

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**BEYAZ ÇÜRÜKÇÜL MANTAR *Phanerochaete chrysosporium* İLE SULU
ÇÖZELTİDEN HERBİSİT DİKUAT DİBROMÜR'ÜN BİYOİSLAHI**

Emine ÇİFTÇİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Numan YILDIRIM**

**II. DANIŞMAN
Doç. Dr. Gökhan Önder ERGÜVEN**

TUNCELİ – 2022

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**BEYAZ ÇÜRÜKÇÜL MANTAR *Phanerochaete chrysosporium* İLE SULU
ÇÖZELTİDEN HERBİSİT DİKUAT DİBROMÜR'ÜN BİYOİSLAHİ**

Emine ÇİFTÇİ
(200020006)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Numan YILDIRIM

II. DANIŞMAN
Doç. Dr. Gökhan Önder Ergüven

TUNCELİ – 2022

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**BEYAZ ÇÜRÜKÇÜL MANTAR *Phanerochaete chrysosporium* İLE SULU
ÇÖZELTİDEN HERBİSİT DİKUAT DİBROMÜR'ÜN BİYOİSLAHI**

Emine ÇİFTÇİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Bu tez 30/11/2022 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oy birliği** ile kabul edilmiştir.

İmza:.....

İmza:.....

İmza:.....

Prof. Dr. Numan YILDIRIM
(Munzur Üniversitesi)

Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU
(Yıldız Teknik Üniversitesi)

Doç. Dr. Mehtap TANYOL
(Munzur Üniversitesi)

DANIŞMAN

ÜYE

ÜYE

Bu tez, Enstitümüz Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

Doç. Dr. Murat KORUNUR
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı “Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu”ndaki hükümlere tabidir.

.../.../2022

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

İmza
Emine ÇİFTÇİ

Danışman
Prof. Dr. Numan YILDIRIM

TEŞEKKÜR

Tüm Yüksek lisans eğitimim süresince ve tezimin hazırlanmasında bilgisi ve tecrübesiyle yön veren, emeğini ve yardımını esirgemeyen çok kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Numan YILDIRIM'a, tez çalışmalarımda laboratuvar sürecindeki yardımı ve deney sonuçlarının analiz sürecinde bilgi ve desteğini esirgemeyen II. danışman hocam Doç. Dr. Gökhan Önder ERGÜVEN'e ve Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde görev yapan Arş. Gör. Harun Barbaros DURMUŞ'a,

Tüm çalışmalarımdaya bana her zaman güvenen, destek olan, her türlü sıkıntı ve zorlukları benimle paylaşan canım eşim Sedat ÇİFTÇİ' ye ve tüm eğitim hayatım boyunca desteğini eksik etmeyen aileme sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Emine ÇİFTÇİ
TUNCELİ- 2022

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ŞEKİLLER LİSTESİ	IV
TABLOLAR LİSTESİ	V
RESİMLER LİSTESİ	VI
SEMBOLLER LİSTESİ	VII
KISALTMALAR LİSTESİ	VIII
ÖZET	IX
ABSTRACT	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Çevre Kirliliği.....	1
1.2. Pestisitler	2
1.2.1. Pestisitlerin insan ve çevre üzerine etkileri	4
1.2.2. Pestisitlerin suya etkisi	5
1.2.3. Pestisitlerin toprakta etkisi.....	5
1.2.4. Pestisitlerin atmosfere etkileri	6
1.3. Pestisitlerin Sınıflandırılması	6
1.3.1. İnsektisitler	7
1.3.2. Fungusitler.....	7
1.3.3. Herbisitler	7
1.3.3.1. Herbisitlerin tarihi.....	8
1.3.3.2. Dikuat dibromür herbisiti	8
1.4. Toksisitenin Değerlendirilmesinde Kullanılan Model Canlı Olarak <i>Daphnia magna</i> ...	9
1.5. Funguslar	10
1.5.1. Beyaz çürükçül mantarlar.....	11
1.5.2. <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	11
1.6. Pestisitlerin Giderim Yöntemleri.....	12
1.6.1. Fiziksel arıtma yöntemleri.....	12
1.6.2. Kimyasal yöntemler.....	13
1.6.2.1. Koagülasyon ve flokülasyon	13
1.6.2.2. İleri arıtma prosesleri.....	13
1.6.2.2.1. Membran biyoreaktörler (MBR)	14
1.6.2.2.2. Adsorpsiyon.....	14
1.6.2.2.3. İleri oksidasyon prosesleri (İOP)	15
1.6.3. Biyolojik arıtma yöntemleri.....	16
1.6.3.1. Aerobik arıtım.....	17
1.6.3.2. Anaerobik arıtım.....	17
1.6.4. Biyoremediasyon.....	17
2. MATERYAL VE METOT	19
2.1. Çalışmada Kullanılan Fungus.....	19
2.2. Dikuat Dibromürün (DD) Temini.....	19
2.3. DD Stok Çözeltilisinin Hazırlanması	20
2.4. İnokülasyon için Fungus Peletlerinin Eldesi	20
2.5. Deneyisel Uygulama Ortamlarının Hazırlanması.....	22
2.5.1. Statik deneyisel uygulama ortamlarının hazırlanması	22
2.5.2. Çalkalamalı deneyisel uygulama ortamlarının hazırlanması	24
2.6. Uygulama Ortamlarına Fungus İnokülasyonu.....	25
2.7. Dikuat Dibromür Ortamlarının İyileştirilmesi.....	26

2.8. Kimyasal Oksijen İhtiyacı ve Toplam Organik Karbon Analizleri	27
2.9. <i>D. Magna</i> Bireylerinin Laboratuvar Ortamına Adaptasyonu	28
2.10. <i>D. magna</i> Mortalite Deneyleri.....	29
2.11. İstatistiksel Analiz	29
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
3.1. Statik Uygulama Ortamlarında Kimyasal Oksijen İhtiyacı Azalışları	30
3.2. Çalkalamalı Uygulama Ortamlarında Kimyasal Oksijen İhtiyacı Azalışları	31
3.3. Statik Uygulama Ortamlarında Toplam Organik Karbon Azalışları.....	32
3.4. Çalkalamalı Uygulama Ortamlarında Toplam Organik Karbon Azalışları.....	33
3.5. Uygulama Ortamlarında Giderim Sonrası <i>D. magna</i> Mortalite Sonuçları.....	34
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	39
5. KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Dikuat dibromür ün kimyasal yapısı.....	9
Şekil 1.2. <i>Daphnia magna</i>	10
Şekil 1.3. <i>Phanerochaete chrysosporium</i> doğal ortamından bir görüntü.....	12
Şekil 3.1. Statik uygulama ortamlarında kimyasal oksijen ihtiyacı azalışları.....	31
Şekil 3.2. Çalkalamalı uygulama ortamlarında kimyasal oksijen ihtiyacı azalışları.....	32
Şekil 3.3. Statik uygulama ortamlarında toplam organik karbon azalışları	33
Şekil 3.4. Çalkalamalı uygulama ortamlarında toplam organik karbon azalışları	34
Şekil 3.5. Uygulama ortamlarından DD'nin giderimi sonrası <i>Daphnia Magna</i> yaşam yüzdeleri.....	35



TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 1.1. 2006-2020 Yılları Arasında Kullanılan Pestisit Miktarları	3
Tablo 1.2. Pestisitlerin kullanım amaçlarına göre sınıflandırılması	6
Tablo 2.1. Statik deneysel uygulama ortamları	23
Tablo 2.2. Çalkalamalı deneysel uygulama ortamları	25



RESİMLER LİSTESİ

Resim 2.1. <i>P. chrysosporium</i> stok kültürü	19
Resim 2.2. Çalışmada kullanılan ticari DD.....	20
Resim 2.3. Fungus inokülasyonu	21
Resim 2.4. İnkübasyon sonrası elde edilen ıslak peletler.....	22
Resim 2.5. Hazırlanan statik deneysel uygulama ortamları	24
Resim 2.6. Çalkalayıcı inkübatör.....	26
Resim 2.7. Çalkalamalı ortamdan laminar flow içerisinde numune alımı	27
Resim 2.8. Mortalite deneyinde polikarbonat kaplarda bulunan <i>D.Magna</i> bireyleri.....	29



SEMBOLLER LİSTESİ

°C	: Santigrat Derece
CO₂	: Karbondioksit
Fe	: Demir
g/L	: Gram/Litre
H₂O	: Hidrojen Dioksit
LD50	: Letal Doz
LiP	: Lignin oksidaz
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
MnP	: Mangan Peroksidaz
•OH	: Hidroksil Radikali
pH	: Hidrojen Gücü
t_{1/2}	: Yarılanma Ömrü
V	: Volt
µg/L	: Mikrogram/Litre

KISALTMALAR LİSTESİ

ANMBR	: Anaerobik Membran Biyoreaktörü
Ç1	: Çalkalamalı Ortam 10 ppm DD Çözeltisi
Ç2	: Çalkalamalı Ortam 20 ppm DD Çözeltisi
Ç3	: Çalkalamalı Ortam 50 ppm DD Çözeltisi
DD	: Dikuat dibromür
DYS	: Doğal Yaşam Suyu
EPA	: Environmental Protection Agency-Çevre Koruma Ajansı
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesi
K1	: 10 ppm DD Çözeltisi Kontrol Grubu
K2	: 20 ppm DD Çözeltisi Kontrol Grubu
K3	: 50 ppm DD Çözeltisi Kontrol Grubu
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MTE	: Mortalite Tespit Edilemedi
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PCB	: Poliklorlubifenil
ppm	: Parts Per Million-Milyonda Bir Birim (mg/L)
rpm	: Dakikada Devir Sayısı
S1	: Statik Ortam 10 ppm DD Çözeltisi
S2	: Statik Ortam 20 ppm DD Çözeltisi
S3	: Statik Ortam 50 ppm DD Çözeltisi
SDA	: Sabouraud Dekstrozu Agar
SDB	: Sabouraud Dekstrozu Broth
TOK	: Toplam Organik Karbon
USEPA	: ABD Çevre Koruma Ajansı
UV	: Ultraviyole
WHO	: World Health Organization- Dünya Sağlık Örgütü

ÖZET

Pestisitler toksik ve biyosidal maddeler olup çevre açısından önemli bir kirleticidir. Pestisitlerin kontrolsüz ve aşırı bir şekilde kullanımı ile depolanmaları, bertaraf edilmeleri esnasında yapılan yanlışlıklar çevre kirliliğine yol açmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda bile uygulama alanlarından taşınabilir ve toprak hava, su ortamlarına geçerek ciddi çevre sorunlarına neden olabilmektedirler.

Çalışmada sulu çözeltiden yabancı ve istenmeyen otlarla mücadelede kullanılan bir pestisit türü olan dikuat dibromür (DD) herbisitinin biyoislahı (biyoiyileştirme) ve iyileştirme sonrası ortamın toksisitesi araştırılmıştır. Dikuat dibromürün biyoislahı için bir beyaz çürükçül mantar türü olan *Phanerochaete chrysosporium* fungusu kullanılmıştır. 10, 20 ve 50 ppm konsantrasyonlarda hazırlanan ortamlardan 1, 3, 5 ve 7 günlük sürelerde örnekler alınmış, bu ortamlarda kimyasal oksijen ihtiyacı, toplam organik karbon ve mortalite değerleri incelenmiştir. Mortalite deneyinde su ortamında her türlü kimyasal değişime duyarlı olan *Daphnia magna* indikatör canlısı kullanılmıştır. Mortalite deneyinde 24, 48 ve 72 saatlik sürelerde *D. magna* bireylerinin hazırlanan deney ortamlarındaki ölüm oranları incelenmiştir.

Yapılan çalışma sonucunda *P. chrysosporium* fungusunun sulu çözeltilerden dikuat dibromürün biyoiyileştirmesinde etkili olduğu ve giderim sonrası uygulanan toksisite deneyinde *P. chrysosporium*'un herbisit dikuat dibromürü daha toksik ürünlere çevirmeden verimli bir şekilde iyileştirilebildiği ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: *Phanerochaete chrysosporium*, *Daphnia magna*, Kimyasal oksijen ihtiyacı, Toplam organik karbon, Mortalite

ABSTRACT

Bioremediation of Herbicide Diquat Dibromide from Aqueous Solution with White Rot Fungus *Phanerochaete chrysosporium*

Pesticides are toxic and biocidal substances and are an important pollutant in terms of the environment. Uncontrolled and excessive use of pesticides, their storage, mistakes made during their disposal lead to environmental pollution. Even at low concentrations, they can be transported from application areas and can cause serious environmental problems by passing into soil air and water environments.

In the study, the bio-treatment of dicuate dibromide (DD) herbicide, which is a type of pesticide used to combat foreign and unwanted weeds from aqueous solution, and after remediation the toxicity of the media was investigated. The *Phanerochaete chrysosporium* fungus, a white rot fungus species, was used for the bio-treatment of diquat dibromide. samples were taken from medias prepared at concentrations of 10, 20 and 50 ppm for periods of 1, 3, 5 and 7 days, chemical oxygen demand, total organic carbon and mortality values were examined in these medias. In the mortality experiment, *Daphnia magna* indicator creature, which is sensitive to all kinds of chemical changes in the aquatic environment, was used. In the mortality experiment, mortality rates of *D.magna* individuals in prepared experimental medias were examined at 24, 48 and 72 hour periods.

As a result of the study, it was observed that the fungus *P. chrysosporium* was effective in the bioremediation of diquate dibromide from aqueous solutions and in the toxicity experiment applied after removal, *P. chrysosporium* could treat efficiently without turning the herbicide diquat dibromide into more toxic products.

Keywords: *Phanerochaete chrysosporium*, *Daphnia magna*, Chemical oxygen demand, Total organic carbon, Mortality

1. GİRİŞ

1.1. Çevre Kirliliği

Çevre kirliliği, 2872 sayılı Çevre Kanunu'nun 2. maddesinin c bendinde : “İnsanların her türlü faaliyetleri sonucu, havada, suda ve toprakta meydana gelen olumsuz gelişmelerle ekolojik dengenin bozulması ve aynı faaliyetler sonucu ortaya çıkan koku, gürültü ve atıkların çevrede meydana getirdiği arzu edilmeyen sonuçlardır.” şeklinde tanımlanmıştır (2872 Sayılı Çevre Kanunu). Çevre kirliliği kavramı ilk olarak 1869 yılında Massachusetts (ABD) Halk Sağlığı Komitesince ele alınmıştır (Ağacan, 2014). Çevre bilimcilere göre çevre kirliliği, sanayileşmenin neden olduğu kirlilik, aşırı yapılaşmanın neden olduğu kirlilik ve ulaşım araçlarındaki artışın neden olduğu kirlilik olarak sınıflandırılmıştır (Kozak, 1992). Çevre kirliliği 2 sınıfa ayrılır (Apannagari, 2017) :

1. Doğal kirlilik: Çevrenin deprem, sel, kuraklık, siklonlar gibi doğal olaylarla kirlenmesi.
2. İnsan kaynaklı kirlilik: İnsan aktiviteleri sonucu oluşan kirlilik.

İçinde yaşadığımız çevre kendine özgü fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahiptir (İbadullayeva ve ark, 2019). Öztürk (2017)'e göre çevre kirliliği kirlenme tipine göre fiziksel kirlenme, kimyasal kirlenme ve biyolojik kirlenme olarak 3'e ayrılmıştır. Fiziksel kirlenme; çevreyi meydana getiren toprak, su ve havanın fiziksel özelliklerinin tamamının veya bir kısmının insan, hayvan ve bitki sağlığını olumsuz yönde etkileyecek şekilde bozulmasıdır (İbadullayeva ve ark, 2019). Suyun renk, bulanıklık ve sıcaklık gibi özelliklerinin bozulması sonucu oluşan kirliliktir (Karaoğlu, 2007). Kimyasal kirlenme; doğal çevreyi oluşturan hava, toprak ve suyun kimyasal özelliklerinin canlıların yaşamsal faaliyetlerini ve aktivitelerini tehdit edecek biçimde bozulmasıdır (Öztürk, 2017). Deterjanlar, proteinler, yağlar, gıda maddeleri ve karbonhidratlar nedeniyle sularda organik ve inorganik maddelerin bulunmasından kaynaklanan kirliliktir (Karaoğlu, 2007). Biyolojik kirlenme: doğal ortamı oluşturan hava, toprak ve suyun çeşitli mikroorganizmalarla kirlenmesi ve kendilerine özgü mikrobiyolojik yapının bozulması mikrobiyolojik kirlenme, aynı ortamların mikroorganizmalarla kirlenmesi de biyolojik kirlenme olarak tanımlanmaktadır (İbadullayeva ve ark, 2019). Sularda kolera, tifo, dizanteri gibi hastalıklara neden olan patojenik bakteri, mantar ve alglerden kaynaklanan kirlilik türüdür (Karaoğlu, 2007).

Çevre kirliliği bileşenlerine göre hava kirliliği, su kirliliği, toprak kirliliği, gıda kirliliği, gürültü kirliliği ve radyoaktif kirlilik olarak sınıflandırılabilir (Apannagarı, 2017). Fosil yakıtların kullanımı, orman yangınları, tarımsal faaliyetler, sanayi atıklarının gelişigüzel olarak doğaya atılması, nükleer silahlar, nükleer denemeler sonucu radyasyon yayılması çevre kirliliğinin nedenleri arasındadır (Öztürk, 2017).

Doğaya bırakılan atıklar, hava, toprak ve suyu kirleterek canlı yaşamında ciddi problemlere yol açmaktadır. Sanayileşme, fosil yakıt kullanımı gibi çeşitli antropojenik kaynaklarla atmosfere salınan sera gazlarının atmosferde birikmesiyle meydana gelen sıcaklık artışı tüm dünyayı tehdit eden küresel ısınma problemine neden olmuştur (Karaman ve Gökalp 2010). Küresel ısınmayla birlikte mevcut su kaynakları, kirlenmiş suların tekrar kazanımı ve kullanımı oldukça önemli duruma gelmiştir (Taşdemir ve Erdem, 2010).

1.2. Pestisitler

Artan dünya nüfusuyla birlikte besin ihtiyacı da artış göstermektedir. Nüfusun gıda ihtiyaçlarını karşılamak üzere tarımsal faaliyetler sonucu elde edilen ürünlerden alınan verimin veya ürünlerin dayanıklılık süresinin artırılması amacıyla uygulanan yöntemlerin başında pestisit kullanımı gelmektedir. Pestisitler; böcekler, mikroorganizmalar, hayvanlar, yabani otlar ve diğerler zararlıların zararsız hale getirilmesini sağlayan kimyasallardır (Koren, 1996).

Zhang ve ark. (2011) tarafından pestisitlerin tarihi 3 aşamaya ayrılmıştır. İlk aşama olan doğal pestisitler 1870'den önce Antik Yunanda zararlılarda mücadelede kükürt kullanımıdır. İkinci aşama 1870-1945 yılları arası kullanılan inorganik sentetik pestisitlerdir. Üçüncü aşama ise 1945'ten günümüze kadar olan süreçte kullanılan organik sentetik pestisitlerdir.

Pestisitlerin kontrolsüz kullanımı toprak, su, hava ortamlarında canlı yaşamları için tehlike oluşturmaktadır. Pestisitler parçalanma ömürlerinin uzun olması, çevrede ve besin zincirinde birikmeleri sebebiyle önemli bir çevresel kirletici olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle klorlanmış pestisitler biyolojik ayrışmaya dayanıklı olduklarından ortamda uzun süreler kalabilmektedir. İdeal bir pestisit uygulaması, hedeflenen zararlılara karşı öldürücü olmalı, hedef dışı hiçbir tür için zararlı olmamalıdır (Aktar ve ark., 2009). Pestisitler, etki biçimleri spesifik bir türe özgü olmadığı için insanlar da dahil olmak üzere birçok organizmayı öldürür veya zarar verirler (Kaur ve ark., 2019).

Dünyada pestisit kullanımı ile ilgili veriler ve raporlar düzenli olmamakla birlikte dünya genelinde pestisit kullanımının yarısını Çin oluşturmaktadır (Pretty ve Bharucha 2015; Katip, 2019). Ülkemizde kullanılan pestisit türlerinin başında fungusitler gelmektedir. 2017 yılında yapılan araştırmada; tarımsal faaliyetlerde kullanılan pestisitlerin %44'ünü fungusitler, %23,5'ini herbisitler , %22,8'ini insektisitler oluşturmaktadır (URL-1, 2022). 2018 yılında toplam tarım ilacı kullanımının %38,4'ünü fungusitler, %24,6'sını herbisitler (yabancı ot öldürücüler), %22,6'sını insektisitler (böcek öldürücüler), oluşturmaktadır (URL-2, 2022). Tarım ve Orman Bakanlığınca hazırlanan ve 2006-2020 yıllarını kapsayan pestisit kullanım miktarları tablo 2.1.'de verilmiştir (URL-3, 2022).

Tablo 1.1. 2006-2020 Yılları Arasında Kullanılan Pestisit Miktarları (URL-3,2022)

YILLAR	TOPLAM (TON)	PESTİSİT TÜRLERİ			
		İNSEKTİSİT (TON)	HERBİSİT (TON)	FUNGİSİT (TON)	DİĞERLERİ (1) (TON)
2006	45.376	7.628	19.900	6.956	10.892
2007	48.716	21.046	16.707	6.669	4.294
2008	38.836	9.251	16.707	6.177	6.701
2009	37.651	9.914	17.863	5.961	3.913
2010	38.555	7.176	17.396	7.452	6.531
2011	39.534	6.120	17.546	7.407	8.461
2012	42.611	7.264	18.124	7.351	9.872
2013	39.440	7.741	16.248	7.336	8.115
2014	39.723	7.586	16.674	7.794	7.669
2015	39.026	8.117	15.984	7.825	7.100
2016	50.054	10.425	20.485	10.025	9.119
2017	54.098	11.436	22.006	11.759	8.897
2018	60.020	13.583	23.047	14.794	8.596
2019	51.297	11.609	19.698	12.644	7.346
2020	53.672	12.347	20.600	13.250	7.475

(1) Diğerleri: Akarisit+ Rodentisit+ Mollusisit+ Bitki Aktivatörü+ Bitki Gelişim Düzenleyici+ Böcek Cezbedici+ Fumigant+ Nematisit

Pestisitlerin biyolojik dayanıklılığı ve gıda ürünlerindeki yüksek yağda çözünme içeriği, insan ve hayvanlar üzerinde önemli bir etki yaratır. Ölümcül pestisitlerin biyolojik olarak birikmesi, bitkilerin, mikropların ve hayvan biyolojik çeşitliliğinin kaybının temel nedeni olduğundan, çevrenin dekontaminasyonu için zehirli kirleticilerin kontamine alanlardan mikrobiyal bazlı biyolojik olarak iyileştirilmesinin güvenli ve sürdürülebilir bir yol olduğu öne sürülmüştür (Boudh ve Singh, 2018).

1.2.1. Pestisitlerin insan ve çevre üzerine etkileri

Pestisitler, ürünü hastalıklardan, yabancı otların zararlarından koruyabilmek ve kaliteli ürün elde edebilmek için zirai mücadelede önemli bir yöntemdir (Akdoğan ve ark., 2012).

Az kullanımı hedef canlıya zarar vermezken fazla kullanımı sonucu ürün zarar görmekte ve toprakta pestisit kalıntıları bulunmaktadır (Özmen, 2015). Toprakta kalan pestisitler yeraltı sularına ve diğer su kaynaklarına ulaşmakta, bu sularda bulunan organizmaların ölümünü neden olmaktadır (Arslan, 2009).

Pestisitleri tehlikeli kılan en önemli özellik biyoakümülyasyon özelliği ve yıkıma uğramaları uzun zaman almasıdır (Demir, 1996).

Toprakta, havada ve suda bulunan bu kimyasalların besin zinciri yoluyla insana kadar taşınan döngü ile canlı organizmada birikime yol açmaktadır. Besin zincirinin en üst halkasında canlıya ulaştığında pestisit konsantrasyonunda 80 bin kat artış görülebilmektedir (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

Pestisitler insan vücuduna ağız (oral), deri (dermal) ve solunum (inhalasyon) yoluyla girmektedir. Canlı organizmaya giren bir pestisit bir yandan doku ve organlarda depolanırken diğer yandan bir kısmı inaktivasyona uğrayarak vücuttan atılır (Demir, 1996).

Pestisitlerin organizmalar üzerinde akut ve kronik olmak üzere 2 tür etkisi bulunmaktadır (Giliomee, 2009):

1. Akut Etki: organizma üzerindeki ani etkidir. Tek bir büyük doza maruz kaldıktan sonra ortaya çıkmaktadır. Baş ağrısı, kusma, kaşıntı, baş dönmesi akut etkileri arasındadır (Zikankuba ve ark, 2019).
2. Kronik etki: kümülatif etki olarak da adlandırılan kronik etki , uzun yıllar maruz kalındıktan sonra keşfedilebilir. Nörotoksisite, kanser ve ölüm vakaları da kronik etkilere örnek verilebilir (Zikankuba ve ark, 2019).

Dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından her yıl 3 milyon pestisit zehirlenmesi vakası olduğu ve özellikle de gelişmekte olan ülkelerde 220.000'e kadar ölüm olduğu tahmin edilmektedir (Demirdöğen, 2010, Kaur ve ark., 2019).

Söz konusu kimyasalların çevresel etkileri su, toprak ve atmosfer olarak ayrı ayrı ele alınmıştır (Altıkat ve ark., 2009).

1.2.2. Pestisitlerin suya etkisi

Pestisitler farklı yollarla su ekosistemine girmektedir (Göktürk, 2007). Örneğin; pestisit üreten fabrikaların atıklarını sucul ortama deşarj etmeleri, drenaj veya sulama kanalları çevresinde bulunan yabancı otlarla veya sivrisineklerle mücadelede kullanılan kimyasallar nedeniyle su ortamına pestisitler karışmaktadır (Demir, 1996).

Toprağa veya hedef bitkiye uygulanmasından sonra toprak yüzeyinde kalan pestisitler yağmur suları aracılığıyla su ortamlarına taşınabilmekte ve sucul organizmaların ölümüne neden olmaktadır (Çelikel, 2011).

Pestisit uygulaması sonucu havada kalan ilaç zerrelere rüzgar yoluyla da sulara taşınmaktadır (Durdu, 2012). Bir pestisit su ekosistemine girmesi ortamın flora ve faunasını olumsuz yönde etkilemektedir (Demir, 1996). Pestisit suda eser miktarda bulunması bile zoo ve fito planktonların gelişmesini engellemektedir. Pestisitler nedeniyle ölen organizmalar dibe çökerek birikir ve çürüme sonucu ortaya çıkan karbondioksit (CO₂) ve zehirli gazlar diğer sucul organizmalara da zarar vermektedir (Göktürk, 2007).

1.2.3. Pestisitlerin toprakta etkisi

Bitki ve haşerelere karşı kullanılan pestisitler yağmur ve rüzgar gibi etkenlerle dolaylı olarak ve ilaçlama sırasında tohumlara uygulanmasıyla da doğrudan toprağa karışmaktadır (Durdu, 2012). Pestisitler topraktan 5 yolla taşınır:

1. Buharlaşıma,
2. Yüzey akışı,
3. Toprağa sızma,
4. Absorbsiyon,
5. Tarımsal ürünlerle taşınır (Tunçbilek ve ark., 1998; Gezer, 2006).

1.2.4. Pestisitlerin atmosfere etkileri

Pestisitlerin bir kısmı uygulama esnasında evaporasyon ve dağılma yoluyla havaya karışarak toksik madde birikimine sebep olur (Göktürk, 2007) ve soluduğumuz havayı kirletir. Pestisitlerin buharlaşabilir özellikte olan türleri için uygulama alanlarında yoğun kullanımları neticesinde yerleşim yerlerinde ve çevresinde bulunan tüm canlı yaşamı tehlike altına girmektedir (Demir, 1996).

1.3. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler kimyasal yapıları, görünüşleri, etkiledikleri zararlı grubuna göre birden fazla biçimde sınıflandırılmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) pestisitleri toksisitelerine dayanarak aşırı tehlikeli, çok tehlikeli, orta derecede tehlikeli ve hafif tehlikeli olmak üzere 4 gruba ayırmıştır (Kaur ve ark., 2019).

Kimyasal yapılarına göre ise pestisitler; organofosfatlar, karbomatlar, organoklorinler, piretrum (sentetik piretroitler), fenoller, morfolinler, kloroalkiltiyoller, organometalikler, azoller, bipiridilyum bileşikler, üreazlar (tiyoüreaz), anilinler, kloronitril olarak sınıflandırılmaktadır (Demirci, 2013).

En yaygın biçimi ise kullanıldıkları zararlı grubuna göre yapılan sınıflandırmadır (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Pestisitlerin hedef organizmaya göre sınıflandırılması Tablo 1.2.'de verilmiştir.

Tablo 1.2. Pestisitlerin kullanım amaçlarına göre sınıflandırılması (Tiryaki ve ark., 2010)

PESTİSİT	KULLANILAN ZARARLI TÜRÜ
İnsektisitler	Böcek öldürücüler, (karıncalar, böcekler, tırtıllar, hamam böcekleri, sivrisinekler vb.
Herbisitler	Ot öldürücüler (yabani otlar, bitkiler, yosunlar)
Fungisitler	Mantar öldürücüler (bitkisel hastalık mantarları, diğer mantar cinsleri vb.)
Akarisitler	Akar öldürücüler (Keneler, halı böcekleri, toz böcekleri vb.)
Rodentisitler	Fare öldürücüler, kemirici öldürücüler
Bakterisit	Bakteri öldürücüler
Virisit	Virüs öldürücüler
Mollusisitler	Yumuşakça öldürücüler
Nematisitler	Nematodlar, topraktaki segmentsiz kurtlar

Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency-EPA) ise pestisitleri işlevlerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırmaktadır;

- Yaprak dökücüler (defoliant): Bitkilerde yaprak dökücü etki yapanlar
- Kurutucular(dessicants): Bitkilerde kurutucu etki yapanlar
- Dezenfektanlar: Bakteri, virüs vb. mikroorganizmaları etkisiz hale getirenler
- Kaçınıcılar-Kaçırıcılar(Repellent): Zararlı türleri kaçıranlar (Böcek, kuş vb.)
- Çekiciler (Atrakant): Böcekleri onları yok edecek sisteme doğru çekenler ve yönlendirenler.
- Kısırlık yapan kimyasallar (kemosterilantlar): Böcekleri kısırlaştırmada kullanılan kimyasallar.
- Büyüme düzenleyicileri: Böcek veya bitkilerin büyümelerini geciktirenler veya hızlandıranlar (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

1.3.1. İnsektisitler

İnsektisitler istenmeyen böceklerin öldürülmesinde kullanılan kimyasal ilaçlardır. Organoklorlu, organofosforlu ve karbamat pestisitleri en çok kullanılan sentetik insektisitlerdir(Akdoğan ve ark., 2012).

1.3.2. Fungusitler

Tarım, tekstil, konserve, ağaç, deri, boya gibi birçok sektörde mantarlara karşı mücadelede kullanılmaktadır. Dünyada insektisit ve herbisitlerden sonra en yaygın kullanılan pestisit türüdür. İlk kullanılan fungusit türleri civa, kükürt ve bakır bileşikleridir (Demir, 1996).

1.3.3. Herbisitler

Yabani otlar, ağır üretim kayıplarına sebep olan ve bitkisel üretimi etkileyen önemli bir faktördür (Al-Samarai ve ark., 2018). 2. Dünya savaşından sonra üretimlerinde ve kullanımlarında artış olan pestisitlerin, yabani otların yok edilmesinde kullanılan türü herbisit grubudur (Aydın, 2001). Tarımda yaygın olarak kullanılan pestisit türlerinin içinde herbisitler en önemli grubu temsil eder (Wafa ve ark., 2011).

1.3.3.1. Herbisitlerin tarihi

Herbisitlerin tarihi tarımın ortaya çıkışıyla başlamıştır. Tarımın ilk zamanlarında insanlar ürünlerden optimum verimi alabilmek için yabancı otların uzaklaştırılması hususunda büyük enerji sarf etmişlerdir (Vats, 2015).

Hay (1974)' e göre yabancı ot kontrolünün evriminde altı aşama vardır. Birinci aşama MÖ 10000' de yabancı otların elle çıkarılması, ikinci aşama MÖ 6000' de toprağı sürmek ve yabancı otları yok etmek amacıyla ilkel aletlerin kullanılması, üçüncü aşama MÖ 1000' de tırmık gibi hayvan gücüyle çalışan aletleri kullanımı, dördüncü aşama 1920 yılında kültivatörler, bıçaklar, tırmıklar, parmakla otlar, döner çapalar, çubuk ot otları vb. gibi mekanik olarak çalışan aletlerin kullanımı, beşinci aşama 1930 yılında biyolojik kontrol ve altıncı aşama olarak da 1947 yılında 2,4-D ve MCPA gibi organik herbisitlerin ticari gelişimi ile kimyasal kontrolü olarak karşımıza çıkmaktadır.

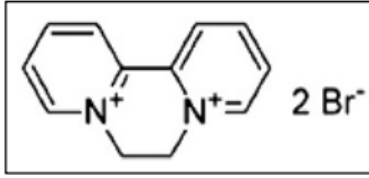
Kimyasalların herbisit olarak kullanımı yeni bir uygulama değildir. Petrol atıkları, kaya tuzları, ezilmiş arsenik cevherleri, bakır tuzları ve sülfürik asit gibi ham haldeki kimyasallar, demiryolu raylarından, araba yollarından ve kereste depolarından yabancı otların yok edilmesi için kullanılmaktadır (Green ve ark., 1987). Bu herbisitler bütün bitkilere zarar verdikleri için seçici olmayan herbisit gruplarıdır. Tarımsal uygulamalarda kullanımları bütün ekili alanda bulunan bitkilere zarar verdiğinden sadece yabancı otları öldüren seçici herbisit uygulaması ortaya çıkmıştır (Vats, 2015).

1.3.3.2. Dikuat dibromür herbisiti

Dikuat ilk olarak İngiltere'de üretilerek diğer ülkelerde kullanılmak üzere ihraç edilmiş ve yine ilk olarak 1967'de Amerika Birleşik Devletleri'nde satılmıştır (Wilson ve Wu).

Dikuat dibromürün (DD) çevresel yayılımının birincil yolu, toprak parçacıklarına güçlü adsorpsiyondur. Dikuat, hidrolize veya fotodegradasyona uğramaz ve aerobik ve anaerobik koşullar altında mikrobiyal bozunmaya karşı dirençlidir (USEPA, 1995).

Seçici olmayan bir temas herbisit ve mahsul kurutucu olan dikuat bitki dokularına hızla zarar verir, bitkilerin uygulamadan sonraki birkaç saat içinde solmasına ve kurumasına neden olur (Vencill, 2002). Aktif, katyonik forma ayrılan bir dibromit tuzu olarak uygulanır (Wilson ve Wu).



Şekil 1.1. Dikuat dibromür ün kimyasal yapısı (Shawish ve ark., 2012)

Dikuat dibromür (6,7-dihydrodipyrdo[1,2-a:2',1'-c] pyrazinedium dibromide; diquat), zehirli su yabancı otlarını kontrol etmek için Amerika Birleşik Devletleri'ndeki su sistemlerine doğrudan uygulama için kayıtlı birkaç herbisitten biridir (Ritter ve ark., 2000).

DD, uygulanan bitkinin sadece parçalarına hasar veren, seçici olmayan ve hızlı etki eden bir kurutucu herbisittir. İyonik ve kokusuz olan DD'nin suda yüksek çözünürlüğe sahip olması, uygulama esnasında buharlaşmanın az olması ve toprağa güçlü bağlanma yeteneğiyle tarımsal kullanım için uygundur (Vidal ve ark., 2004; Whitehead ve ark., 2010; Özcan, 2018).

Moleküler formülü $C_{12}H_{12}Br_2N_2$ şeklindedir. 25 °C'de yaklaşık 620 g/L çözünürlükle suların potansiyel bir kirleticisidir (Shawish vd. 2012). Nötr ve asidik çözeltilerde kararlı, alkali ortamda ise kararsızdır. Ultraviyole radyasyonu ile bozulur ve 9'dan yüksek çözelti pH değerlerinde bozulma artar. Akut oral %50 öldürücü doz (LD50); sıçanlar için 215-235 mg/kg, fareler için 125 mg/kg ve inekler için 30-37 mg/kg olan zehirli bir kirleticidir (Özcan, 2018).

1.4. Toksisitenin Değerlendirilmesinde Kullanılan Model Canlı Olarak *Daphnia magna*

Küçük bir planktonik omurgasız olan kabuklu (0,5–5,0 mm) ve kısa bir yaşam döngüsüne sahip *D. magna*, su ortamlarındaki kimyasal bileşim değişikliklerine karşı oldukça duyarlıdır (Ren ve ark., 2007).

Su içerisinde zıplayarak hareket ettiğinden halk arasında 'su piresi' olarak da bilinmektedir. *Daphnia*'lar, yüksek miktarda yağ asidi ve protein içerdikleri, A ve B vitamini açısından zengin olduklarından balıklar için besleyici bir yem türüdür. 22-24 °C sıcaklıkları arasında optimum gelişme göstermekte olup ömür uzunlukları sıcaklıkla ters orantılıdır.

Dişileri erkelerine göre daha büyüktür. *D. magna*'lar döngüsel partenogenezele ürerler. Dişi bireylerinin ömürleri boyunca yaklaşık 25 kez yumurtlama girdiği bilinmektedir (Karaytuğ, 2015).

Toksisite değerlendirmesi atık su kalitesi izlemeye önemli bir parametredir. *D. magna*, toksikoloji testlerinde en sık kullanılan zooplanktondur (Movahedian ve ark., 2005).

D. magna, su ortamlarındaki kimyasal bileşim değişikliklerine karşı oldukça duyarlı olduklarından toksisite testleri için standart bir organizmadır ve farklı toksin türlerine verdiği yanıtla ilgili literatürde çok sayıda çalışma vardır (Ren ve ark., 2007).



Şekil 1.2. *Daphnia magna* (URL-4, 2022)

1.5. Funguslar

Bugüne kadar yaklaşık 200.000' den fazla mantar türü tanımlanmıştır (Akşit ve ark., 1995). Funguslar ökaryotik hücre yapısındadır (Özmay, 2007). Hem eşeyli hem de eşeysiz olarak çoğalabilirler (Özkara, 2006). Çok hücreli küfler ile tek hücreli mayaları içerirler. Funguslar düşük pH değerlerinde (pH 2-11) bile kolayca üreyebilirler (Dizge, 2007). Bitki ve hayvan yapılarının çürütmesinde rol oynar ve organik yapılarda azot, potasyum, demir, fosfor, kükürt vb. elementlerin salınımına neden olur (Özkara, 2006).

1.5.1. Beyaz çürükçül mantarlar

Beyaz çürükçül mantarlar *Basidiomycetes* sınıfına dahil olan ve odunun bileşenlerini parçalayarak ardında beyaz renkli bir kalıntı oluşmasına sebep olduklarından isimlerini bu özelliklerinden alırlar. Lignin, hemiselüloz ve selüloz gibi odunun bütün bileşenlerini H₂O ve CO₂' ye kadar dönüştürerek mineralize ederler (Özçırak, 2012).

Lignin, klorlu aromatik ve alifatik hidrokarbonlar ile boyarmaddeleri parçalayabilen enzim sistemlerine sahip olan beyaz çürükçül mantarlar yapılan çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadırlar. Beyaz çürükçül mantarlar lakkaz, mangan peroksidaz (MnP) ve lignin peroksidaz (LiP) gibi non-spresifik lignolitik enzim sistemlerine sahiptirler. Lakkaz, MnP, LiP enzimleri ekstraselüler enzimlerdir. Beyaz çürükçül fungusların organik kirleticilerin ayrışmasında fenoloksidaz enzimlere sahip olması biyoremediasyon uygulamalarında avantaj sağlamaktadır (Vural ve ark., 2018).

Pleurotus eryngii, *Coriolus versicolos*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleurotus ostreatus* ve diğer *pleurotus* türleri, *Pycnoporus sanguineus*, *Funalia trogii* çevresel ve biyoteknolojik uygulamalarda kullanılan beyaz çürükçül mantarlar grubundadırlar. Bu mantarların ürettikleri lakkaz, mangan peroksidaz, lignin peroksidaz gibi enzimler sayesinde kirleticilerin ortamdan giderim sağlanabilmektedir (Castaneda ve ark., 2020).

1.5.2. *Phanerochaete chrysosporium*

P. chrysosporium mantarı beyaz çürükçül funguslar olarak bilinen grupta yer alan (Bademkiran, 2011) ve biyoremediasyon çalışmalarında en çok kullanılan mantar türlerinden biridir (Vural ve ark., 2018) (Şekil 3.1.). Katı ve sıvı ortamlarda yaşayabilen *P. chrysosporium*, sınırlı besin ortamında bile ksenebiyotikleri parçalama yeteneğine sahiptir (Bademkiran, 2011).



Şekil 1.3. *Phanerochaete chrysosporium* doğal ortamından bir görüntü (Malviya, 2012).

P. chrysosporium, organo kirleticilerin bozunmasıyla ilişkilendirilen ilk mantar olup lignin bozunma mekanizması üzerine yapılan araştırmalarda bir model mikroorganizma olarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Sasek, 2003). Sahip oldukları ekstraselüler enzim sistemleri sayesinde pestisitlerin, polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH'lar), poliklorlubifenillerin (PCBs) biyoremediasyonunda önemli bir role sahiptir (Parte ve ark., 2017).

1.6. Pestisitlerin Giderim Yöntemleri

Toksik bileşiklerin suda uzaklaştırılmasında kimyasal oksidasyon/redüksiyon, biyolojik arıtım, koagülasyon/flokülasyon, adsorpsiyon, membran ayırma ve iyon değişimi gibi birçok teknoloji geliştirilmiştir (Yu ve ark., 2014).

1.6.1. Fiziksel arıtma yöntemleri

Izgaralar, kum tutucular, yağ ayırıcılar, çöktürme havuzlarından faydalanılarak çöken veya yüzeyde kalan katı maddelerin sudan uzaklaştırılmasında kullanılır (Akbaş, 2022). Membran filtrasyon; düşük enerji tüketimi, kaliteli çıkış suyu sağlaması, taşınabilir olması, sistemin sıcaklığa, kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olması sistemin avantajlarındandır (Kocaer ve Alkan, 2002; Hacıfettahoğlu, 2009).

Ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon en bilinen uygulamalarıdır. Pahalı bir işlem olması, membranların tıkanma olasılığı ve prosesin ön arıtma gerektirmesi dezavantajları olarak sayılabilir (Namal, 2017).

1.6.2. Kimyasal yöntemler

Ana kimyasal yöntemler, ozonlama ve fenton işlemi dahil olmak üzere pıhtılaşma ve ileri oksidasyon işlemidir (AOP).

1.6.2.1. Koagülasyon ve flokülasyon

Atık suda bulunan kolloid maddelerin çökeltilerek uzaklaştırılması için kimyasal maddelerin (koagülantlar) suya eklenmesi işlemine koagülasyon denmektedir (Katip, 2019). Koagülasyon işleminden sonra suda bulunan küçük tanecikler suyun yavaş karıştırılması ile kolay çökebilir yumaklara dönüşür (Dinç, 2011) ve bu işleme flokülasyon denir. Koagülasyon ve flokülasyon sudan patojenlerin, tat, koku, bulanıklık oluşturan maddelerin ve rengin giderimi için kullanılır (Samsunlu, 2013). $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç en çok kullanılan kimyasallardır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Atıksulardan pestisit gideriminde koagülasyon/flokülasyon prosesi, ozonlama, adsorpsiyon ve nanofiltrasyon gibi ileri arıtma proseslerinin giderim verimini artırmaktadır (Alexander ve ark., 2012).

1.6.2.2. İleri arıtma prosesleri

Pestisitler mikro kirletici oldukları için sudan giderimlerinde standart arıtma prosesleri yetersiz kalmakta, bu nedenle de ileri arıtma tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır. Membran prosesleri, membran biyoreaktörler (MBR), adsorpsiyon prosesleri ve ileri oksidasyon prosesleri (İOP) kullanılan ileri arıtma prosesleridir (Aksangur ve Nalbur, 2018).

1.6.2.2.1. Membran biyoreaktörler (MBR)

Membran biyoreaktör uygulaması atık su arıtımında en son teknolojilerden biridir (Saleh ve ark., 2020). Membran filtrasyon tekniklerini biyolojik reaktörler ile birleştirir (Özan ve Açıkgoz, 2018). En önemli dezavantajı membran kirlenmesidir (Yıldız, 2019). Kirlenen membranların temizlenmesi de işletme için ayrıca bir maliyettir (Bacaksız, 2014).

Monsalvo ve ark. (2014) tarafından bir anaerobik membran biyoreaktörü (AnMBR) tarafından organik kirleticilerin uzaklaştırılması kapsamında yürütülen bir çalışmada oldukça düşük atrazin (%6,8) ve linuron (%10,5) uzaklaştırma oranları ile anaerobik olarak arıtılmasının zor olduğu rapor edilmiştir.

1.6.2.2.2. Adsorpsiyon

Atom, iyon veya molekülleri katı bir yüzeye tutunmasıdır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak sınıflandırılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda van der Waals bağları, kimyasal adsorpsiyonda ise kovalent bağlar etkindir (Arslan, 2009).

Adsorban yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi faktörler adsorpsiyon prosesini etkilemektedir (Kocaer ve Alkan, 2002). Örneğin; etkili bir adsorban olmasına karşın aktif karbon yüksek maliyeti ve rejenerasyondaki zorluğu nedeniyle kullanımı sınırlıdır (Bodur, 2019). Düşük maliyetli olmaları sebebiyle bentonit kili, uçucu kül ve polimerik reçineler, şeker kamışı posası ve bataklık kömürü adsorban olarak araştırmalarda kullanılmaktadır. Adsorpsiyon yöntemiyle organik kirleticilerin uzaklaştırılması yönteminin tek dezavantajı, proses sırasında kirleticilerin mineralize olmamasıdır (Peralta ve ark., 2020).

Ali ve ark. (2015) tarafından demir nano-kompozit malzeme üzerinde adsorpsiyon yoluyla atrazin herbisitinin sudan uzaklaştırılması araştırılmıştır. 30 dakikalık bir temas süresinde, pH 7'de, 20 °C'nin altında, 30 µg/L'lik başlangıç konsantrasyonunda ve 2,5 g/L'lik adsorban ile %95 giderim elde edildiği rapor edilmiştir.

1.6.2.2.3. İleri oksidasyon prosesleri (İOP)

İleri oksidasyon prosesleri, organik kirleticileri büyük miktarlarda çamur üretmeyen zararsız ürünlere indirgeyebilen çevre dostu kimyasal tekniklerdir. Kullanılan en güçlü/aktif oksitleyici radikal hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) dir (Tanyıldızı, 2016).

İOP'lerin temeli 2.8 V redoks potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin ($\cdot\text{OH}$) üretimine dayanır (Dilcan, 2019; Saleh ve ark.,2020). Hidroksil radikali, H_2O ve CO_2 gibi mineralizasyon ürünlerine ulaşan bir dizi oksidasyon reaksiyonu başlatır (Saleh ve ark., 2020).

Ozonlama

Ozonlama, ozon moleküllerinin kirleticiler üzerindeki doğrudan etkileriyle veya ozonun sudaki parçalanmasından kaynaklanan serbest radikallerin oksidasyon etkisiyle dolaylı olarak kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılması işlemidir. Üretilen serbest radikaller, kimyasal oksidanlara göre oldukça reaktif ve daha az seçicidir. Ozonun çok kısa bir yarı ömre ($t_{1/2}$) sahip olması (ortalama 20 dk.), sürekli ozon beslemesi gerektirmesi nedeniyle arıtım maliyetini de artırmaktadır (Robinson ve ark., 2001; Tanyıldızı, 2016) . ozonun kararsız yapısı nedeniyle depolanması ve taşınması mümkün olmadığından yerinde üretilmesi gerekmektedir (Aslansoy, 2012).

Ormad ve ark. (2008) tarafından ozonlama yöntemi kullanılarak 44 farklı pestisit giderimi çalışılmış, sonuçlar izoproturon'un %70'i, parathion metil ve diuron'un %75'inin giderildiğini gösterirken, atrazin düzeyinin yalnızca %50' sinin giderildiği gözlenmiştir.

Fenton prosesi

Organik kirleticilerin oksidasyonu için en etkili yöntemlerden biri olan ve organik substratların Fe (II) ve hidrojen peroksit ile oksidasyonu işlemine Fenton reaksiyonu denir. Fenton prosesi pH'a bağlıdır ve sulu ortamda 2,8–3,0 optimum pH değerinde çalışır (Oturan and Aaron 2014). Fenton reaksiyonu aşağıda gösterildiği gibi olup Fe^{+2} iyonları ve H_2O_2 'in reaksiyona girerek $\text{OH}\cdot$ radikalleri oluşturması esasına dayanır (Akbal ve Balkaya, 2002; Dilcan, 2019).



Organik maddelerin daha fazla parçalanması için fenton prosesi UV ışınları ile birlikte uygulanabilir. Bu yöntem foto-fenton adı verilir (Solmaz ve Azak, 2010).



Barbusinski and Filipek (2001) tarafından yapılan çalışmada Fenitrothion olarak bilinen organofosfatlı insektisit fenton yöntemiyle giderimi çalışılmış %98,5 ila %100 oranında giderim sağlanmıştır. Ayrıca Klorfenvinfos'un (başka bir organofosforlu pestisit) %97.1 ila %100 ve organoklorlu pestisitler için de %90'lık giderim oranı elde edilmiştir.

Fotokimyasal bozunma

Ultraviyole (UV) ışık, genellikle atık sudaki kirleticilerin fotodegradasyonu için kullanılan elektromanyetik radyasyondur. UV spektrumu 3 kategoriye ayrılır: UV-A (315–400 nm), UV-B (280–315 nm) ve UV-C (100–280 nm) dir (Dilcan, 2019).

Dalga boyu ne kadar düşükse etkisi o kadar güçlüdür (Saleh ve ark., 2020). Fotokimyasal bozunma reaksiyonları sıcaklık ile doğru orantılıdır (Aslansoy, 2012).

Atık su arıtma tesislerinde çeşitli UV lambaları kullanılmaktadır. Ancak UV ışığı genellikle kirletici bozunması için tek başına yeterli değildir, bu nedenle fotokimyasal bozunma diğer tekniklerle birlikte kullanılır (Goodwin ve ark., 2017).

Fotokimyasal bozunma her organik kirleticinin giderimi için uygun bir yöntem değildir. Örneğin; Xu ve ark. tarafından 2018 yılında yapılan bir araştırmada sporların çimlenmesini engelleyen geniş spektrumlu bir fungusit olan dikloranın fotodegradasyona maruz kalmasının, diklorandan daha fazla cildi tahriş eden yan ürün ürettiğini bildirilmiştir (Xu ve ark., 2018; Saleh ve ark., 2020).

1.6.3. Biyolojik arıtma yöntemleri

Biyolojik arıtma aerobik ve anaerobik arıtma olmak üzere ikiye ayrılır. Pestisitlerden diklorlu pestisitlerin aerobik arıtma ile parçalandığı bilinmektedir. İşlem, eter bağının oksidasyonunu, bölünmesini ve klorofenolün kloro-katekol oluşturmak üzere

hidroksilasyonunu içerir ve aromatik halka açıldığında, bileşik düzenli bakteri metabolizmasıyla su ve karbondioksit kolayca parçalanabilir (Javaid ve ark., 2016).

Di-klorlu pestisitler ayrıca indirgeyici halojensizleştirme ile anaerobik olarak da parçalanabilir. Klor atomlarının miktarı yeterince düşük olduğunda, bileşik metan ve karbon dioksit bozunacaktır (Maltseva ve ark., 1996).

Pestisitlerin biyolojik olarak parçalanabilirlikleri zor olduğundan bir takım ön işlemler uygulanması gerekir. Örneğin; bir pestisit fotokimyasal bozulma veya enzimatik reaksiyonlarla parçalanması biyolojik giderimi kolaylaştırabilir (Huang ve ark., 2018).

1.6.3.1. Aerobik arıtım

Arıtma işleminin oksijenli ortamda gerçekleştiği proseslerdir. Oksijen varlığında organik maddeler mikroorganizmalar tarafından parçalanarak giderilir. Aerobik proseslerde enerji maliyetinin yüksek olması ve atık aktif çamur oluşumunun fazla olması sistemin dezavantajlarından (Küçükpelvan ve ark., 2017).

1.6.3.2. Anaerobik arıtım

Organik ve inorganik maddelerin oksijensiz ortamda anaerobik mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılması işlemidir. Arıtım sırasında asit bakterileri organik maddeleri organik asitlere, oluşan organik asitler ise metanojenler tarafından metan ve CO₂ gazlarına dönüştürülür. Aerobik arıtmaya kıyasla daha az enerji gerektirmesi, düşük çamur oluşumu ve proses sırasında oluşan metan gazının enerjiye dönüştürülebilmesi anaerobik arıtmaya avantaj sağlamaktadır (Küçükpelvan ve ark., 2017).

1.6.4. Biyoremediasyon

Biyoremediasyon, mikrobiyolojik organizmaların kirletici maddeleri daha az toksik veya toksik olmayan forma dönüştürdüğü, böylece çevresel kontaminasyonu iyileştirdiği/ortadan kaldırdığı, yönetilen veya kendiliğinden oluşan bir süreçtir (Fennell ve ark., 2019). Biyoremediasyon, çevrenin dekontaminasyonu için etkili ve aynı zamanda ekonomik bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Dezavantajları arasında, etkisinin gözlenmesi için uzun sürelere gereksinim duyulması, yalnızca belirli bakteri ve mantarın çok

çeşitli organik bileşikler üzerinde etki göstermesi, biyolojik olarak parçalanabilen bileşiklerle sınırlı olması sayılabilir (Sardrood ve ark., 2013).

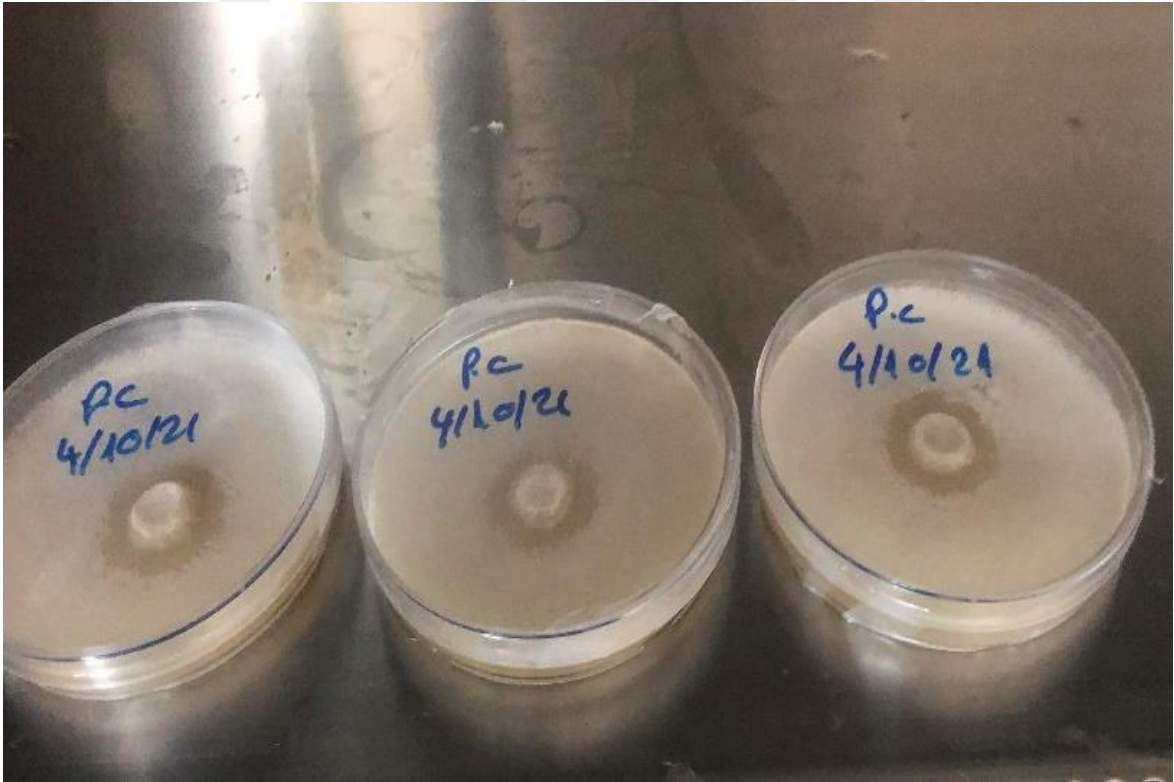
Bakteriler, aktinomisetler, algler ve funguslar biyoremediasyon sürecinde kullanılan mikroorganizmlardır. Pestisitlerin mikrobiyal biyodegradasyonlarında genellikle bakteriler kullanılmış olsa da son yıllarda yapılan çalışmalarda mantarlarında kullanımının yaygınlaştığı görülmektedir (Maqbool ve ark., 2016). Mantarlar bitki ve alglere göre daha hızlı gelişebildikleri için biyoremediasyon uygulamaları kullanımları avantaj olarak değerlendirilmektedir (Gül ve Yavuz, 2018).

Mikroorganizma tarafından ksenobiyotik bileşiklerin bozunmasında, enzimler önemli bir rol oynar. Bozunma için biyokimyasal reaksiyonlar, dehidrojenazlar (Bourquin, 1977; Singh and Singh, 2005), ligninazlar (Pizzul ve ark., 2009) gibi bir dizi farklı enzim aracılığıyla sağlanır (Parte ve ark., 2017). Funguslarla biyoremediasyon uygulamalarında fungal enzimler ön plandadır (Vural ve ark., 2018).

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Çalışmada Kullanılan Fungus

Çalışmamızda Üniversitemiz Mühendislik Fakültesi, Çevre Mikrobiyoloji Laboratuvarı kültür koleksiyonunda mevcutta bulunan beyaz çürükçül mantar *P. chrysosporium* ME446 kullanılmıştır (Resim 2.1.). Petri kaplarında %2'lik Sabouraud Dekstroz Agar (SDA) katı besiyeri ortamında bulunan ana stok *P. chrysosporium* kültürü, aylık periyotlarla yenileme amaçlı pasajlanarak deneysel çalışmada kullanılıncaya kadar +4°C'de buzdolabında muhafaza edilmiştir.



Resim 2.1. *P. chrysosporium* stok kültürü

2.2. Dikuat Dibromürün (DD) Temini

Çalışmada kullanılan Dikuat dibromür, Tunceli ilinde bulunan ve zirai ilaç satılan yerel bir marketten satın alınarak temin edilmiştir (Resim 2.2.).



Resim 2.2. Çalışmada kullanılan ticari DD

2.3. DD Stok Çözeltisinin Hazırlanması

200 g/L lik ticari DD solüsyonundan 1 mL alınıp üzeri saf su ile 1 litreye tamamlanarak 200 ppm stok DD çözeltisi hazırlanmıştır.

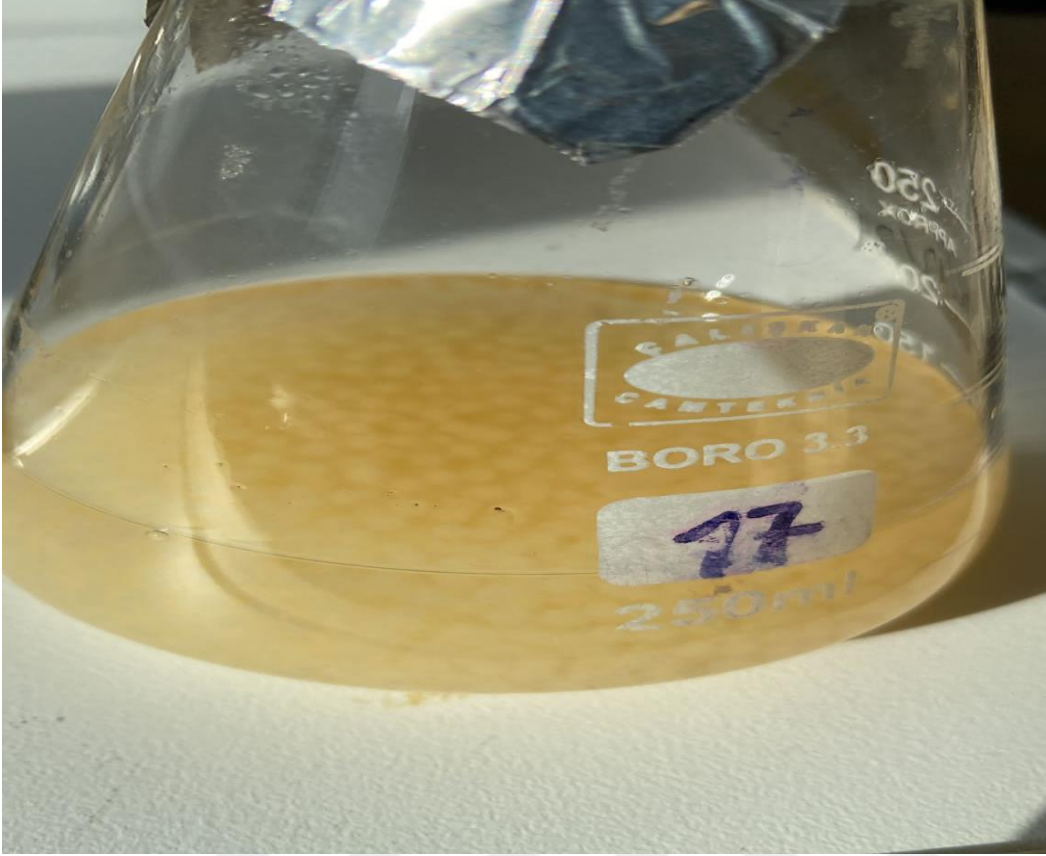
2.4. İnokülasyon için Fungus Peletlerinin Eldesi

Hazırlanan *P. chrysosporium* stok kültürden steril şartlarda laminar flow içerisinde cam tüp yardımı ile 1 cm çapında 3'er plak alınarak 250 ml'lik erlen içerisinde 200 ml Sabouraud Dekstroz Broth (SDB) içeren besiyeri ortamına eklenmiştir (Resim 2.3.).



Resim 2.3. Fungus inokülasyonu

Bu ortam 27 °C de 160 rpm ye ayarlanmış orbital çalkalayıcı inkübatöre konularak 7 günlük inkübasyon sonunda uygulama ortamlarına transfer edilecek inokülasyon için kullanılacak olan ıslak peletler elde edilmiştir (Resim 2.4.).



Resim 2.4. İnkübasyon sonrası elde edilen ıslak peletler

2.5. Deneyisel Uygulama Ortamlarının Hazırlanması

Çalışmada statik (Tablo 2.1.) ve çalkalamalı (Tablo 2.2.) ortam deneyleri için ayrı ayrı 4 farklı uygulama grubu oluşturulmuştur. Her bir uygulama grubu için deneysel çalışmalar 3 tekrarlı olarak yürütülmüştür.

2.5.1. Statik deneysel uygulama ortamlarının hazırlanması

Statik ortam deneyi için kontrol grubu dahil olmak üzere 4 farklı uygulama ortamı hazırlanmıştır. Kontrol grubu (A); 10, 20 ve 50 ppm DD içeren B, C ve D deney ortamları için ayrı ayrı hazırlanmıştır.

A (kontrol) grubunda, 200 ppm lik DD stok solüsyonu kullanılarak 10, 20 ve 50 ppm konsantrasyonda ortamlar hazırlanmıştır. Bu ortamlara fungus peleti eklenmemiştir.

250 ml’lik erlenlere; hazırlanmış olan 200 ppm DD stok çözeltiden 10 ppm alınarak ve *P. chrysosporium* ıslak peletlerinden 6 g eklenerek B grubu deney ortamı, 200 ppm DD stok çözeltiden 20 ppm alınarak ve *P. chrysosporium* ıslak peletlerinden 6 g eklenerek C grubu deney ortamı, 200 ppm DD stok çözeltiden 50 ppm alınarak *P. chrysosporium* ıslak peletlerinden 6 g eklenerek D grubu deney ortamı elde edilmiştir (Tablo 2.1.) (Resim 2.5.). Çalışma, B, C ve D deney grupları için 3’er tekrarlı olarak yürütülmüştür.

Ayrıca fungusun gelişimi sırasında ortaya çıkan metabolitlerden kaynaklı ortaya çıkabilecek olan KOİ ve TOK değerlerini elimine etmek için DD içermeyen X ortamı hazırlanmıştır.

Tablo 2.1. Statik deneysel uygulama ortamları

Grup Adı	Ortam
A (kontrol)	10 ppm DD içeren saf su 20 ppm DD içeren saf su 50 ppm DD içeren saf su
X	DD içermeyen saf su + 6 g ıslak <i>P. chrysosporium</i> pelet
B	10 ppm DD içeren saf su + 6 g ıslak <i>P. chrysosporium</i> pelet
C	20 ppm DD içeren saf su + 6 g ıslak <i>P. chrysosporium</i> pelet
D	50 ppm DD içeren saf su + 6 g ıslak <i>P. chrysosporium</i> pelet



Resim 2.5. Hazırlanan statik deneysel uygulama ortamları

2.5.2. Çalkalamalı deneysel uygulama ortamlarının hazırlanması

Statik ortam deneyleri için hazırlanan A, B, C ve D ortamları için yapılan işlemler çalkalamalı ortam deneyi için de aynı şekilde tekrarlanmıştır (Tablo 2.2.).

Tablo 2.2. Çalkalamalı deneysel uygulama ortamları

Grup Adı	Ortam
A (Negatif kontrol)	10 ppm DD içeren saf su 20 ppm DD içeren saf su 50 ppm DD içeren saf su
X	DD içermeyen saf su + 6 g ıslak <i>P. chrysosporium</i> pelet
B	10 ppm DD içeren saf su + 6 g ıslak <i>P. chrysosporium</i> pelet
C	20 ppm DD içeren saf su + 6 g ıslak <i>P. chrysosporium</i> pelet
D	50 ppm DD içeren saf su + 6 g ıslak <i>P. chrysosporium</i> pelet

Hazırlanan tüm uygulama grupları 121°C'de 15 dakika boyunca JSR marka JSAT-80 model otoklav kullanılarak steril hale getirilmiştir. Oda sıcaklığına gelinceye kadar Heal force marka HF-safe 1200 model laminar flow içerisinde fungus inokülasyonu öncesinde soğumaya bırakılmıştır.

2.6. Uygulama Ortamlarına Fungus İnokülasyonu

Laminar flow içerisinde soğutulan ortamların her biri 3 tekrarlı olarak hazırlanmıştır. Statik deneysel uygulama ortamları için; daha önceden hazırlanan *P. chrysosporium* ıslak peletleri kültür ortamından steril şartlarda 6'şar g alınarak B, C ve D ortamlarına inoküle edilmiştir. İnokülasyondan sonra tüm ortamlar 27°C de statik inkübatöre konulmuştur.

Çalkalamalı deneysel uygulama ortamları için de yine statik ortam uygulamasında olduğu gibi *P. chrysosporium* ıslak peletlerinden kültür ortamında steril şartlarda 6'şar g alınarak B, C ve D ortamlarına inoküle edilmiştir. İnokülasyon işleminden sonra tüm ortamlar 27°C' de çalışan çalkalayıcı orbital soğutmalı inkübatöre konulmuştur.



Resim 2.6. Çalkalayıcı inkübatör

2.7. Dikuat Dibromür Ortamlarının İyileştirilmesi

Yapılan çalışma statik ve çalkalamalı ortamlar olmak üzere 2 farklı düzenekte yürütülmüştür. Statik ortamda bulunan A (kontrol grubu), B (10 ppm DD), C (20 ppm DD) ve D (50 ppm DD) örneklerinden, laminar flow içerisinde, 1, 3, 5 ve 7. günlerde olmak üzere her deney ortamından 2,5 mL numune alınarak falkon tüplere aktarılmıştır. Aynı işlem çalkalamalı ortamda bulunan örnekler için de tekrarlanmıştır.

Falkon tüp içerisindeki numuneler analiz sürecine kadar laboratuvardan bulunan buzdolabında muhafaza edilmiştir. 7 gün sonunda statik ve çalkalamalı ortamlardan alınan tüm numuneler kimyasal oksijen ihtiya ı (KOÇ) ve toplam organik karbon (TOK) analizlerinin yapılabilmesi için Fırat  niversitesi  evre Mühendisliği Araştırma Laboratuvarına gönderilmiştir.



Resim 2.7. Çalkalamalı ortamdan laminar flow içerisinde numune alımı

2.8. Kimyasal Oksijen  htiyacı ve Toplam Organik Karbon Analizleri

Kimyasal Oksijen  htiyacı (KOÇ) analizi için standart method 5220B' de belirtilen kapalı refluks yöntemi tercih edilmiştir. Bu yönteme göre HACH DRB 200 model termoreaktör ile Hach DR 890 Colorimeter cihazı ile uyumlu 0-1500 ppm aralığında ölçüm yapabilen Cat. 23459-52 model KOÇ kitleri kullanılmıştır.

Kitlerin üzerlerine numuneden 2,5 ml ilave edilmiştir ve daha sonra 150 °C’ da 2 saat termoreaktörde bekletildikten sonra, önce oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletilmiş daha sonra Hach DR 890 Colorimeter cihazında KOİ ölçümleri yapılmıştır.

KOİ % giderim verimleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır;

$$\text{KOİ/ Giderimi (\%)} = 100 \times (1 - (\text{KOİ}_p / \text{KOİ}_a))$$

$$\text{KOİ}_p = \text{KOİ}_s - \text{KOİ}_x$$

Burada KOİ_s: İnkübasyon sonrası ortamın KOİ değeri, KOİ_x: Fungus peletlerinden kaynaklı KOİ’yi elimine etmek için X ortamının KOİ değerleridir. KOİ_a: Negatif Kontrol ortamının KOİ değeridir.

Toplam organik karbon (TOK) analizleri için ise Standart Method 5310B’ de belirtilen yüksek sıcaklıkta yakma metodu kullanılmıştır. Bu analizler için SHIMADZU TOC-V Total Organic Carbon Analyzer cihazı kullanılmıştır. TOK analizleri için numuneler cihazın viallerine yerleştirilmeden önce 0,45 µm’ lik süzgeçten süzölmüştür.

TOK % giderim verimleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır;

$$\text{TOK/ Giderimi (\%)} = 100 \times (1 - (\text{TOK}_p / \text{TOK}_a))$$

$$\text{TOK}_p = \text{TOK}_s - \text{TOK}_x$$

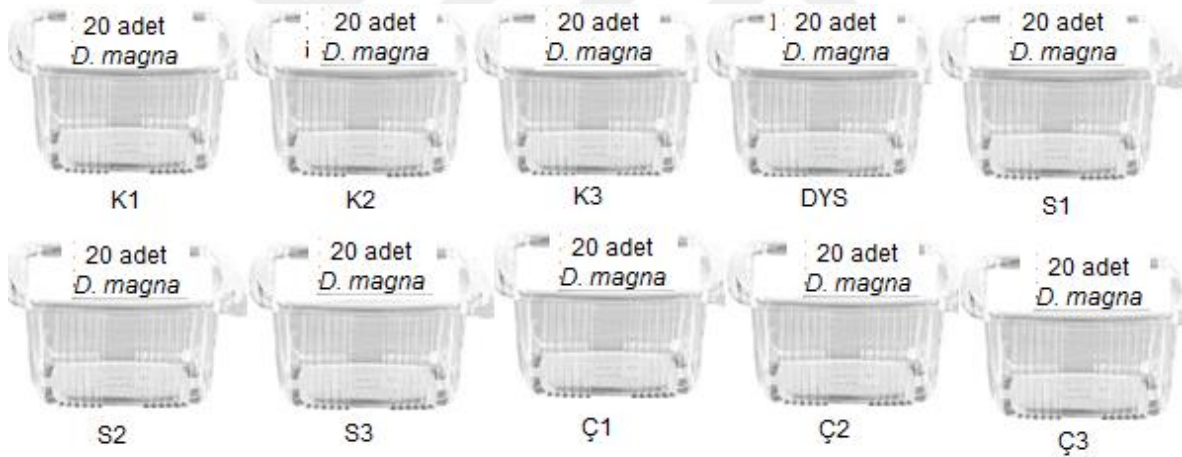
Burada TOK_s: İnkübasyon sonrası ortamın TOK değeri, TOK_x: Fungus peletlerinden kaynaklı TOK’yı elimine etmek için X ortamının TOK değerleridir. TOK_a: Negatif Kontrol ortamının TOK değeridir.

2.9. D. Magna Bireylerinin Laboratuvar Ortamına Adaptasyonu

Mortalite deneylerinde kullanılacak olan *D. magna* bireyleri Munzur Üniversitesi Çevre Toksikolojisi Laboratuvarından temin edilmiştir. Laboratuvarımızdaki *D. magna* bireyleri 120 L’lik bir akvaryum içerisinde laboratuvar koşullarına uyum sağlaması için 16–18°C (±1) sıcaklıkta ve 16:8 saat aydınlık:karanlık fotoperiyodunda bir ay süreyle adaptasyonu sağlanmıştır. *D. magna* bireyleri günde bir kez kuru spirulina tozu ve *Saccharomyces cerevisiae* solüsyonu ile düzenli olarak beslenmiş ve gelişim ortamı bir hava pompasıyla düzenli olarak havalandırılmıştır. Ayrıca suyun %25’i yedi günlük periyotlarla yenilenmiştir.

2.10. *D. magna* Mortalite Deneyleri

Mortalite değerlendirmesi için çalkalamalı ve statik uygulama gruplarından (B, C ve D) 7. günde alınan iyileştirilmiş ortamları, kontrol ortamı (A) ve doğal yaşam suyu (DYS) kullanılarak mortalite uygulama planı oluşturulmuştur. Bu amaçla tüm uygulama gruplarından 200 mL’lik ortamlar hazırlanmıştır. Bu ortamlar polikarbonat kaplara doldurulmuş ve 20 adet ilk dönem yavru *Daphnia* bireyi pipetle toplanarak dikkatli bir şekilde bu kaplara transfer edilmiştir. Her polikarbonat kaptaki su sıcaklığı klima ile 20 °C (± 1) olarak ayarlanmış ve su sıcaklığındaki değişimler düzenli olarak kontrol edilmiştir. Gruplardaki *D. magna* bireylerine uygulama sırasında besleme yapılmamıştır. Tüm ortamlar için 16:8 saat aydınlık-karanlık foto periyodu uygulanmıştır. Her bir kaptaki ölü bireylerin sayısı 24, 48 ve 72 saat sonra sayılmıştır (Resim 2.8). Her bir saatin sonunda, ölüm oranları her deney grubunda yüzde olarak hesaplanmıştır (Bianchini ve Wood 2002).



Resim 2.8. Mortalite deneyinde polikarbonat kaplarda bulunan *D. magna* bireyleri

2.11. İstatistiksel Analiz

Tüm verilerin istatistiksel analizi PASW Statistics 18.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) kullanılarak yapılmıştır. Verilerin analizinde ANOVA varyans analizi ile Duncan oklu karşılaştırma testlerine başvurulmuştur. Tüm değerler ortalama $\pm$ SE olarak verilmiştir. Grafiklerdeki barlar üzerindeki farklı harflerle (^{abc}P<0.05) istatistiksel olarak anlamlı farklılıkları ifade etmektedir.

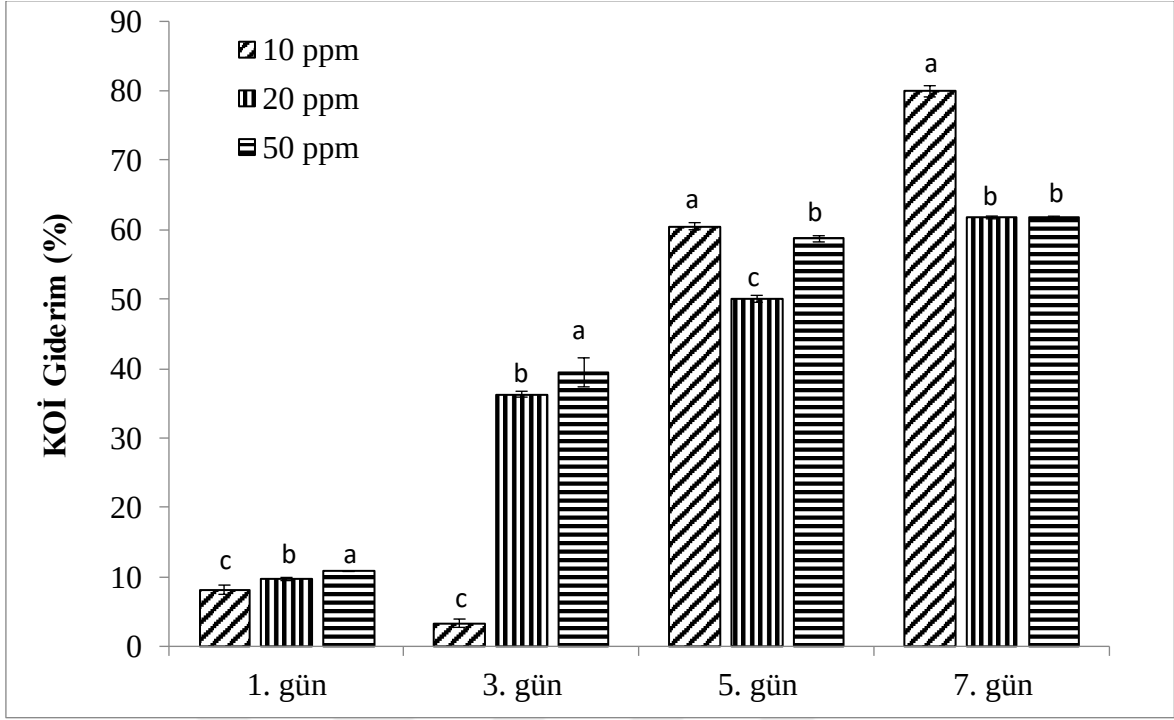
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Biyoyiileştirme çalışmaları statik ve çalkalamalı ortam olarak 2 farklı deney grubunda gerçekleştirilmiştir. 10, 20 ve 50 ppm DD konsantrasyonları statik ve çalkalamalı ortam için ayrı ayrı hazırlanmış, her iki ortamda da *P. chrysosporium* fungusunun iyileştirme etkinliği KOİ ve TOK değerleri analiz edilerek incelenmiştir.

3.1. Statik Uygulama Ortamlarında Kimyasal Oksijen İhtiyacı Azalışları

Çalışmada statik ortam deneyleri için ayrı ayrı hazırlanan 3 farklı uygulama grubu oluşturulmuştur. 10,20 ve 50 ppm DD içeren çözeltilerde giderim sonrası KOİ değerleri şekil 3.1.' de gösterilmiştir.

Şekil 3.1. incelendiğinde statik ortamda yapılan deneylerde 1. günde 10 ppm DD konsantrasyonunda giderim %8,16 iken 7. gün sonunda giderim %79,93 olarak elde edilmiştir. 7. günün sonunda en düşük KOİ giderim yüzdesi 20 ve 50 ppm örneklemelerde sırasıyla %61,77 ve %61,83 olarak gözlenmiştir. 7 günlük gözlem sonrası toplam KOİ azalışı en yüksek 10 ppm DD konsantrasyonunda tespit edilmiş olup 20 ve 50 ppm DD konsantrasyonlarda elde edilen giderim verimleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark gözlemlenmemiştir.

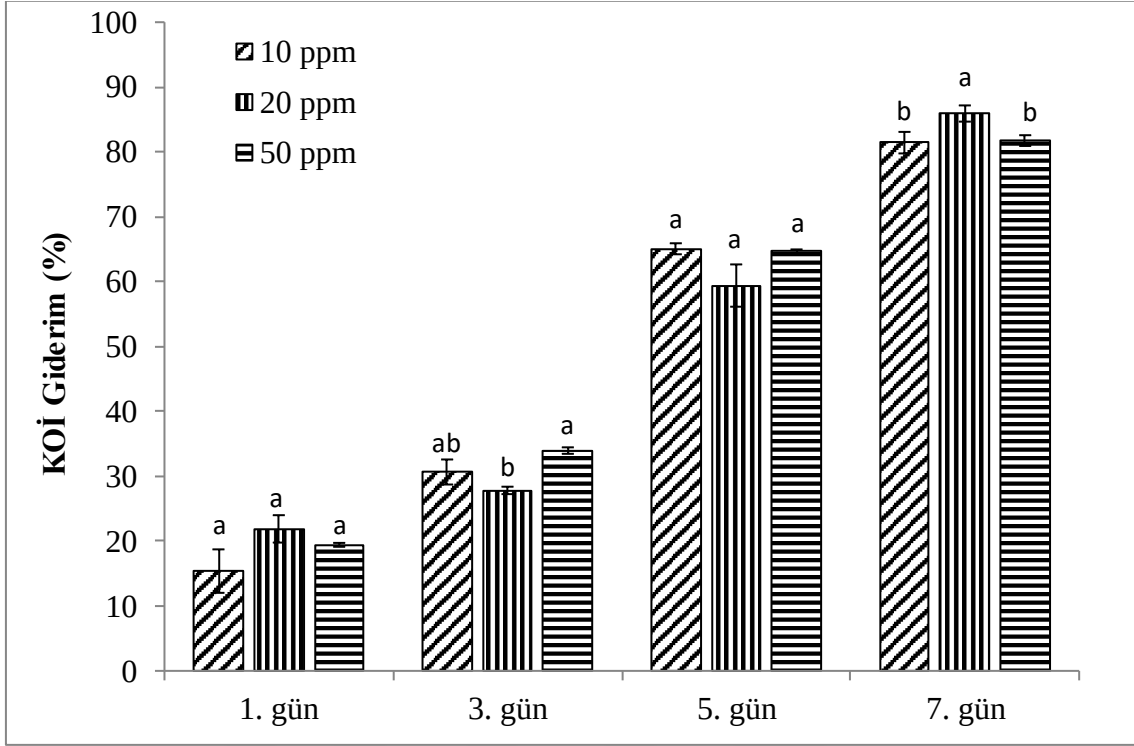


Şekil 3.1. Statik uygulama ortamlarında kimyasal oksijen ihtiyacı azalışları

3.2. Çalkalamalı Uygulama Ortamlarında Kimyasal Oksijen İhtiyacı Azalışları

Çalışmada çalkalamalı ortam deneyleri için ayrı ayrı hazırlanan 3 farklı uygulama grubu oluşturulmuştur. 10, 20 ve 50 ppm DD içeren çözeltilerdeki giderim sonrası KOİ azalışları incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.

Şekil 3.2. incelendiğinde çalkalamalı ortamda yapılan deneylerde 1. gün 20 ppm DD çözeltisinde giderim %21,89 iken 7. gün sonunda % 85,92 olarak elde edilmiştir. 10, 20 ve 50 ppm DD konsantrasyonlarında 7 günlük inkübasyon sonrası KOİ azalışı en yüksek 20 ppm DD konsantrasyonunda tespit edilmiştir. 10 ve 50 ppm DD konsantrasyonlarda elde edilen giderim verimlerinde istatistiksel olarak fark gözlemlenmemiştir. Çalkalamalı ortamda 7. günde en yüksek giderim 20 ppm DD çözeltisinde %85,92; 10 ve 50 ppm örneklerde ise sırasıyla %81,43 ve %81,75 olarak elde edilmiştir. 1. ve 5. gün sonunda analizleri yapılan 10, 20 ve 50 ppm DD konsantrasyonlarındaki giderim verimleri kıyaslandığında istatistiksel olarak anlamlı bir fark gözlemlenmemiştir. 3. gün sonunda 10, 20 ve 50 ppm DD konsantrasyonlarında istatistiksel olarak anlamlı bir fark elde edilmiştir.

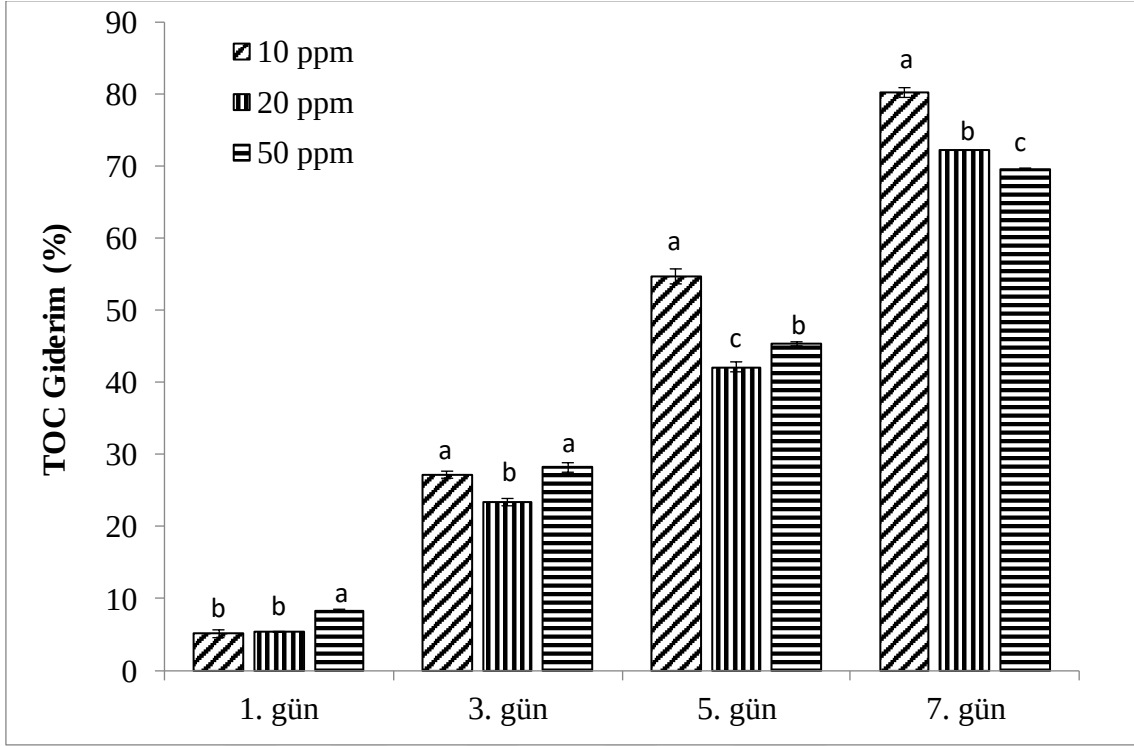


Şekil 3.2. Çalkalamalı uygulama ortamlarında kimyasal oksijen ihtiyacı azalışları

3.3. Statik Uygulama Ortamlarında Toplam Organik Karbon Azalışları

Statik ortamda gerçekleştirilen iyileştirme çalışmaları için hazırlanan 10, 20 ve 50 ppm DD konsantrasyonlarından 7 günlük inkübasyon süresince 1, 3, 5 ve 7. günlerde alınan numunelerden yapılan analizler sonucunda TOK azalışları şekil 3.3.'te gösterilmiştir.

Şekil 3.3 incelendiğinde; 1. gün sonunda en yüksek giderim 50 ppm DD konsantrasyonunda %8,39 olarak tespit edilirken 10 ve 20 ppm için %5,15 ve 5,41 olarak gözlemlenmiştir. 7. gün sonunda en yüksek TOK giderimi 10 ppm DD konsantrasyonunda %80,24 olarak elde edilmiştir. 1. gün sonunda 10 ve 20 ppm DD konsantrasyonlarında, 3. gün sonunda ise 10 ve 50 ppm DD konsantrasyonlarında istatistiksel olarak anlamlı bir fark gözlemlenmemiştir. 5. ve 7. günlerde tüm konsantrasyonlarda istatistiksel olarak anlamlı bir fark elde edilmiştir.

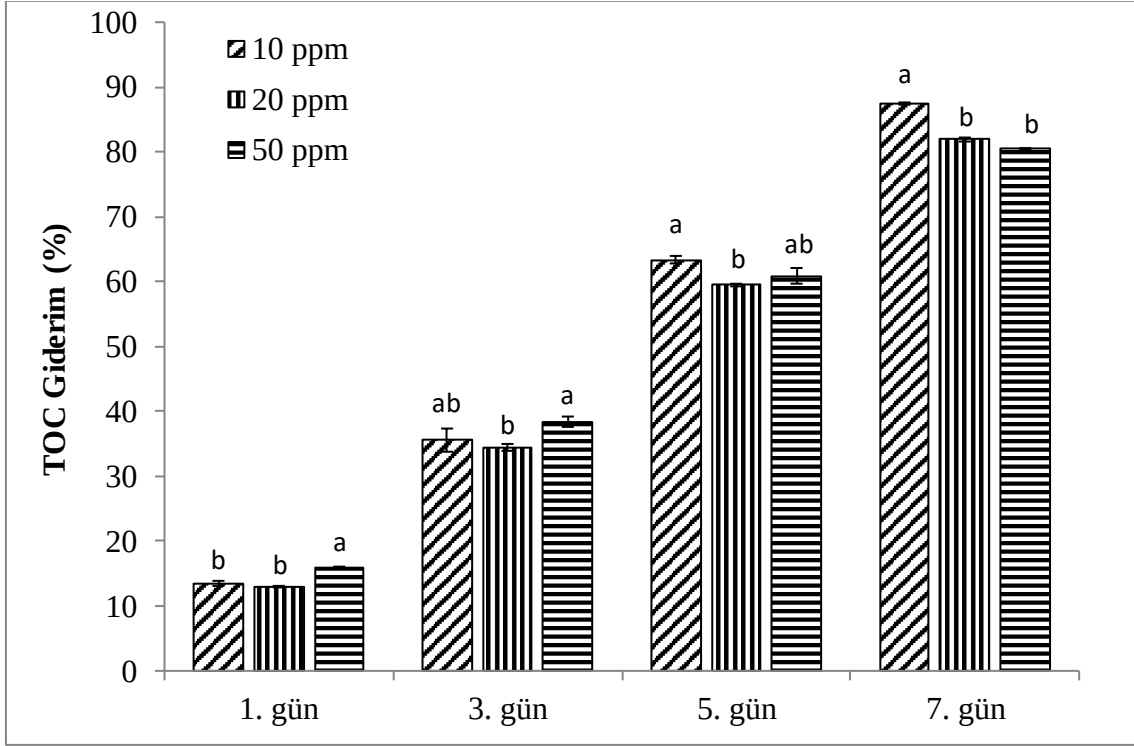


Şekil 3.3. Statik uygulama ortamlarında toplam organik karbon azalışları

3.4. Çalkalamalı Uygulama Ortamlarında Toplam Organik Karbon Azalışları

Çalkalamalı ortamda gerçekleştirilen iyileştirme çalışmaları için hazırlanan 10, 20 ve 50 ppm DD konsantrasyonlarının her birinden 7 günlük inkübasyon süresince 1, 3, 5 ve 7. günlerde alınan numunelerle yapılan analizler sonucunda TOK azalışları şekil 3.4.'de gösterilmiştir.

Şekil 3.4 incelendiğinde; 1. gün sonunda en yüksek giderim 50 ppm DD konsantrasyonda %15,93 olarak tespit edilirken bu değer 10 ve 20 ppm konsantrasyonlar için %13,49 ve 12,98 olarak gözlemlenmiştir. 7.gün sonunda TOK azalışındaki giderim verimi en yüksek 10 ppm konsantrasyonda %87,46 olarak elde edilmiştir. 1. gün sonunda 10 ve 20 ppm DD konsantrasyonlarında, 7. gün sonunda ise 20 ve 50 ppm DD konsantrasyonlarında istatistiksel olarak anlamlı bir fark gözlemlenmemiştir.



Şekil 3.4. Çalkalamalı uygulama ortamlarında toplam organik karbon azalışları

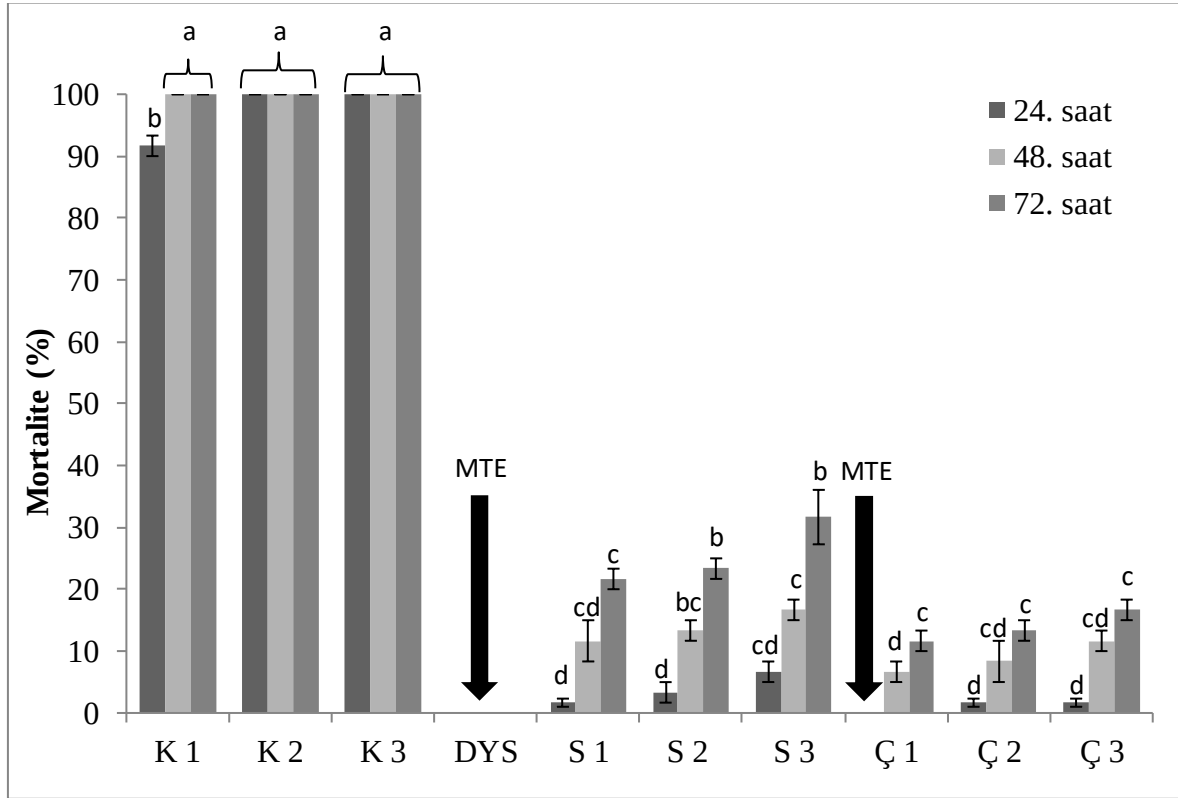
3.5. Uygulama Ortamlarında Giderim Sonrası *D. magna* Mortalite Sonuçları

Mortalite değerlendirmesi için çalkalamalı ve statik uygulama gruplarından (B, C ve D) 7. Günün sonunda alınan iyileştirilmiş ortamlar, kontrol ortamı (A) ve doğal yaşam suyu (DYS) kullanılarak mortalite deneyi yapılmıştır. Yapılan deney sonucunda tüm uygulama ortamlarında meydana gelen *D. magna* ölümleri yüzde olarak hesaplanmış ve şekil 3.5 te gösterilmiştir.

Şekil 3.5. incelendiğinde; 24. saatin sonunda 10 ppm DD konsantrasyonunun kontrol grubunda (K1) %91,66 oranında ölüm gerçekleşmiş, diğer deney gruplarında ise bu oran %100 olarak gözlenmiştir. 20 ve 50 ppm DD konsantrasyonlarının kontrol gruplarında (K2 ve K3) 24. saatten itibaren yaşayan *D. magna* bireyi tespit edilememiştir. *D. magna* biyoindikatör canlısının doğal yaşam suyunda (DYS) ve 24. saatte 10 ppm DD konsantrasyonunda çalkalamalı ortam uygulamasında (Ç1) mortalite tespit edilememiştir.

Statik uygulama ortamlarında en yüksek ölüm oranı 50 ppm DD konsantrasyonunda 72. saatte %31,66 iken bu oran çalkalamalı ortamlarda ise yine 50 ppm konsantrasyon için 72. saatte %16,66 olarak gözlemlenmiştir.

Çalkalamalı ortamlarda yürütülen çalışmalarda, statik ortam deneylerine göre 24, 48 ve 72. saatler sonunda gözlenen *D. magna* canlı oranının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.5. Uygulama ortamlarından DD'nin giderimi sonrası *Daphnia Magna* yaşam yüzdeleri

Ergüven ve ark. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada 50, 100 ve 150 ppm konsantrasyonlarda malathion (MLT)' un parçalanması için *P. chrysosporium*'un çalkalamalı (130 rpm) batık kültür koşulları altında kimyasal oksijen ihtiyacını azaltma etkinliği araştırılmıştır. Yaptıkları bu çalışmada 15 günlük inkübasyon sonunda 50, 100 ve 150 ppm konsantrasyonlarda sırasıyla %99,6, %98,8 ve %98,7 KOİ giderimi elde etmişlerdir. En yüksek lakkaz aktivitesi 50 ppm konsantrasyonda en düşük lakkaz aktivitesi ise 150 ppm konsantrasyonda tespit edilmiştir. Yaptığımız çalışmada da aynı fungus türü ile farklı bir herbisit türünün 10, 20 ve 50 ppm konsantrasyonlarda biyoyileştirilmesi çalışılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde 50 ppm DD konsantrasyonunda KOİ giderimi 7 günlük inkübasyon sonunda %81,75 olarak elde edilmiştir.

Coelho-Moreira ve ark. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada beyaz çürükçül mantar olan *P. chrysosporium*' un sıvı kültürlerde herbisit diuronu parçalama kapasitesini incelemişlerdir. 7 µg/mL konsantrasyonundaki herbisit, biyokütle üretiminde herhangi bir azalmaya neden olmamış olup belirgin bir toksik ürün birikimi olmadan 10 günlük ekimden sonra herbisit %94' ünü giderdiğini rapor etmişlerdir. 10 günlük inkübasyondan sonra kültürlerde *Lactuca sativa* L. biyo-deneyi ile değerlendirilen toksisitede önemli azalma tespit etmişlerdir. Bu çalışma, *P. chrysosporium*' un herbisit diuronu toksik ürünler biriktirmeden verimli bir şekilde metabolize edebileceğini ifade etmişlerdir. Yaptığımız bu çalışmada da yine aynı mantar türü ile farklı bir pestisit olan DD ile iyileştirme çalışmaları sonrası ortamın toksisite değerlerinin benzer şekilde azaldığı ortaya konmuştur.

Villarroel ve ark. (2003) ise yaptıkları bir çalışmada 0,07, 0,10, 0,21 ve 0,55 mg/L propanil konsantrasyonlarında *D. magna* organizmalarının hayatta kalması, üremesi ve büyümesi üzerindeki etkisi izlenmiştir. 24 ve 48 saatlerde LC50 sırasıyla 43.74 mg/L ve 5.01 mg/L olarak bulunmuştur. Ortamda propanil konsantrasyonu arttığında üremenin önemli ölçüde azaldığı tespit etmiştir. Benzer şekilde yaptığımız bu çalışmada iyileştirmenin gerçekleştirilmediği kontrol gruplarında %100 ölüm oranı elde edilmiştir.

Sarıgül ve Bekcan (2009) 'ın yaptıkları bir çalışmada % 48 glifosat içeren Roundup isimli herbisit *D. magna* için 24 ve 48 saatlik ortalama öldürücü konsantrasyonları (LC50) araştırmıştır. Deney statik biyodeney yöntemi ile 2 seride yürütülmüş, beş farklı konsantrasyon (0,0115; 0,018; 0,021; 0,028; 0,032) ve bir kontrol grubu kullanılmıştır. Sonuç olarak glifosatın 24 saatte *D. magna*'ların % 50'sini öldüren konsantrasyon 0,019 mg/L (%95 güven aralığı=0,012 mg/L–0,024 mg/L), 48 saatte % 50'sini öldüren konsantrasyon ise 0,012 mg/L (%95 güven aralığı=0,001 mg/L–0,016 mg/L) olarak saptanmıştır. Bu çalışma pestisit kontaminasyonu açısından *D. magna*'nın iyi bir biyoindikatör olduğunu destekler niteliktedir, bu sebeple mortalite çalışmamızda da *D. magna* tercih edilmiştir.

Çalışmamızda da kullanılan *P. chrysosporium* fungusunun diğer pestisit türlerinin gideriminde de etkili olduğu gösteren literatürde çok sayıda çalışma mevcuttur. *P. chrysosporium* fungusu ile Demir (1996) tarafından yapılan bir çalışmada 5, 10, 15, 20, 30, 40 ve 50 µM konsantrasyonlarında Pentaklorfenol (PCB) ve 25, 50, 75, 100 ve 200 µM Pentaklornitrobenzen (PCNB) konsantrasyonlarındaki fungusitler kullanılmıştır. Çalışmada

ilk olarak ekstraksiyon yönteminin güvenilirliği belirlenmiş olup çalışma sonucunda PCB'nin %90, PCNB'nin ise %75 oranında geri alındığı tespit edilmiştir.

PCB ile yapılan deneylerde fungusun 10, 20 ve 30 µM konsantrasyonlarında farklı inkübasyon sürelerinde %100 yıkım gerçekleştirdiği, 40 ve 50 µM konsantrasyonlarında da %48-60 oranında parçalanma gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir. Deneylerde çözücü olarak kullanılan asetonun biyolojik parçalanmaya etkisini belirlemek için 5, 10, 15 ve 20 µM konsantrasyonlarındaki PCB içeren besiyeri çözeltileri hazırlanarak 21 gün sonunda sırasıyla %100, %100, %17 ve %13 oranlarında biyolojik parçalanma tespit edilmiştir. PCNB ile yapılan deneylerde ise 50, 100 ve 200 µM konsantrasyonlarda 21 günlük inkübasyon süresince %100 parçalanma gerçekleştiği görülmüştür. 25, 50, 75 ve 100 µM konsantrasyonlarında PCNB içeren besiyeri çözeltisi hazırlanarak 14. gün sonunda (şahit numune 50 µM hariç) %100 oranında biyolojik parçalanma tespit edilmiştir.

Arısoy ve Kolankaya (1998) tarafından toksik, mutajenik ve karsinojenik özelliklere sahip olan çok sayıda organik bileşiği yıkma özelliğinden yola çıkarak *P. chrysosporium* fungusu ile insektisitler içerisinde yer alan Heptaklorun yıkımında fizyolojik koşullar belirlenmiş ve heptaklor ve yıkım sonrası oluşan metabolitleri toksisitesi fareler üzerinde incelenmiştir. Fizyolojik koşulların saptanmasına ilişkin yapılan çalışmada; heptaklor yıkımında optimum pH 5, inkübasyon süresi 20 gün, 30 °C -35 °C inkübasyon sıcaklığı ve heptaklor konsantrasyonu 50 mM olarak belirlenmiştir. Optimum fizyolojik koşullar uygulandığında heptaklorun %97,30 oranında biyolojik yıkımını rapor etmişlerdir. Çalışmanın devamında heptaklorun fareler için LD50 değeri 97,50 mg/kg olarak bulunmuştur. Yapılan toksisite deneylerinde ise farelerin %50 sinin ölümüne sebep olan konsantrasyondaki heptaklorun, uygun fizyolojik koşullarda *P. chrysosporium* ile yıkım sonrası oluşan metabolitler farelere uygulandığında, metabolitlerin farelerde ölüme yol açmadığı rapor edilmiştir.

Fratila-Apachitei ve arkadaşları (1999) ise *P. chrysosporium* BKM-F-1767'nin sentetik sıvı besiyeri (N- sınırlı ortam) ve doğal yüzeyler (ağaç yongaları) üzerinde inkübe ederek diuronun giderimini araştırmışlar. Sentetik sıvı besiyerinde 14 mg/L , ağaç yongalarında ise 10 mg/L diuron kullanılmıştır. Yapılan çalışmada fungusun diuronu, sıvı besiyerinde maksimum %75, ağaç yongalarında ise %95 verimle giderimini gerçekleştirdiğini bildirmişlerdir.

Ghalwa ve ark. (2012) tarafından DD herbisitinin karbon/kurşun dioksit (C/PbO₂) elektrot destekli elektrokimyasal olarak uzaklaştırılması araştırılmıştır. Çalışmanın optimum

koşulları; mevcut yoğunluk 150 mA/cm^2 , pH 2.2, NaCl konsantrasyonu 2 g/L , 10°C sıcaklık ve 50 mg/L başlangıç dikuat konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Elektroliz süresi, dikuat bozunma oranı için 60 dakika, KOİ giderilmesi için 210 dakikadır. C/PbO₂ elektrotu kullanılarak 50 mg/L DD konsantrasyonunda bozunmanın %99.84 olduğu rapor edilmiştir.

Tongur ve Ayrancı (2021) tarafından parakuat (PQ), dikuat (DQ) ve difenzokuat (DFQ) herbisitlerinin sulu çözeltiden adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon yöntemleri ile giderimi çalışılmıştır. Başlangıç konsantrasyonları olarak parakuat için $4.59 \times 10^{-5} \text{ M}$, dikuat için $4.66 \times 10^{-5} \text{ M}$ ve difenzokuat için $4.61 \times 10^{-5} \text{ M}$ olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda difenzokuat için adsorpsiyon verimi %99, 9, parakuat için %47,1, dikuat için %45,9 olarak gözlemlendiği, parakuat ve dikuat için elektrosorpsiyon uygulamasıyla verimlilik %98 in üzerinde artırıldığı rapor edilmiştir.

Her ne kadar bu araştırmacılar tarafından elde edilen giderim değeri bizim elde ettiğimiz giderim değerinden daha yüksek olsa da, enerji sarfiyatı, kimyasal maliyeti ve çevresel etki yönüyle bizim uyguladığımız biyolojik giderim yönteminin fizikokimyasal yöntemlerden daha avantajlı olduğu düşünülmektedir.

Valenzuela ve ark. (2017) yaptıkları bir çalışmada dikuat pestisitinin elektrokimyasal hücre yöntemiyle giderimini araştırmıştır. Çalışmada dikuat pestisiti 25, 50 ve 100 mg/L konsantrasyonlarda kullanılmıştır. Yöntemin %80 TOK ve %70 KOİ giderim sağladığı, bölünmemiş elektrokimyasal hücre durumunda, dikuat'ın tamamının uzaklaştırıldığı, bölünmüş H-tipi hücre durumunda bu değer yaklaşık %92' ye ulaştığı rapor edilmiştir. Çalışmamızda dikuat dibromür herbisitinin biyoyileştirilmesi deneylerinde ise 7 günlük inkübasyon sonunda çalkalamalı ortamlarda %87,46 TOK ve %85,92 KOİ giderimi sağlanarak daha yüksek verimi elde edilmiştir.

Pestisitlerin parçalanması sonucu oluşan metabolitlerin daha toksik maddeler olabileceği bilinmektedir (Okçu ve ark., 2018). Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde pestisitlerin giderimi için uygulanan birçok yöntemin sonucunda DD' nin biyoyileştirilmesinde verimin yüksek olduğu ancak ortamda oluşabilecek metabolitlerin etkisini belirlemek amacıyla toksisite testlerinin yapılmadığı dikkat çekmektedir. Bu eksiklikten yola çıkılarak çalışmamızın uygulanabilirliği açısından *D. magna* canlısı ile biyodeney yapılmıştır.

Yaptığımız çalışmada; beyaz çürükçül mantar türü olan *P. chrysosporium*' un sentetik DD solüsyonlarını iyileştirme etkinliğinin ve iyileştirme sonucunda ortamın toksisitesinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kararlı organik kirletici sınıfında yer alan pestisitlerin klasik arıtma yöntemleriyle giderimleri yetersiz olduğundan yeni arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Pestisitlerin giderimleri için kullanılan biyolojik ve fizikokimyasal yolların maliyetli ve uzun zaman alması, funguslarla biyoremediasyon uygulamalarını daha da önemli hale getirmiştir. Fungusların biyoremediasyon uygulamalarında kullanılmaları; üretimlerinin kolay olması, daha hızlı büyüme yetenekleri, besiyerlerinin ekonomik açıdan uygun olması ve çevre dostu olmaları gibi pek çok avantaj sağlamaktadır.

Bu çalışmada beyaz çürükçül mantar *P. chrysosporium* ile sulu çözeltiden, pestisit türlerinden herbisit sınıfı bir bileşik olan DD' nin biyoyiyileştirmesi araştırılmıştır. Bu çalışmada kullanılan mantar türü ile sulu çözeltiden DD' nin biyoyiyileştirme performansı ve iyileştirme sonrası *D. magna* ile yapılan mortalite biyodeneylemleri ile iyileştirmiş ortamların ekotoksikolojik olarak güvenli olup olmadığı incelenmiştir. Çalkalamalı ve statik koşullarda yürütülen bu çalışmada 7 günlük inkübasyon sonunda statik ve çalkalamalı ortamlarda en yüksek TOK giderimi 10 ppm DD konsantrasyonlarında sırasıyla % 80,24 ve %87,46 olarak gözlemlenmiştir. Yine 7 günlük inkübasyon sonunda çalkalamalı ortamda en yüksek giderim verimi 20 ppm DD konsantrasyonunda % 85,92 KOİ, statik ortamda ise 10 ppm DD konsantrasyonunda %79,93 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Çalkalamalı koşullarda yürütülen biyogiderim çalışmalarından statik koşullara oranla daha yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Biyogiderim sonrası yapılan toksisite testlerinde de çalkalamalı ortamda elde edilen giderim verimiyle orantılı olarak *D. magna* indikatör canlısının yaşam oranlarının da yüksek olduğu görülmüştür. 24. saatin sonunda çalkalamalı ortamda 10 ppm DD konsantrasyonunda mortalite tespit edilememiştir. 10, 20 ve 50 ppm DD konsantrasyonları çalkalamalı ve statik ortamlar olarak birlikte değerlendirildiklerinde DD konsantrasyonunun artmasıyla yaşayan *D. magna* bireylerinin sayısında azalma gözlemlenmiştir.

Yapılan çalışmada tüm analiz sonuçları incelendiğinde; çalkalamalı ortamlarda giderim veriminin statik ortama göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun en önemli sebebinin *P. chrysosporium* fungusunun aerobik bir canlı olması ve çalkalama ile ortam oksijenlenmesinin yeterli seviyede gerçekleşmiş olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Artan kirletici konsantrasyonlarının biyogiderime etkisi değerlendirildiğinde; statik ortamda artan DD konsantrasyonun *P. chrysosporium*'un gelişimini olumsuz yönde etkilediği için gerçekleştiği düşünülmektedir. Böylece özellikle statik uygulama gruplarında pestisit konsantrasyonu arttıkça giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir.

Dikuat dibromür herbisitinin biyoyileştirmesinde ilk kez kullanılan *P. chrysosporium* fungusunun herbisitlerin biyogiderimleri ve biyogiderim sonrası ortamdaki toksisitenin giderilmesi açısından etkin olduğu ve bu tarz herbisitlerle kontamine olmuş sucul ortamların iyileştirilmesi için uygun alternatif bir araç olabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu çalışmada elde edilen veriler bu çalışılan fungus türünün diğer pestisitleri de benzer yöntemlerle giderme etkinliklerinin ortaya konması için yeni çalışmalara altlık teşkil edecektir.

Pestisitle kontamine olan ortamların gerek fizikokimyasal gerekse biyolojik arıtmaları sonrasında ortamın toksik etkisinin uygun bir model canlıyla değerlendirilmesi gerektiği düşünülmektedir. Bu yönüyle mevzuatta da açıklık mevcuttur.

5. KAYNAKLAR

- Ağacan, İ.**, 2014. Çevre Kirliliği sorunları ile mücadelelerde Türkiye’de uygulanan çevre vergileri ve çevre vergisi bilinci. *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 166 s.
- Akbaş, E.**, 2022. Doğal kil katalizörlüğünde fenton prosesi ile boyar madde giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Kastamonu Üniversitesi, Kastamonu, 75s.
- Akdoğan, A., Divrikli, Ü., Elçi, L.**, 2012. Pestisitlerin önemi ve ekosisteme etkileri. *Akademik Gıda*, 10(1): 125-132.
- Aksangür, İ., Nalbur, B. E.**, 2018. Alıcı ortamı göl olan farklı arıtım proseslerinin pestisit giderim verimliliğinin incelenmesi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, Cilt 7, Sayı 2, 581-589.
- Akşit, F., Akgün, Y., Kiraz, N.**, 1995. Genel Mikrobiyoloji ve İmmünoloji, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 271 s.
- Aktar, W., Sengupta, D., Chowdhury, A.**, 2009. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. *Interdisciplinary Toxicology*, (2): 1-12.
- Akbal, F., Balkaya, N.**, 2002. Toksik organik kirleticilerin gideriminde ileri oksidasyon teknolojileri. *Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi*, 4:47-55.
- Al-Samarai, G. F., Mahdi, W. M., Al-Hilali, B. M.**, 2018. Reducing environmental pollution by chemical herbicides using natural plant derivatives – allelopathy effect, *Annals of Agricultural and Environmental Medicine*, 25(3):449–452.
- Alexander J.T., Hai F.I., Al-aboud T.M.**, 2012. Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: Current state and future potential. *Journal of Environmental Management*, (111):195-207.
- Ali, I., AlOthman, Z., Al-Warthan, A.**, 2015. Sorption, kinetics and thermodynamics studies of atrazine herbicide removal from water using iron nano-composite material. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 13: 733–742.
- Apanngari, R.R.**, 2017. Environmental Pollution causes and consequences : a study. *North Asia International Research Journal of Social Science&Humanities*, 151-161.
- Arisoy, M., Kolankaya, N.**, 1998. Biodegradation of heptachlor by *phanerochaete chrysosporium* ME 446: the toxic effects of heptachlor and its metabolites on mice. *Turkish Journal of Biology*, 22(4)
- Arslan, S.**, 2009. Bitkisel kaynaklı aktif karbon ile pestisit giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 91 s.

- Aslansoy, Z.**, 2012. Ozonlama işleminin limondaki pestisit kalıntıları üzerine etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Adana, 99 s.
- Aydın, H.**, 2001. Tarım alanlarında kullanılan herbisit grubu ilaçların kalıntılarının toprakta ve Oligochate sınıfı toprak solucanlarında araştırılması, *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi İstanbul, 63 s.
- Bademkiran, P.**, 2011. *Trametes versicolor* ve *Phanerochaete chrysosporium* BKM-F 1767 Lakkazlarının; indükleyiciye bağlı verimli salgılanma koşullarının ve indigo boyalar üzerindeki etkilerinin iyileştirilmesinde uygun medyatörün araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, 149 s.
- Bacaksız, A.M.**, 2014. Anaerobik membran biyoreaktörde (anmbr) membran kirlenme mekanizmalarının araştırılması: ilaç endüstrisi uygulaması. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 216 s.
- Bianchini, A., Wood, C.A.**, 2002. Physiological effects of chronic silver exposure in *Daphnia magna* Comparative. *Comp. Biochem. Physiol. C Toxicol.* 133: 137–145.
- Boudh, S., Singh, J.S.**, 2018. Pesticide Contamination: Environmental Problems and Remediation Strategies. *Emerging and Eco-Friendly Approaches for Waste Management*, 245-269.
- Bourquin, A.W.**, 1977. Degradation of malathion by salt-marsh microorganisms. *Appl. Environ. Microbiol.*, 33:356-362.
- Coelho-Moreira, J.S., Bracht, A., Souza, S.A.C., Oliveira, R.F., Sá-Nakanishi, A.B., Souza, C.G.M., Peralta, R.M.**, 2013. *Degradation of Diuron by Phanerochaete chrysosporium: Role of Ligninolytic Enzymes and Cytochrome P450*. Hindawi Publishing Corporation BioMed Research International, 1-9
- Çelikel, Y.**, 2011. Alpha-cypermethrin'in *Daphnia magna* (straus 1820) (cladocera, crustacea) üzerine akut toksik etkisinin araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Ankara, 66 s.
- Demir, G.**, 1996. Sularda beyaz çürükçül funguslarla (*Phanerochaete chrysosporium*) bazı klorlu organik maddelerin yıkımı. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 79 s.
- Demirci, Ö.**, 2013. Çeşitli pestisitlerin *gammarus kischineffensis*'in antioksidan enzim sistemi ve bazı biyobelirteçler üzerine etkisi, *Doktora Tezi*, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, 152 s.
- Dilcan, G.E.**, 2019. İleri oksidasyon prosesleri ile insektisit giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi, Bursa, 64 s.
- Dinç, H.**, 2011. Boya atıksuyunun kimyasal ve ileri arıtma yöntemleri ile arıtılması. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 90 s.

- Dizge, M.G.**, 2007. *Trametes versicolor* beyaz çürükçül fungusundan lakkaz enziminin saflaştırılması ve kısmi nitelendirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze, 121 s.
- Doğdu Okçu G., Ökten H. E., Yalçuk A.**, 2019. Fotobiyokataliz yöntemi kullanılarak pestisit giderimi-derleme çalışması. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8(2): 675-688.
- Durdu, S.Y.**, 2012. Organofosforlu pestisidlerden phosmet'in *Pseudomonas fluorescens* ile biyodegradasyonunun kesikli ve sürekli sistemlerde araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 96 s.
- Ergüven, G.Ö., Yıldırım, N., Adar, E.**, 2017. *The ability of Phanerochaete chrysosporium (ME446) on chemical oxygen demand remediation in submerged culture medium supplemented with malathion insecticide* . *Desalination and Water Treatment*, (94), 231-235.
- Fratila-Apachitei, L. E., Hirst, J. A., Siebel, M. A., Gijzen, H. J.**, 1999. Diuron degradation by *Phanerochaete chrysosporium* BKM-F-1767 in synthetic and natural media, *Biotechnology Letters*, 21(2), 147-154.
- Ghalwa, N.A., Abu-Shawish, H.M., Hamada, M., Khaled Hartani, K., Basheer, A.A.**, 2012. *American Journal of Analytical Chemistry*, 3, 99-105.
- Gezer, F.G.**, 2006. Tarım ilaçlarının zararlı etkilerinin iyon değiştiricilerle giderilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 81 s.
- Giliomee, J.H.**, 2009. Pesticides. *Environmental Management in South Africa* , 19:746-764.
- Göktürk, F.A.**, 2007. Pestisit endüstrisi atıksularının fenton prosesi ile arıtımı. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Konya, 95 s.
- Green, M.B., Hartley, G.S., West, T.F.**, 1987. Chemicals for crop improvement and pest management. Pergamon Press, Oxford, (3):207.
- Gül, Ü.D. Yavuz, Ş.A.**, 2018. Pestisitle kirlenmiş ortamların biyoremediasyonu, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 11(1), 07-17.
- Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z.**, 1997, Pestisitler. Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No:52, Ankara, 169 s.
- Hay, J.R.**, 1974. Gain to the grower from weed science. *Weed Sci* , 22(5):439–442.
- Huang, Y., Xiao, L., Li, F., Xiao, M., Lin, D., Long, X., Wu, Z.**, 2018. Microbial degradation of pesticide residues and an emphasis on the degradation of cypermethrin and 3-phenoxy benzoic acid: A review. *Molecules*, 23(9): 2313.

- İbadullayeva, J., Jumaniyazova, K., Azimzadeh, S., Canıgür, S., Esen, F.,** 2019. Çevre kirliliğinin insan sağlığı üzerindeki etkileri. *Türk Tıp Öğrencileri Araştırma Dergisi*, 1(3): 52-58.
- Javaid, M.K., Ashiq, M., Tahir, M.,** 2016. Biodegradation and environmental impacts of pesticides. *Scientifica*, 9.
- Karaoğlu, M.H.,** 2007. Sulu çözeltilerden bazı boyar maddelerin fizikokimyasal yöntemlerle giderimi. *Doktora Tezi*, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 268 s.
- Katip, A.,** 2019. Pestisit üretiminde atıksuların koagülasyon/flokülasyon prosesi ile geri kazanımının değerlendirilmesi. *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, 5(1):94-100.
- Kaur, R., Mavi, G.K., Raghav, S.,** 2019. Pesticides classification and its impact on environment. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 1889-1897.
- Koren, H., Bisesi, M.,** 1996. Handbook of Environmental Health and Safety. Lewis Publishers, Florida.
- Kozak, M.,** 1992. Çevre kirliliğinin oluşum nedenleri. *Anatolia Turizm Araştırmaları Dergisi*, 3(4): 30-32.
- Küçükpelvan, H., Yarımtepe, C.C., Öz, N.A.,** 2017. Deri Atık suyunun arıtım metotları. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 59-96.
- Legorreta-Castañeda, A.J., Lucho-Constantino, C.A., Beltrán-Hernández, R.I., Coronel Olivares, C., Vázquez-Rodríguez, G.A.,** 2020. Biosorption of water pollutants by fungal pellets. *MPDI Water*.
- Maltseva, O., McGowan, C., Fulthorpe, R., Oriel, P.,** 1996. Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by haloalkaliphilic bacteria. *Microbiology*, 142(5):1115–1122.
- Malviya, M.M.,** 2012. Ecofriendly treatment of azo dyes: biodecolorization using bacterial strains isolated from textile wastewater, *Bachelor of Science*, University of Rajasthan, Jaipur, 114 s.
- Monsalvo, V.M., McDonald, J.A., Khan, S.J., Le-Clech, P.,** 2014. Removal of trace organics by anaerobic membrane bioreactors. *Water Res.*, (49):103–112.
- Movahedian, H., Bina, B., Asghari, G.H.,** 2005. Toxicity evaluation of wastewater treatment plant effluents using *Daphnia magna*. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2(2):1-4.
- Namal, O.Ö.,** 2017. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan proseslerin araştırılması, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Cilt 6, 388-396.

- Ormad, M.P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J.M., Ovelleiro, J.L.,** 2008. Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, 71:(1) 97–106.
- Oturan, M.A., Aaron, J.J.,** 2014. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 44:2577–2641.
- Özan, K., Açıkgoz, Ç.,** 2018. Laboratuvar/Pilot ölçekte membran biyoreaktör (mbr) sisteminin tasarımı ve imalatı. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 33(1):43-50.
- Özcan, C.,** 2018. Karbon nanotüp bazlı adsorbentlerin kullanılmasıyla sulu çözeltiden herbisit (dikuat dibromür) giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 107 s.
- Özçırak, Ş.,** 2012. Beyaz çürükçül fungusdan mangan peroksidaz ve lakkaz enzim üretimlerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 91 s.
- Özkara, A.,** 2006. Afyonkarahisar ili merkez ilçe hava fungus florasının belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar, 111 s.
- Özmay, Y.A.,** 2007. Adana'daki ev dışı (outdoor) fungusların izolasyonu, identifikasyonu, mevsimsel dağılımı ve alerjik hastalıklarla ilişkilendirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Adana, 88 s.
- Özmen, T.,** 2015. Herbisit olarak kullanılan bromasilin tayini için voltametrik yöntem geliştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Ankara, 96 s.
- Parte, S.G., Mohekar, A.D., Kharat, A.S.,** 2017. Microbial degradation of pesticide: A review. *African Journal of Microbiology Research*, 11(24):992-1012.
- Peralta, M., Ocampo, S., Funes, I., Medina, F., Parolo, M., Carlos, L.,** 2020. Nanomaterials with tailored magnetic properties as adsorbents of organic pollutants from wastewaters. *Inorganics* 8, 24.
- Pizzul, L., Castillo, M.P., Stenström, J.,** 2009. Degradation of glyphosate and other pesticides by ligninolytic enzymes. *Biodegradation*, 20:751-759.
- Pretty J., Bharucha Z.P.,** 2015. Integrated pest management for sustainable intensification of agriculture in asia and africa, *Insects*, 6(1), 152-182.
- Ren, Z., Zha, J., Ma, M., Wang,Z., Gerhardt, A.,** 2007. The early warning of aquatic organophosphorus pesticide contamination by on-line monitoring behavioral changes of *Daphnia magna*. *Environ Monit Assess*, 134:373–383.
- Ritter, A.M., Shaw, J.L., Williams, W.M., Travis, K.Z.,** 2000. Characterizing aquatic ecological risks from pesticides using a diquat dibromide case study. I. Probabilistic exposure estimates, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 749-759.

- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P.,** 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Saleh, I.A., Zouari, N., Al-Ghouti, M.A.,** 2020. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. *Environmental Technology & Innovation*, 1-22.
- Samsunlu, A.,** 2013. Çevre Mühendisliği Kimyası. Birsen Yayınevi, İstanbul, 398 s.
- Sarıgül, Z., Bekcan, S.,** 2009. Herbisit glifosatın *Daphnia magna* üzerine akut toksisitesi. *Ankara Üniversitesi Ziraat Bilimleri Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 15(2):204-208.
- Sasek, V., Glaser, J.A., Baveye, P.,** 2003. The utilization of bioremediation to reduce soil contamination: problems and solutions. Spinger Science+Business Media, B.V. (Nato Science Series: IV:19), 417.
- Shawish, H.M.A., Ghalwa, N.A., Hamada, M. and Basheer, A.H.,** 2012. Modified carbon paste electrode for potentiometric determination of diquat dibromide pesticide in water and urine samples. *Materials Science and Engineering: C*, 32: 140-145.
- Singh, J., Singh, D.K.,** 2005. Dehydrogenase and phosphomonoesterase activities in groundnut (*Arachis hypogaea* L.) field after diazinon, imidacloprid and lindane treatments. *Chemosphere*, 60(1):32-42.
- Solmaz, S.K.A., Azak, H., Üstün, E.G., Morsünbül, T.,** 2010. Pestisit gideriminde fenton proseslerinin kullanımına yönelik bir envanter çalışması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 15.
- Tanyıldızı, A.,** 2016. Tekstil boyar maddelerinin fotokatalitik degradasyon ile giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 104 s.
- Taşdemir, T., Erdem, V.,** 2010. Flokülasyon yöntemi ile atıksudan askıda tanelerin giderimi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 23(1):109-121 s.
- Tiryaki, O., Canhilal, R., H., S.,** 2010. Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26 (2):154-169.
- T.C. Resmi Gazete**, 2872 Sayılı Çevre Kanunu, 11 Ağustos 1983, md 2/c.
- Tongur, T., Ayrancı, E.,** 2021. Adsorption and electrosorption of paraquat, diquat and difenzoquat from aqueous solutions onto activated carbon cloth as monitored by in-situ uv-visible spectroscopy. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 105566, 1-11 s.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA),** Prevention, pesticides and toxic substances EPA-738-F-95-015, 1995.

- URL-1,** 2022. <http://politeknik.org.tr/pestisit-kullanimi-son-10-yilda-yuzde-57-artti-ve-antalya-basi-cekiyor-bulent-sik-bianet/>, 19 Mart 2022.
- URL-2,** 2022. <https://cevreselgostergeler.csb.gov.tr/tarim-ilaci-pestisit-kullanimi-i-85834>, 19 Mart 2022.
- URL-3,** 2022. <https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Menu/115/Resmi-Tarimsal-Ilac-Istatistikleri>, 04 Nisan 2022.
- URL-4,** 2022. <http://www.enbiolabperu.com/index.php/en/ecotoxicity-tests/water-flea-daphnia-magna-ted-kinsman-2/>, 01 Nisan 2022.
- Valenzuela, A.L., Vasquez-Medrano, R., Ibanez, J.G., Frontana-Urbe, B.A., Prato-Garcia, D.,** 2017. Remediation of Diquat-Contaminated Water by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using Boron-Doped Diamond (BDD) Anodes. *Water Air Soil Pollut*, 228:67, 1-15s.
- Vats, Ş.,** 2015. Herbicides: History, Classification and Genetic Manipulation of Plants for Herbicide Resistance.
- Vencill, W.K.,** 2002. Herbicide Handbook, 8th ed. Lawrence, KS: Weed Science Society of America.
- Villarroel, M.J., Sancho, E., Ferrando, M.D., Anderu, E.,** 2003. *Acute, chronic and sublethal effects of the herbicide propanil on Daphnia magna*. Chemosphere, 53:8, 857-864.
- Vural, A., Demir, S., Boyno, G.,** 2018. Biyoremediasyon ve fungusların biyoremediasyonda kullanılması. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Tarım Bilimleri Dergisi*, 28(4):490-501.
- Wafa, T., Ikbali, C., Mohamed, H.,** 2011. Environmental fate and effects of 2,4-dichlorophenoxyacetic herbicide. In: *Herbicides: Properties, Crop Protection*, Nova Science Publishers, Inc., 245-262.
- Wilson, P.C., Wu, J.,** Aquatic Toxicology Notes: Diquat, University of Florida IFAS Extension SL 368, 1-7.
- Yıldız, B.,** 2019. Haloalkali şartlarda anaerobik membran reaktörde membran kirlenmesinin incelenmesi. *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 205 s.
- Yu, J.G., Zhao, X.H., Yang, H., Chen, X.H., Yang, Q., Yu, L.Y., Jiang, J.H. and Chen, X.Q.,** 2014. Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes. *Science of the Total Environment*, 482-483: 241-251.
- Zhang, W., Jiang, F., Qu, J.,** 2011. Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, 1(2):125-144.

Zikankuba, V. L., Mwanyika, G., Ntwenya, J. E., James, A., 2019. Pesticide regulations and their malpractice implications on food and environment safety. *Cogent Food & Agriculture*, 5(1), 1594-1601.

