTRY WASTE WATER BY FENTON PROCESS

Fatih Ahmet GÖKTÜRK

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Kemal GÜR

2007, 84 Page

Jurry: Prof. Dr. Kemal GÜR

Asst. Prof. Dr. Şükrü DURSUN

Asst. Prof. Dr. Celalettin ÖZDEMİR

According to studies in last years; ground water sources is polluted using pesticide end compost with nitrogen. In our country (like most of others); results of using without control and aware, pollutin by pesticide is rising in water and land. The most important space of pesticide polluting can be viewed in agricultural area. In pesticide production facilities; with washing the caldrons, a big quantity of pesticide is sending to discharge systems. In this study, a "pesticide industry waste water" was used. In chemical method (CaOH), COD correction efficiency is being 86.1%; in vacuum system; applicating with 250 mg/L $KMnO_4$, 1 ml H_2SO_4, 5 mg/L polielectrolit and 2000 mg/L CaOH, efficiency is being 88.5%; with fenton process, the efficiency is being 97.9%. This values displays that; fenton process is the most optimal method from the other optimals.

Key Words: Pesticide, Fenton, Industrial Wastewater, Chemical Treatment, COD.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezimi tamamladığım Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na teşekkür ederim. Bilimsel ve fiziksel şartların hazırlanmasında önemli yardımlarından dolayı öncelikle danışmanım Prof. Dr. Kemal GÜR'E teşekkür ederim.

Deneyleri yaparken yol gösteren Yrd. Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR, Arş. Gör. Serkan ŞAHİNKAYA'YA da yardımlarından ve verdiği moral destekten dolayı eşim Zerrin GÖKTÜRK'E de teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

1961 yılında Çamdere' de doğdum. Sırasıyla Malatya Mustafa Necati Bey İlkokulu (1972), Malatya Polat Ortaokulu (1975), İstanbul Kuleli Askeri Lisesi (1978), Kara Harp Okulu (1982) ve Sınıf Okulu, Akademi ve Selçuk Üniversitesi Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı'ndan Yüksek Lisansımı tamamladım. Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Tez aşamasında öğrenime devam etmekteyim. 1985 yılında Matematik Öğretmeni Zerrin Hanım ile hayatımı birleştirdim. 1988 doğumlu Şeyma ve 1989 doğumlu Sinan Çağatay isimli iki çocuk babasıyım.

Çevre bilimleri ile ilgili eğitim aldığım konularda görev yaptığım kuruma her türlü eğitim, bilimsel yayın, denetim, göreve yönelik teşkilatlanma vb. gibi faaliyetlerde Çevre Biliminin bilincinin korunması ile kolluğun bu görevleri yaparken kanuni prosedüre uygun yapılanması konularında destek verdim.

Türk Silahlı Kuvvetleri'ne 1982 yılında katıldım. Ve Silahlı Kuvvetlerin Türkiye Sathındaki çeşitli birliklerinde Komuta Kademesinde üstün hizmetle görev yaptım. Halen Konya Jandarma Bölge Komutanlığı'nda Kurmay Başkanı olarak görev yapmaktayım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **ii**
ABSTRACT ..... **iii**
TEŞEKKÜR ..... **iv**
ÖZGEÇMİŞ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **viii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **ix**

l.Giriş **1**
2.Pestisitlerin Tanımı, Çeşitleri ve Özellikleri ve Artırılabilirlikleri **4**
2.1. Pestisitlerin Tanımı 4
2.2. Pestisitlerin Çeşitleri ve Özellikleri 5
2.2.1. Pestisitlerin toprak kolloidleri tarafından tutulması 10
2.2.2.Pestisitlerin toprakta parçalanması 14
2.2.3.Pestisitlerin toprak içerisindeki hareketi 15
2.2.4.Topraktan pestisit kayıpları 16
2.2.5.Toprakta pestisit akıbetinin kontrolü 17
2.3. Pestisitlerin Kullanım Alanları 18
2.3.1. Dünya'da Pestisit Kullanımı 18
2.3.2. Türkiye'de Pestisit Kullanımı 21
2.3.2.1.Tarımsal ilaç kullanımında yapılan yanlışlıklar ve insan sağlığı üzerine etkileri 27
2.4. Pestisitlerin İnsan ve Hayvanlara Etkisi 29
2.4.1. Pestisitlerin Çevre ve İnsana Olumsuz Etkileri 29
2.4.1.1. Pestisitlerin Hayvanlara Olumsuz Etkileri 34
2.4.1.2. Çiftlik hayvanlarına etkisi 34
2.4.1.3. Faydalı böceklere etkileri 35
2.4.1.4. Arılara etkileri 36
2.4.1.5. Balıklara etkileri 37

2.4.1.6. Kuşlara ve yaban hayvanlarına etkileri 38
2.5. Pestisitlerin Çevreye Olan Etkileri 38
2.5.1. Pestisitlerin Suya Olan Etkisi 38
2.5.2. Pestisitlerin Toprağa Olan Etkisi 40
2.5.2.1.Pestisitlerin topraklarda meydana gelen bir kısım biyolojik ve biyokimyasal olaylar üzerine etkisi 42
2.6. Pestisitlerin Birikimi ve Bozunumu 44
2.6.1. Pestisitlerin Bozunma Yolları 44
2.6.1.1.Biyolojik olmayan bozunma 45
2.6.1.2.Kimyasal bozunma 45
2.6.1.3.Fotokimyasal bozunma 46
2.6.1.4.Mikrobiyal bozunma 46
2.6.2.Gıdalardaki Pestisit Kalıntıları 47
2.6.2.1. Pestisit kalıntılarının azaltılma yolları 49
2.7. Pestisitlerin Analiz Yöntemleri 54
2.8. Pestisit Arıtım Yöntemleri 55
2.9. Atıksulardan Pestisit Arıtımı İle İlgili Yapılan Çalışmalar 56
2.10. Çalışmanın İçeriği 58
3. Materyal ve Metod 60
4. Araştırma Sonuçları 63
5. Tartışma 78
6. Sonuç ve Öneriler 80
7. Kaynaklar 81

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge l. Pestisitlerin Sınıflandırılması 8
Çizelge 2. Bazı Biositlerin Topraktaki Kalıcılık Durumları 9
Çizelge 3. Dünya pestisit aktif madde tüketimi 1993-1998 (milyar $)(Agrow,1995) 19
Çizelge 4. Tarım ilaçlan tüketim miktarları, ton(Tisit,1996) 23
Çizelge 5. Ortak Pazar ülkelerinde etkili araziye hektar başına düşen tarım ilacı etkili maddesi miktarı ve Türkiye ile kıyaslanması(Tisit,1996) 25
Çizelge 6. Türkiye'de ruhsatlı tarım ilaçları(Amonymous,1996) 26
Çizelge 7. Pestisitlerin topraktaki kalıcılık durumları(Öztürk,1990) 41
Çizelge 8. Her Bir Numuneye Uygulanan Kimyasallar ve Dozları 64
Çizelge 9. Her Bir Numune İçin Okunan KOI Değerleri ve Numune Özellikleri 65
Çizelge 10. Her Bir Numuneye Uygulanan Kimyasallar ve Dozları 67
Çizelge 11. Her Bir Numune İçin Okunan KOI Değerleri ve Numune Özellikleri 67
Çizelge 12. Her Bir Numuneye Uygulanan Kimyasallar ve Dozları 69
Çizelge 13. Her Bir Numune İçin Okunan KOI Değerleri ve Numune Öz. 69
Çizelge l4. Her Bir Numuneye Uygulanan Kimyasallar ve Dozları 71
Çizelge l5. Her Bir Numune İçin Okunan KOI Değerleri ve Numune Özellikleri 72
Çizelge 16. Her Bir Numune İçin Okunan KOI Değerleri ve Numune Öz. 74
Çizelge l7. Her Bir Numuneye Uygulanan Kimyasallar ve Dozları 75
Çizelge 18. Her Bir Numune İçin Okunan KOI Değerleri ve Numune Öz 76
Çizelge 19. Her Bir Numune İçin Okunan KOI Değerleri ve Numune Öz. 78

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Pestisitlerin çevredeki sirkülasyonu 5
Şekil 2. Pesitisitleri toprak içerisindeki hareketleri 10
Şekil 3. Dünyada Tarım İlacı Kullanımının Pestisit gruplarına göre dağılımı 19
Şekil 4. Tarım ilaçlarının bölgesel dağılımı 20
Şekil 5. Formulasyon tiplerine göre dünyada pestisitlerin kullanımı 20
Şekil 6. Ürünlere göre dünyada tarım ilacı kullanımı 21
Şekil 7. Çeşitli toksik maddelerin kirlettiği çevre ve insan 31
Şekil 8. Jar testi düzeneği 61
Şekil 9. Farklı Kireç Dozları İçin Bulunan KOI Değerleri 67
Şekil 10. Farklı $KMnO_4$ Dozları İçin Bulunan KOI Değerleri 69
Şekil 11. Farklı $KMnO_4$ Dozları İçin Bulunan KOI Değerleri 71
Şekil 12. Farklı $KMnO_4$ Dozları İçin Bulunan KOI Değerleri 73
Şekil 13. Farklı Demir(ll)Sülfat Dozları İçin Ölçülen KOI Değerleri 75
Şekil 14. Farklı NaOH Dozlarının KOI Sonuçlarına Etkisi 77

I.GİRİŞ

Günümüzde hızla artan dünya nüfusunun en önemli problemlerinden biri beslenme problemidir. Hızlı nüfus artışına rağmen günümüzde tarım topraklarının kısıtlı olması sonucunda, birim alandan en iyi verimin alınması gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Öte yandan FAO verilerine göre mevcut dünya nüfusunun %40'ı yeterli seviyede beslenememekte, bunun sonucunda da açlık ve sefaletten dolayı her yıl binlerce kişi ölmektedir. Bugün tarımsal ilaçların kullanılmaması durumunda, bazı ürünlerde ortalama %65 civarlarında kayıpların meydana gelebileceği tahmin edilmektedir. Örneğin; buğday üretiminde, yabancı ot, sürme, süne, kımıl gibi zararlılarla zirai mücadele yapılmadığı takdirde ürün kaybının değeri trilyonlarla ifade edilmektedir. Halbuki bu kayıp birkaç milyarlık ilaçlama masrafı ile asgari düzeye indirilebilmektedir (Özge ve Öztürk,1978).

Bitki ve hayvanlara zarar veren canlı organizmalara karşı kullanılan kimyasal ilaçların tümüne pestisit adı verilmektedir. Bir başka ifadeyle pestisit, gıda maddelerinin üretimi, tüketimi ve depolanması sırasında besin değerini bozan ve bitkilere zarar veren böcekleri, mikroorganizmaları ve diğer zararlıları yok etmek için kullanılan kimyasal maddelerdir. Pestisitleri, mantarlara karşı kullanılanları fungisitler, bakteri öldürücüler(bakterisitler), akar öldürücüler(akarisitler), böceklere karşı kullanılanları insektisitler, yabancı otlara karşı kullanılanları herbisitler ve çeşitli kemiricilere karşı kullanılanları rodendisitler şeklinde sınıflandırmak mümkündür.

Bugün dünyada bu tip pestisitlerin üretimini yapan yaklaşık 1500 civarında firma mevcut olup, bunların yaklaşık %90'ı pestisit aktif maddesinin üretimini üstlenmiştir. Bu firmaların çoğu patent koruması alınmış olan maddeleri üretmekte olup, yeni sentez çalışmaları yapan firmaların sayısı ise 50 civarındadır. Bu firmalar her yıl yeni aktif maddeler geliştirmek için binlerce sentez yapmaktadır.

Günümüzde yaklaşık 1500 civarında pestisit aktif(etkili) maddesi mevcuttur(Anonim,1980). Dünya nüfusunun hızla artmasına karşılık, gıda maddelerinin üretiminde önemli bir gelişmenin olmaması bütün ülkeleri üretimi arttırma problemi ile karşı karşıya bırakmış olup, tarım ürünlerini zararlı böceklerden, patojenlerden ve yabancı otlardan korumak ve açlık tehlikesini önlemek için II. Dünya Savaşı yıllarında keşfedilen pestisitlerin tarımsal mücadelede kullanılması kaçınılmaz hale gelmiştir.

Türkiye'de ise ilk defa 1965 yıllarında kullanılmaya başlanan pestisitlerle ürün artışında büyük bir gelişme görülmüştür. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı verilerine göre Türkiye'de her yıl ortalama 30000 ile 35000 ton arasında pestisit kullanılmaktadır. Kullanılması kaçınılmaz bir zorunluluk olan pestisitler, toprağa, bitkiye veya tohuma uygulama esnasında maddenin kimyasal özelliklerine bağlı olarak çeşitli taşınımlar sonucunda önemli çevre sorunlarına neden olmaktadırlar. Bu ilaçlar zararlı etkilerini yavaş yavaş ve uzun süre içerisinde belli etmeden yaptıklarından dolayı tehlikesinin ne derece büyük ve önemli olduğu hala kavranamamıştır.

Kullanılan pestisitlerin bir bölümü buharlaşarak atmosferde kalıcı toksik madde birikimine neden olurken, bir bölümü de fotokimyasal yollarla parçalanarak toksik ya da toksik olmayan maddelere dönüşmektedir. Bir bölümüyse toprakta tutulmakta, toprağı kirletmekte, toprak içerisinde kimyasal olaylar ve mikroorganizmalar tarafından mikrobiyolojik ve kimyasal reaksiyonlar vermektedir. Bir kısmı ise yağmur, sel ve kar suları ile toprak yüzeyinden sürüklenerek nehir, göl ve yeraltı sularını kirletmektedir. Ayrıca bitkiler tarafından bünyelerine alınan pestisitler bitki, yaprak ve meyvelerinde birikmektedirler. Bu toksik besinleri tüketen bitki ve hayvanlarda akut ve kronik zehirlenme olaylarına rastlanmakta, bünyede biriken pestisitler çeşitli hastalıklara neden olmaktadır. Hiç pestisit uygulaması yapılmayan kutuplarda yaşayan canlılarda bile DDT'nin saptanması pestisitlerin dünyadaki sirkülasyonunu göstermektedir.

Ayrıca pestisitlerin devamlı kullanılması sonucunda bazı hastalık etmeni mikroorganizmaların zamanla pestisitlere karşı direnç kazandığı saptanmıştır. Pestisit kullanımı sonucunda meydana gelen bir diğer etki ise pestisitlerin hedef

olarak seçildiği zararlı ve hastalık etmeni canlılar dışında diğer canlılara da zarar vermesidir. Pestisitlerin bilinçsizce ve gereğinden fazla kullanımı, depolanması ve artan ilaçların bertarafı esnasında yeterli özeni gösterilmemesi sonucunda da yine kullanılması kaçınılmaz olan pestisitlerin çevreye verdiği zararlar büyümektedir.

Tarımsal ilaçların kullanımı bir taraftan tarımsal üretimi arttırırken diğer taraftan bilinçsiz ve hatalı kullanım sonucu doğrudan ya da dolaylı yollardan insan ve çevre sağlığı problemlerini de beraberinde getirirler. Pestisitler tavsiye edilen dozların üzerinde kullanıldıklarında, gereğinden fazla sayıda ilaçlama yapıldığında, gerekmediği halde birden fazla ilaç karıştırılarak kullanıldığında veya son ilaçlama ile hasat dönemi arasında bırakılması gereken süreye riayet edilmediği durumlarda gıda maddelerinde fazla miktarda kalıntı bırakabilirler. Yüksek dozda pestisit kalıntısı içeren gıdalarla beslenen insanlarda ve çevredeki diğer canlılarda akut veya kronik zehirlenmelere neden olabildikleri gibi, özellikle bazı ürünlerde aroma ve kalite değişimleri meydana getirebilirler (Henning et al, 1954).

Çeşitli gıda maddelerinde, bitkilerde ve hayvansal ürünlerdeki az miktardaki pestisit kalıntılarının tespiti oldukça zor ve komplike bir işlemdir. Gıdalardaki pestisit analizlerinde genellikle birden fazla pestisit aktif maddesi ile karşılaşılabilmektedir. Pestisit kullanmanın tartışılmaz faydalarına rağmen, özellikle gıdalar vasıtasıyla insan vücudunda akümüle olması ve çevre kirliliği üzerine olumsuz etkisi bu bileşiklerin zararları konusunda insanoğlunu gün geçtikçe daha fazla endişeye sevk etmektedir.

Pestisit analizlerinde, çeşitli iç ve dış faktörlerin etkisi ile çok daha komplike yeni kimyasal maddelerin meydana gelmesi ve bu maddelerin kullanılan pestisitlerden daha fazla zehirli etkiye sahip olması, gerek analizlerin güçlenmesine ve gerekse insan sağlığı üzerine olumsuz etkiyi arttırmaktadır.

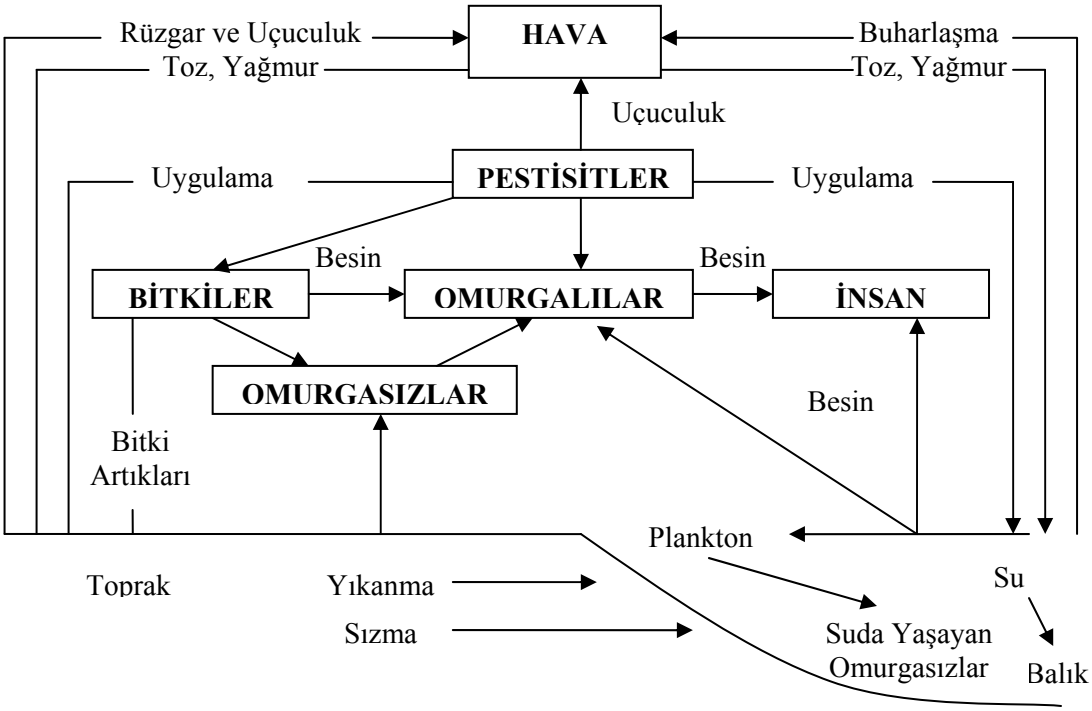
2. PESTİSİTLERİN TANIMI, ÇEŞİTLERİ, ÖZELLİKLERİ VE ARITILABİLİRLİKLERİ

2.1. Pestisitlerin Tanımı

Türkiye'de 60'ın üzerinde ekonomik öneme sahip kültür bitkisi yetiştirilmekte olup, bu bitkilere 250'ye yakın zararlı, 90'a yakın hastalık etmeni ve 70 civarında yabancı ot zarar vermektedir. Bu zararları önlemek için pestisit denen zirai ilaçlar kullanılmaktadır. Öyle ki, örneğin ilaç kullanmadan kurtsuz elma üretmek çok büyük ihtimalle mümkün olmaz. Bu tür zararlılara dayanıklı bitki yetiştirmek için ıslah çalışmalarıysa insan ömrüne yakın zaman alır. Bu yüzden pestisit kullanımı işimizi kolaylaştırmaktadır.

Besin maddelerinin üretimi, tüketimi ve depolanması sırasında besin maddelerini bozan ve bitkilere zarar veren böcekleri, mikroorganizmaları ve diğer zararlıları yok etmek için kullanılan kimyasal maddelere "pestisit" denir.

Pestisitler kullanıcı, tüketici ve hayvanlar açısından güvenilir, çevreye ve yararlı organizmalara zararsız olmak koşuluyla üretilmektedir. Uygun olmayan dozda, uygun olmayan zamanda kullanılmaları durumunda son derecede zararlı kimyasallardır. Türkiye'de özellikle Akdeniz, Ege, İç Anadolu ve Marmara'da kullanılmaktadır. Türkiye'de hektar başına ilaç kullanımı 0,596kg iken, Fransa ve Almanya'da 4,7, İtalya'da 7,6, Belçika'da 11,3, Hollanda'da 17,8 kg'dır.



Şekil 1. Pestisitlerin çevredeki sirkülasyonu

2.2. Pestisitlerin Çeşitleri ve Özellikleri

Pestisitler çok değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Örneğin; kullanıldıkları zararlılara göre, zararlılara etki şekillerine göre, etkili maddesine göre sınıflandırılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan pestisitler aşağıdaki Çizelge'de sınıflandırılmıştır. Aşağıdaki pestisitler bileşimindeki etkili madde grubuna göre sınıflandırılmıştır.

Geniş anlamda pestisitler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler:

A- Formülasyon şekillerine göre

B- Kullanma tekniğine göre

C- İlacın fiziki haline göre

D- Kullanıldıkları zararlı grubuna göre

E- Etki şekillerine göre

F- Zararlıların biyolojik dönemine göre

G- Kontrol ettiği zararlının bulunduğu yer ve konukçu durumuna göre

H- Bileşimindeki etkili madde grubuna göre

Bu sınıflandırmaları kısaca gözden geçirmek yararlı olacaktır.

A- Formülasyon şekillerine göre

1. Toz ilaçlar
2. Islanabilir toz İlaçlar
3. Kuru tohum İlaçları
4. Suda çözünen tozlar
5. Solüsyonlar veya sulu çözeltiler
6. Emülsiyon konsantre ilaçlar
7. Yazlık ve kışlık yağlar(Beyaz ve sarı yağlar)
8. Granüller
9. Pelletler
10. Aerosoller
11. Zehirli yemler
12. Kapsül şekli verilmiş formülasyonlar
13. Gübre karışımları
14. Akıcı konsantreler
15. Yağ konsantreleri ve yağ solüsyonları

l6. Çok düşük hacimli İlaçlamaya uygun sulandırılmadan kullanılan sıvı ilaç formülasyonları

B- Kullanma tekniğine göre

1. Doğrudan kullanılan ilaçlar
2. Su veya organik çözücü ile seyreltilerek kullanılan ilaçlar

C- İlacın fiziki haline göre

l. Katı formülasyonlar

2. Sıvı(likit) formülasyonlar

D- Kullanıldıkları zararlı grubuna göre

1 . Böcekleri öldürenler(İnsektisitler)

2. Fungusları öldürenler(Fungisitler)

3. Fungusların faaliyetini durduranlar(Fungistatikler)

4. Yabancı otları öldürenler(Herbisitler)

5. Örümcekleri öldürenler(Akarisitler) ö.Bakterileri öldürenler(Bakterisitler)

7. Yaprak bitlerini öldürenler(Afisitler)

8. Kemiricileri öldürenler(Rodentisitler)

9. Nematodları öldürenler(Nematisitler)

10. Salyangozları öldürenler(Molluskisitler)

11. Algleri öldürenler(Algisitler)

12. Kuşları öldüren veya kaçıranlar(Avenisitler)

13. Kaçırıcılar(Repellentler)

14. Çekiciler(Atraktanlar)

E-Etki şekillerine göre

1.Bitkide

1.1 Sistemikler

1.2 Yarı sistemikler

1.3 Sistemik olmayanlar

2.Zararlıda

2.1 Mide zehiri

2.2 Dyme(temas) zehiri

2.3 Solunum(teneffüs) zehiri

F-Zararlıların biyolojik dönemine göre

1. Larvaları öldürenler(Larvisitler)

2. Yumurtaları öldürenler(Ovicitler)

3. Hem yumurtaları hem de larvaları öldürenler(Ovalarvisitler)
4. Erginleri öldürenler

G-Kontrol ettiği zararlının bulunduğu yer ve konukçu durumuna göre

1. Kültür bitkilerindeki zararlılara karşı kullanılanlar
2. Orman zararlılarına karşı kullanılanlar
3. Kerestelerin korunmasında kullanılanlar
4. Depodaki ürüne zarar verenlere karşı kullanılanlar
5. Ev böceklerine karşı kullanılanlar
6. Hatalık ve vektörlerine karşı(karasinek, sivrisinek) kullanılanlar
7. Hayvan ve insanlardaki dış parazitlere karşı kullanılanlar

H-Bileşimindeki etkili madde grubuna göre

Çizelge l'de belirtilmiştir(Öztürk, 1990).

Çizelge l. Pestisitlerin Sınıflandırılması

1. İnsektisidler	C-dinitrofenol ve	F-nitro bileşikleri	**4. Herbisidler**
A-klorlanmış	esterler	G-diğerleri	A-phenoxy bileşikler
hidrokarbonlar	D-kükürtlüler	**3.2 sistemik**	B-benzimidazol
B-organik fosfor	E-organik kalay	**fungusidler**	C-picolinic asitler
C-karbamatlar	F-diğerleri	A-anilidler	D-klorlu alifatik
D-sentetik pretroid	**3. Fungusidler**	B-benzimidazoller	asitler
E-bakteriler	**3.1 koruyucu**	C-morpholinler	E-karbamatlar
F-diğerleri	fungusidler	D-piperazinler	F-dinitroamin analın
2. Akarsidler	A-bakırlılar	E-pyrimidler	G-anilidler
A-halojen ve oksijenliler	B-kalaylılar	F-triazoller	H-üre bileşikleri
B-amin ve hidrazin	C-kükürtlüler	G-diğerleri	I-triazinler
türevleri	D- dithiokarbomat		J-uraciller
	E-phtalimidler		K-nitrofenol ve türevleri
			L-diğerleri

Günümüzde kullanılmakta olan insektisitlerin miktarı diğer pestisit gruplarının her birinden fazladır. Yaygın olarak kullanılan insektisit çeşitleri DDT ve DDT'nin türevleri (DDD ve DDE), lindan, heptachlor, aldrin, dieldrin, metoxychlor, mirex, parathion ve malathionethyl'dir (Haktanır ve Arçak,1991).

Yabancı ot mücadelesinde geniş ölçüde kullanılan herbisitler tüketim açısından insektisitlerle rekabet halindedir. 2,4-D adıyla tanınan klorlu fenoksiasetik asit ile başlayan ve sonraları daha pek çok değişik ve formülasyonları geliştirilen herbisitler, triazinler, fenil üreler, alifatik asitler, karbamatlar, dinitroanilinler ve dipyridiller gibi çeşitli grupları kapsarlar (Haktanır ve Arçak,1991).

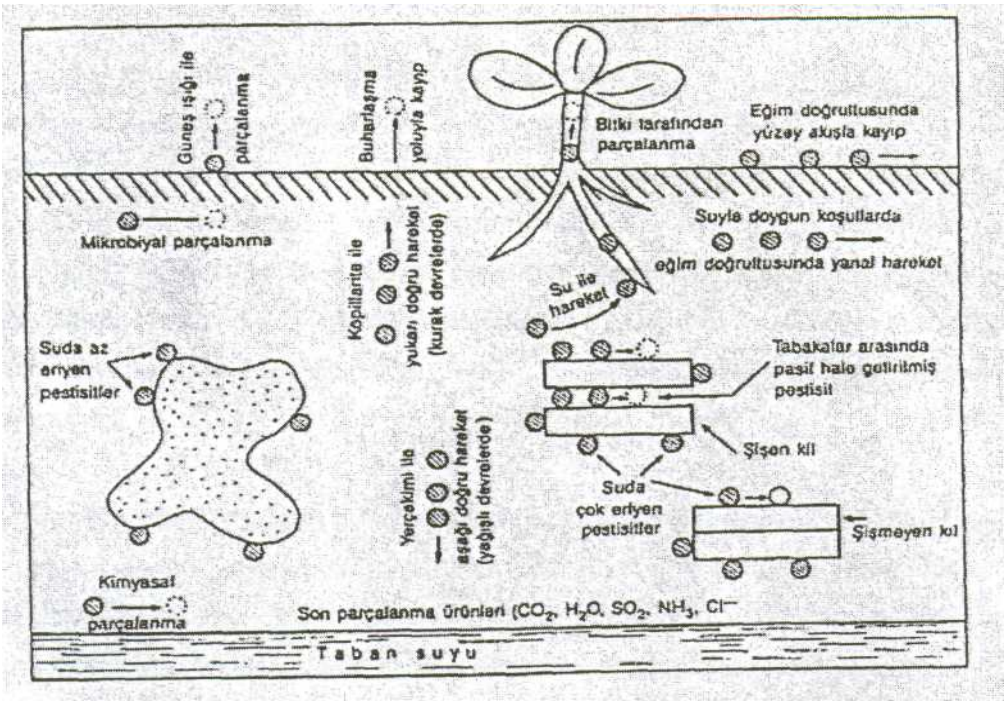
Tarım ürünleri ve bazı depo ürünlerinin mantar hastalıklarına karşı korunması amacı ile kullanılan fungusitlerin günümüzdeki tüketimi diğer herbisit ve insektisitlerden daha azdır. Özellikle meyve ve sebzelerin çürümeye karşı korunmasında, orman ürünlerinin muhafazasında başarı ile kullanılan fungusitlerden en yaygın kullanılanları benomyl, thiram ve capton'dur (Haktanır ve Arçak,1991).

Çizelge 2. Bazı Biositlerin Topraktaki Kalıcılık Durumları

BİOSİT		**UYGULAMA**		**KALICILIK**	
Aldrin/Di	HCH	O.lml/k	5ppm	>9yıl	>11yıl
Allylalco	Heptac	2.5ml/k	5ppm	4-8gün	>9yıl
Atrazine	Monura	lppm	10ppm	17ay	3yü
Capton	Mylone	-	-	65yıl	>4gün
Chlordan	Nabam	12.5pp	100ppm	>12yıl	>20gün
2,4D	PCP	2ppm	-	4-	>5yıl
DOT	Simazin	5-	lppm	>4yıl	17ay
Diazinon	Toxaph	-	140ppm	9yü	>6yıl
Dilerdin	Chlorat	100ppm	150ppm	>6yıl	>1yü
Endrin	COEC	-	4ppm	3yü	6hafta
Vapam	Ferbam	-	-	lsaat	28gün

2.2.1. Pestisitlerin toprak kolloidleri tarafından tutulması

Pestisitlerin toprak kolloidleri tarafından tutulması onların parçalanma ve özellikle hareketliliğini kısıtlamaktadır. Bu tutulmada önemli bir etken elektrik yüküdür. Suda eriyen bipiridin tuzları (parakuat, dikuat) eksi yüklü kil mineralleri tarafından iyon değişimi yoluyla sıkı bir şekilde tutulmaktadır. Nötral karakterli(klorlu hidrokarbonlar, organofosfatlar, üre türevleri, karbamatlar) kil mineralleri tarafından zayıf bir şekilde, organik madde tarafından ise kuvvetli bir şekilde tutulmaktadır. Anyonik karakterli pestisitler ise (örneğin;2,4-D) kil tarafından hiç tutulmamakta, bunları daha çok organik madde tutmaktadır.



Şekil 2. Pesitisitleri toprak içerisindeki hareketleri

Organik Maddeye Tutulma: Organik maddenin yüksek yüzey alanı ve katyon kapasitesi yanında yüzeyinde çok çeşitli fonksiyonel grupların (hidroksil, karbonil ve amino) ve birden fazla kondanse olmuş aromatik çekirdeklerin bulunması organik maddeye çok farklı yapıdaki kimyasalları tutabilme yeteneğini kazandırmaktadır. Organik madde bir bakıma çok çeşitli bakteriler üzerinde etkili olan seçici olmayan geniş spektrumlu bir antibiyotiğe benzetilebilir. İşte organik maddenin yüzeyinde hem polar (hidrofil) fonksiyonel grupların hem de apolar (hidrofob) aromatik çekirdeklerin bir arada olması değişim yolu ile hidrojen bağı, dipol-dipol etkileşimi, Van Ders Waals güçleri ve iyon-dipol bağlar gibi çok çeşitli yollarla pestisitlerin bağlanmasına yol açmaktadır. Gerçekten de su ile yapılan de-sorpsiyon çalışmaları organik maddeye tutulan pestisitlerin sınırlı derecede desorbe olduğunu bunların ancak kloroform, aseton, dietileter gibi çözücülerle ekstrakte edilebileceğini göstermiştir. Organik maddenin otlamadan kimyasal oksidantlarla uzaklaştırılmasıyla pestisit desorpsiyonunun ortama daha yakın olduğu gözlenmiştir. Örneğin aldicarb ile bu duruma rastlanmıştır (Felsot ve Dahm,1979). Organik maddenin çok çeşitli pestisitleri kuvvetli bir şekilde tutması dikkatlerin bu toprak bileşenine çevrilmesine yol açmıştır. Öyle ki; pestisiti toprakta tutan tek katı maddenin organik madde olduğunu ileri sürenler olmuştur. Daha da ileri giderek pestisitin tutulma miktarından organik madde miktarını tayin yollarını hesaplayanlar çıkmıştır (Lambert ve Ark, 1965). Ancak yapılan çalışmalar asit ve kireçli topraklardaki organik maddenin farklı karakterde olabileceğine işaret etmektedir (Supak ve Ark, 1978). Diğer taraftan kil minerallerinin, kalsiyum, karbonat ve demir oksit gibi diğer toprak bileşenlerinin de suda az eriyen pestisitleri tuttuğu ve fazla organik maddenin bu etkiyi maskelediği görüşünde olanlarda bulunmaktadır. Organik maddenin maskeleyici etkisi parathion (Wahid ve Sethunathan,1978) ve aldicarb (Aktürk,1988) adsorpsiyonunda görülmüştür.

Kil Minerallerine Tutulma: Kil minerallerinin yüzeylerinde organik maddenin aksine yalnız oksijen ve hidroksil grupları bulunmaktadır. Eksi yüklü olan bu toprak bileşenlerinin katyonik formda olan pestisitleri örneğin; parakuat, dikuat gibi herbisitleri ancak iyon değişimi yoluyla tutabilecekleri veya pestisitlerde mevcut fonksiyonel gruplarla ancak oldukça zayıf hidrojen bağları yapabilecekleri bu bakımından kil minerallerinin pestisitleri tutmada ancak sınırlı

bir kapasiteleri olabileceği sanılabilir. Ancak bu minerallerin organik maddede bulunmayan bir özelliği bulunmaktadır ki o da bunların yüzeyindeki suyun anormal yapısıdır. Polarite ile kile bağlanmış olan su moleküllerinin yoğunluğunun normal suyun yoğunluğundan farklı olduğu ve bu suyun özellikle kil yüzeyinde küçük değerlikli ve yüksek yüklü iyonların bulunması halinde yüzey suyunun az olduğu koşullarda kuvvetli bir şekilde disosiye olduğu, böylece yüzeydeki asilliğini toprak asilliğinin 2-4 ünite aşağısına indirdiği bilinmektedir. Buna göre de düşük pH değerinde katyon formuna dönebilen striazin gibi pestisitlerin kil yüzeyine yaklaştığında hidrojen kazanması ve iyon değişimi yoluyla kile sıkı bir şekilde tutulması mümkün olacaktır. İş bununla kalmayıp tutulan bu pestisitler hidrolize uğrayarak hidroksi formlarına dönebilecektir. Bu dönüşün aynı zamanda pestisitin zehir etkisinin ortadan kalkması demek olduğunda killer pestisitleri zehirsiz formda döndürüyorlar demektir. Bu dönüşüm sonucu meydana gelen ürünlerin suda çözünürlükleri aniden artmakta tekrar toprak çözeltisine geçtiklerinde fazla su ile ancak bu sefer zehirsiz formda toprak kolonundan uzaklaşmaları imkân dâhiline girmektedir. Kil minerallerinin pestisitleri zehirsiz formlara çevirip toprakta bir çeşit tampon görevi görmeleri, bu minerallerin pestisit akıbetini belirleyen çok önemli bir toprak bileşeni olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Diğer taraftan kil minerallerinin birim ağırlığa düşen yüzey alanlarının (özgül yüzey alanı) ve katyon değişim kapasitelerinin çok farklılık göstermesi, bir kısım kilin tabakaları arasının pestisitlerin tamamen veya kısmen girmesine izin verecek şekilde olması bu minerallerin de kendi aralarında pestisitleri farklı derecelerde tutacağı anlamını taşımaktadır. Buna göre tabakalar arasında boşluk bulunan, yüksek yüklü ve küçük zerreli smektit kili (şişen kil), yalnız dış yüzeyleri bulunan ve çok düşük bir eksi yüke sahip nispeten kaba taneli kaolinitten(şişmeyen kil) çok daha fazla pestisit molekülü tutacaktır demektir. Üstelik tabakalar arasında boşluğa giren pestisit molekülünün mikrobiyal parçalanmadan ari olması da söz konusudur.

Tabakalar arası uzaklığın 3-4 A düzeyinde olması yüzünden, iriliği mikron düzeyinde olan mikroorganizmalar bu boşluğa girememekte ve pestisitleri parçalamamaktadır. Mikroorganizmalar enzim çıkarsalar bile bunların kil suyu tarafından parçalanması söz konusu olmaktadır. Buna göre smektit kilinin hâkim olduğu toprakların tamponluk kapasitesi kaolinit kiliyce zengin toprakların tamponluk

kapasitesinden daha fazla olacaktır. Bir kil mineralinin diğerine göre bir pestisit daha fazla tutması yanında birim yüzey alanına tutulan pestisit miktarı da önem taşımaktadır.

Örneğin kaolinitin gama -BHC'yi tutma miktarı daha az olmasına rağmen montmorillonite göre birim alanda daha fazla pestisit molekülü tutabilemektedir. Bu da adı geçen pestisitin kaolinitin hidroksi yüzeyindeki suyla montmorillonitin oksijen yüzeyindeki suya göre daha iyi rekabet edeceği anlamını taşımaktadır.

Pestisitlerin kil mineralleri yüzeyinde kimyasal bağ yapan organik moleküller tarafından tutulması az araştırılmış bir konudur. Kil minerallerinin miktarı arttıkça kimyasal ajanlarla okside olmayan organik madde miktarının artması organomineral komplekslerin varlığına işaret etmektedir (Gülüt, 1985). Saf depozit killerinin pestisiti tutma karakteristiğinin toprak kilinkinden farklı olması organomineral komplekslerin varlığını desteklemektedir (Kay ve Elrick, 1967). Organik madde ve kil minerallerin yanında toprakta pestisitleri tutacak diğer bileşenleri kalsit ile demir ve alüminyum oksitlerdir. Tutulma bir yüzey olayı olduğundan ancak ince kil boyutundaki kalsiyum karbonatın ve Fe ve Al oksitlerin tutulmadan etkinlik göstereceği anlaşılmaktadır. Bu minerallerin yüzeylerinin kil yüzeylerinde olduğu gibi oksijen ve hidroksil gibi polar grupların olması ve topraklarda ve kil minerallerine göre daha düşük oranlarda bulunmaları bunların pestisit tutulmasına olan katkı paylarını azaltmaktadır (Kay ve Elrick, 1967).

Diğer taraftan bu minerallerin yüzeyinin ne organik maddede olduğu gibi çeşitli fonksiyonel grupların bulunması ne de kil mineralleri yüzeyindeki anormal suyun mevcut olması bunların adsorpsiyondaki rollerinin ancak ikinci derecede olmasına yol açmaktadır. Ancak yurdumuzda tarımda kullanılan toprakların önemli bir kısmının kireçli olması ince kirecin pestisit tutulmasında dikkate alınmasını gerektirmektedir (Kay ve Elrick, 1967).

Toprak pH'ının Tutulmaya Etkisi: Toprak reaksiyonu tutulmayı etkileyen önemli bir toprak faktörü olarak ortaya çıkmaktadır. pH' ya bağımlı olarak bazı pestisitler artı veya eksi yüklenmekte böylece toprak kollidlerine tutulabilen katyon veya atyon niteliği kazanmaktadır. Düşük pH da pozitif yüksek pH da negatif yüklenen 2,4-D, picloram gibi asit karakterli pestisitlerle düşük pH da proton kabul ederek artı yüklenen zayıf baz karakterindeki triazinler buna örnek olarak verilebilir (Weber, 1970).

2.2.2.Pestisitlerin toprakta parçalanması

Pestisitler toprağa intikal ettiğinde eğer toprak bileşenleri tarafından tutulmaz veya bitki tarafından alınmazlarsa kimyasal ve mikrobiyolojik parçalanmaya uğramaktadır. Bu parçalanma sonucu pestisit zehirsiz daha basit formlara çevrilmektedir. Pestisitin daha zehirli formlara çevrilmesi (örneğin aldicarb'ın aldicarb sülfoksite çevrilmesi) mümkünse de genel eğilim daha zehirsiz formların meydana geleceği şeklindedir. Pestsitlerin son parçalanma ürünleri karbondioksit, su, kükürtlü ve azotlu basit bileşikler olmaktadır. Toprakta karbondioksitin hızlı bir şekilde birikmesinin nitrifikasyonu engellediği böylece azotun nitrat formuna dönüşmediği ve bitkinin yararına daha uzun süre toprakta kaldığı ifade edilmektedir. Temikaldicarb'm kültür bitkisine böyle bir olumlu etkisinin olduğu sanılmaktadır. Diğer genel bir görüş özellikle nitrifikasyona yol açan mikroorganizmaların pestisitlere karşı hassas olduğu toprakta amonyumun birikmesine ve bitkilerde amonyum zehirlenmesine yol açtığı şeklindedir.

Mikrobiyal Parçalanma: Toprakta pestisitlerin önemli bir parçalanma yolu mikrobiyaldir. Toprak mikroorganizmaların pestisitin karbonunu enerji kaynağı olarak kullanmaktadır. Ancak pestisitin fazlası mikroorganizmaların azalmasına yol açabildiği gibi bu tip pestisiti parçalayan özel bir çeşit mikroorganizmanın toprakta çoğalmasına da yol açabilmektedir. Bunun sonucu olarak bir pestisitin devamlı olarak kullanılması onun gittikçe daha az etkin hale geçmesine yol açabilmektedir. Bu husus sistemik insektisitlerin etkinliğinin zamanla azalmasını yalnız böceklerin artan direncine bağlayanların çoğu kez gözünden kaçmaktadır.

Kimyasal Parçalanma: Toprak yüzeyinden derinlere doğru gidildikçe mikrobiyal popülasyon azaldığından pestisitlerin bu yolla parçalanmaları da azalmaktadır. Buna karşılık yüzey katmanlarında da etkili olan kimyasal parçalanma toprağın derinlerde hakim duruma geçmektedir. Su kimyasal parçalanmada çok önemli bir unsurdur.

Sulu ortamda örneğin kloro striazinler (simazin, atrazin) hidrolize uğrayarak zehirsiz hidroksi formlarına dönüşebilmektedir. Fazla su az oksijen demek olduğundan anaerob koşullarda nitro gruplar (örneğin; parathion) amin gruplarına indirgenmektedir. İndirgen koşullarda aldicarb'ın iki değerlikli demir iyonu etkisiyle daha kolay bozunduğunu bulmuştur (Bromilovv ve Ark, 1986). Genelde anaerob koşullarda pestisit parçalanmasının aerob koşullara göre daha hızlı olduğu ifade edilmektedir. Ayrıca toprak çözeltisinin pH'ının bazı pestisitlerin parçalanmasında önemli rolü bulunmaktadır. Sıcak ve alkali Çukurova topraklarında aldicarb'ın parçalanması hızlıdır (Jones ve Tunç, 1985). Bölgenin denize yakın kısımlarında bu kimyasalın biyoaktivitesinin azalması buralarda görülen sodik (pH<8) toprakların varlığına bağlanabilir.

Güneş Işığının Etkisiyle Parçalanma: Bu tip parçalanma ancak toprak yüzeyinde görülmektedir. Buna göre toprakla karıştırılmayan pestisitlerle kurak devrelerde kapillarite ile toprak yüzeyine çıkan pestisitlerin bu yolla parçalanması söz konusu olabilmektedir. Toprakta yüksek nem ve sıcaklık pestisit parçalanmasını hızlanmaktadır.

2.2.3.Pestisitlerin toprak içerisindeki hareketi

Suyun Etkisi: Toprakta pestisitlerin hareketi difüzyon ve su yoluyla olmaktadır. Difuzyonla hareket daha çok gaz halinde toprağa uygulanan fumigantlar için geçerlidir. Su ile hareket ise diğer bütün pestisitler için doğrudur. Ortamda hiç su yoksa veya çok az su varsa pestisit toprakta temas ettiği yerde kalmaktadır. Örneğin toprak neminin %5'in altında olması halinde aldicarb'ın Temik granülünde kaldığı ifade edilmektedir(Anonim). Su ile doygun koşullarda eğim doğrultusunda dikine olmaktadır. Nemli ve kuru koşulların birbirini takip etmesi halinde nemli buhar basıncına bağlı olarak az veya çok buharlaşma ile kaybolmaktadır. Suda eriyen bütün pestisitlerde suile birlikte hareket söz

konusudur. Ancak suda erimeyen ve çok az eriyen pestisitler su ile hareket etmemekte polar tabiatta olmadıklarından yine polar olmayan kolloidler(örneğin organik madde) tarafından tutulmaktadır.

Toprak Tekstürünün Etkisi: Bir pestisitin toprak mineralleri tarafından tutulması bu kimyasalın toprakta hızlı bir şekilde hareket edeceği anlamını taşımamaktadır. Kil mineralleri pestisiti fazla tutmasa bile killi topraklardaki gözenekleri küçük ve birbirinden bağımsız olması bu tip toprakları pestisitin su ile hareketini kısıtlamakta ve mikrobiyal ve kimyasal parçalanmaya imkân tanımaktadır.

Bu bakımdan pestisitlerin yoğun olarak kullanıldığı Çukurova toprakları organik maddece fakir (%l) olmasına rağmen bu toprakların özellikle genişleyebilir killerce(smektik) zengin olması içme suyunun çakma kuyulardan elde edildiği bu bölge için büyük bir tarihi eser olmaktadır. Diğer taraftan organik maddece fakir kaba bünyeli topraklarda dikine hareket hızlı olmaktadır. Bu tip topraklarda yüksek taban suyu ile birlikte aşırı kullanma dozuna fazla yağış veya sulama eklendiğinde taban suyu kirlenmesi ciddi boyutlara ulaşabilmektedir. A.B.D. 'nde böyle bir duruma rastlanmıştır (Zaki ve Ark. 1982).

Toprak Strüktürünun Etkisi: Alt toprağı sütunvari bir strüktüre sahip olan topraklarda suyun ve dolayısıyla su ile hareket eden pestisitin dikine hareketi, blokvari veya levhavi bir strüktüre sahip olan toprağa göre daha hızlı olmaktadır. Buna göre aynı tekstürlü topraklarda pestisit hareketi strüktür farklılığından dolayı birbirinden farklı olabilmektedir.

2.2.4.Topraktan pestisit kayıpları

Buharlaşma Yoluyla Kayıp: Kapillarite ile toprak yüzeyine çıkan veya toprak yüzeyinde bulunan pestisitler buharlaşma yoluyla atmosfere geçebilmektedir. Bu kayıp pestisitin buhar basıncına bağlı bulunmaktadır. Metil

bromür gibi bir fumigant(buhar basıncı:20°C'de 1380 mm) hızla buharlaşan pestisite ekstrem bir örnektir. Buharlaşma ile kayıp çevre sıcaklığının artmasıyla yükseldiği gibi toprakta organik madde ve kil mineralleri gibi pestisitleri tutan toprak bileşenlerinin azlığı halinde de fazla olmaktadır. Nemli topraktan kayıp kuru toprağa göre çoğu kez daha fazla olmaktadır. Bununda nedeni su moleküllerinin toprak bileşenleri üzerindeki absorpsiyon noktalan için pestisit molekülleriyle rekabet etmelidir. Pestisitin biyoaktivitesini azaltan bu tür kayıplar pestisiti toprağa karıştırmakla, toprağın yüzeyini sıkıştırmakla veya (plastik) örtülerle toprağın üzerini kaplamakla azaltılabilmektedir.

Yüzey Akış Yoluyla Kayıp: Dik topografya düşük toprak geçirgenliği şiddetli ve devamlı yağışın olduğu hallerde yüzey akış ile kayıp önemli olmaktadır. Topraktaki hareketi kasıtlı olan pestisitler(örneğin; klorlu hidrokarbonlar) bu yolla daha fazla kaybolmaktadır.

Yıkanma Yoluyla Kayıp: Özellikle organik maddenin az olduğu kaba bünyeli topraklarda yıkanma ile kayıp fazla olmaktadır. Bu yüzden bu tip topraklardaki pestisit biyoaktivitesini arttırmak için uygulama dozunun yükseltilmesine ihtiyaç duymaktadır.

2.2.5.Toprakta pestisit akıbetinin kontrolü

Toprakların katı bileşenleri içerisinde en kolay değiştirilebileninin organik madde olması hasebiyle toprakların organik maddesinin arttırılması bir taraftan mikrobiyal faaliyetin artmasına yol açacak bir taraftan pestisitin toprakta daha uzun süre tutarak onun taban suyuna karışmasını engelleyecektir. Özellikle taban suyu yüksek bölgelerdeki kaba bünyeli toprakların organik maddece zenginleştirilmesi su kirliliğini önleme yönünden büyük önem arz etmektedir. Bu bakımından anızın toprakla karıştırılması, baklagil münavebesi, hayvan gübresi veya bitki kompostunun toprağa ilavesi gibi kültürel önlemler yanında suyu az

kullanan sulama sistemlerinin ihdası pestisitlerin çevreyi kirletmesini kısıtlayacaktır. Diğer taraftan organik maddenin yükselmesiyle pestisitin biyoaktivitesinin azalacak bu da daha sık pestisit kullanımı gerektirecektir. Bu bakımdan pestisitler kullanıldığı sürece hem çevre korumacıyı hem de çiftçiyi memnun edecek bir yol bulunmamaktadır. Sorunun çözümü bir toprakçının sınırlarını aşmakta tarımcının geniş alanına girmektedir. Tarımda amaç birim alandan en fazla kaliteli verimi almaktır. Ancak tarımcı çevreyi düşünmek zorundadır. Bu bakımdan pestisitlere karşı toplu savaş önem arz etmektedir.

2.3. Pestisitlerin Kullanım Alanları

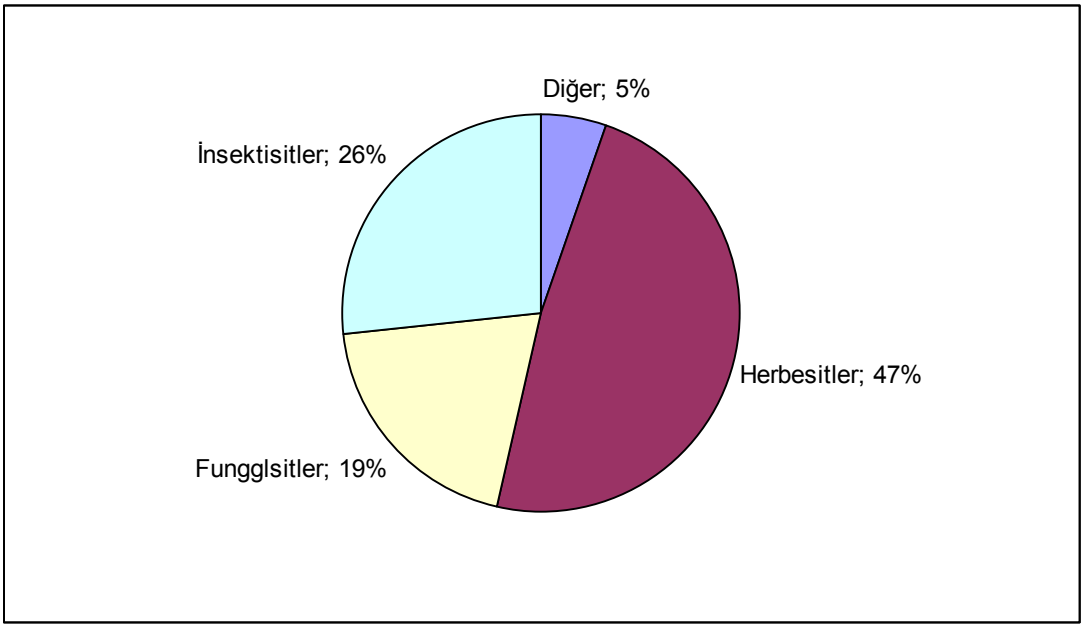
2.3.1.Dünya'da Pestisit Kullanımı

Yukarıdaki Çizelgede görüldüğü üzere herbisitler tarım ilaçları içinde %47'lik bir payla birinci sırayı almaktadır. Bunu %29'la insektisitler izlemekte, fungisitlerin ise %19'luk bir payı bulunmaktadır.

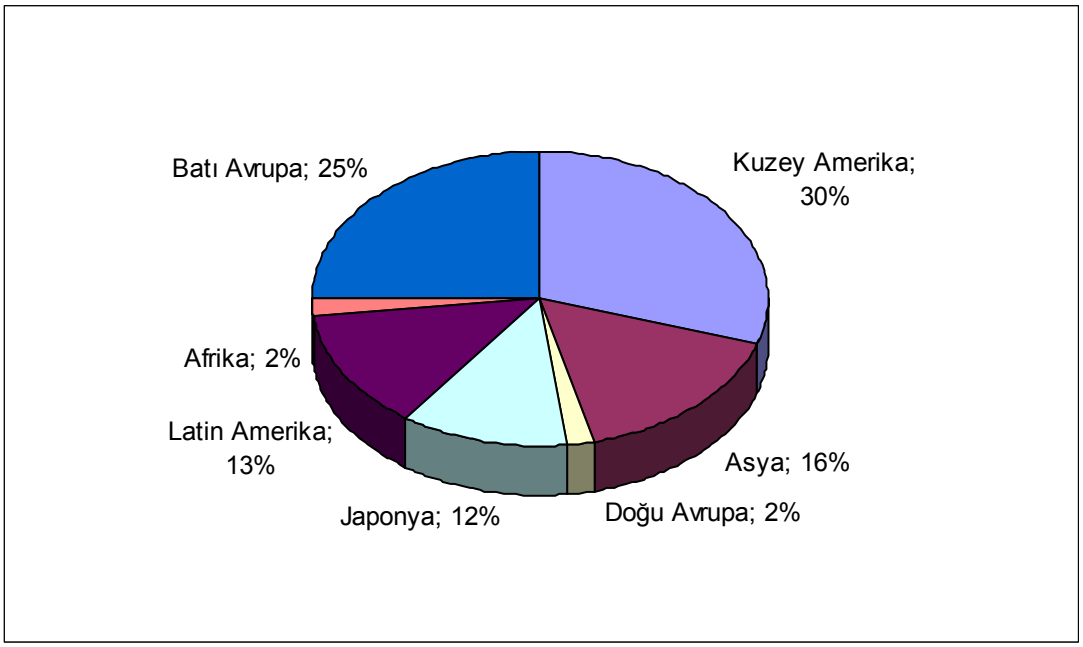
Dünyada Kuzey Amerika 1994 verilerine göre en büyük pestisit pazarıdır. Ancak 1998 yılında Batı Avrupa'nın liderliğini ele geçireceği tahmin edilmektedir. Formülasyon şekillerine göre pestisit kullanımı incelediğimizde 1994 yılında en fazla emülsiyon konsantre ilaçlar kullanılmıştır. Bunu ıslanabilir toz ilaçlar takip etmektedir.

Çizelge 3. Dünya pestisit aktif madde tüketimi 1993-1998 (milyar $)(Agrow,1995)

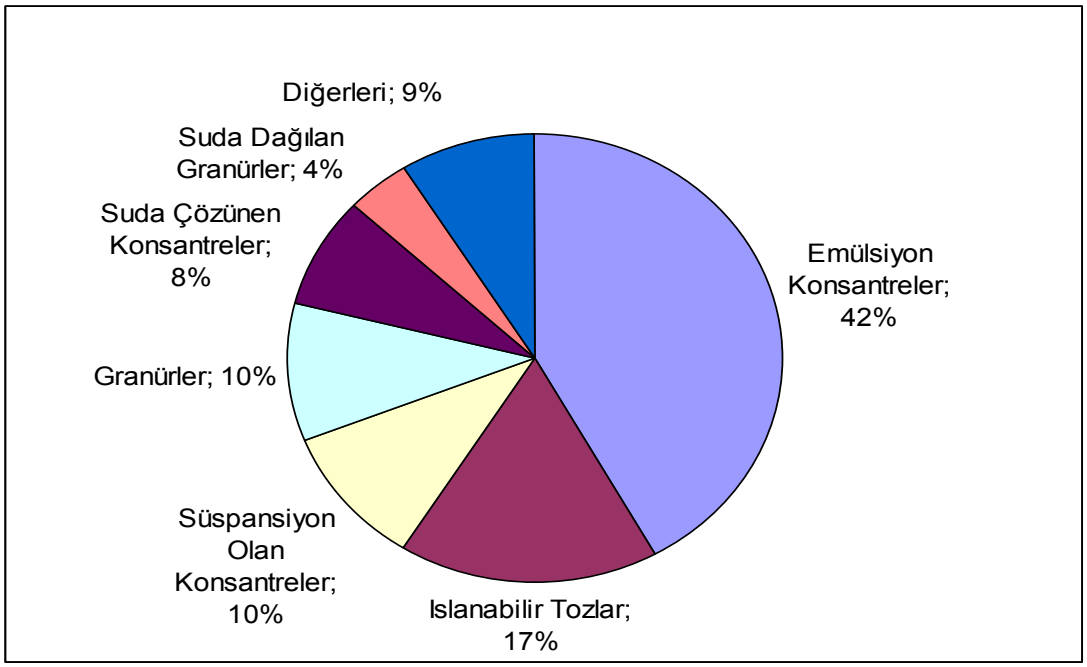
BÖLGELER	**1983**	**1998(TAH**	**1983/1993**	**1993/1998**
Kuzey Amerika	3.991	8.980	6.3	4.0
Güney Amerika	1.258	3.000	6.3	5.4
Batı Avrupa	5.898	9.000	2.1	4.5
Doğu Avrupa	2.898	3.190	-1.2	4.4
Afrika/Ortadoğu	9.420	1.610	2.9	5.1
Asya/Okyanusya	5.571	8.370	2.0	4.2
Toplam	**20.507**	**34.150**	**3.0**	**4.4**



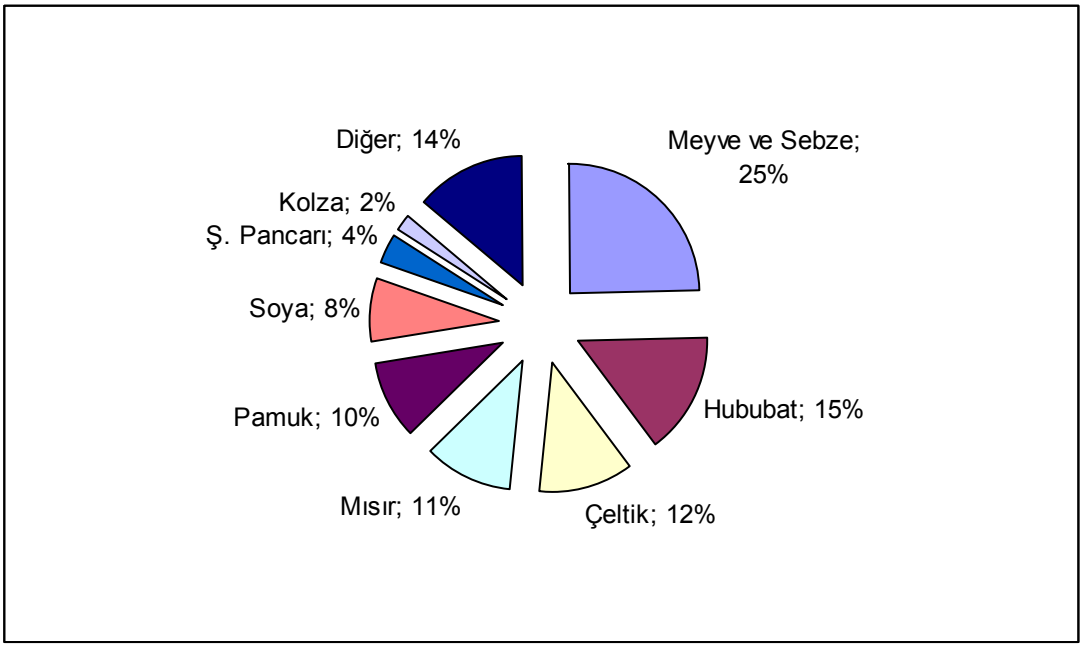
Şekil 3. Dünyada Tarım İlacı Kullanımının Pestisit gruplarına göre dağılımı



Şekil 4. Tarım ilaçlarının bölgesel dağılımı



Şekil 5. Formulasyon tiplerine göre dünyada pestisitlerin kullanımı



Şekil 6. Ürünlere göre dünyada tarım ilacı kullanımı

2.3.2.Türkiye'de Pestisit Kullanımı

Gerek dünya da ve gerekse ülkemizde yıllık olarak ne kadar Pestisit kullanıldığı konusunda sağlıklı bir bilgi edinmek mümkün değildir. Ancak ilaç satışları üzerinden giderek bazı yaklaşımlarda bulunulabilir. Modern tarımsal uygulamalarda özellikle son yarım asırlık süre içinde çeşitli hastalıklara karşı kimyasal ilaçların kullanılması kolay, ucuz ve pratik bir yöntem olarak görüldüğünden, pestisit kullanımı sürekli boyutlarda artış göstermektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) verilerine göre yıllık olarak Dünya'da kullanılan toplam pestisit miktarının 2,5 milyon ton civarında olduğu belirtilmektedir. Toplam pestisitler içinde en çok kullanılanları sırasıyla herbisitler, insektisitler ve fungisitlerdir.

Dünya Gıda ve Tarım Örgütü tarafından verilen bilgilere göre (FAO), ülkemizde kullanılan ortalama ilaç miktarı birçok ülkenin gerisinde bulunmaktadır. 1990 yılında ABD toplam pestisit kullanımı 293000 ton, Fransa'da 41200 ton, Almanya'da 24981 ton,

Yunanistan'da 31593 ton, İtalya'da 42760 ton, İngiltere'de 30300 ton ve Türkiye'de ise 34055 ton'dur (Tarım Bakanlığı Koruma ve Kontrol Müdürlüğü, 1995). Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı verilerine göre, Türkiye'de ortalama her yıl 30000 ile 35000 ton arasında tarımsal ilaç kullanılmaktadır. Ancak bu veriler epidemik bitki hastalıklarının oluşması durumunda önemli oranda farklılaşmaktadır. Aynı kaynaklara göre, Türkiye'de kullanılan tarımsal ilaç uygulama dozunun 150 gr/da civarında olduğu tahmin edilmektedir. Ortalama yıllık toplam pestisit uygulama dozu Almanya'da 930 gr/da, İsviçre'de 1550 gr/da düzeyindedir. Ancak Türkiye'de kullanılan ortalama ilaç miktarı açısından bölgeler arasında çok önemli dengesizlikler bulunmaktadır. Bazı kaynaklar tarafından yapılan hesaplara göre, yalnızca pamuk ekim alanlarında bile uygulanmış DDT dozları 1972 yılında 9390 gr/ha, 1974 yılında 6430 gr/ha, 1976 yılında 9020 gr/ha, 1977 yılında 7380 gr/ha'dır.

Bu değerlerden de anlaşıldığı gibi, geçmiş yıllarda Çukurova Bölgesinde kullanılan yalnızca DDT dozu günümüzdeki ülke genelinin 40 ile 60 katı, Avrupa ülkelerinin ise 6 ile 10 katıdır. Türkiye'de pestisitlerin en çok ihmal edildiği yer İstanbul ve çevresi, en çok kullanıldığı bölge ise Akdeniz Bölgesi ve özellikle Çukurova'dır. Dolayısıyla pestisitlerden meydana gelen olumsuz etkilerde en çok bu bölgelerde görülmektedir. Örneğin; Seyhan Baraj suyunda ve bu yöredeki topraklarda pestisit kalıntıları belirlenmiş ve kalıntı bıraktığı görülen lindan, heptachlor, aldrin, dieldrin ve DDT gibi pestisitler yasaklanmıştır. Trabzon'dan Karadeniz Ereğli'sine kadar uzanan sahil şeridinden 1975 yılında tutulan hamsi, bezgit, kefal, tekir, barbunya, istavrit gibi balıkların etlerinde, balık yağında ve balık unlarında DDT, BHC, aldrin, dieldrin, endrin gibi klorlu pestisit bakiyelerine rastlanılması Karadeniz'in tarım ilaçları ile kirlenmeye başladığını ortaya koymuştur.

Türkiye'de cinslerine göre kullanılan bazı pestisitlerin miktarları ise şu şekildedir: insektisitler 14850 ton, akarisitler 1252 ton, dun ve nemotisitler 1203 ton, fungisitler 4937 ton, herbisitler 7583 ton (Tarım Bakanlığı Koruma ve Kontrol Müdürlüğü, 1995).

Birçok kişi dünyada tarım ilacının kullanımının terk edilmesine rağmen ülkemizde kullanımına devam edildiği kanaati taşımaktadır. Her ne kadar biyolojik mücadele, organik tarım, ekolojik tarım tanımları içerisine giren konularda tarım ilaçları kullanımının yerine dünyada bu teknolojilerinin yer aldığı yöntemlerin kullanılmasına başlanmışsa da hali hazırda genel tarımsal savaş yöntemleri içerisinde tarım ilaçları

dışındaki yöntemlerin payı dünyanın en gelişmiş ülkesinde bile %5'i geçmemektedir.

Türkiye'de birim alana kullanılan ilaç miktarı gelişmiş ülkelere göre çok düşük düzeyde kalmaktadır. Ülkemizde hektara kullanılan ilaç miktarı 0.5 kg iken bu miktar Fransa ve Almanya'da 4.4 kg, İtalya'da 7.6 kg, Hollanda'da 17.5 kg, Yunanistan'da 6.0 kg, Belçika'da 10.7 kg'dır (Tisit,1996).

Türkiye'de ilaç kullanımı daha çok polikültür tarımın yapıldığı Akdeniz ve Ege bölgesinde yoğunlaşmaktadır. Eldeki verilere göre Türkiye'de yıllık pestisit tüketiminin %40'ı Adana, İçel ve Antalya olmak üzere 3 ilde yoğunlaşmaktadır. İzmir ve yöresi de bu değerlere ilave edildiğinde bu oran %65'i aşmaktadır.

Ülkemizde 1990-1995 yılları arasındaki tarım ilaçlan tüketim miktarları Çizelge 4'de gösterilmiştir.

Çizelge 4. Tarım ilaçlan tüketim miktarları, ton (Tisit,1996)

PESTİSİT ÇEŞİTLERİ	**1990**	**1991**	**1992**	**1993**	**1994**	**1995**
İNSEKTİSİTLER	18,55	11,40	13,90	13,42	11,95	17,38
HERBİSİTLER	6,349	7,191	5,864	9,13	8,513	8,87
FUNGİSİTLER	5,504	5,59	5,911	5,86	4,88	5,77
DİĞERLERİ	3,651	4,03	3,571	3,935	3,65	4,96
TOPLAM	34,05	28,2	29,25	32,36	29,18	36,99

Görüldüğü gibi 1990-1995 yılları arasında pestisitler içinde en fazla tüketim insektisitler de olmuş onu sırasıyla herbisitler ve fungisitler takip etmiştir. Yıllar itibarıyla da 1990 ve 1995 yıllarında ilaç tüketimi daha fazla olmuştur.

Türkiye'de tarım ilaçları sektörünün en önemli bölümü olan insektisit satışlarının %47'si pamuk, %20'si ise meyve pazarında yer almaktadır. İnsektisit satışlarında %40 ile organik fosforlular en büyük pazardır. İnsektisit satışlarının

%21'ini sentetik pretroidler kapsamakta olup en önemlileri arasında eypermethrin, lambda ayhalothrin, tralomethrin, zetaeypermethrin yer almaktadır. Karbamatlar geniş kullanım alanı bulmakta olup carbosulfan, furat hiocarb en önemlileridir.

Türkiye'de 1986 yılına kadar ruhsat almış olan 676 pestisit mevcuttur. Bu ilaçlardan 336 tanesini insektisit, 49 tanesini akarisit,16 tanesini nematosit, 2 tanesini rodentidit, 81 tanesini fungisit, 3 tanesini bakterisit ve 148 tanesini herbisit çeşitleri oluşturmaktadır(Copyrigt,1996). 6968 sayılı Zirai Mücadele ve Zirai Karantina Yasası ve bununla ilgili tüzük gereğince bitki koruma ilaçlarının üretim, ithal ve izinleri ile fiyat tespiti, ruhsatlandırma ve denetim yetkisi Gıda-Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı'na verilmiştir. Bir ilacın ruhsat alabilmesi için aranan özelliklere uygun olması gerekir. 1996 Yılı itibarıyla ruhsat alınmış 1375 biosit mevcuttur. Bu ilaçlardan da 569 ilaç ile en fazla ruhsatlı preparat böcek öldürücü kimyasallarda bulunmaktadır. Bunu fungisit(323) ve herbisitler(240) takip etmektedir(Amonymous, 1996).

Çizelge 5. Ortak Pazar ülkelerinde etkili araziye hektar başına düşen tarım ilacı etkili maddesi miktarı ve Türkiye ile kıyaslanması(Tisit,1996)

Ülke	**Yıl**	**Etkili arazi (1000**	**Kullanılan ilaç miktarı (1000 cm)**	**Hektara isabet eden miktar (kg)**	**Türkiye'ye göre kıyaslanması**
Almanya	1990	7,492	33,146	4,4	9
Belçika	1992	734	7,866	10,7	21
Danimarka	1991	2,558	5,619	2,2	4
Fransa	1992	19,234	84,709	4,4	9
Hollanda	1992	911	15,921	17,5	35
İngiltere	1992	6,600	32,800	3,6	9
İrlanda	1992	933	2,072	2,2	4
İspanya	1990-92	20,089	52,100	2,6	5
italya	1989	11,975	91,100	7,6	15
Lüksemburg	1991	81	253	3,1	6
Portekiz	1992	3,173	6,117	1,9	4
Yunanistan	1989	3,912	23,477	6,0	12
Türkiye	1990-92	22,377	10,248	0,5	-

Çizelge 6. Türkiye'de ruhsatlı tarım ilaçları(Amonymous,1996)

İNSEKTİSİTLER	BÖCEK ÖLDÜRÜCÜ	569
Akarisitler	Kırmızı örümcek öldürücü	64
Kış mücadele ilaçları ve yazlık yağlar	—	16
Fumingantlar, Nematositler ve Toprak Fumingantlan	Nematod, gaz halinde öld.	45
Rodentisitler ve Mollussisitler	Kemirgen, salyangoz öld.	15
Fungisitler	Mantar öldürücü	323
Herbisitler	Yabancı ot öldürücü	240
Diğerleri		103
Toplam		1375

Tarım Orman ve Köy İşleri Bakanhğı'nın İlaç Komitesi, değişik yıllarda bazı ilaçların ruhsatını kanserojen olduğu veya çevre sorunları yarattığı için iptal etmiştir. Daha önceki yıllarda ruhsatlı olup da 1988 Kasım ayına kadar ruhsatı iptal edilen, imal ve satışı yasaklanan ilaçlardan insektisit grubunda aldrin, dieldrin, chlordane, parathionethyl, leptophos, DDT, BHC, lindane, heptachlor, diğer BHC+DDT karışımları; akarisitler grubunda chlorobenzilate, chlordimeform hydrochloride ve chlorophylate; fungisitler grubunda methoxethylmercury chloride, phenylmercury acetate, phenylmercury chlorid ve HCH; herbisitler grubunda 2,4,5- T Fluorodifen ve Noruron+MSMA bulunmaktadır(Copyright,1996).

Bu duruma göre son 20 yıl içinde tarımsal mücadele alanında bir süre kullanıldıktan sonra çeşitli sebeplerle ruhsatı iptal edilen pestisit sayısı 34 adettir.

2.3.2.1.Tarımsal ilaç kullanımında yapılan yanlışlıklar ve insan sağlığı üzerine etkileri

Tarım yapılan ülkelerde, birim alandaki verimi arttırıcı uygulamalardan birisi de kimyasal mücadeledir. Bitkilerdeki zararlı, hastalık yapıcı ve yabancı otlarla mücadelede çeşitli metotlar uygulanmakta ise de, bir takım kimyasal maddelerin kullanıldığı "Kimyasal Savaş" hala uygulamadaki yerini ve önemini korumaktadır.

Pestisitlerin tarımsal üretimde kullanılmalarının nedenlerini özetleyecek olursak ;

• Düşük maliyet ve yüksek ekonomik getiri

•Tarımın entansifleşmesi ve yüksek verimli ürün varyetelerinin pestisit uygulamalarına fazlaca gereksinim duymaları

• Sebze ve meyve gibi yüksek değerdeki ürünlerde zararlılarda korunma çabalarının artışı

Her yıl tonlarca tarımla mücadele ilacı toprağa atılmaktadır. Diğer taraftan insan ve diğer bazı hayvanlardaki ektroparazitler ve bazı hastalıklardan korunmak amacıyla her yıl küçümsenmeyecek miktarda kimyasal ilaç(zehir) kullanılmaktadır. Bu amaçla ülkemizde sadece 1985 yılında kullanılan ilaç miktarı 36.662 tondur. Bazı tarımsal mücadele ilaçları özelikle böcekler için kullanılanlar kimyasal yapılarına göre değişen oranlarda sıcakkanlı hayvanlara ve dolayısıyla insanlara zehir etkisi göstermektedir. İşte tarımsal mücadele amacıyla tabiata atılan bu kimyasal maddeler gerek uygulamaları esnasında gerekse uygulandıktan sonra çeşitli çevre kirliliği problemlerinin ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Tarımsal mücadele ilaçlarının etki şekilleri, emniyetli kullanımları ve bunların yan etkileri hakkında sebep olduğu çevre kirliliği problemleri köylerde daha vahim sonuçlar doğurmaktadır. Tarımsal ilaçların uygulanmasına bağlı olarak köylerde karşılaşılan çevre kirliliği problemlerini aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz:

Tarımsal ilaçların amaç dışı kullanımı: Bazı tarımsal mücadele ilaçlarının(örneğin; folidol gibi insektisitler) tarımsal mücadeleni dışında köylerde bit, pire ve sivrisinek gibi zararlılara karşı yüksek dozlarda kullanılması sonucu zehirlenmelere ve ölümlere yol açmaktadır.

İlaçlanmış tohumlukların yenmesi: Çeşitli hastalıkların ve zararlı böceklerin tohumluk yolu ile tarım toprağına bulaşmasını önlemek için çeşitli tahıl(buğday, arpa, çavdar vb.) ve tarla bitkileri tohumlanan ekimden önce insektisitlerle ilaçlanır.

Ancak köylerde bilgi ve eğitim noksanlığından tohumluktan arta kalan kısım ya bilmeyerek ya da bilgi yetersizliğinden unluk buğdaylarla karıştırılarak ekmek yapımında kullanılır. Bu konuda yapılan çeşitli araştırmalar her yıl birçok köyümüzde tohumluk buğdayların yanlışlıkla tüketimi çoğu ölümle sonuçlanan zehirlenme vakalarına çok sıkça rastlandığını ortaya koymuştur.

Tarım ilaçlarının iyi muhafaza edilmemesi: Tarım ilaçlarının gerek kullanımı esnasında gerekse kullanıldıktan sonra arta kalan kısmı emniyet altında muhafaza edilmediğinden köylerde çeşitli zehirlenme ve ölüm olayları meydana gelmektedir. Bu konuda yapılan çeşitli araştırma ve çalışmalar, ülkemizin değişik yörelerinde ve çeşitli zamanlarda ayran sanılarak hazırlanan tarımsal ilaç içen çocuklarda, sağa sola rast gele bırakılan ilaçlanmış buğday vb. yiyen çocuklarda ölümle sonuçlanan zehirlenme vakalarının tespit edildiğini ortaya koymuştur.

Zamanlama hatası: Tarım ilaçlarının 2-21 gün arasında değişin bir "etkin zehirlilik süresi" vardır. Bu nedenle bu ilaçları türüne göre hasattan en geç 2-21 gün önce atmak gereklidir. Hasada 10 gün kala tarlasında böcek gören köylü 21 günlük etkisi olan ilacı tarlaya attıktan 10 gün sonra hasat yapıp, ürünü pazara çıkardığında sofraya zehir gelmiş demektir.

Gereğinden fazla ilaç kullanımı: Tarım yapılan toprağa toprağın genişliği ile orantılı olarak tarım ilacı atılmaktadır. Aşırı kar amacı güden bazı tarımsal ilaç bayilerinden de teşvik ve "daha fazla ilaç atarsam, daha fazla mahsul alırım" düşüncesiyle köylüler tarlaya ihtiyaçtan daha fazla ilaç uygulamaktadırlar. Bu durum ise, tarladan kaldırılacak mahsulde daha fazla ilaç artığı olmasına yol açmaktadır.

Yanlış ilaç kullanımı: Eğitim düzeyi çok düşük olan üreticiler ve özellikle köylüler, pamuk gibi insanoğlunun yemediği bitkiler için hazırlanan ilacı domates ve salatalık gibi insanlar tarafından çok sık tüketilen sebzelerde de kullanmakta tereddüt etmemektedirler. Bu durum ise, önemli gıda zehirlenmelerine sebep olmaktadır.

İlaçlanmış sebze ve meyvelerin yenmesi: Köylerde sebze ve meyve bahçelerinin ilaçlanmasından çok kısa bir süre sonra, ilaçlanan sebze ve meyveler gerek tarla başında gerekse pazara çıkarıldığında iyice yıkanmadan üretici ve tüketici tarafından yenildiklerinde gıda zehirlenmesine yol açmaktadır.

Arılar ve meyve bahçelerinin çiçek tozlaşmasını sağlayan birçok yararlı böcek esas zararlı böceklere göre hazırlanan tarımsal ilaçlara karşı çok daha hassastırlar. Bu nedenle bilgisiz ve yüksek düzeyde ilaçlama sonucunda arılar ve diğer yararlı böceklerin büyük çoğunluğu yok olmaktadır. Bunun sonucu olarak da köylerde meyve ağaçlarında çiçek tozlaşma nispetlerinde ve dolayısıyla meyve ve bal üretiminde önemli düşüşler meydana gelmektedir.

2.4. Pestisitlerin İnsan ve Hayvanlara etkisi

2.4.1.Pestisitlerin Çevre ve İnsana Olumsuz Etkileri

Tarım ilaçlarının biyolojik olarak zararlılara karşı etkili fakat memelilere, sıcakkanlı hayvanlara, özellikle insanlara karşı az zehirli ya da zehirsiz olması istenir. Şimdiye kadar yapılan ve hali hazırda kullanılan ilaçlardan çok azı bu nitelikleri taşır. Büyük çoğunluğu hem kontrol ettikleri canlılara, hem de insan ve memelilere karşı çok zehirlidir. Bunların bir kısmı uygulandıkları bitki, toprak ve su ortamında uzun süre bozulmadan kalabilen, tüm canlıların vücudunda biriken zehirlerdir. Zararlı etkilerini uzun süre içerisinde belli etmeden yaparlar(Öztürk,1990).

İnsanlar beslenmek, gittikçe artan nüfusa yetecek besini üretmek ve bütün olanaklarının kullanarak bunları zararlı ve hastalıklardan korumak için çalışmaktadırlar. Harcanan bu büyük çabanın doğurduğu sorunlar, gittikçe artan ilaç artıkları ve çevre kirliliğidir. Bu konulara bulunan ya da bulunacak olan çözümler yetersiz olmakta, gereken hızla ilerlememektedir. Bunun nedeni ise, alınan ya da alınacak olan önlemlerin insanlara ve çevreye etkisinin özellikle uzun sürede araştırılması zorunluluğudur(Öztürk,1990).

Pestisitler yalnızca kullanılan zararlıya karşı toksik olmayıp aynı zamanda, diğer canlılarda olduğu kadar insanlarda da farklı derecelerde zararlara yol açmaktadır. Pestisitlerin insan vücuduna girişi üç değişik yoldan olmaktadır:

Ağız yoluyla(oral): Bu tip zehirlenme, kaza ile ortaya çıkmakta ve büyük bir tehlike yaratmaktadır. Tıkanmış pülverizatör memelerinin üflenmesi, uygulama sırasında sigara içmek, ilaçlı meyveleri yıkamadan yemek bu tip zehirlenmeye örnek olarak verilebilir.

Deri yoluyla(dermal): Pestisitlerin vücuda girişinde yaygın ve en iyi bilinen yol deriden olanıdır. Deriden bulaşma kolay olmakta ancak çoğu kez belirti meydana gelinceye kadar fark edilememektedir. Deri yoluyla alım, hava sıcaklığının fazla ve derinin terleme nedeniyle ıslak olduğu koşullarda çok tehlikelidir. Bunun yanı sıra deride bulunan yaralanmalar da alım riskini arttırabilir. Genel olarak organik fosforlu bileşikler, klorlanmış hidrokarbonlardan daha büyük hızla deriye geçebilmektedir. Böyle durumlarda pestisitin deri üzerinden en kısa süre içerisinde tıkanması gerekir.

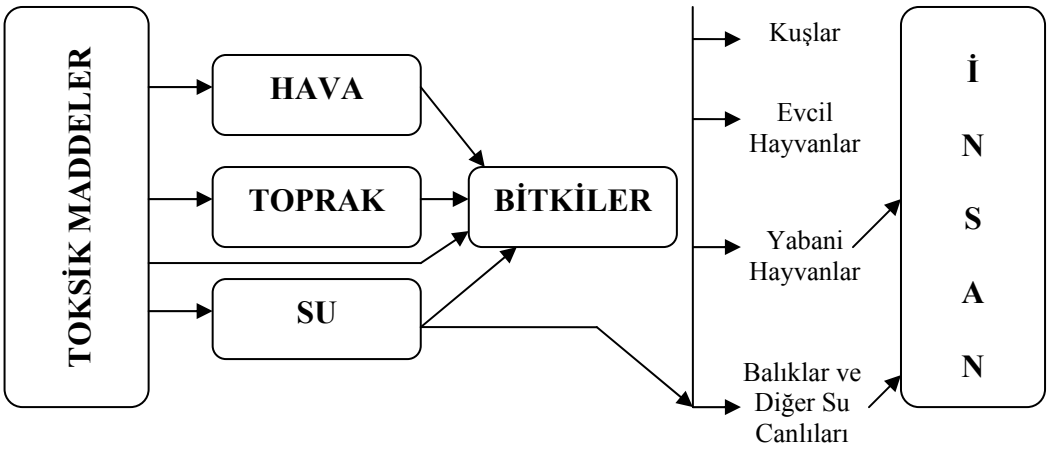
Solunum yoluyla(inhalasyon): Solunum yoluyla pestisit alımı, püskürtülen sıvı ya da toz ilaçların uygulanışı sırasında önemlidir. İlaçların hazırlanışı sırasında da bu durum önemli olup, ilaçların hazırlanma işleminin kapalı yerlerde yapılmasından kaçınmak gerekir.

Pestisitlerin insan vücuduna girişi yukarıda belirtilen yollardan hangisi ile olursa olsun, sonuçta insanlarda olumsuz etkilere yol açabilmektedir. Bu durum o ilacın zehirliliğini ortaya koymaktadır. Pestisitlerin zehirlilik durumları akut ve kronik olmak üzere iki şekilde ortaya çıkar:

Akut(ani) zehirlenme: Tek dozun bir defada alınması sonucu birden bire ortaya çıkan zehirliliktir. Akut toksisite belirtileri, insan vücuduna giren maddenin özelliğine

ve dozuna göre değişir. Aynı yapıdaki bütün organizmalar aynı maddenin aynı dozuna karşı eşit derecede tepki göstermezler.

Kronik(yavaş) zehirlenme: Toksik bir maddenin devamlı olarak alımı ile ortaya çıkan zehirliliktir. Tarım ilaçları kullanımı sırasında ilaçla temas genellikle kısa sürdüğünden, toksisitenin bu yönü kullanıcı bakımından çok büyük önem taşımaz. Fakat uzun süre ilaçlarla birlikte kalan, imalat sırasında, laboratuarlarda, ambar ve depolarda, ambalaj yerlerindeki kişilerde yavaş zehirlenme olabilir. Bu toksisite şekli ilacın vücutta birikme özelliğine ve muhtelif zamanlarda alınan dozlara bağlıdır.



Şekil 7. Çeşitli toksik maddelerin kirlettiği çevre ve insan

Pestisitlerin kullanımı sırasında insanlarda meydana gelen akut zehirlenme yaygın olmayıp, daha çok bilgisizlik ve kazara ortaya çıkmaktadır. Kronik zehirlenme ise, genellikle ilaçların ürünler üzerindeki kalıntılardan ileri gelmektedir.

Zehir etkisi doğrudan doz ile ilgili olup, sayısal ifade ile LD_{50} (öldürücü doz) olarak ifade edilmektedir. LD_{50} (Letal Doz 50), uygulanan popülâsyonda %50

ölüm meydana getiren dozdur. Başka bir deyişle canlı ağırlığının birim kg'ına düşen mg ilaç miktarıdır (mg/kg). elde edilen LD_{50} değerlerinin düşük olması o ilacın zehirlilik derecesinin fazla olduğunu göstermektedir.

Kullanılması kaçınılmaz bir zorunluluk olan pestisitlerin toprağa, bitkiye ve tohuma uygulanması esnasında maddenin kimyasal özelliklerine bağlı olarak çeşitli taşınımlar sonucunda insanlar ve çevre üzerinde olumsuz etkiler oluşturmaktadırlar. Kullanılan pestisitlerin bir bölümü buharlaşarak atmosferde toksik madde birikimine neden olurken, bir bölümü de fotokimyasal yollarla parçalanarak toksik ya da toksik olmayan maddelere dönüşmektedir. Diğer bir bölümü ise toprakta tutulmakta, toprağı kirletmekte, toprak içerisinde kimyasal olaylar ve mikroorganizmalar tarafından mikrobiyolojik ve kimyasal reaksiyonlar vermektedir. Bir kısmı ise yağmur, sel ve kar suları ile toprak yüzeyinden sürüklenerek nehir, göl ve yeraltı sularını kirletmektedir. Ayrıca bitkiler tarafından bünyelerine alınan pestisitler bitki yaprak ve meyvelerinde birikmektedirler (Tok,1997).

Toksikologlara göre, insanlar kimyasal maddelerin oluşturduğu bir ortam içerisinde yaşamaktadırlar. Pestisitler, canlıların çeşitli hayat formlarına karşı farklı Toksik etkiler göstermektedir. Pestisitlerin çevredeki sirkülasyonu çok yönlü ve karmaşık bir yapıya sahiptir. Örneğin; tarla, bahçe ve orman ağaçlarının hastalık ve zararlılara karşı ilaçlanması sırasında ilaç zerreleri havaya, toprağa, topraktan yağmurlarla yeraltı sularına ve dolayısıyla su ekosistemine karışabilmektedir. Bitkiler üzerinde kalan pestisit birikintileri ise, bazen besin yoluyla insan ve hayvanlara geçmekte ve ani zehirlenmeler, hatta genetik yapıyı etkileyecek ve kansere sebep olabilecek düzeyde tehlikeler yaratabilmektedir (Tok,1997).

Hiç pestisit uygulaması yapılmayan kutuplardaki penguenlerde, ayıbalığı ve Eskimolarda da DDT'nin varlığının saptanması, bazı tarım ilaçlarının dünyadaki sirkülasyonunun ne kadar güçlü olduğunu göstermedi bakımından önemlidir (Tok,1997).

Klorlanmış hidrokarbonlu insektisitler, vücudun yağ dokusunda depo edildiği için giderek bünye ve konsantre olmakta, lindane ve BHC, karaciğer ve

böbrekte akümüle olmakta, merkezi sinir sisteminde hassasiyet meydana getirmektedir. Pestisitle kontamine olmuş veya bekleme süresi bitmeden pestisit kalıntısı içeren besinlerin yenilmesi ile de kronik zehirlenmeler görülmektedir. Örneğin; Güney Doğu Anadolu Bölgesi'nde hekzaklorabenzenli (HCB) pestisitle ilaçlanmış tohumluk buğdayı yiyen 3000 kişide porfiria (karayara) hastalığı görülmesi ve %3-l 1 oranında ölüm meydana gelmesi önemli bir zehirlenme olayıdır (Türkiye'nin Çevre Sorunları, 1991).

Bazı pestisitler, özellikle herbisitler ve klorlu hidrokarbonlar bitki, mikroorganizma, böcek ve hayvanların yaşama yerlerindeki doğal ortamın kısmen veya tamamen bozulmasına sebep olmakta ve bazı türlerin habitat içinde gelişip yaşama şansını ortadan kaldırabilmektedir. Örneğin; çeşitli herbisitler ve BHC, normal kullanma dozlarında bile topraktaki nodozite bakterileri sayısında belirgin bir azalma meydana getirmektedir (Türkiye'nin Çevre Sorunları, 1991).

Karada ve sularda yaşayan birçok bitki, böcek ve hayvanların, tabiatta diğer türlerle rekabet içinde olmaları sebebiyle ekosistemdeki sayıları sınırlanmıştır. Bir habitat da zararlı kabul edilen bir türün pestisit kullanılarak ortadan kaldırılması veya azaltılması sonunda onunla rekabet halinde olan ve bu yüzden miktarı sınırlanan diğer tür ve türlerin sayısında önemli azalışlar veya artışlar meydana gelebilmektedir (Türkiye'nin Çevre Sorunları, 1991).

Pestisitlerin üretimi ve kullanımı sırasında meydana gelen iş kazaları ilaçların insan sağlığına karşı olumsuz etkilerinin göstermektedir. Kazalar ve yanlış ilaç kullanımı hariç tutulursa, pestisitler ile insanların teması; ilaç üretimi, taşıma, depolama, kullanma ve ilaç kalıntısı içeren ürünlerin tüketimi sırasında olmaktadır. Bu etkileşim sonunda pestisit insan vücuduna ağız, deri ve solunum yoluyla girmektedir (Haktanır ve Arçak,1998).

Pestisitin insanlara etkisi, kendi kimyasal yapısında veya metabolit adı verilen parçalanma ürünlerinden ileri gelebilir. Bu maddelerin bir kısmı birikime uğradığı, bir kısmı da birikmediği halde sinir hücrelerinde tahribat yaptığı için çok tehlikeli sonuçlar doğurabilmektedir. Pestisit buharları ile yoğun havanın, solunum yoluyla bünyeye alınması veya ilacın doğrudan cilde teması, bir süre sonra toksik etkilerini göstermektedir(Haktanır ve Arçak,1998).

Klorlandırılmış hidrokarbonlu pestisit grubuna giren pestisitler, vücuttaki yağ dokularında birikmekte, kronik zehirlenme ve hastalıklara sebep olmaktadır. Örneğin; karaciğerdeki birikim bazen siroz hastalığına dönüşebilmektedir (Haktamr ve Arçak,1998).

2.4.2.PestisitIerin hayvanlara olumsuz etkileri

2.4.2.1.Çiftlik hayvanlarına etkisi

Çiftlik hayvanlarının doğrudan ya da dolaylı olarak pestisitlerle temaslarından olumsuz yönde etkilendikleri görülmüştür. Hayvanların bünyelerine geçen ilaçlar akut zehirlenmelere yol açmaktadır. Ayrıca kronik olarak bünyede birikim gösterirler ve canlıların hastalanmalarına neden olular ya da et, süt, yumurta gibi hayvansal ürünlere geçerler. Bu da dolaylı yoldan tüketiciyi etkiler. Bu nedenle ilaçlama yapılan yerlerdeki çiftlik hayvanları bu sahadan uzaklaştırılmalı ve her ilaca göre özel olarak belirlenen zamandan önce buraya sokulmamalıdır. İlaçlanan hayvan yemleri de belirli bir süre sonra hayvanlara verilmelidir, aksi takdirde zehirlenmeler görülebilir. İlaçlama alanındaki hayvan yem ve su kapları uzaklaştırılmalı ya da üzeri örtülmelidir. Bunun yanında hayvanlarda üreme kapasitesine, genetik karakterlerde değişimlere ve hormonal denge durumuna olumsuz yönde etki ederler (Öztürk,1990).

Tarım ilaçlarının çoğunun önemli bir özelliği de suda değil yağlarda çözünmesidir. Yurdumuzda yapılan araştırmaya göre bazı besin maddelerinin l kg'ında bulunan klorlu hidrokarbon sınıfından bileşikler şöyledir; (Öztürk,1990).

İç yağında.....3.714 mg
Tereyağında .....3.575 mg
Beyaz peynirde..... 1.057 mg
Sütte..... 0.132 mg

2.4.2.2.Faydalı böcüklere (parazit ve predatörlere) etkileri

Ürünlerimize zarar veren böcekleri değişik yollarla yok eden ve bu şekilde bize yararlı olan böcekler de vardır. Bunlara asalak(parazit) ve avcı(predatör) böcekler denir. Bitki koruma ilaçları bu gibi böceklere de etki etmektedir(Öztürk,1990). Her ne kadar bazı faydalı böcekler bazı ilaçlara karşı dayanıklılık kazanmışlarsa da genel olarak bitki koruma ilaçlarından olumsuz yönde etkilenirler. Özellikle insektisit ve akarisitlerden faydalı böcek ve akarların ilaç uygulamalarından korunması; selektif ilaç kullanımı, ilaçlanmış sahaları bırakarak belirli aralıklarla sahaların ayrı kısımlarının ilaçlanması, dayanıklı oldukları hayat dönemlerinde ilaçlama yapılması ve ilaç kullanımına daha az yer verilmesi ile mümkün olabilir. Asalak ve avcı böceklerin ilaçlara karşı dayanıklı oldukları devrede ilaçlama yapılması ve ilaçların düşük dozlarda kullanılması da gerek zararlının gerekse doğal düşmanlarının uygun çoğunlukta bulunmasını sağlayarak, hem şiddetli böcek zararını hem de yararlı böceklerin tümüyle yok olmasını önleyebilir (Özbek,1982).

2.4.2.3.Arılara etkileri

Arılar da böcek olduğundan, bitki koruma ilaçlan bunlara da etkili olur. Pestisitler içerisinde arılara en fazla zarar veren ilaçlar insektisitlerdir. Arı zehirlenmesinin en genel belirtisi, arı kovanları önünde bol miktarda ölü arıların görülmesidir. Pestisitler arılara kontakt, gumigasyon ve mide zehiri olmak üzere 3 yolla etki etmektedir.

Anlar değişik insektisit zehirlenmelerine karşı farklı simptomlar gösterirler. Arsenik zehirlenmesinde, başlangıçta kovan içerisindeki arıların hareketleri azalır, bunun sonucu olarak larvalar açlıktan ve susuzluktan ölür. DDT zehirlenmesinde ise dal, yaprak veya toprak üzerindeki sıcak noktalara konarlar ve temas edilmedikçe hareketsiz kalırlar. Kısa bir süre sonra sır üstü yatarlar. Belirli dozlardan sonra ölmeye başlarlar (Johansen,1979).

Anların yaşı ve vücut büyüklüğü de pestisitlerden etkilenmede rol oynamaktadır. Örneğin; yeni çıkan arıların DDT, dieldrin gibi ilaçlara karşı daha hassas olduğu bildirilmiştir (Johansen,1979).birçok pestisitin bal anları ile birlikte çiçek döllenmesinde rol oynayan diğer arılara da zehirli olduğu bilinmektedir (Özbek,1982).

Bu ilaçların bal arılarına olan etkileri aşağıda sıralanan önlemler alınarak azaltılabilir:

a) İlaçlar gerçek gereksinim duyulduğu zaman kullanılmalı

b) Arılara tehlikesi en az olan ilaç seçilmeli

c) İlaçlama, arıların ilaçla en az karşılaşılacağı bir zamanda, örneğin; geceleyin yapılmalı

d) İlaçların toz formülasyonları yerine granül ya da sıvı olanlar kullanılmalı

e) İlaçlamadan önce çevredeki arıcılara ilaçlama yapılacağı söylenmeli

f) Kovanlar için ilaçlanma olasılığı bulunan bitkilerden uzakta güvenli bir yer seçilmeli

g) İlaç tehlikesi olduğunda, gerek görülürse arılar kovanda tutulmalı (Öztürk,1990).

2.4.2.4.Balıklara etkileri

Tarım ilaçları su içindeki veya kenarındaki bitkilerle ya da böceklerle savaş sırasında ilaçların doğrudan doğruya uygulanması, ilaçlanmış bitki ve toprak yüzeylerinden ilaçların yağmur suları ile yıkanması, ilaç endüstrisi artıklarının akar veya durgun sulara boşaltılması ya da toprağa boşaltılması halinde bunların topraktaki hareketleri, uygulama aletlerinin, boş ambalaj kaplarının su kaynaklarında yıkanmasıyla sulara erişir.

Pestisitlerin balıklara etkisi çok değişiktir. Direk olarak öldürmelerinden başka, beslenme ortamlarındaki değişiklikler, sudaki oksijenin azalması vb. yollarla da giderek ölüme yol açabilir. Birçok ilaçlar balıkların büyüme oranlarına, çoğalmalarına ve davranışlarına etki yaparlar, dokularını zarara uğratabilirler. Tarım ilaçlarından etkilenen balıklar düşmanları tarafından daha kolay avlanırlar, diğer balıklarla daha az rekabet edebilir, mevsimlik ısı değişmeleri, çoğalma ve geçici açlık gibi konulara daha az dayanıklı hale gelirler.

Balıklara, doğaya ve doğal kaynaklara zararı azaltmak için, daha az zararlı ilaçlar kullanılmalı, mümkünse suda daha çabuk bozulan, yani kalıcı olmayan ilaçlar seçilmeli, klorlandırılmış hidrokarbonlular kullanılmalıdır. En az tehlikeli olanlar seçilmeli, uygulama yöntemlerine dikkat edilmeli ve en küçük etkili doz kullanılmalıdır.

İlaçların diğer sahalara bulaşması önlenmeli, yalnız ilaçlanacak alana uygulanmalı, durgun su ve akarsulara bulaştırmamaya özen gösterilmelidir (Öztürk,1990).

2.4.2.5.Kuşlara ve yaban hayvanlarına etkisi

Kuşların ve yaban hayvanlarının pestisitlerden etkilenmeleri, çevreye dağılan pestisitle doğrudan temas ya da daha önce pestisit nedeniyle zehirlenerek ölmüş hayvansal besinlerle belenmeleri sonucu olmaktadır. Kuşların ve yaban hayvanlarının dokularında birikebilen pestisit kalıntıları, kalıntı miktarına bağlı olarak öldürücü olabildiği gibi böbrek, karaciğer, üreme organları ve diğer organlara da zarar meydana getirebilmekte, bunların fonksiyonlarını bozmakta ya da üreme potansiyellerini azaltmaktadır.

Kuşlar ilaçlı tohumlan ya da daha ilaçla ölmüş olan toprak kurtları, salyangoz ve sümüklü böcekleri yemek suretiyle pestisitlerden olumsuz yönde etkilenmektedir. Düşük dozlarda ise yaşamsal fonksiyonlarda azalma olmaktadır (Toros ve Maden, 1991).

2.5.Pestisitlerin Çevreye Olan Etkileri

2.5.1.PestisitIerin suya olan etkisi

Pestisitlerin su ekosistemine ulaşmaları değişik yollarla olmaktadır. Örneğin; drenaj ve sulama kanalları içindeki ve çevresindeki yabancı otlara veya sivrisinek gibi vektör böceklerin mücadelesi sırasında bataklıklara doğrudan yapılan pestisit uygulamaları ile karışmaktadır. Pestisit kullanılmış alanlardaki ilaçların, yağmur suları ile toprak alt sularına veya ırmaklara karışması yoluyla da çeşitli pestisitler akuatik bitki ve böceklere ulaşmaktadır. Ayrıca havadaki ilaç zerrelerinin rüzgârla sulara taşınması veya pestisit üretimi yapan fabrika artıklarının durgun veya akarsulara boşaltılması sonunda denizler pestisitlerle

kirlenmektedir. Uygulama aletlerinin ve boş ambalaj kaplarının yıkanıp temizlenmesi sırasında da ilaç artıkları sulara karışmaktadır. Bir su ekosistemine ulaşan pestisitin su içinde dağılışı ilacın stabilitesine, formülasyonuna ve kimyasal yapısına bağlıdır. Bazı organik pestisitlerin suda erime ve homojen şekilde dağılma özelliği çok yüksektir. Buna karşılık bazı inorganik tuzlar suda çözünmeden çökmektedirler.

Pestisit bakiyelerinin suda eser miktarda bulunması halinde bile akuatik canlıların besin zincirinde çok önemli yeri olan zoo ve phyto planktonun gelişmeleri önlenebilir. Sudaki organizmaların ilacı absorbe veya metabolize etmesi, sudaki pestisit seviyesine, organizmanın fizyolojisine, sıcaklığa ve daha önceden bünyede mevcut ilaç kalıntısına bağlıdır. Pestisitlerin ölen organizmalar dibe çökerek birikirler. Çürüme esnasında açığa çıkan CO_2 ve zehirli gazlar diğer akuatik organizmalara da zarar verir.

Halen pestisit kalıntısı için açık denizlerde yakın bir tehlike söz konusu değildir. Ancak drenaj ve sulama kanalları, dar körfezler, bazı göl ve durgun sular ile kuyu sularında değişik oranlarda pestisit kalıntılarına rastlanılmaktadır. Bu konuda yapılan bir araştırmada Adana Seyhan Sulama Bölgesi'nden alınan su örneklerindeki lindan, heptachlor, aldrin ve endosülfan gibi pestisitlerin kalıntı miktarları araştırılmıştır. Su örnekleri sulama kanalı, drenaj kanalı ve kuyu suyundan alınmıştır. Araştırma sonucunda sulama kanalında maksimum lindan konsantrasyonu 0,28 µg/L, heptachlor konsantrasyonu 0,15 µg/L, aldrin konsantrasyonu 0,68 µg/L ve endosülfan konsantrasyonu 0,1 µg/L 'dir. Drenaj kanalında ise bulunan maksimum lindan konsantrasyonu 0,24 µg/L, heptachlor konsantrasyonu 0,69 µg/L, aldrin konsantrasyonu 0,90 µg/L ve endosülfan konsantrasyonu 0,27 µg/L 'dir. Kuyu suyunda bulunan maksimum lindan konsantrasyonu 0,37 µg/L, heptachlor konsantrasyonu 0,73 µg/L, aldrin konsantrasyonu 0,89 µg/L ve endosülfan konsantrasyonu 0,26 µg/L 'dir.

Türkiye'de 1976-1977 yıllarında yürütülen diğer bir araştırma projesinde, İskenderun-Antalya sırasındaki Akdeniz kıyı kesiminden sağlanan çeşitli balık türleri ve karides örneklerinde DDT %100, dieldrin %74,7, BHC %99,1, aldrin %86,7 ve endrin %65,5 oranında bulunmuştur. Balıketlerinde belirlenen ortalama organik klorlu insektisit düzeyi 0.339 mg/kg olarak

hesaplanmıştır.

Karadeniz'deki balıklarda bulunan DDT miktarı, Akdeniz'deki DDT miktarına; Akdeniz'deki BHC izomerleri, aldrin, dieldrin, endrin Karadeniz'de tespit edilen oranlara göre daha yüksek düzeylerde bulunmuştur. Karadeniz'deki pestisit kalıntılarının artmasında, Tuna Nehri'nden gelen Avrupa ülkelerine ait atıklar ile Karadeniz'e akan nehirlerin taşıdığı ilaç kalıntılarının önemi büyüktür (Türkiye'nin Çevre Sorunları, 1991).

2.5.2.Pestisitlerin toprağa olan etkisi

Bitki hastalık ve zararlılarına karşı pestisitler yağmur, rüzgâr gibi çeşitli abiyotik etkenlerle toprağa dolaylı yolla ulaşabilmektedir. Topraktaki zararlı böceklere, nematodlara ve tohum ilaçlamaları sırasında tohuma uygulanan pestisitler ise direkt olarak toprağa karışmaktadır. Bu şekilde toprakta devamlı birikim halinde olan pestisitler, tüketilen ürünler arcılığı ile insan, evcil hayvanlar ve yaban hayatına ulaşarak çevre sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir.

Pestisitlerin toprakta kalıcı olması, kullanılan ilacın grubuna, formülasyon şekline, toprak tekstürüne, ilacın absorbe edilme durumuna, toprak nemi ve sıcaklığına, ilacın yağmur, sulama veya drenaj suları ile yıkanma özelliğine göre değişmektedir. Pestisit kalıntıları ile bulaşmış topraklarda yetiştirilen ürünlerin, ilaçları topraktan bünyelerine aldıkları belirlenmiştir. Örneğin; aldrin ile ilaçlanmış tarlalarda yetiştirilen patates ve havuçta aldrin kalıntısı görülmüştür.

Pestisitler doğrudan toprak yüzeyine ve içine uygulanabilirken, bitki üzerine veya tohumuna da uygulanabilmektedir. Ancak, bitkilere püskürtme yoluyla uygulanan pestisitlerin (insektisitler) toprağa ulaşan artıklarının, doğrudan toprağa verilen ve karıştırılan pestisitlere (organoklorlulara) oran ile daha kısa süre kalıcı oldukları belirtilmektedir(Martin,1950).

Aşağıdaki Çizelgede bazı pestisitlerin topraktaki kalıcılık durumları verilmiştir.

Çizelge 7. Pestisitlerin topraktaki kalıcılık durumları (Öztürk,1990)

KALICILIK DURUMU	**SÜRE**	**PESTİSİT GRUBU**
Kalıcı değil	1-12 hafta	Organik fosforlular ve
Orta derecede kalıcı	1-18 ay	2,4 D, Atrazine ve diğerleri
Kalıcı	2-5 yıl	Klorlandırılmış hidrokarbonlar
Devamlı kalıcı	Hiç bozulmadan devamlı	Civa, arsenik ve kurşun bileşikleri

Pestisitlerin topraktaki kalıcılıklarına etki eden faktörler şunlardır:

A- Tekstür: Topraklardaki kum oranı arttıkça pestisitin kalıcılığı azalır.

B- Strüktür: Strüktürü iyi olan bir toprakta canlı popülasyonu ve dolayısıyla biyolojik aktivite yüksek olduğundan ilacın parçalanma oranı fazla, kalıcılığı ise az olur.

C- Organik Madde Kapsamı: Genel bir kural olarak, birçok pestisit kalıntısı organik maddesi yüksek topraklarda uzun süreli kalıcılık etkisi göstermektedir.

D- Toprak Nemi: Eğer toprakta yeterli miktarda nem varsa, bu hem pestisit moleküllerinin çözünürlüğünü arttırarak hem de mikrobiyal aktiviteyi etkileyerek topraktaki pestisit artıklarını ve dolayısıyla kalıcılıklarını da azaltmaktadır.

E- Sıcaklık: Sıcaklık artışı da aynı şekilde mikrobiyal aktiviteyi arttırarak pestisitlerin parçalanmasını hızlandırıp, kalıcılıklarını azalmaktadır.

F- pH: Bu faktör pestisitlerin ortamdaki kalıcılıklarında diğer faktörler kadar önemli bir rol oynamaz. Ama özellikle klorlu hidrokarbon türü

pestisitler asiditeye bağlı olarak çok az iyonize olmaktadır. Bununla beraber, bazı organoklolu bileşiklerin yüksek pH değerlerinde daha kolay parçalandığı belirtilmiştir (Gür ve Çengel, 1985).

2.5.2.1.Pestisitlerin topraklarda meydana gelen bir kısım biyolojik ve biyokimyasal olaylar üzerine etkisi

Toprak verimliliği açısından, N-mineralizasyon olayları, Rhizobium bakterilerince toprağa azot kazandırılması gibi biyolojik ve biyokimyasal olaylar büyük önem taşımaktadır. Toprakta yer alan azotun büyük bir kısmı bitkiler tarafından doğrudan alınamayan organik formda bulunmaktadır.

Bitkilerce alınamayan yararsız azotun yararlı azota dönüştürülmesi, toprakta cereyan eden önemli biyolojik aktivitelerden biridir. Azotun topraktaki transformasyonu (aminizasyon, amonifikasyon, nitrifikasyon) birbirini takip eden mikrobiyolojik faaliyetler sonucu gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, mikrobiyolojik faaliyetlerin çeşitli nedenlerle engellenmesi, N-mineralizasyonu, azot fıksasyonu, toprak solunumu gibi çok sayıdaki biyolojik ve biyokimyasal olayların engellenmesine de neden olmaktadır.

Simbiyotik yaşayan Rhizobium bakterilerine pestisitlerin etkisi diğerlerinden daha farklıdır.

Bu bakteriler toprakta azot fıksasyonunu ortaklaşa bir yaşam sistemi içerisinde yaptıkları için etki mekanizması üç şekilde olmaktadır;

1. Nodozite bakterisi toprakta serbestken
2. Enfeksiyon sırasında
3. Enfeksiyondan sonra nodozite oluştururken ya da nodozite oluştuktan sonra ilk iki durumda doğrudan bir etki söz konusu olup, üçüncü durumlarda daha karmaşık ve dolaylı bir etki söz konusudur.

Tarımsal mücadele ilaçlarının topraktaki organizma grupları üzerine zehir

etkisi belli bir konsantrasyondan sonra başlamaktadır. Örneğin; aldrin ve DDT 100 ppnı'in üzerinde 2,4 D 25 ppm'in üzerinde, atrazin 70 ppm'in üzerinde bakterilere zehir etkisi yapmaktadır.

Toprakta yer alan yararlı organizmalar sadece bakteriler olmayıp, aktinomisetler, funguslar, algler gibi daha pek çok organizma türü de belli konsantrasyonların üstündeki pestisitlerden olumsuz yönde etkilenmektedir. Tek taraflı olarak kullanılan çeşitli pestisitler, ortamda belli bir türün sürekli olarak azalmasını sağlarken diğer bazı türlerin ortamdaki miktarlarının yüksek düzeyde artmasına yol açar. Toprak organizmaları üzerindeki bu olumsuz etkiler, aynı zamanda toprak organizmaları arasındaki biyolojik dengenin de bozulmasına neden olur.

Pestisitlerin toprak mikroorganizmaları üzerine etkileri genelde üç grup altında toplanabilir:

a- Pestisit; mikroorganizmalarda temel metabolik aktiviteler üzerinde geçici ve devamlı önleyici etki yapabilir.

b- Pestisit; bir kısım herbisit, fungusit vs. de olduğu gibi bazı mikroorganizmalar için selektif bir toksisiteye sahip olabilir. Bu tip tek taraflı metabolik etkiler, popülasyondaki bir veya diğer bazı grupların rekabet yeteneğini dolaylı olarak değiştirebilir. Bu da mevcut popülâsyonun dengesini bozar.

c- Pestisit; mikroorganizma popülasyonundaki bir veya birkaç tip, mikroorganizmaların çoğalmasını teşvik edebilir. Bu teşvik, doğrudan hormon etkisiyle olabildiği gibi, pestisitin bir karbon kaynağı olmasından da ileri gelebilir (Çengel ve Saatçi, 1982).

2.6. Pestisitlerin Birikimi ve Bozunumu

2.6.l. Pestisitlerin bozunma yolları

Pestisitler tarım alanlarında bitkilere çeşitli formülasyonlarda, değişik aletlerle uygulanabilirler. Bu uygulamalarda ilaçların bir bölümü bitkilere ulaşırken, önemli bir bölümü de atmosfere ve toprağa geçmektedir. Ayrıca, bitkiye ve toprağa ulaşan ilacın bir bölümü buharlaşma yolu ile tekrar atmosfere karışmaktadır. Bunlar rüzgârla ve hava hareketi ile sürüklenerek, yağmurla ve serpinti yolu ile hiç hedef alınmayan bölge ve ortamlara ulaşmaktadır.

Toprak pestisit kalıntılarının taşınmasında önemli bir ortamdır. Doğrudan doğruya yapılan uygulamalarla, serpinti yoluyla veya bitkilerin yağışlarla yıkanması yoluyla önemli derecede pestisit kalıntısı toprakta birikmektedir. Bu birikintilerden çok azı toprak yüzeyinde güneşin ultraviyole ışınları vasıtasıyla fotokimyasal parçalanmaya uğramaktadır. Toprağa geçen diğer kalıntılardan katyonik ya da anyonik özellikleri belirgin olanlar, kil mineralleri, seksi oksitler gibi katalizörler vasıtasıyla toprakta adsorbe edilerek kimyasal ayrışmaya uğramaktadırlar (Tok, 1997).

Kalıntıların bir kısmı bitki kökleri tarafından alınıp, parçalanmaya uğramayan bölümü ise; sulama, yıkanma ve taban suyu yoluyla akarsulara taşınmakta, oradan da göllere, barajlara, denizlere karışarak oralarda daha yoğun bir şekilde birikmektedir ve oradaki sulardan yararlanan canlılar vasıtasıyla bu döngü sürekli devam etmektedir. Yine kalıntıların önemli bir kısmı topraktaki bakteri, mantar, alg, protozoa ve aktinomiset gibi toprak mikroorganizmalarınca mikrobiyal ayrışmaya uğratılmaktadırlar.

Pestisitlerin ve bunların kalıntılarının bozunmaya karşı gösterdikleri direnç, söz konusu bileşiklerin kalıcılıklarını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu süreç toprak özelliklerine sıkı sıkıya bağlı olup, karmaşık fiziksel, kimyasal ve biyolojik olaylar içerir. Pestisitlerin toprak ortamında gösterdiği ana süreçler, öncelikle biyolojik ve biyolojik olmayan bozunma olmak üzere ikiye ayrılabilir.

2.6.1.l.Biyolojik olmayan bozunma

Gerek biyolojik gerekse non-biyolojik yolla toprakta meydana gelen bozunma karmaşık bir yapı arz eder. Biyolojik olmayan bozunma kimyasal ve fotokimyasal olmak üzere ikiye ayrılır.

2.6.1.2.Kimyasal bozunma

Pestisit ve kalıntılarına ilişkin olan kimyasal bozunma süreci sonucu bazı bileşikler daha toksik, bazıları da daha az toksik veya non-toksik hale gelirler. Katyonik ve anyonik özellikleri belirgin olan çeşitli pestisitlerin toprakta öncelikle adsorbe edilme şansları yüksektir. Aynı zamanda toprakta adsorbe olan pestisitlerin kimyasal olaylardan etkilenme olasılıkları da artmaktadır. Toprakta meydana gelen kimyasal bozunmada görev alan katalizörler, kil mineralleri, seksi oksitler (alüminyum ve demir oksitler), indirgenmiş porfirin ve metal-protein bileşiklerdir. Bazı pestisit grupları (klorlu hidrokarbonlar) toprağın pH derecesinden pek etkilenmediği halde, triazin grubu herbisitler ve diazinon düşük pH derecelerinde, tersine malathion ise daha yüksek pH derecelerinde daha fazla kimyasal değişime uğramaktadırlar.

2.6.1.3. Fotokimyasal bozunma

Genel bir kural olarak pestisit, molekülün organik özelliği arttıkça ultraviyole ışınlarından etkilenme oranı da artar. Bu durum organik bileşiklerdeki bağ yapısının düşük dalga boylu UV ışınlarından etkilenmesi ile ilgilidir. Bu nedenle pek az pestisit grubu fotolisis olarak tanımlanan bu olayın etkisinde kalmaz. Bununla beraber fotokimyasal parçalanma sürecinin toplam boyutları, pestisitlerin toplam bozunmalarında çok önemli bir süreç değildir. Örneğin; UV ışınlarının etkisi ile DDT'den DDE, DDD ve DBP oluşmaktadır. UV ışınlarından en çok etkilenen bileşik ise, son yıllarda yoğun olarak kullanılmaya başlanan ve botanik kökenli olan (pyrethroid, nicotine gibi) bileşikler olup, ortaya ana maddeden çok daha toksik bileşikler çıkmaktadır.

2.6.1.4. Mikrobiyal bozunma

Pestisitlerin toprakta geçirdikleri en önemli bozunma şekli mikrobiyal bozunmadır. Bakteri, mantar, alg, protozoa ve aktinomiset gibi toprak mikroflorasınm cins ve tür özelliklerine bağlı olmak kaydı ile belirli sitoplazmik C/N ve C/P oranlan vardır. Mikroorganizmalar söz donusu sitoplazmik oranlara ulaşabilmek için topraktaki pestisit moleküllerini karbon, nitrojen ve fosfor kaynağı olarak kullanabilirler. Bu durum molekülün parçalanmasına yol açmakta ve sonuçta örneğin havasız koşullar altında bazı bakteri ve mantarların etkisiyle DDT (Diklor – Difenil – Trikloretan)' nin DDD (Diklor – Difenil – Dikloretan) 'ye dönüşmesi gibi daha basit bazen de daha kompleks bileşikler ile inorganik tuzlar ortaya çıkmaktadır.

Genel olarak bir pestisitin biyolojik parçalanması (degradasyonu), üç ana kategoride incelenebilir. Birinci kategoride parçalanma az veya yok gibidir. Bu durumda pestisit molekülü aktivitesini uzunca bir süre toprakta sürdürebilir. Çevre kirliliği açısından en zehirli olan kategori budur. İkinci kategorideki pestisit molekülü, toprak ve su kaynaklarının kirlenmesine neden olmayacak şekilde yavaş bir ayrışmaya uğramaktadır. Üçüncüde ise, pestisit molekülünü sadece kısmi bir bozunmaya uğramakta ve bu nedenle da bu tipteki pestisitler çevrede en çok birikim eğilimi gösteren bileşikler olarak görülmektedir.

Pestisit kalıntılarının biyolojik bozunmalarında yer alan mikroorganizma tür ve cinsleri çok çeşitlidir. Alexander (1969)'ın çok çeşitli kaynaklara dayanarak vermiş olduğu bilgilere göre, pestisitlerin biyolojik mineralizasyon süreçlerinde en etkin olan bakteri cinsleri *Pseudomonas, Agrebacterium, Bacillus* ve *Achromobacter'dır.*

Aynı kaynağa göre, mantarlardan; *Aspergillıs, Trichoderma, Mucor* ve *Alternaria,* aktinomisetlerden ise; *Nocardia, Saccharomyces* ve *Streptomyces* en etkin cinslerdir.

2.6.2.Gıdalardaki pestisit kalıntıları (Birikimleri)

Pestisit kalıntıları gıda maddelerinde, insan, hayvan ve çevre sağlığına zarar vermeyecek düzeyde bulunmalıdır. Gıda maddelerindeki pestisit kalıntı miktarlarının bilinmesi insan sağlığı açısından olduğu kadar ihraç gıda ürünleri içinde oldukça büyük önem arz etmektedir. Gıda maddelerindeki pestisit kalıntı miktarlarının daha önceden tespit edilip tolerans sınırlarını geçmemesi, gerek tüketici açısından gerekse ihraç gıda ürünlerinin geri dönmemesi açısından büyük öneme sahiptir. Bu nedenle üretilen her bir yeni pestisit, piyasay arzından önce farmakolojik ve toksikolojik denemelere tabii tutularak, tolerans sınırlarının önceden belirlenmesi mutlak surette gereklidir. 0.1 ppm DDT içeren yemlerle

beslenen ineklerden elde edilen sütlerin 1,2 ppm düzeyinde DDT' nin ihtiva ettiği, yine 10 ve 30 ppm'lik dozlarda DDT içeren yemlerle beslenen Amerika siyah ördeklerinin yumurta kabuklarının inceldiği ve daha kolay kırıldığı tespit edilmiştir.

Ülkemizdeki hayvansal ürünlerde pestisit kalıntıları konusunda yapılan araştırmalar, genellikle tüketime sunulan gıdalar üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu amaçla pestisit kullanımının oldukça yoğun olduğu Çukurova yöresinde üretilen süt örneklerinin pek çoğunda çeşitli pestisit kalıntılarına rastlanmış olup, bulunan miktarların tolerans sınırlarının oldukça üzerinde olduğu belirtilmiştir (Konar, 1982).

Pestisitlerin hayvansal menşeyli gıdalardaki miktarını daha açık bir şekilde belirten bir diğer araştırmada, yemler vasıtasıyla hayvan vücuduna alınan pestisitlerin nacak %2-10'u sağılan süt vasıtasıyla dışarı atılmakta geri kalan miktarı ise hayvan vücudunda akümüle olmaktadır (Berksan, 1976).

Öte yandan sütteki bu pestisit kalıntıları sütün krema, peynir, tereyağı gibi konsantre ürünlere işlenmesi sırasında yoğunlaşarak insan sağlığı açısından daha tehlikeli boyutlara ulaşmasına da neden olabilmektedir. Ankara piyasasında satılan süt, beyaz peynir ve tereyağlarmda yapılan pestisit kalıntısı araştırmalarında yüksek düzeyde DDT ve BHC'li pestisit kalıntılarına rastlanmıştır (Ceylan, 1977).

Akman ve arkadaşları 1978, Karadeniz ve Akdeniz'de tutulan çeşitli balıklarda, balık yağında ve balık unu örneklerinde bulunan organik klorlu pestisit kalıntılarıyla ilgili araştırmalarında hemen hemen tüm örneklerde pestisit kalıntısına rastladıklarını, ancak bu miktarların tolerans sınırlarının altında olmasına rağmen her iki yöreden alınan balıklarda pestisitlerden mütevellit bir çevre kirlenmesinin mevcudiyetini belirtmişlerdir.

Bitkisel ürünlerdeki pestisit kalıntılarıyla ilgili yapılan araştırmalarda, bazı fungisitlerin ürünün aroması üzerine olumsuz etki yaptığı, örneğin; bordo bulamacı ile ilaçlanmış kirazların daha küçük yapıda ve daha yüksek asitliğe sahip olduğu ve yine Lindane ile ilaçlanmış salatalıklardan yapılmış turşularda, fermantasyonun ve dolayısıyla laktik asit oluşumunun engellendiği tespit edilmiştir.

Ülkemizde ambar zararlılarına karşı kullanılan pestisitlerin biri olan Carbaryl'in çeşitli dozlarının tatbik edildiği bir araştırmada kullanılan buğdaylardan elde edilen ekmeklerde pestisit kalıntısının tamamen ortadan kalkmadığı tespit edilmiştir (Güvener ve Günay, 1968). Yine 1974-1977 yılları arasında ülkemizde toplam 372 gıda örneği üzerinde yapılan pestisit kalıntısı araştırmaları neticesinde örneklerden 16 tanesinde organik fosforlu pestisit kalıntısı toleransların üzerinde bulunurken 5-6 tanesinde de DDT kalıntısı tolerans miktarını aşmıştır.

2.6.2.1.Pestisit kalıntılarının azaltılma yolları

Tüketime hazır hale gelen bitkisel ve hayvansal kaynaklı gıdalardaki pestisit kalıntısı düzeyine; ürünün çeşidi, pestisitin çeşitli özellikleri (etki şekli, kimyasal yapısı, v.b), iklim şartlan, ilaçlama ve hasat arasında geçen süre gibi pek çok faktör etki etmektedir. Bu faktörler arasında, kalıntı pestisit miktarını asgari düzeye indirme hususunda en fazla etkili olanı şüphesiz ilaçlama ile hasat arasında geçen sürenin uzunluğudur. Bu sebeple bitkisel ürünler için çeşitli ülkeler hasat aralığı tüzüğü çıkararak bir nebze de olsa kalıntı pestisit düzeyini asgari seviyede tutabilecek önlemler almayı uygun görmüşlerdir. Pestisit kullanımının tamamen kontrollü bir şekilde uygulanması durumunda bile gıdalarımız az da olsa pestisit kalıntıları ihtiva edebilecektir.

Bu nedenle mevcut şartlarda gıda maddelerinin üretimi aşamasında uygulanacak teknolojik işlemlerle pestisit kalıntılarının azaltılması alternatif bir yol olmaktadır (Hişu, 1980). Günümüzde pek çok araştırıcı pestisitlerin zararlı etkilerini en aza indirmek amacıyla teknolojik işlemlerin etkinlikleri üzerinde yoğun olarak çalışmaktadırlar.

Bu aşamada uygulanabilecek yöntemleri şöyle sıralayabiliriz:

- Yıkama
- Kabuk soyma
- Isıl işlemler(haşlama, pastörizasyon, sterilizasyon)
- Muhafaza(depolama)
- Işınlama
- Mikroorganizmalar
- Bazı katkı maddelerinin ilavesi

Yıkama : Su ile yıkama ürünlerdeki pestisit kalıntılarını önemli düzeyde azaltmaktadır. Örneğin; DDT ile ilaçlanmış domatesler su ile yıkandığı takdirde ilaç kalıntısı %89-91, bazı kontakt(temas) tesirli ilaçlar ile ilaçlanmış şeftaliler yıkandığı takdirde ise ilaç kalıntısı %100 oranında uzaklaştırabilmektedir. Yıkama sırasında pestisit kalıntılarının azaltılması üzerine, ilacın kimyasal yapısı, ürünün özellikleri ve ilaç kalıntısının parçalanma süresi gibi çeşitli faktörler etkilidir. Ürün yüzeyine kısmen yapışan süspansiyon halindeki pestisit kalıntıları, emülsiyon halinde hazırlanmış olanlara göre su ile yıkamada kolayca uzaklaştınlabilirler. Sistemik etkiye sahip ilaçların yıkama ile uzaklaştırılması söz konusu değildir. Buradan da anlaşılacağı üzere yıkama daha çok kontakt etkili ilaçlar için uygun bir yöntemdir. Yan sistemik, yan kontakt etkiye sahip ilaçlarda yıkamanın etkisi, tamamen kontakt etkiye sahip olan ilaçlara nazaran daha azdır.

Kabuk soyma : Kontakt etkiye sahip pestisitlerin etkisini ortadan kaldırmada, yıkamadan sonra bir diğer etkili yöntem kabuk soymadır. Fahey et al.(1969) tarafından yapılan bir araştırmada mısır koçanlarındaki dış yaprakların uzaklaştırılması ile pestisit kalıntısının %99 düzeyinde azaldığı belirtilmiştir. Kabuk soyma işleminin patateslerde DDT kalıntısını %64 seviyesinde, domateslerde ise %99 seviyesinde ortadan kaldırmıştır.

Isıl işlemler : Pestisit kalıntılarının azaltılmasında ısıl işlemlerin etkileri endotermik veya ekzotermik olabilir. Pestisitlere ısıl işlem uygulanması sonucunda kristal yapılarında değişmeler meydana gelmekte ve bir takım kimyasal olaylar(yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları, dehidrasyon, dekompozisyon) neticesinde kalıntı miktarlarında azalmalar vuku bulmaktadır. Bu değişimlerin

çoğu endotermik ısı etkisi sonucunda meydana gelmektedir. Örneğin; patateslere uygulanan kaynatma-pişirme işlemi sonucunda Azodrin kalıntısı %83-86 oranında, elma suyuna uygulanan ön ısıtma işlemi sonucunda Carbaryl'in %14.7 oranında azaldığı görülmüştür(Lamp et al. 1968, Elkins et al. 1968).

Muhafaza : Gıdaların muhafaza sırasında da pestisit kalıntılarında bir azalma söz konusudur. Ancak burada depolama şartları oldukça büyük önem arz etmektedir. Özellikle depo sıcaklığı, depo nem düzeyi ve hava akımı büyük bir öneme sahiptir. Yapılan araştırmalar neticesinde daldırma yöntemiyle ilaçlanıp iki ay süreyle depolanan portakallarda Benomyl-C kalıntısı %28.5-36.7 düzeyinde azaldığı görülmüştür. Yapılan bir diğer araştırmada çeşitli pestisitler kullanılarak bir yıl süreyle oda sıcaklığında 37.8 °C'deki depolarda muhafaza edilen ıspanak ve kayısı konservelerinde pestisit kayıpları tespit edilmiştir. Buna göre, 37.8 °C'de depolanan ıspanak ve kayısı konservelerindeki pestisit kalıntısı miktarları, oda şartlarında muhafaza edilen konservelerden daha az olmuştur.

Işınlama : Pestisit kalıntılarının azaltılması üzerine etkili bir diğer yöntemde ışınlama(x ışınları)dır. Solar et al. (1971), patates yumrularına x ışınları uygulayarak yaptıkları bir araştırmada Aldrin ve Heptachlaroxide'in önemli düzeyde etkilendiğini, Endrin'in ise pek fazla etkilenmediğini belirtmişlerdir. Yine lppm Metoxychlor, Heptachlor ve DDT içeren ambalajlanmış süt ve tereyağların ültraviyole ışınlarına maruz bırakılmaları sonucunda bu üç pestisitin de parçalandığı belirtilmiştir.

Mikroorganizmalar yardımıyla parçalanma : Pesitist kalıntılarının parçalanmasında çeşitli mikroorganizmaların etkili olduğu bulunmuştur. Rosenberg ve Alexander (1979), çeşitli mikroorganizmaların fosforlu insektisitleri parçalamasını araştırmışlardır. Fosfor kaynağı olarak Aspon, Diazinon, Malthion, Parathion gibi pestisitleri kullanabilen bakteriler toprak ve lağımdan izole edilmişlerdir. İzole edilen bu bakterilerin her birinin bu pestisitlerden bir kaçını fosfor kaynağı olarak kullandığı bulunmuştur.

Bazı aditiflerin ilvesi : Kimyasal maddelerden H_2O_2 (hidrojen peroksit)'in pestisit kalıntılarını parçaladığı yapılan çalışmalarla tespit edilmiştir. Li ve Bradley (1969) %0,03 H_2O_2 ile 16 saat muamele edilen sütlerde

Diazinon'un %72'si, Trichlorpan'ın ise %80,7'sinin parçalandığı ortaya çıkmıştır. %0,03 H_2O_2 ile muamele edilen sütlerde BHC grubu pestisitlerin %43,7, DDT grubu pestisitlerin %47,1 oranında azaldığını belirtmişlerdir. Etin pişirilmesi esnasında Lindane'ın parçalanması üzerine, bazı gıda aditiflerin etkileri Sek et al. (1980) tarafından araştırılmıştır. Araştırma sonucunda BHA (Butilayted Hidroksi Anisol), C vitamini ve asetik asit gibi gıda aditiflerinin etteki Lindane kalıntısını %30-95 arasında değişen oranlarda parçaladığı görülmüştür. Yağ oranı yüksek olan etlerde Lindane parçalanmasının daha az olduğu ve bu durumda pestisitlerin özellikle yağ dokularında akümüle olduğu ortaya çıkmıştır. Bunların ışığında sonuç olarak;

Gıda maddelerindeki pestisit kalıntılarının birçok sakıncası söz konusudur. Bu sakıncaları asgari düzeye indirmek veya tamamen ortadan kaldırmak için şunlar yapılmalıdır:

l. Kullanılan pestisitlerin insan ve çevre sağlığı açısından tolerans sınırları dikkate alınarak yapılacak analizler sonucu önemli derecede tehlikeli olanlar ortaya çıkarsa bunların ya piyasadan kaldırılması ya da kullanımına kısıtlamaların getirilmesi gerekecektir. Ancak bu işlem yapıldığı takdirde alternatif mücadele yöntemlerinin ortaya konmuş ve üreticinin hizmetine sunulmuş olması gerekir.

2. Üreticilerin bitkilerdeki hastalık ve zararlılara karşı yapacakları mücadelenin sadece kimyasal mücadeleden ibaret olduğunu zannetmelerinin yanlış olduğu, bunun yanında yeterli bilgiye sahip olunması gerektiği de önemli faktör olarak önümüze çıkmaktadır. Hâlbuki kimyasal mücadeleden önce herhangi bir masrafı gerektirmeyen kültürel ve fiziki önlemleri almak suretiyle hastalık ve zararlılara karşı mücadele yapılabilir. Bugün ve bundan sonraki hastalık ve zararlılara karşı uygulanacak modern mücadele metodunun konusu Entegre (Birleşik) Savaş Yöntemi olmalıdır. Yani bütün teknik ve yöntemlerin kullanılabileceği bir strateji hedef alınmaktadır.

3. Pestisit kullanımı ile hasat zamanı arsındaki periyodun yani hasat aralıklarının her ilaç ve her ürün için tespit edilip bu konuda üreticilerin aydınlatılması mutlaka gerçekleştirilmelidir.

4. En kısa zamanda ülkemizde kullanılan her bir pestisitin, ülkemiz standartlarına uygun tolerans Çizelgelerinin hazırlanması gereklidir. Bu hususta son yıllarda çalışmalara hız verilmesine rağmen henüz her bir pestisit için sağlıklı sonuçlar açıklanamamıştır.

5. Pestisit kalıntıları sebebiyle oluşabilecek problemlerin süratle çözülebilmesi ve bu gibi durumların önceden tespiti, buna bağlı olarak gerekli tedbirlerin alınabilmesi sürekli ve çabuk olarak yapılacak kalıntı izleme yöntemleriyle mümkündür. Bunu gerçekleştirebilmek için, ilgili kuruluşların bu tür analizleri yapabilen tam teşekküllü laboratuarlara ihtiyacı vardır. Bu amaçla gerek cihaz gerekse teknik eleman açısından yeterli, modern ve aynı zamanda bilgisayar destekli laboratuarlar bir an evvel faaliyete geçirilmelidir.

6. Gıdalardaki pestisit kalıntılarının zararlı etkilerini ortadan kaldırmak amacıyla uygulanacak teknolojik işlerin araştırma projeleri çerçevesinde desteklenmesi ve elde edilecek araştırma sonuçlarının gerek ülke ekonomisi açısından gerekse insan ve çevre sağlığı açısından büyük fayda sağlayacağı unutulmamalıdır.

2.7. Pestisitlerin Analiz Yöntemleri

Pestisit Analizi Nasıl Yapılır?

- **GC/MS**
- **GC/NPD,FPD**
- **GC/ECD**
- **HPLC**
- **LC/MS**

Yukarıda yazılı sistemler dâhilinde pestisitleri içeren atıksuları analizi kolaylıkla yapılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan sistem GC sistemidir. Pestisit analizi tamamen otomatik makineler yardımıyla yapılmaktadır.

2.8. Pestisit Arıtım Yöntemleri

Endüstriyel atık sular, kanalizasyon suları, su yüzeyine doğrudan pestisit uygulamaları, artık kimyasalların kazayla yüzey sularına karışması veya bilerek boşaltılması gibi etkiler alıcı sulardaki pestisit derişimlerinin önemli ölçüde artmasına neden olmaktadır. Sudaki pestisit kalıntıları, bozunma veya dönüşüm ürünlerinin canlılara olumsuz etkilerinin bilinmesi ise, pestisitlere olan ilginin gün geçtikçe artmasına neden olmakta, alıcı sulara deşarj edilen atıksulardan giderilmelerini, bu amaçla değişik teknolojilerin uygulanmasını ve geliştirilmesini zorunlu hale getirmektedir (Balkaya 1998, Balkaya ve Bayraklı 2000).

UV ışını ve yarı iletken partiküllerin varlığındaki kirleticilerin bozunumu yani fotokatalitik bozunma son yıllarda pek çok organik kirleticide olduğu gibi pestisit gideriminde de ümit verici bir yöntem olarak görünmektedir. Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin TiO_2 olduğu belirlenmiştir (Mehos ve Turchi 1993, Malati 1995, Akbal ve Balkaya 2002). TiO_2, 3,2 eV'luk band aralığı enerjisine sahip olan ve 400 nm'den küçük dalga boylarında UV ışıması ile aktive edilen bir yarı iletkendir. UV ışıması sırasında, TiO_2 yüzeyinde kimyasal reaksiyonları başlatma kapasitesine sahip elektronlar ve boşluklar oluşmaktadır (Matthews 1986).

Fotokatalitik bozunmada, ışık kaynağı olarak UV lambalarının yanı sıra güneşten de yararlanılmaktadır. Güneş ışığı etkisiyle fotokatalizör varlığında kirleticilerin bozunumu ile ilgili en azından son 30 yıldır bilimsel araştırmalar gerçekleştirilmesine rağmen, prosesin endüstriyel ve ticari uygulamaları, mühendislik ve mühendislik projelendirme sistemleri yalnızca son yıllarda gelişme göstermiştir (Malato ve ark. 1997). Bu yöntemle atıksuların arıtımı, halen birkaç deneysel işletme ile sınırlıdır. Bu tesislere örnek olarak, Almanya ve Amerika Birleşik Devletleri'nde 1-6 m^3/saatlik akış hızlarıyla ile işletilen tesisler örnek verilebilir (Goswami 1995, Freudenhammer ve ark. 1997).

Günümüzde pilot ölçekte kullanımda olan ve halen üzerinde araştırmaların devam ettiği reaktörler; parabolik oluklu reaktör (parabolic trough reactor), sabit yatak reaktör (fixed bed reactor) ve çift katlı levha reaktör (double-skin sheet reactor)'dür. Mevcut reaktörlerin her birinin çeşitli avantajları olduğu kadar dezavantajları da vardır (Goslich ve ark. 1997).

Güneş ışığından yararlanarak sulardaki kirleticilerin bozunumu diğer arıtım teknolojileri ile kıyaslandığında, dikkate değer ölçüde düşük enerji gereksinimi ve yerinde arıtım imkânı gibi avantajlara sahiptir (Mehos ve Turchi 1993). Çeşitli araştırıcılar tarafından arazide pilot ölçekte gerçekleştirilen çalışmalarda, laboratuarda UV lambası ile gerçekleştirilen fotokatalitik bozunma çalışmalarında elde edilen verimlere ulaştığı literatürlerden bilinmektedir (Freudenhammer ve ark. 1997, Goslich ve ark. 1997). Bu çalışmalarda ayrıca doğal ortamda katalizör varlığında güneş ışığı etkisiyle kirleticilerin bozunumunun yalnızca Akdeniz ülkeleri gibi bol güneş alan ülkelerde etkin olmadığı, güneşten az veya çok yararlanabilen tüm alanlarda etkili olduğu ifade edilmektedir.

Bu çalışmada organik bir pestisit olan ve ülkemizde de tarımda yaygın olarak kullanılan DDVP (Dichlorvos)'nin sulu çözeltiden güneş ışığı etkisiyle TiO_2 varlığında bozunumu araştırılmıştır. Farklı hava koşullarında DDVP giderimine etkisinin değerlendirilebilmesi de göz önünde tutularak, deneysel çalışmalar mümkün olduğu ölçüde değişik hava koşullarında sürdürülmüştür.

2.9. Atıksulardan Pestisit Arıtımı İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Ülkemiz için de önemli olan pestisit endüstrilerinden ve ithal edilerek kullanılan her yıl yaklaşık 20.000 ton pestisit, insektisit ve herbisitin tüm dünyada arıtma yapılmaksızın su ve kara alanlarına deşarj edildiği tahmin edilmektedir. Bu pestisitlerin ise yaklaşık % 20'si endüstriyel kullanım sonucu oluşmaktadır. Pestisitler çevre ve insan sağlığı için toksik, kanserojen ve

biyokümülasyon özelliği olan atıklardır. Pestisitler sulak alanlarda biyolojik formların metabolizmalarında önemli toksik etkiler oluşturmakta ve yaşama, üreme faaliyetlerini önemli derecede etkilemektedir. Böylece, pestisitler, su kaynaklarını (içme ve kullanma suyu, balıkçılık, rekreasyon vb amaçlar için) kullanılamaz hale getirebilir. Bu nedenle pestisit içeren endüstriyel tesislerin çıkış sularındaki kirletici konsantrasyonlarının yönetmeliklerde belirtilen sınır değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir. Ancak Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde pestisitler ayrı ayrı sdandardize edilmemiştir. Sadece kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve pH parametreleri ile kontrolü öngörülmektedir. Bunun nedeni ise yüzlerce pestisit çeşidinin olmasıdır. Öyle ki pestisitlerin giderimi klasik atıksu arıtma sistemleri ile mümkün olmamaktadır ve hatta pestisitler, klasik aerobik biyolojik atıksu arıtma sistemlerin verimlerinin de azalmasına neden olabilmektedir. Pestisitlerin biyolojik (aerobik ve anaerobik) olarak arıtımı söz konusu değildir. Biyolojik sistemlerde inhibisyona neden olmaktadır. Bu çalışmada, pestisitlerin yeni bir metot olan Fenton yöntemi ile giderimi araştırılacaktır.

Fenton yöntemi, son yıllarda bir ileri oksidasyon prosesi olarak görülmektedir ve çevre mühendisliği alanında Fentonun kullanılabilirliği farklı su kirleticileri için araştırılmaktadır. Çevre mühendisliği açısından konunun son zamanlarda çokça araştırılmaya başlanmasından dolayı hali hazırda Fentona dayalı bir arıtma prosesi (uygulamada) çok mevcut değildir. Bu çalışmada Fenton yönteminin atıksu arıtma tesislerinde bir ileri oksidasyon prosesi olarak, önemli ve zor giderilen bir kirletici olan pestisitler üzerinde, kullanılabilirliği araştırılacaktır. Çalışma kapsamında Fenton uygulamalarının bir arıtma prosesi olarak kullanılabilirliği ve pestisitlerin alternatif bir metot ile giderimi denenecektir. Çalışma sonucunda, pestisitlerin Fenton uygulaması ile yüksek verimle giderilmesi beklenen sonuçtur. Ayrıca, proje kapsamında Fenton prosesinin verimine etki eden ortam şartlan da belirlenecektir. Sonuç olarak, bu çalışma ile ülkemizin gelişmiş ülkelerin bilimsel ve teknolojik açıdan gerisinde kalmaması ve gelecekte bu konuda ülkemizde ve yurt dışında geliştirilebilecek teknolojilere örnek olması amaçlanmaktadır. Özellikle günümüzde karşılaşılan tehlikeli atıkların bertarafı problemine yeni açılımlar ve alternatifler getireceği

beklenmektedir.

2.10. Çalışmanın İçeriği:

Organik bileşiklerin Fenton oksidasyonu, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve demir (II) tuzlarının bulunduğu çözeltilerde oldukça hızlıdır ve reaksiyon sırasında hidroksil radikalleri oluşur. Bu sistem Fenton reaksiyonu olarak bilinir ve atıksu arıtımı için kullanılır (Wardman and Candeias, 1996; Prausek, 1995; Monteith et al, 1995). Fenton reaksiyonunun oksidasyon verimliliği pH 2-5 arasında ve H_2O_2/ Fe^{+2} oranı 1:1 olduğunda en yüksek seviyededir. Bu reaksiyonun mekanizması birçok enzimatik reaksiyonlar (Sawyer et al, 1996) ve organik bileşiklerin reaksiyonu için test edilmiştir. (Walling, Kato, 1971; Ledakowicz et. al, 200). Ancak Fe^{+2} ve Fe^{+3} kompleksleri, çok sayıda ara reaksiyon ürünleri ve bunların seri reaksiyonları için tamamen açıklanmamıştır. Ayrışan H_2O_2 ve HO_2 radikalleri Fe^{+3} iyonlarının formasyonu üzerinde önemli bir rol oynar.

$Fe^{3+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+}+H^{+}+HO_2$

Son yüzyılda Fenton tarafından geliştirilen eski reaktif sistem ve bu konu için araştırmacıların atıksu arıtımındaki uygulamalarını önemseyerek (Fenton, 1894), bugün birçok çalışma yapmaktadırlar (Andreozzi et al, 1999). Fenton prosesindeki gelişmeler, UV-VIS /Ferrioxalate/ H_2O_2 uygulamasının, organik maddeler için foto-fentondan daha verimli olduğunu ortaya koymaktadır (Andreozzi et al, 1999). Oksidasyon prosesinin avantajları, farklı endüstriyel atıksuların iyileştirilmesi amacıyla geniş bir şekilde çalışılmaktadır (Legrini et al, 1993). Kağıt fabrikaları, fiber üretimi, şarap endüstrisi, mantar endüstrisi, deniz alanlarındaki yağ (Gonzâlez-Vila et al., 1992), kahve üretimi (Maureen et al, 1982) gibi farklı ağaç endüstrisinden kaynaklı atıksular fenton yöntemi ile arıtılabilmektedir. Fenton reaksiyonları ile oksidasyona karşı bazı spesifik organiklerin dirençleri vardır (Bigda, 1995). Bunlar küçük klorlu aklanlar

(Tetrachloroethane, Trichloroethane, Chloroform...), parafinler ve kısa zincirli karboksilik asitlerdir (maleik, oksalic, asetik, malonik) (Bigda, 1995). Fenton sistemi (Fe^{+2}/H_2O_2), su ve atıksulardaki toksik ve/veya dayanıklı organik bileşiklerin oksidasyona karşı en ilgi duyulan tekniklerden biridir. (Kang et al., 2000; Kavitha and Palanivelu, 2005). Bu tekniğin yüksek giderim verimliliği Fe^{2+}'nin Fe^{3+} 'ya oksidasyonu ve güçlü hidroksil radikalinin oksidasyonu (HO) olarak açıklanabilir. Hem Fe^{2+} hem de Fe^{3+} iyonları koagülant oldukları için; fenton prosesi, arıtma prosesinde öksidasyon ve koagülasyonla birlikte iki kat arıtma fonksiyonuna sahiptir. Pestisit kontaminasyonu karışık tarım alanlarındaki doz alanlarında (Habecker, 1989), tarım ilaçlan satıcıları bölgelerinde (Norvvood, 1990) ve pestisit atıklarının düzensiz olarak atıldığı alanlarda yaygındır. Pestisit atığı arıtma teknolojileri su kirliliğini önlemeye yöneliktir (Huston ve Pignatello, 1999). Çevresel suların pestisit kirliliği yaygın bir problemdir (Chiron et al, 1995; Meyer et al, 1996). Endüstriyel su eldesi bilim adamlarının özellikle karşı karşıya kaldığı önemli ve zor bir problemdir. Düşük seviyelerdeki (ppb veya daha düşük) pestisit kontaminasyonlarının bükük hacimlerde bertarafı, oldukça pahalıdır (Chiron et al, 2000). Ozon saha çalışmalarında, ya tek başına ya da H_2O_2 ve/veya granüler aktif karbon filtrasyonu ile beraber kullanılır (Roche and Prados, 1995; Orlandini et al, 1996).

Pestisit degredasyonu iki farklı fotokimyasal proses kullanımı ile mümkündür. Bunlar yapay bir ışık kaynağına ihtiyaç duyar (Wan et al., 1994). Çoğu pestisitler için, düşük kuantum verimliliğinden dolayı doğrudan fotolis uygulaması uygun olmaz (Mansour et al., 1989). Güneş ışığı, çeşitli herbisitler, aromatik halojenli bileşikler ve çeşitli alifatiklerin bîr bozunum çalışmasında Fe^{+3}/H_2O_2'i kullanmıştır (Muszkat et al,, 1992). Detaylı mekanistik çalışmalar bazı spesifik bileşiklerle uygulanmıştır. Bu bileşikler, fenol (Chen and Pignatello, 1997), 4-klorofenol (Bauer, 1994; Ruppert et al., 1993), 2- ve 4-nitrofenoller (Kiwi et al., 1994), di-n-bütil-orto-ftalat (Halmann, 1992), poli-klorlu bifeniller (PCBs) (Pignatello and Chapa, 1994) ve perhalojenli alkanlar (Huston and Pignatello, 1996).

3. MATERYAL VE METOD

CaOH Yöntemi

Amaç: Pestisit içeren atıksuların kimyasal yöntemlerle arıtımı

Malzemeler :

Beher

Erlen mayer

Balon joje

Mezür

Pipet

Piset

Puar

Manyetik karıştırıcı

Hassas terazi

Termoreaktör

CADAS 200

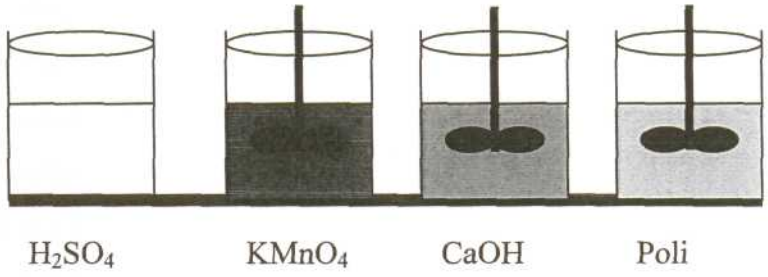
Manyetik balık

Pestisit arıtımında laboratuar ölçekli yapılan çalışmalarda 2 yöntem kullanıldı.

Pestisit içeren atıksuyumuzun başlangıç KOI değeri 8530 mg/L olarak ölçüldü.

Atıksuyun yaklaşık pH'ı 7-8 civarındadır. Sudaki çözünmüş kompleks organik maddelerin parçalanabilmesi için pH değerinin 2-3'lere çekilmesi gerekmektedir. Bunun için suya pH= 2-3 oluncaya kadar H_2SO_4 ilave edilmesi gerekmektedir. Burada ilave edilmesi gereken asit miktarı pH kontrollü prob aracılığı ile belirlenecek ve sistem kendi kendine bu işlemi yapacaktır. pH, istenilen seviyeye çekildikten sonra laboratuarda çalışılan miktarda $KMnO_4$ sisteme ilave edilecektir. $KMnO_4$ ilavesinden sonra belirlenen süre kadar havuzda reaksiyon gerçekleşecek ve devamında poli ilave edilecek ve en son olarak kireçle nötralizasyon işlemine geçilecektir. Tüm bu işlemler bittikten sonra karıştırma

işlemi durdurulacaktır.



Şekil 8. Jar testi düzeneği

Kullanılan Reaktifler

Poli elektrolit: 10 g katı halde poli elektrolit temiz bir beherin içine boşaltıldı. Üzerine 1000 mL saf su ilave edildi. Daha sonra karıştırıcı vasıtasıyla poli elektrolit çözülene kadar karıştırıldı. Katı faza geldiğinde işleme son verildi.

Potasyum Permanganat($KMnO_4$): 1 g katı haldeki $KMnO_4$ temiz bir şişenin içerisine boşaltıldı. Üzerine 20 mL saf su ilave edildi. Ve $KMnO_4$ çözünene kadar çalkalandı. $KMnO_4$ 'ün konulduğu cam şişenin güneş ışığı altında kalmamasına özen gösterildi.

Kireç(CaOH): Toz halindeki sönmüş kireçten 10 g tartıldı. Tartılan kireç temiz bir balon jojeye boşaltıldı. Üzerine 300 mL saf su ilave edildi. Kireç çözünene kadar çalkalandı.

Sülfürik Asit(H_2SO_4): % 98'lik Merck Marka asit N.

Fenton Yöntemi

Amaç: Pestisit endüstrisi atıksularının H_20_2 ile (fenton) oksidasyonu gerçekleştirilecek ve sonraki aşamada potasyum permanganat ve ferrosülfat ve/veya demir üç klorürle sudan uzaklaştırılması hedeflenerek fenton uygulamasının bir arıtma prosesi olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi.

Fenton Yöntemi: Çalışma kapsamında pestisit içeren gerçek atık sular kullanılacaktır. Çalışma kapsamında bu atıksu seyreltilerek farklı

konsantrasyonlarda denemeleri yapılacaktır. Söz konusu parametrelerin istenilen konsantrasyonlardaki çözeltileri, saf su kullanılarak hazırlanacaktır.

Çalışma kapsamında fenton prosesini kullanılarak atıksulardaki pestisitlerin giderilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla atıksu numunesine Fe^{+2} ve H_2O_2 ilave edilecektir. Numunelere eklenecek Fe^{+2} ve H_2O_2 dozu ise değişen dozlardaki denemeler ile bulunacaktır. Fenton prosesi ile yapılacak olan denemeler de, önceden belirlenecek olan optimum pH'ta ve 20°C sabit sıcaklıkta yapılacaktır. Çalışma kapsamında laboratuarda farklı konsantrasyonlardaki atıksu numunelerinin her birine fenton prosesi uygulanacaktır. Fenton prosesi atıksuyun pH'ının ayarlanması, Fe^{+2} ve H_2O_2 ilavesi, pH ayarlanması, poli-elektrolit ve kireç ilavesi ile koagülasyon, flokülasyon işlemlerinin sırasıyla uygulanması şeklinde bir kimyasal arıtma metodu olarak uygulanabilirliği denenecektir.

Yöntemde kullanılan reaktifler

Poli elektrolit: 10 g katı halde poli elektrolit temiz bir beherin içine boşaltıldı. Üzerine 1000 mL saf su ilave edildi. Daha sonra karıştırıcı vasıtasıyla poli elektrolit çözülene kadar karıştırıldı. Katı faza geldiğinde işleme son verildi.

Kireç(CaOH): Toz halindeki sönmüş kireçten 10 g tartıldı. Tartılan kireç temiz bir balon jojeye boşaltıldı. Üzerine 300 mL saf su ilave edildi. Kireç çözünene kadar çalkalandı.

Sodyum Hidroksit(NaOH): Katı halde bulunan sodyum hidroksitden0,5 gr tartıldı. Üzerine 250 ml saf su ilave edildi. NaOH çözünene kadar çalkalandı.

Demir(ll)Sülfat($FeSO_4$): Katı halde bulunan Fe^{+2} bileşiğinden 35,5 g tartıldı. Ve güneş geçirmeyen bir şişeye konuldu. Üzerine 250 ml saf su ilave edildi. Ve çözünene kadar karıştırıldı.

Hidrojen Peroksit(H_2O_2)

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

Optimum Kireç Dozu Bulma Çalışması

250 ml atıksu üzerine 250 ml saf su ilave edilerek işleme başlandı. 8 adet 250 ml atıksu-250 ml saf su kanşımı ikili gruplar halinde manyetik kanştırıcı üzerine yerleştirildi. İçerisine kanşımı sağlamak için balıklar atıldı. Daha sonra karışımın pH'ı ölçüldü. pH=7-8 aralığında bulundu. pH'm çok yüksek olmasından dolayı karışımın içerisine kuvvetli bir asit olan H_2SO_4'ten 1 ml ilave edildi. pH tekrar ölçüldü. pH=2-3 aralığında bulundu. Asit ilavesinin hemen ardından 2,5 ml $KMnO_4$ ilave edilir. 30 saniye bekledikten sonra numune içerisine 1 mL poli elektrolit ilavesi yapıldı. Poli elektrolitin hemen arkasından değişik dozlarda kireç ilavesi yapıldı. Uygulanan kireç dozları Çizelge 8'de verilmiştir. Kireç dozları uygulandıktan hemen sonra manyetik karıştırıcı kapatılmıştır.

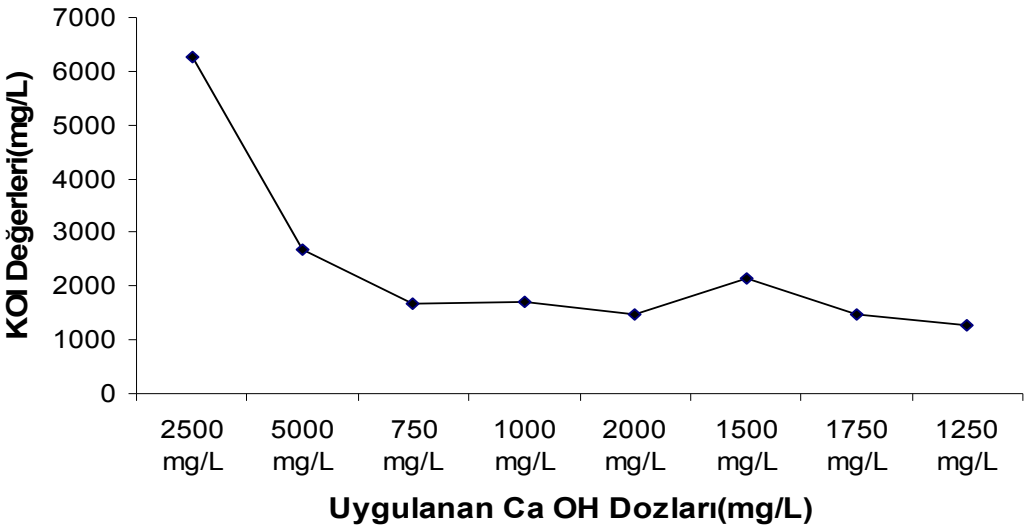
Çizelge 8. Her Bir Numuneye Uygulanan Kimyasallar ve Dozları

NUMUNE NO	H_2SO_4(mg/L)	$KMNO_4$(mg/L)	POLİ(mg/L)	KİREÇ(mg/L)
1	**1**	12500	10	2500
2	**1**	12500	10	5000
3	**1**	12500	10	750
4	**1**	12500	10	1000
5	**1**	12500	10	1250
6	**1**	12500	10	1500
7	**1**	12500	10	1750
8	**1**	12500	10	2000

Numuneler 15 dk bekletildi. 15 dk sonunda KOI ölçümü yapmak için bütün numuneler 1/10 oranında seyreltildi. Seyreltilen numunelerden 2 ml alındı ve KOI ölçüm kitlerine yerleştirildi. Hazırlanan kitler termoreaktör 148 °C'de 2 saate ayarlandıktan sonra termoreaktöre yerleştirildi. 2 saat sonunda okunan KOI değerleri ve numune özellikleri Çizelge 9'da verilmiştir.

Çizelge 9. Her Bir Numune İçin Okunan KOI Değerleri ve Numune Özellikleri

NUMUNE NO	**KOI SONUÇLARI(MG**	**NUMUNE ÖZELLİKLERİ**
1	6270	Renk turuncu, floklar oluşumu su yüzeyinde
2	2670	Renk açık sarı, floklar oluşumu tabanda
3	1680	Renk kahverengi, flok mukavemeti düşük
4	1700	Renk kahverengi, flok oluşumu su yüzeyinde
5	1470	Renk koyu sarı, floklar su içerisinde dağınık
6	2150	Renk beyazımsı, floklar tabanda çökelmiş
7	1470	Renk gri, flok oluşumu su yüzeyinde fazla
8	1260	Renk açık gri, flok mukavemeti kuvvetli, floklar



Şekil 8. Farklı Kireç Dozları İçin Bulunan KOI Değerleri

KOI sonuçlarına ve numune özelliklerine bakılarak optimum kireç dozunun 2000 mg/L olduğu anlaşıldı. Bu aşamadan sonra daha küçük aralıklarla ideal kireç dozu belirlenmeye çalışılmıştır.

250 ml atıksu üzerine 250 ml saf su ilave edilerek işleme başlandı. 8 adet 250 ml atıksu-250 mL saf su karışımı ikili gruplar halinde manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. İçerisine karışımı sağlamak için balıklar atıldı. Daha sonra karışımın pH'ı ölçüldü. pH=7-8 aralığında bulundu. pH'ın çok yüksek olmasından dolayı karışımın içerisine kuvvetli bir asit olan H_2SO_4'ten 1 ml ilave edildi. pH tekrar ölçüldü. pH=2-3 aralığında bulundu. Asit ilavesinin hemen ardından 2,5 ml $KMnO_4$ ilave edilir. 30 saniye bekledikten sonra numune içerisine 1 ml poli elektrolit ilavesi yapıldı. Poli elektrolitin hemen arkasından değişik dozlarda kireç ilavesi yapıldı. Uygulanan kireç dozları Çizelge 10'da verilmiştir. Kireç dozları uygulandıktan hemen sonra manyetik karıştırıcı kapatıldı.

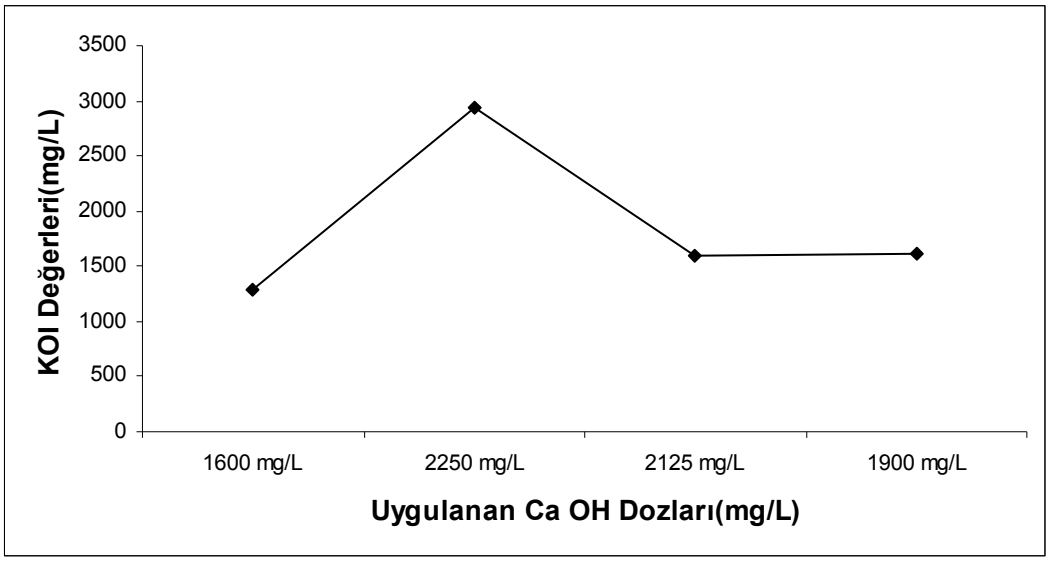
Çizelge 10. Her Bir Numuneye Uygulanan Kimyasallar ve Dozları

NUMUNE NO	H_2SO_4(mg/L)	$KMNO_4$(mg/L)	POLİ(mg/L)	KİREÇ(mg/L)
1	**1**	125	10	1600
2	**1**	125	10	1900
3	**1**	125	10	2125
4	**1**	125	10	2250

Numuneler 15 dk bekletildi. 15 dk sonunda KOI ölçümü yapmak için bütün numuneler 1/10 oranında seyreltildi. Seyreltilen numunelerden 2 ml alındı ve KOI ölçüm kitlerine yerleştirildi. Hazırlanan kitler termoreaktör 148 °C'de 2 saate ayarlandıktan sonra termoreaktöre yerleştirildi. 2 saat sonunda okunan KOI değerleri ve numune özellikleri Çizelge 11'de verilmiştir:

Çizelge 11. Her Bir Numune İçin Okunan KOI Değerleri ve Numune Özellikleri

NUMUNE NO	KOI SONUÇLARI(mg/L)	NUMUNE ÖZELLİKLERİ
1	1290	Renk açık sarı, floklar oluşumu kuvvetli, tabanda
2	2940	Renk kahverengi, floklar oluşumu dağınık
3	1600	Renk beyazımsı, flok mukavemeti düşük
4	1610	Renk kahverengi, flok oluşumu su yüzeyinde



Şekil 9. Farklı Kireç Dozları İçin Bulunan KOI Değerleri

Şekil 22'daki sonuçlara ve numune özelliklerine bakılarak optimum kireç dozunun 2250 mg/L olduğu anlaşılmıştır. Bu kireç dozunda KMnO4 dozu için çalışma yapılmıştır.

250 ml atıksu üzerine 250 ml saf su ilave edilerek işleme başlandı. 8 adet 250 ml atıksu-250 ml saf su karışımı ikili gruplar halinde manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. İçerisine karışımı sağlamak için balıklar atıldı. Daha sonra karışımın pH'ı ölçüldü. pH=7-8 aralığında bulundu. pH'ın çok yüksek olmasından dolayı karışımın içerisine kuvvetli bir asit olan H_2SO_4'ten 1 ml ilave edildi. pH tekrar ölçüldü. pH=2-3 aralığında bulundu. Asit ilavesinin hemen ardından değişik dozlarda $KMnO_4$ ilave edildi. Uygulanan $KMnO_4$ dozları Çizelge 12'de verilmiştir.

30 saniye bekledikten sonra numune içerisine 10 mg/L poli elektrolit ilavesi yapıldı. Poli elektrolitin hemen arkasından optimum doz olan 2000 mg/L kireç ilavesi yapıldı. Kireç dozlandıktan hemen sonra manyetik karıştırıcı kapatıldı.

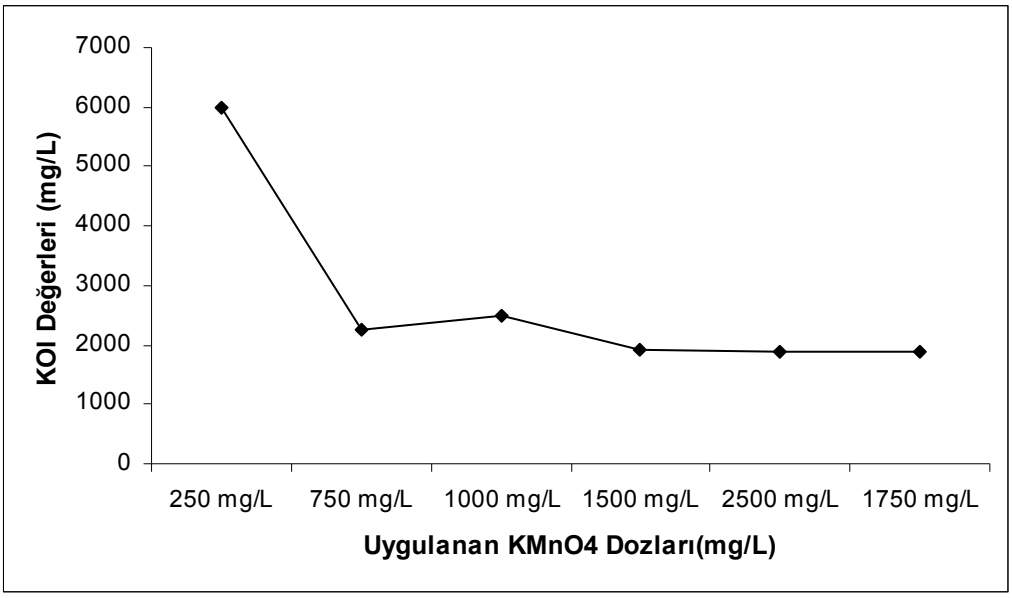
Çizelge 12. Her Bir Numuneye Uygulanan Kimyasallar ve Dozları

NUMUNE NO	H_2SO_4(mg/L)	$KMNO_4$(mg/L)	POLİ(mg/L)	KİREÇ(mg/L)
1	1	250	10	2000
2	1	750	10	2000
3	1	1000	10	2000
4	1	1500	10	2000
5	1	1750	10	2000
6	1	2500	10	2000

Numuneler 15 dk bekletildi. 15 dk sonunda KOI ölçümü yapmak için bütün numuneler 1/10 oranında seyreltildi. Seyreltilen numunelerden 2 ml alındı ve KOI ölçüm kitlerine yerleştirildi. Hazırlanan kitler termoreaktör 148 °C'de 2 saate ayarlandıktan sonra termoreaktöre yerleştirildi. 2 saat sonunda okunan KOI değerleri ve numune özellikleri Çizelge 13'de verilmiştir:

Çizelge 13. Her Bir Numune İçin Okunan KOI Değerleri ve Numune Özellikleri

NUMUNE NO	KOI SONUÇLARI(mg/	NUMUNE ÖZELLİKLERİ
1	5980	Renk turuncu, floklar oluşumu su yüzeyinde
2	2240	Renk açık sarı, floklar oluşumu su yüzeyinde
3	2480	Renk açık kahverengi, floklar su içerisinde
4	1930	Renk şeffaf, flok tabanda yoğun
5	1870	Renk açık sarı, floklar tabanda yoğun
6	1890	Renk beyazımsı, floklar tabanda çökelmiş



Şekil 10. Farklı $KMnO_4$ Dozları İçin Bulunan KOI Değerleri

KOI sonuçlarına ve numune özelliklerine bakılarak en uygun $KMnO_4$ dozlarının 1500, 1750 ve 2500 mg/L olduğu görüldü. Bu dozlarda elde edilen KOİ giderim verimleri birbirine yakın çıkmıştır.

Optimum $KMnO_4$ Dozu ve Uygun Poli Elektrolit Dozu Bulma Çalışması

250 ml atıksu üzerine 250 ml saf su ilave edilerek işleme başlandı. 8 adet 250 ml atıksu-250 ml saf su karışımı ikili gruplar halinde manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. İçerisine karışımı sağlamak için balıklar atıldı. Daha sonra karışımın pH'ı ölçüldü. pH=7-8 aralığında bulundu. pH'ın çok yüksek olmasından dolayı karışımın içerisine kuvvetli bir asit olan H_2SO_4'ten 1 ml ilave edildi. pH tekrar ölçüldü. pH=2-3 aralığında bulundu. Asit ilavesinin hemen ardından değişik dozlarda $KMnO_4$ ilave edildi. 30 saniye bekledikten sonra numune içerisine poli elektrolit ilavesi yapıldı. Uygulanan $KMnO_4$ ve poli elektrolit dozları Çizelge 14'de verilmiştir.

Poli elektrolitin hemen arkasından optimum doz olan 2000 mg/L kireç ilavesi yapıldı. Kireç dozlandıktan hemen sonra manyetik karıştırıcı kapatıldı.

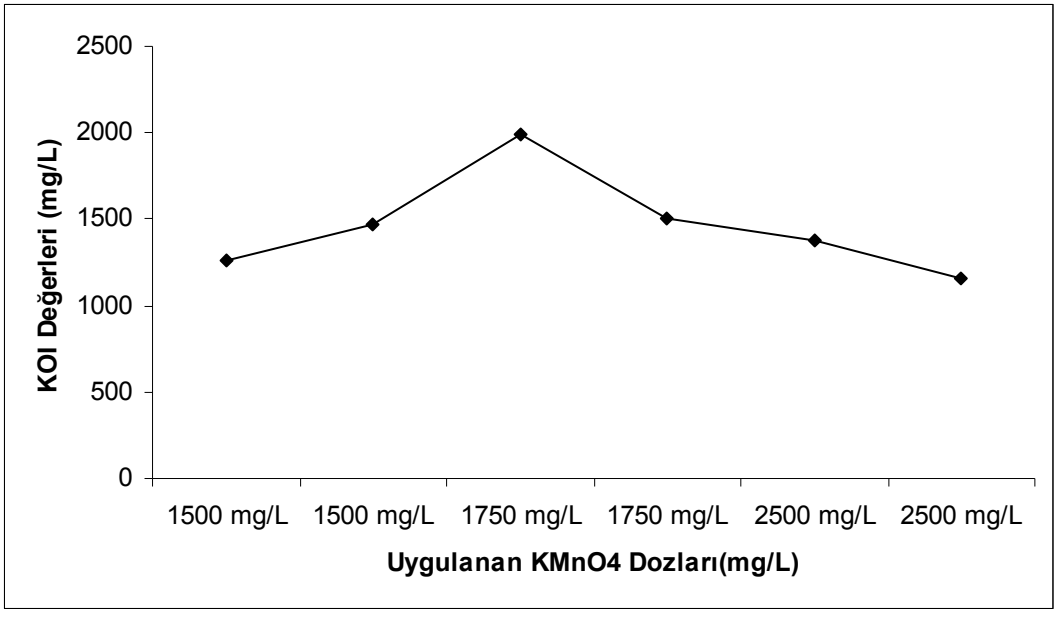
Çizelge 14. Her Bir Numuneye Uygulanan Kimyasallar ve Dozları

NUMUNE NO	H_2SO_4(mg/L)	$KMNO_4$(mg/L)	POLI(mg/L)	KIREÇ(mg/L)
1	**1**	1500	**5**	2000
2	**1**	1500	**15**	2000
3	**1**	1750	**5**	2000
4	**1**	1750	**15**	2000
5	**1**	2500	**5**	2000
6	**1**	2500	**15**	2500

Numuneler 15 dk bekletildi. 15 dk sonunda KOI ölçümü yapmak için bütün numuneler 1/10 oranında seyreltildi. Seyreltilen numunelerden 2 ml alındı ve KOI ölçüm kitlerine yerleştirildi. Hazırlanan kitler termoreaktör 148 °C'de 2 saate ayarlandıktan sonra termoreaktöre yerleştirildi. 2 saat sonunda okunan KOI değerleri ve numune özellikleri Çizelge 15'de verilmiştir:

Çizelge 15. Her Bir Numune İçin Okunan KOI Değerleri ve Numune Özellikleri

NUMUNENO	KOI SONUÇLARI(	NUMUNE ÖZELLİKLERİ
1	1260	Renk açık kahverengi, flokların büyük kısmı su
2	1470	Renk açık kahverengi, floklar dipte daha yoğun
3	1990	Renk açık kahverengi, floklar oluşumu az, çökme
4	1500	Renk kahverengi, floklar askıda
5	1380	Renk açık sarı, flokların mukavemeti yüksek, floklar tabanda yoğun
6	1160	Renk açık sarı, floklar tabanda çökelmiş, mukavemeti yüksek



Şekil 11. Farklı $KMnO_4$ Dozları İçin Bulunan KOI Değerleri

KOI sonuçlarına ve numune özelliklerine bakılarak en uygun $KMnO_4$ dozunun 2500 mg/L, poli dozunun ise 15 mg/L olduğu görüldü.

Vakum Yöntemi :

Bu yöntem, basıncın pestisitlerin bozunması üzerinde etkisi olup olmadığının anlaşılması amacıyla çalışılmıştır.

2 adet numune hazırlandı.

1. Numune: 250 ml atıksu-250 ml saf su

1 mg/L H_2SO_4

1750 mg/L $KMnO_4$

15 mg/L poli

2000 mg/L kireç

2. Numune: 250 ml atıksu-250 ml saf su

1 mg/L H_2SO_4

250 mg/L $KMnO_4$

5 mg/L poli

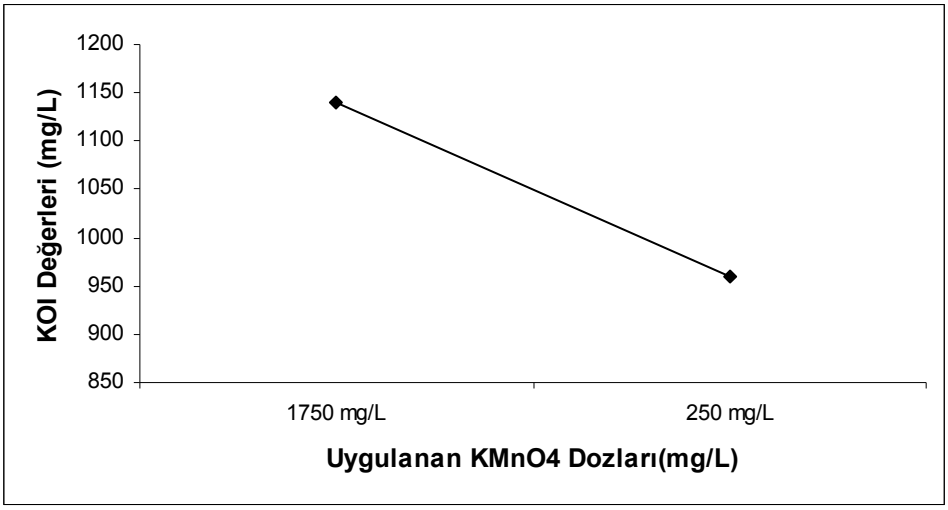
2000 mg/L kireç

Numuneler hazırlandıktan sonra sırasıyla önce 1., sonra 2., numuneye vakum yöntemi uyguladı. 15 dk boyunca numunelerin havası alındı. Vakum yönteminden amaç; negatif basınç altında floklarda meydana gelen değişimleri gözlemektir.

15 dk sonunda KOI ölçümü yapmak için bütün numuneler 1/10 oranında seyreltildi. Seyreltilen numunelerden 2 ml alındı ve KOI ölçüm kitlerine yerleştirildi. Hazırlanan kitler termoreaktör 148 ºC'de 2 saate ayarlandıktan sonra termoreaktöre yerleştirilip oda sıcaklığına gelince spektro fotometrede KOİ ölçümleri yapılmıştır.

Çizelge 16. Her Bir Numune İçin Okunan KOI Değerleri ve Numune Özellikleri

NUMUNE NO	**KOI SONUÇLARI(mg/**	NUMUNE ÖZELLİKLERİ
1	1140	Renk açık kahverengi, flokların büyük kısmı su
2	960	Renk açık kahverengi, floklar dipte daha yoğun



Şekil 12. Farklı KMnO4 Dozları İçin Bulunan KOI Değerleri

Şekil 12'ye göre, daha önce çalışılan optimum CaOH ve $KMnO_4$ dozlarındaki verime göre pestisit bozunumuna yaklaşık % 15 ilave etkisi olduğu görülmüştür.

Fenton Yönteminde Optimum Demir(ll)Sülfat Dozu Bulma Çalışması

100 ml atıksu üzerine 400 ml saf su ilave edilerek işleme başlandı. 6 adet 100 ml atıksu-400 ml saf su karışımı ikili gruplar halinde manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. İçerisine karışımı sağlamak için balıklar atıldı. Ve ilk olarak değişik dozlarda Fe^{+2} çözelti içerisine ilave edildi. Uygulanan Fe^{+}

dozları Çizelge 17'de verilmiştir:

Daha sonra H_2O_2'den 2 ml ilave edilerek reaksiyonun oluşması için 30 dk bekletildi. Bekleme süresi sonunda 100 mg/L NaOH, 500 mg/L CaOH, 10 mg/L polielektrolit eklenerek işlem tamamlandı.

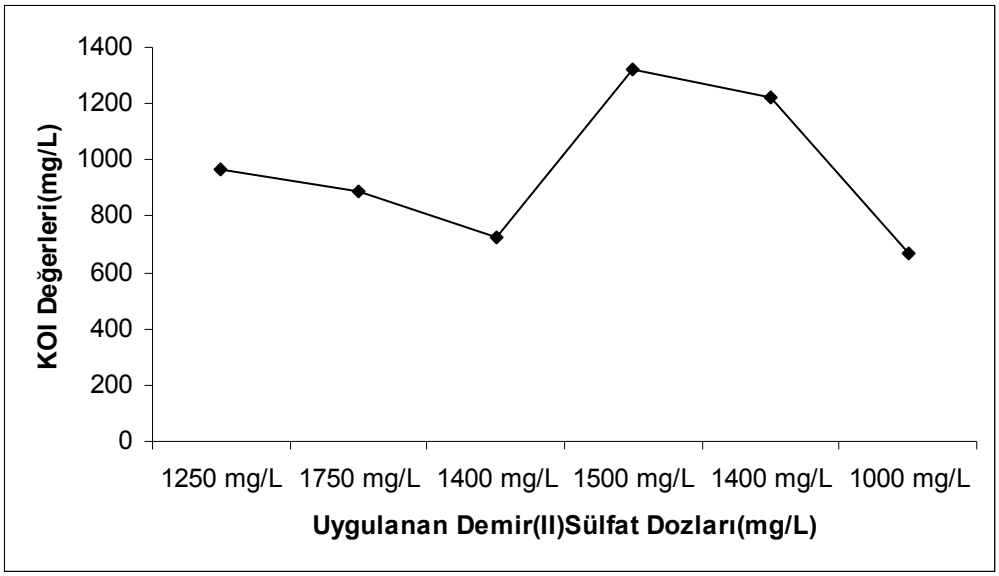
Çizelge l7. Her Bir Numuneye Uygulanan Kimyasallar ve Dozları

NUMUNE NO	H_2O_2	NAOH(mg/L)	POLİ(mg/L)	KİREÇ(mg/L)
1	2	100	10	500
2	2	100	10	500
3	2	100	10	500
4	2	100	10	500
5	1,5	100	10	500
6	2,5	100	10	500

Numuneler 30 dk bekletildi. 30 dk sonunda KOI ölçümü yapmak için bütün numuneler 1/5 oranında seyreltildi. Seyreltilen numunelerden 2 mL alındı ve KOI ölçüm kitlerine yerleştirildi. Hazırlanan kitler termoreaktör 2 saate ayarlandıktan sonra termoreaktöre yerleştirildi. 2 saat sonunda okunan KOI değerleri ve numune özellikleri Çizelge 18'de verilmiştir:

Çizelge 18. Her Bir Numune İçin Okunan KOI Değerleri ve Numune Özellikleri

Numune no	KOİ sonuçları (mg/l)	Numune özellikleri
1	965	Renk açık sarı, flok mukavemeti yüksek, dibe
2	885	Renk açık sarı, flok mukavemeti düşük, dibe
3	725	Renk turuncu, flok mukavemeti düşük, dibe çökmüş
4	1320	Renk kahverengi, flokmukavemeti düşük, floklar
5	1225	Renk turuncu, flok mukavemeti düşük, floklar
6	670	Renk turuncu, flok mukavemeti düşük, floklar



Şekil 13. Farklı Demir(ll)Sülfat Dozları İçin Ölçülen KOI Değerleri

Şekil 13'da görüldüğü gibi 2,5 mg/L H2O2, 500 mg/L CaOH, 10 mg/L polielektrolit ve 100 mg/L NaOH dozları için yapılan çalışmada en iyi KOİ giderim verimi 1000 mg/L Demir(ll)Sülfat dozu ile elde edilmiştir.

Optimum Demir(ll)Sülfat Dozu Bulma Çalışması

100 ml atıksu üzerine 400 ml saf su ilave edilerek işleme başlandı. 5adet 100 ml atıksu-400 mL saf su karışımı ikili gruplar halinde manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. İçerisine karışımı sağlamak için balıklar atıldı. Ve ilk olarak Fe^{+2} 'den değişik dozlarda çözelti içerisine ilave edildi. Uygulanan Fe^{+2} dozları aşağıda verilmiştir:

1. Numune: 1000 mg/L
2. Numune: 1200 mg/L
3. Numune: 1400 mg/L
4. Numune: 1400 mg/L
5. Numune: 1600 mg/L

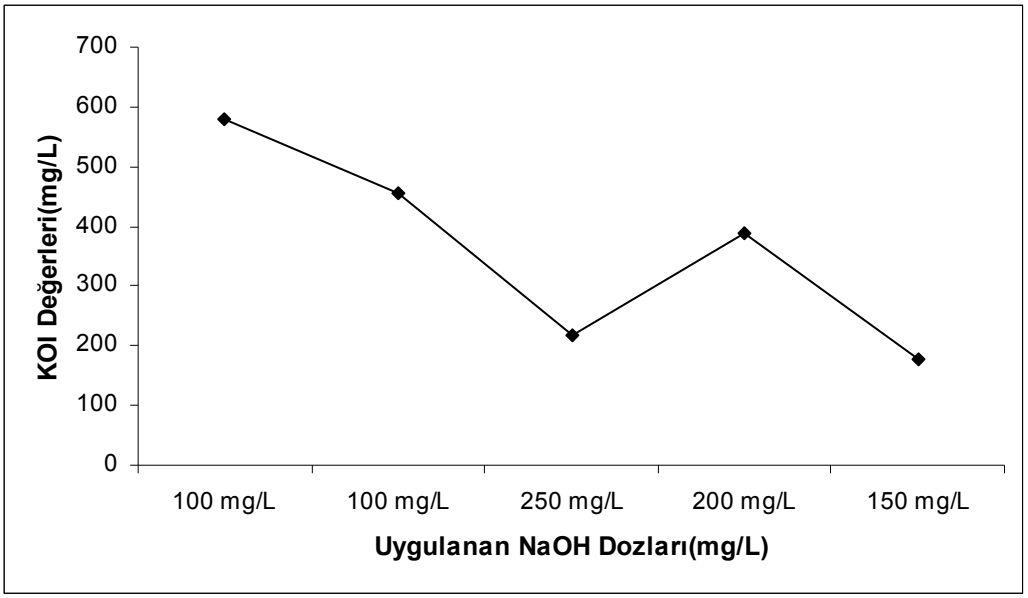
Daha sonra H_2O_2'den değişik dozlarda ilave edilerek reaksiyonun oluşması için 30 dk bekletildi. Uygulanan H_2O_2 4 ml, NaOH 100 mg/L olarak belirlenmiştir.

NaOH ilavesinden hemen sonra 500 mg/L CaOH, 10 mg/L polielektrolit eklenerek işlem tamamlandı.

Numuneler 30 dk bekletildi. 30 dk sonunda KOI ölçümü yapmak için bütün numuneler 1/5 oranında seyreltildi. Seyreltilen numunelerden 2 mL alındı ve KOI ölçüm kitlerine yerleştirildi. Hazırlanan kitler termoreaktör 2 saate ayarlandıktan sonra termoreaktöre yerleştirildi. 2 saat sonunda okunan KOI değerleri ve numune özellikleri Çizelge 19'da verilmiştir.

Çizelge 19. Her Bir Numune İçin Okunan KOI Değerleri ve Numune Özellikleri

NUMUNE NO	KOI Sonuçları	NUMUNE ÖZELLİKLERİ
1	580	Renk turuncu, flok mukavemeti düşük, floklar yüzeyde
2	454,5	Renk turuncu, flok mukavemeti düşük, floklar yüzeyde
3	218,5	Renk sarımsı, flok mukavemeti yüksek, dibe çökmüş
4	388	Renk turuncu, flok mukavemeti yüksek, dibe çökmüş
5	178	Renk turuncu, flok mukavemeti yüksek, dibe çökmüş



Şekil 14. Farklı NaOH Dozlarının KOI Sonuçlarına Etkisi

Şekil 27'ye göre, H_2O_2 4 ml, NaOH 100 mg/L olarak belirlenmiştir. NaOH ilavesinden hemen sonra 500 mg/L CaOH, 10 mg/L polielektrolit eklenerek işlem tamamlanmıştır. Bu aşamada yapılan çalışmada en iyi KOİ giderim verimi 1600 mg/L Demir(ll)Sülfat dozu ile elde edilmiştir.

5. TARTIŞMA

Fenton yöntemi, son yıllarda bir ileri oksidasyon prosesi olarak görülmektedir ve çevre mühendisliği alanında Fentonun kullanılabilirliği farklı su kirleticileri için araştırılmaktadır. Çevre mühendisliği açısından konunun son zamanlarda çokça araştırılmaya başlanmasından dolayı hali hazırda Fentona dayalı bir arıtma prosesi (uygulamada) çok mevcut değildir. Bu çalışmada Fenton yönteminin atıksu arıtma tesislerinde bir ileri oksidasyon prosesi olarak, önemli ve zor giderilen bir kirletici olan pestisitler üzerinde, kullanılabilirliği araştırılmıştır.

50 mg/L Dichlorvos içeren sulu çözeltinin güneşli ve bulutlu günlerde güneş ışığı etkisi ile fotokatalizör varlığında bozumunda, 150 dakika boyunca güneşe maruz bırakılma süresi sonunda Dichlorvos gideriminin sırasıyla %76,49-93,20 ve %45,14-85,77 arasında değiştiği görülmüştür (Baklaya ve Arslan, 2004). Organoklorlu pestisitlerin fenton yöntemi ile arıtımı çalışmasında, % 90'dan daha fazla giderim verimi elde etmiştir. Optimum Fe^{2+}/H_2O_2 oranı 1/3, pH 3-3,5iken 1/2olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada CaO koagülant olarak kullanılmıştır(Barbusiñski ve Filipek, 2001). Stearman ve ark., (2003) pestisit giderim çalışmalarında wetland sistemlerini kullanmışlar. İki yıllık süreç içerisinde wetland hücrelerinde(havuz)farklı pestisit çeşitleri % 63,2-82 arasında arıtılmıştır. Daha yavaş akışlarda % 90,2 seviyesinde giderim elde etmişlerdir. Lignoselulozik materyallerle yapılan çalışmada granül aktif karbona yakın verimler (%12-96) elde edilmiştir (Tshabalala ve ark., 2001).

Yaptığımız çalışmada orijinal pestisit endüstrisi atıksuyu kullanılmıştır. Atıksularda bulunan ve oldukça kirletici olan pestisit maddesini arıtmak amacıyla 2 yöntem uygulandı. Pestisit arıtımı için uygulanan yöntemlerden ikisi de kimyasal yöntemdir. Pestisit içeren atıksulardaki organik maddelerin ayrışmaları güç olduğundan biyolojik olarak bu atıksuların arıtımı zordur. Laboratuar ölçekli yapılan çalışmalarda her iki yöntem ile de çok iyi verimler elde edildi. 1. yöntemde kimyasal olarak H_2SO_4 ve $KMnO_4$, 2. yöntemde kimyasal olarak H_2O_2 ve $FeSO_4$ kullanıldı. 2. yöntem olan fenton prosesinde 1. olarak uygulanan

kimyasal yöntemden daha fazla verim elde edildiği yapılan deneysel çalışmada gözlendi. İlk olarak uygulanan yöntemde KOI giderme verimi %86.1 olurken, Vakum sisteminde; 250 mg/L $KMnO_4$, 1 ml H_2SO_4, 5 mg/L Polielektrolit ve 2000 mg/L CaOH uygulaması ile %88.5, fenton prosesi ile %97.9 KOI giderme verimi elde edilmiştir. Bu da gösterir ki fenton prosesi pestisit içeren atıksuların arıtımında en uygun yöntemlerden birisidir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuç olarak, bu çalışma ile ülkemizin gelişmiş ülkelerin bilimsel ve teknolojik açıdan gerisinde kalmaması ve gelecekte bu konuda ülkemizde ve yurt dışında geliştirilebilecek teknolojilere örnek olması amaçlanmıştır. Özellikle günümüzde karşılaşılan tehlikeli atıkların bertarafı problemine yeni açılımlar ve alternatifler getireceği beklenmektedir.

Hem aerobik hem de anaerobik biyolojik sistemlerde toksik etkiye sahip olan pestisit bu tür proseslerde inhibisyona neden olmaktadır. Araştırmacılar arazide arıtım da denilen wet-land sistemlerinde yapılan çalışmalarda olumlu bir takım sonuçlar elde etmişlerdir. Ancak gerek muamele süresi gerekse sürekli besleme sonuçlarının olmayışı bu sistem. için de bir akım bilinmeyenler içermektedir. Oysa kimyasal arıtımda süreklilik ve verim dikkate alındığında ortaya sadece çamur problemi çıkmaktadır.

Bu çalışma pestisit arıtımında fenton yönteminin rahatlıkla kullanılabileceğini göstermektedir. Vakum ve fenton yönteminde elde edilen yüksek KOİ giderim verimleri, pestisit endüstrisi atıksuları için rahatlıkla Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde verilen sınır değerleri sağlamaktadır. Yapılan çalışmada gaz kromotografisi ile analiz yapılmış olsaydı, fenton yöntemi ile belki de pestisitlerin yapılarının bozulduğunun gözlenmesi mümkün olacaktı.

6. KAYNAKLAR

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Marotta, R., (1999), "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery", Catalysis Today, 53, 51-59.

Balkaya, N., Arslan, A., 2004, Sulu Çözeltilerdeki Pestisitlerin Güneş Işığı Etkisiyle Bozunumu Ekoloji, 14, 53, 18-24.

Barbusiñski, K., Filipek, K., *(2001),* Use of Fenton's Reagent for Removal of Pesticides from Industrial Wastewater, *Polish Journal of Environmental Studies Vol. 10, No. 4, 207-212.*

Bauer R., (1994) "Applicability of solar irradiation for photochemical wastewater treatment", Chemosphere, 29, 1225-1233.

Bigda, R.J., (1995), "Consider Fenton Chemistry for Wastewater treatment", Chemical EngineeringProgress., 91 (12), 62-66.

Chen R. and Pignatello J. J., (1997) "Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoas sisted Fenton oxidation of aromatic compounds", Environ. Sci. Technol, 31,2399-2406.

Chiron, S., Abian, J., Ferrer, M., Sanchez-Baeza, F., Messeguer, A. and Barcelo D., (1995) "Comparative photodegradation rates of alachlor and bentazone in natural water and determination of breakdown products" Environ. Toxicol. Chem., 14,1287-1298.

Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A., and Garcia-Calvo, E., (2000), 'Testicide Chemical Oxidation: State-Of-The-Art, Review Paper, Wat. Res., 34, (2), 366-377.

Fenton, H.J.H., (1894) "Oxidation of tartaric acid in the presence of iron", J. Chem. Soc. 65, 899.

Gonzâlez-Vila F.J., Verdejo T. and Martin F., (1992) "Characterization of wastes from olive and sugarbeet processing industries and effects of their application upon the organic fraction of agricultural soils", Intern. J. Environ. Anal. Chem., 46, 213-222.

Gür, K. , Toprak Biyolojisi Ders Kitabı, S.Ü.Ziraat Fakültesi Yayınları, S.Ü.Ziraat Fakültesi Yayınları

Habecker M. A., (1989) "Environmental Contamination at Wisconsin Pesticide Mixing/loading Facilities: Case Study, Investigation and Remedial Action Evaluation, Wisconsin Department of Agriculture, Trade and Consumer Protection.

Halmann M, (1992) "Photodegradation of di-n-butyl-orthophthalate in aqueoussolutions", J. Photochem. Photobiol A: Chem., 66, 215-223.

Huston P. L. and Pignatello J. J., (1996) "Reduction of perchloroalkanes by ferrioxalate-generated carboxylate radical preceding mineralization by the photo-Fenton reaction",Environ. Sci. Technol., 30, 3457-3463.

Huston, P.L. and Pignatello, J.J., (1999) "Degradation of Selected Pesticide Active Ingredients and Commercial Formulations in Water by the Photo-Assisted Fenton Reaction", Wat. Res., 33 (5), 1238-1246.

Kang, S.F., Liao, C.H., Po, S.T., (2000) "Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology", Chemosphere, 41, 1287-1297.

Kavitha, V., Palanivelu, K., (2005) "Destruction of cresols by Fenton Oxidation Process", Water Res., 39, 3062-3072.

Kim Stearman, G., George, D.B., Carlson, K. and Lansford, S., Pesticide Removal from Container Nursery Runoff in Constructed Wetland Cells, Published in J. Environ. Qual. 32:1548–1556 (2003).

Kiwi J., Pulgarin C. and Peringer P., (1994) "Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment", Appl. Çatal. B: Environ., 3, 335-350.

Legrini, O., Oliveros E. and Braun, A. M., (1993) "Photochemical processes for water Treatment" Chem. Rev., 93, 671-698.

Mansour M., Feicht E. and Meallier P., (1989) "Improvement of the photostabiiity of selected substances in aqueous medium", Toxicol. Environ. Chem. 20-21.

Maureen A., Ramîrez E., Garravvay J.L., (1982), "Plant growth inhibitory activity of extracts of raw and treated pig slurry" Journal of Science of Food and Agriculture, 33, 1189-1196.

Meyer M.T., Thurman. E. M. Goolsby, D.A., (1996) "Cvanazine, atrazine, and their metabolites as geochemical indicators of contaminant transport in the Mississippi River, Chapter 6 in: Herbicide Metabolites in Surface and Ground Water", (eds. Meyer, M.T.; Thurman, E.M.), American Chemical Society Symposium 630, Washington, D.C., pp. 288-303 (My Ph.D. student, directed research and edited paper).

Monteith, H.D., Parker, W.J., Bell, J.P. and Melcer, H., (1995) "Modeling the fate of pesticides in municipal wastewater treatment", Wat. Env. Res., 67, 964-970.

Muszkat L., Halmann M., Raucher D. and Bir L., (1992) "Solar photodegradation of xenobiotic contaminants in polluted well vvater", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 65,409-417.

Norvvood V. M., (1990) "A literatüre review of waste treatment technologies which may be applicable to vvastes generated at fertilizer/agrichemical dealer sites", Bulletin Y-214. NFERC, Tennessee Valley Authority, Muscle Shoals, AL.

Orlandini, E., Siebel, M.A., Graveland, A., Schippers, J.C., (1994) 'Testicide removal by combined ozonation and GAC filtration", Water Supply, 14 and in Proceedings of the IOA Regional Conference, Zürich, Svvitzerland.

Pignatello J. J. and Chapa G., (1994) "Degradation of PCBs by ferric ion, hydrogen peroxide and UV light", Environ. Toxicol. Chem., 13, 423-427.

Prausek, X., (1995) "Fenton reaction after a century", Chem, Listy, 89, 11-21.

Roche, P. and Prados, M., (1995) "Removal of Pesticides by Use of Ozone or Hydrogen Peroxide Ozone", Ozone Sci. Eng., 17(6), 657 – 672.

Ruppert G., Bauer R. and Heisler G., (1993) "The photo-Fenton reaction: an effective photochemical wastewater treatment process", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 73, 75-78.

Sawyer, D.T., Sobkowiak, A., Matsushita., T., (1996) "Metal (Mlx ; M = Fe, Cu, Co, Mn)/hydroperoxide induced activation of dioxygen for the oxygenation of hydrocarbons: oxygenated Fenton chemistry" Acc. Chem. Res., 29, 409-416.

Tshabalala, M.A., Han, J.S., ve Kim, J., 2001, Use of Lignocellulosic Materials as Sorbents for Pesticide and Phosphate Residues, Cranberry Institute Grant Final Report, USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison.

Walling, C, Kato, S., (1971) "The oxidation of alcohols by Fenton's reagent. The effect of copper ion", J. Amer. Chem. Soc, 93, 4275-4281.

Wan, H.B., Wong, M.K. and Mok, C.Y., (1994) "Comparative study on the quantum yields of direct photolysis of organophosphorus pesticides in aqueous solution", J. Agric. Food Chem., 42, 2625-2630.

Wardman, P., Candeias, L.P., (1996) "Fenton Chemistry: an introduction" Radiation Research, 145,523-531.