



T.C.

NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

AYÇİÇEĞİ VE ÇELTİK YETİŞTİRİCİLİĞİNDE KULLANILAN BAZI
HERBİSİTLERİN KALINTI MİKTARLARININ TAYİNİ

GÜRAY KINACI

OCAK 2019

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

AYÇİÇEĞİ VE ÇELTİK YETİŞTİRİCİLİĞİNDE KULLANILAN BAZI
HERBİSİTLERİN KALINTI MİKTARLARININ TAYİNİ

GÜRAY KINACI

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Mustafa UÇAN

Ocak 2019

141906011 numaralı yüksek lisans öğrencisi **Güray KINACI** tarafından **Doç. Dr. Mustafa UÇAN** danışmanlığında hazırlanan “**Ayçiçeği ve Çeltik Yetiştiriciliğinde Kullanılan Bazı Herbisitlerin Kalıntı Miktarının Tayini**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **KİMYA** Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr.  Mustafa UÇAN, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Üye : Doç. Dr.  Yavuz SÜRME, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi  Muhsin KARAARSLAN, Aksaray Üniversitesi

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/..../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/..../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Doç. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm. 31.08.2019



Güray KINACI

ÖZET

AYÇİÇEĞİ VE ÇELTİK YETİŞTİRİCİLİĞİNDE KULLANILAN BAZI HERBİSİTLERİN KALINTI MİKTARLARININ TAYİNİ

KINACI, Güray
Ömer Halisdemir Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Mustafa UÇAN

Ocak 2019, 63 sayfa

Bu yüksek lisans çalışmasında ülkemizin bazı lokasyonlardan alınan pirinç (çeltik) ve ayçiçeğinde pestisit kalıntısı tayini yapılmıştır. Her iki üründe Türkiye’de hemen hemen her yerinde ekilebilen bir üründür. Çeltik için Babaeski/Kırklareli – Meriç, (Boyabat), Ayçiçeği için Kayseri ve Babaeski/ Kırklareli’nden örnekler alınmıştır.

Bu yüksek lisans çalışmasında pestisit kalıntısının sağlık açısından hem gıda güvenliği açısından hem de ihrac ürünlerin sürdürülebilirliği açısından Türkiye Gıda Kodeksine göre ve FAO&WHO değerleri esas alınarak hazırlanmıştır.

Örnekler oda sıcaklığında kurutulduktan sonra, öğütülerek toz haline getirilmiştir. Ekstraksiyona hazır hale getirilen örneklere EN (Avrupa Normu) standart metoduna göre (EN 15662/2008) ve QuChERS 2007 yöntemine göre HPLC cihazıyla, Seçici bir tayin yapılmıştır. Yapılan tez çalışması sonucunda herbisit kalıntısına FAO&WHO ve TGK limitleri arasında rastlanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Ayçiçeği, Çeltik, HPLC, Pestisit Kalıntısı Oxadiazon, Imazamox

SUMMARY

THE DETERMINATION OF THE REMAINING QUANTITY OF SOME HERBİSİTLES USED IN SUNFLOWER AND PEDESTRIAN CONSERVATION

KINACI, Güray

Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Dr. Mustafa UÇAN

January 2019, 63 pages

In this graduate study, pesticide residues have been identified in rice (rice) and sunflower taken from some regions of our country. Both of our products are products that can be planted almost everywhere in our country. For paddy, samples were taken from Babaeski- Kırklareli- Meriç- Osmaniye (Boyabat), sunflower from Kayseri and Babaeski / Kırklareli.

In this postgraduate study, the health status of pesticide residues has been prepared by taking into consideration both the food safety status and the sustainability of export products. And In addition to Turkish food codex values, FAO & WHO values were taken as basis.

After drying the samples at room temperature, the mixture was triturated. The samples prepared for extraction were analyzed according to EN (European Standard) standard method (EN 15662/2008) and by QueChERS 2007 method by HPLC device. As a result of the study, the herbicide residues were found between FAO and WHO and TGK limits.

Key Words: Sunflower, Rice, HPLC, Pesticide Content Oxadiazon, Imazamox

ÖN SÖZ

Bu yüksek lisans çalışmasında, neredeyse ülkemizin her yerinde yetişebilen ayçiçeği ve bazı bölgelerimizde yetiştiriciliği yapılan Çeltik (pirinç) içerisindeki pestisit (herbisit) kalıntı miktarları araştırılmıştır.

Türkiye de çeltik (pirinç) üretiminde Trakya bölgemiz üretim açısından %60'lık bir oranla ilk sıradadır. Trakya bölgesi ayçiçeği yetiştiriciliği oranında da %40'lık bir üretim oranına sahiptir. Bu bölgemizde Herbisit olarak kullanılan Oxadiazon ve Imazamox aktif maddeli kimyasal ilaçların çeltik (pirinç) ve ayçiçeğinde ki kalıntı oranlarına bakılmıştır.

Yüksek lisan tez çalışmam yürütülmesi esnasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Mustafa UÇAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmam esnasında tecrübelerine başvurduğum Doktora Öğretim Üyesi Sayın Taner BİŞGİN teşekkürlerimi sunarım

Ayrıca bu çalışama boyunca ve hayatım boyunca bana inanan güvenen canım Annem canım Babam ve canım Kardeşime ve Dedeme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜRLER	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
BÖLÜM I GİRİŞ	1
1.1 Oxadiazon'un Kimyasal İçerikleri	4
1.1.1 Oxadiazon kimyasalının etki alanları ve zararları	5
1.1.2 Oxadiazon'un kullanılabileceği ürün türleri	6
1.1.3 Oxadiazon'un etki mekanizması	6
1.2 İmazamox'un Kimyasal İçerikleri	6
1.2.1 İmazamox'un etki alanları ve zararları	7
1.2.2 İmazamox'un kullanılabileceği bazı bitki türleri	8
1.2.3 İmazamox'un etki mekanizması	9
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER	10
2.1 Pestisit Nedir	10
2.2 Türkiye'de Pestisit Kullanımı	13
2.3 Pestisitlerin Sınıflandırılması	14
2.3.1 Canlı türüne göre pestisitlerin sınıflandırılması	14
2.4 Pestisitlerin Kimyasal Bileşenlerine Göre Sınıflandırılması	16
2.5 Pestisitlerin Yarılanma Zamanları	18
2.6 Pestisitlerin Ekolojik Sisteme Yayılımı	18
2.6.1 Su ve suyolları ile yayılımları	18
2.6.2 Hava yolu ile yayılımları	19
2.6.3 Tüketimi yapılan gıda maddeleri ile yayılması	19
2.7 Tüketimi Yapılan Gıda Maddeleri Hakkında (TGK) ve Bazı Düşünceler	20
2.8 Türkiye'de Yasaklı Pestisitler	21
2.9 Etki Şekline Göre Pestisitlerin Sınıflandırılması	22

2.10 Çeltik Tarımı.....	22
2.11 Ayçiçeği Tarımı	23
2.11 Ayçiçeğinde ve Çeltikte Yabancı Ot Mücadelesi	24
2.12 Kromatoğrafik Çalışmalar	24
2.12.1 Yüksek performanslı sıvı kromatografisinde numune hazırlanması	25
2.12.2 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi için kullanılan bazı kimyasal çözücüler ve özellikleri	26
2.12.3 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi için metot geçerliliği	27
2.13 Kalibrasyon Eğrisi, Doğrusallık, Lineer Aralık Korelasyon Katsayısı (R^2) ve Bazı Terimler	27
2.14 Önceki Çalışmalar.....	28
BÖLÜM III MATERYAL VE METOT.....	33
3.1 Materyal.....	33
3.1.1 Kullanılan cihazlar.....	33
3.1.2 Kullanılan Kimyasallar.....	37
3.2 Metot.....	38
3.2.1 Çeltik ve ayçiçek numunelerinin alınması.....	38
3.2.2 Birinci çeltik numunesinin (Trakya) süreç ve gelişim aşamaları	38
3.2.3 İkinci çeltik numunesinin (Meriç-Edirne) süreç ve gelişim aşamaları	39
3.2.4 Üçüncü çeltik numunesinin (Boyabat) süreç gelişim ve aşamaları	40
3.3 Ayçiçek Dane Numunelerinin Alınması.....	41
3.3.1 Birinci ayçiçek dane numunesi (Trakya) süreç ve gelişim aşamaları.....	41
3.3.2 İkinci ayçiçek dane numunesi (Kayseri) süreç ve gelişim aşamaları	42
3.4 Çeltik ve Ayçiçek Dane Numunelerinin Analize Hazırlanması	42
3.5 Çeltik Numunesinin Kromatoğrafik Şartları ve Analiz Koşulları	43
3.6 Ayçiçek Numunesinin Kromatoğrafik Şartları ve Analiz Koşulları.....	44
3.7 Cam Malzemelerin Temizlenmesi	44
3.8 Pestisit Analizi Yapılacak Numuneler İçin Standartın Hazırlanması.....	44
3.8.1 Standart hazırlanması.....	44
BÖLÜM IV ARAŞTIRMALAR TARTIŞMALAR VE BULGULAR.....	46
4.1 Kalıntı Miktarı Hesaplaması.....	46
4.2 Çeltik ve Ayçiçek Pestisit Kalıntı Analizleri.....	46
4.2.1 Trakya çeltik pestisit kalıntısı hesaplaması	47

4.2.1.1 Oxadiazon standart maddesinin ve numunesinin kromatoğrafik gösterimi	48
4.2.2 Meriç çeltik kalıntı hesaplaması	49
4.2.3 Boyabat çeltik kalıntı hesaplaması	50
4.2.4 Trakya ayçiçek dane kalıntı hesaplaması	51
4.2.4.1 Imazamox ayçiçek dane (Trakya-Kırklareli) numunesinin kromatoğrafik gösterimi	52
4.2.4.2 Imazamox standart maddesinin kromatoğrafik gösterimi	52
4.2.5 Kayseri ayçiçek dane kalıntı miktarı hesaplaması	53
4.2.5.1 Imazamox çekirdek (Kayseri) numunelerinden kromatoğrafik örnek gösterimi	54
4.3 HWO, FAO ve Türkiye’de ki Kalıntı Miktarları	54
4.4 Yapılan Analiz Sonuçları ve Yorumu	54
BÖLÜM V SONUÇLAR VE ÖNERİLER	56
KAYNAKLAR	58
ÖZ GEÇMİŞ	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Oxadiazon kimyasal maddesinin bazı özellikleri	5
Çizelge 1.2. Oxadiazon 'un kullanılabilceği bazı ürün türleri	6
Çizelge 1.3. Imazamox molekülünün özellikleri	7
Çizelge 1.4. Imazamox içeren herbisit ilacının kullanılabilceği bazı ürünler.....	8
Çizelge 2.1. Türkiye'de yasaklanan bazı pestisit ilaçlarının aktif maddeleri	21
Çizelge 2.2. Bazı kimyasal çözücülerin özellikleri.....	26
Çizelge 3.1. Oxadiazon pestisitinin 1 dekar arazide kullanım oranı, kullanıldığı formülasyon biçimi ve pestisit litre içerisindeki aktif madde miktarının oranı	39
Çizelge 3.2. Karahalil köyünde çeltik için pestisit ilacı kullanım tarihi ve hasat tarihi .	39
Çizelge 3.3. Oxadiazon pestisitinin 1 dekar arazide kullanım oranı, kullanıldığı formülasyon biçimi ve pestisit litre içerisindeki aktif madde miktarının oranı	40
Çizelge 3.4. Meriç'te çeltik için pestisit ilacının ilaçlama tarihi ve hasat tarihi	40
Çizelge 3.5. Imazamox pestisitinin 1 dekar arazide kullanım oranı kullanıldığı formülasyon tipi ve pestisit litre içerisindeki aktif madde miktarının oranı	41
Çizelge 3.6. Yenimahalle köyünde Imazamox ilacı kullanım ve hasat tarihi.....	41
Çizelge 3.7. Çeltik numunesinin kromatografik şartları ve analiz koşulları	43
Çizelge 3.8. Çekirdek numunesinin kromatografik şartları ve analiz koşulları.....	44
Çizelge 3.9. Standart hazırlanması	45
Çizelge 4.1. HPLC için standart hazırlanması	46
Çizelge 4.2. Trakya, Kırklareli'nden alınan çeltik numunesi analizi ve kalibrasyon grafiği	47
Çizelge 4.3. Oxadiazon standart maddesinin tutunma zamanı ve pik alanları	48
Çizelge 4.4. Meriç'ten alınan çeltik numunesinin analiz ve kalibrasyon grafiği	49
Çizelge 4.5. Boyabat tan alınan çeltik numunesinin analiz ve kalibrasyon grafiği	50
Çizelge 4.6. Trakya ayçiçek dane kalıntı miktarı analizi ve kalibrasyon grafiği.....	51
Çizelge 4.7. Imazamox standart maddesinin analiz sonucu kısaltılmış hali.....	53
Çizelge 4.8. Kayseri ayçiçek dane numunesinin analiz ve kalibrasyon grafiği.....	53

Çizelge 4.9. HWO, FAO ve Türkiye’de ki MRL değerleri üst sınır	54
Çizelge 4.10. Yapılan analiz sonuçları	54



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Oxadiazon'un kimyasal yapısı.....	4
Şekil 1.2. Imazamox kimyasal yapısının gösterimi	6
Şekil 2.1. Türkiye'de pestisit kullanım 2002-2016.....	13
Şekil 2.2. Oxadiazon 'un kimyasal yapısı.....	16
Şekil 2.3. Dimethoate'nin kimyasal yapısı	17
Şekil 2.4 .Chlorpyrifos 'un kimyasal yapısı	17
Şekil 2.5 .Deltamethrin'in kimyasal yapısı.....	18
Şekil 3.1. pH Metre.....	33
Şekil 3.2. Saf su cihazı.....	33
Şekil 3.3. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi	34
Şekil 3.4. Ultrasonik cihazı.....	34
Şekil 3.5. Filtre kâğıdı.....	35
Şekil 3.6. Santrifüj	35
Şekil 3.7. Öğütücü değirmen	35
Şekil 3.8. Hassas terazi	36
Şekil 3.9. 45 mikron, 22mikron, 5 mikron filtre.....	36
Şekil 3.10. Etüv.....	36
Şekil 3.11. Bazı laboratuvar malzemeleri	37
Şekil 3.12. Oxadiazon ve Imazamox standart maddesi	37
Şekil 3.13. Hazır pestisit kiti.....	38
Şekil 3.14. Pestisit kalıntısı aranan numunelerin ilk sanikasyon sonrası görünümü ve örneklere bakış	43
Şekil 3.15. HPLC C18 kolon	43
Şekil 4.1. Kalibrasyon grafiği	48
Şekil 4.2. Oxadiazon primer standart maddesinin alan, tutunma zamanı ve pik gösterimi.....	48
Şekil 4.3. Kalibrasyon grafiği	49
Şekil 4.4. Kalibrasyon grafiği	50
Şekil 4.5. Kalibrasyon grafiği	52
Şekil 4.6. Trakya ayçiçek kalıntı numunesi.....	52

Şekil 4.7. Imazamox standart maddesinin kromatoğrafik gösterimi	52
Şekil 4.8. Kalibrasyon grafiği	53
Şekil 4.9. Kayseri çekirdek numunesinin kromatoğrafik gösterimi	54



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

μL	Mikrolitre
da	Dekar
ppm	$\mu\text{g/g}$ veya $\mu\text{g/L}$

Açıklama

Kısaltmalar

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ACN	Asetonitril
CEN	Avrupa Standardizasyon Komitesi
DDT	Diklorodifenil trikloroetan
EC	Emülsiyon konsantre
EPA	ABD Çevre Koruma Örgütü
FAO	Dünya tarım örgütü
GC-MS	Gaz kromatografisi kütle spektroskopisi
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
HWO	Dünya sağlık örgütü
LOD	Tespit limiti
LOQ	Hesaplama limiti
MRL	Kabul edilebilir kalıntı sınırı
PPOs	Inhibitors of protoporphyrinogen oxidase
RT	Tutunma anı
SL	Suda dağılılabılır sıvı
TGK	Türk Gıda Kodeksi

Açıklama

BÖLÜM I

GİRİŞ

Gıda yetersizliği; Dünya popülasyonunu hızlı artmasının ve tüketilebilir kaynakların sabit kalması sonucu oluşan büyük bir problemdir. Gıda yetersizliği ya da eksikliği, gelişmekte olan ülkelerde ve gelişmemiş ülkelerde yetersiz beslenme sorunu ve sağlıksız gıda ürünleriyle beslenme sonucunda meydana gelir. Tüketilen ürünlerin bu durumda olması insan hayatına zarar verebilmekte hatta ölümlere yol açabilmektedir

Canlı hayatında ölümlerin daha aza indirilmesi için gıda maddelerinin daha verimli hale getirilebilmesi topraktan, sudan ve çevresel faktörlerden gelen zararların en aza indirgenmesi gerekmektedir.

Dünyamız 3'te 1'i kara parçalarıyla kaplı olup bu kara parçalarının da %12'lik bir kısmında üretim yapılabilmekte ve yapılan bu %12'lik üretiminde %26'lık kısmında yaşamsal gıda üretimi yapılabilmektedir. Bu kadar az bir alanda gıda üretimi yapılıyor olunması ve gıda verimliliğinin daha yüksek ve daha karlı olması için insanları zirai mücadele yollarına mecbur bırakmıştır.

Bu mecburiyet sonucunda pestisit adı verilen zirai mücadele ürünleri ortaya çıkmış ve bu ürünlerin başta gelenleri; İnsektisit (böcek ilacı) Herbisit (yabancı ot ilacı), Fungisit (mantar ilacı) ve Bitki Gelişim Düzenleyiciler vb. olarak kollara ayrılmıştır.

Bu ilaçların kullanılmasının amacı ise tarım ürünlerini; mantar, yabancı ot, böcek saldırılarından karşı koruyarak ve mücadele ederek ürün artışı yanında daha kaliteli üretim, daha sağlıklı gıda elde edip ürün kayıplarını azaltmaya çalışmaktır.

Gıda maddelerinde artış için başvuru olan bu yollar (zirai mücadeleler) ürünlerin daha sağlıklı ve kaliteli olmasını sağlamıştır. Bu mücadeleyi yaparken de doğal (ekolojik) dengeye zarar vermemek önceliğimiz olmalıdır. Çünkü gıda, doğrudan veya dolaylı yollarla insan sağlığını etkilemektedir.

Dolaylı yollardan etkileyen zirai mücadele ilaçlarının kalıntıları, kontaminasyon yoluyla (cilde teması, solunum yolları vb. ile alınması) sonucunda ilerleyen zamanlarda komplike sonuçlara ve kansere varabilecek şekillerde tedavisi uzun ve zahmetli olan bazen de tedavi edilemeyen hastalıklara neden olabilmektedir.

Tarımsal üretim yapılan arazilerde pestisitlerin kullanımları genellikle pülverizatörlerle püskürtülerek veya damlama sisteminin içerisinde ilaçların gerekli karışımları ve suyla karıştırıldıktan sonra borulardan geçirilerek yapılır. Pestisit ilaçlarında hedef alınan organizmalara bu püskürtme ve boru yollarıyla yapılan ilaçlamaların etrafa yayılımları neticesinde hedefi engellenme oranı %50-72 arasında bir orandır. Geri kalan kısım ise ekolojik çevreye geçerek diğer canlı türlerine ölmesine ya da çoğalmamasına neden olmaktadır. Ekolojik çevreye geçen zirai ilaç kalıntıları, sucul organizmalara, bitkiler ve hayvanlara kontamine olabilmekte bu kontaminasyon'un sonuçları arasından bazıları toprağın ve canlıların ölmesiyle sonuçlanabilmekte hatta tüketimi yapılan canlılar aracılığı ile de dolaylı ve doğrudan insan vücuduna girmektedir.

Pestisitlerin ilaçlarının FAO&WHO ve GTB tebliğlerinde ki kullanıldığı alanlarda belirtilen dozlar (ilaçlama oranları) (karıştırılabilecek pestisit ilaçları) üstünde ve/veya fazla kullanıldığında, ilaçlama sayısının gerektiğinden fazla yapıldığında ve/veya gereksinim olmadan ilaçlama yapıldığında pestisit ilaçlarının gıda ürünlerinin içerisinde kalıntı miktarları artmakta ya da ihtiyaç olmaksızın birden fazla pestisit birleştirilerek kullanılması veya son ilaçlama ile hasat arasındaki süreye uyulmadan ilaçlama ve hasat yapıldığı zamanlarda ürünlerde pestisit kalıntısı bırakma oranı daha fazla olabilmektedir. Bu da insan sağlığına zararlı olabildiği gibi dış ticarete de pestisit kalıntı oranlarının yüksek düzeylerde çıkabilmesine neden olabilmekte, ürün iadelerine sebep olarak hem gıda maddelerin zayıfına hem de maddi yönden zararlara yol açabilmektedir (Turgut vd. 2011).

Türkiye'de Türk Gıda Kodeksi ile Maksimum kalıntı limitleri (MRL) belirlenmiştir. TGK yönetmeliği ile hangi pestisit hangi tarım ürününe kullanılacağı, hangi zamanda (ekim öncesi, ekim sonrası ara ilaçlamalar) kullanılacağı ve içerisindeki en yüksek pestisit kalıntı miktarlarının olabileceği oran belirlenmiştir.

Bu oranlara bağılı kalınmadan yapılan ilaçlamalar insan sağılığını ve ekolojik çevreyi tehlikeye atmakta, kalıntı miktarlarının gıda ürünlerinde daha fazla bulunmasına neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak da insan vücudunda yavaş yavaş kimyasal madde birikmesine yol açmaktadır. Bu nedenle WHO ve TGK ilaçlama sürelerine ve kurallarına dikkat edilmesi önemlidir.

Çeltik (pirinç) ülkemizde ve dünyada insan beslenmesi bakımından ön sıralarda yer alan bir tahıl cinsidir.

Çeltiğin ön işlenme aşamalarından sonra elde edilen pirincin içerisinde belirli bir azlıkta protein içermesine rağmen aminoasitler bakımından zengin olması nedeniyle ve üretiminin kolay olmasından dolayı uzak doğu ülkelerinde tüketilen gıda maddelerini başlarında gelmektedir. Çeltik üretiminin ve tüketiminin en yoğun olarak yapıldığı ülkelere bakılacak olursa Çin, Hindistan, Endonezya, Bangladeş ve Vietnam başı çekmektedir. Dünyada toplam çeltik ekim alanlarının %70-%80 ini bu ülkeler gerçekleştirmektedir (Dönmez, 2007).

Ayçiçeğı; Sarı çiçekli papatyagiller ailesine ait, yağı ve çekirdeğı için üretilen ve toplumumuz tarafından tüketimi bir hayli çok olan bir üründür. Ayçiçeğı Amerika adasından coğrafi keşifler sonrasında ülkesine dönen gezginler tarafından getirilmiş ve diğerkomşu ülkelere yayılmış bir bitki olduğu bilinmektedir.

Ayçiçeğı, Türkiye’de ve dünyada yağ üretimi için kullanılan bitkilerden biridir. Ayçiçek üretimi Türkiye için ekonomik bakımından düşünüldüğünde önemli bir yere sahiptir. Türkiye’de ayçiçeğı üretiminin çoğunluğu Trakya bölgesinde yapılmaktadır. Üretimi yapıldığı alanlardan belirli silolara toplanıp yurt içine ve yurt dışına çeşitli sektörlere satışı yapılan bir üründür.

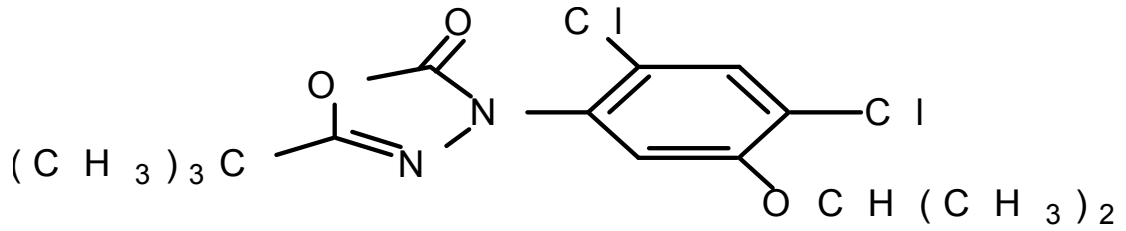
Satışa sunulan bu sektörlerden bazıları ise; Ayçiçeklerin sıvı yağ, çerezlik çekirdek, margarin yapımı dışında odunsu gövdesinin avantajı sayesinde farklı bir sektörde de kullanılmasına imkân sağlayabilmektedir. Bu sektörlerden bazıları şunlardır; selülozik malzeme üretiminde hayvan yemi üretimi. Hayvan yemi sektöründe kullanılan ayçiçeklerin odunsu gövdeleri azımsanamayacak bir kazanç sağlanmaktadır.

Trakya birlik esas alınarak Türkiye’de ayçiçeği yağı üretimi 500 bin ton civarında olduğu ve her geçen yıl düzenli olarak arttığı ve yağlık kısım kullanıldıktan sonrada geriye kalan kısmının da küspe (yem) sektöründe kullanıldığı bilinmektedir. Bu da Türkiye ekonomisine büyük bir kazanç sağlamaktadır.

Sonuç olarak maddi manevi zararlardan ve karlardan daha önemli olan şey; Çeltik, Ayçiçek gibi tarım kökenli gıda ürünlerinde bulunan pestisit kalıntı miktarlarının artması; doğrudan (tüketimi yapılan gıda maddeleri) ve dolaylı (kontaminasyonlar cilt, göz, ağız vb.) yollarla canlı vücuduna girmesi, dolayısı ile vücuda giren pestisit kalıntılarının vücutta yarattığı değişimler sonucunda çeşitli radikaller şeklinde vücutta birikme yapıp canlı sağlığına zarar vermesidir.

1.1 Oxadiazon’un Kimyasal İçerikleri

Oxadiazon; Yabani (Tarım, arazisin de istenmeyen vb.) otlarda protoporphinogen oksidaz sentezini engelleyerek yabancı otların gelişmesini engelleyerek etkili olan kimyasal maddedir. (Inhibitors of protoporphyrinogen oxidase) (PPOs). Bu madde kloroplastlarda klorofil sentezinde etkilidir. Dolayısıyla klorofil sentezini engellemesi neticesinde yabancı otların kontrolünü yapmaktadır. Alt tarafta Oxadiazon maddesinin kimyasal yapısı mevcuttur.



Şekil 1.1. Oxadiazon’un kimyasal yapısı

Çizelge 1.1. Oxadiazon kimyasal maddesinin bazı özellikleri

IUPAC ismi:	5-ters-butül-3- (2,4-dikloro-5-propan-2-yloxyphenyl) - 1,3,4-oksadiazol-2-on
Moleküler formül	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₂ K ₂ O ₃
CAS nu	19666-30-9
Moleküler Ağırlık	345.22 g / mol
Hidrojen Bağ Alıcı Sayısı	0
Ağır Atom Sayısı	22
Formal Yük	0
Fiziksel tanım	Oxadiazon bir kristal katıdır. Bir bitki öldürücü olarak kullanılmaktadır.
Renk	Beyaz kristaller Renksiz kristaller
Koku	Kokusuz
Buhar basıncı	1.15X10 ⁻⁷ mm Hg 22 ° C
Zirai kategori	Herbisit
Etki mekanizması (sistemik, kontaklı vb.)	Herbisit
Kalıntı tanımı	Oxadiazon
Önerilen MRL değeri (mg/kg)	Çeltik: 0,1
Diğer ülkelerdeki MRL değerleri (mg/kg)	0,1-0.05
Hedef organizma	Yabancı ot

1.1.1 Oxadiazon kimyasalının etki alanları ve zararları

- Etki şekline göre herbisit (yabani-yabancı ot) mücadelesi için kullanılan kimyasal maddedir.
- Ekim öncesi ve ekim sonrası kullanılabilir.
- Bazı istenmeyen otların büyümesini ve gelişmesini engeller
- Akarsulara ve durgun sulara karıştırılmamalıdır. Su kaynaklarını kirletir.
- Balıklara, kuşlara ve memeli canlılara az toksik etki bırakır.
- Bitki gelişimini engelleyici bir enzim içermektedir.
- Oxadiazon a aşırı maruz kalma sonucunda cilt göz ve burun tahrişine neden olabilir.
- Aynı üretim sezonu içerisinde birden fazla kullanılması hem pestisit kalıntısı bırakabilir hem de bitki gelişiminin etki mekanizması etki gücü azalabilir.
- Etki mekanizmasına göre Grup E sınıflandırılmış bir herbisittir.

1.1.2 Oxadiazon'un kullanılabileceği ürün türleri

Çizelge 1.2. Oxadiazon'un kullanılabileceği bazı ürün türleri

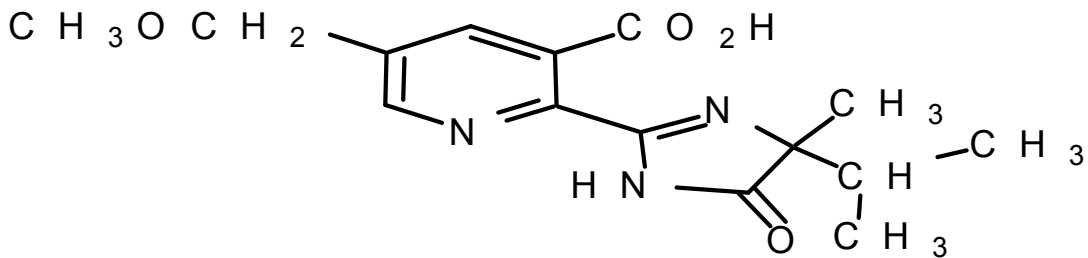
BİTKİ ADI	YABANCI OTLAR	KULLANIM DOZU VE DÖNEMİ
KARANFİL	Kırmızı köklü tilkikuyruğu (<i>Amaranthus retroflexus</i>) Kazayağı-Sirken (<i>Chenopodium album</i>) Semizotu (<i>Portulaca oleracea</i>) Fare kulağı (<i>Anagallis arvensis</i>) Serçedili (<i>Stellaria media</i>) Yabani hardal (<i>Sinapis arvensis</i>) Eşek marulu (<i>Sonchus spp.</i>) Darıcan (<i>Echinochloa spp.</i>)	400 ml/da Köklendirilmiş karanfil Tohumlarının tarlaya atılmasından sonra, Ot çıkışı başlamadan önce
ÇELTİK	Darıcan (<i>Echinochloa crus-galli</i>) Kız Otu (<i>Cyperus difformis</i>)	150 ml/da Çeltik ekiminden önce

1.1.3 Oxadiazon'un etki mekanizması

- Seçici kontak bir herbisittir.
- Protoporphyrinogen oksidase inhibitörüdür.

1.2 İmazamox'un Kimyasal İçerikleri

İmazamox, imidazolin grubundan bir herbisit olup, yabancı otlarda asetolaktat sentezini (ALS inhibitörü) engelleyerek gelişmesini durdurur ve bitirir. Asetolaktat enzimi protein sentezinde önemlidir, dolayısıyla herbisit protein sentezini engelleyerek yabancı otları kontrolü altına alır. Alt tarafta İmazamox maddesinin kimyasal yapısı mevcuttur.



Şekil 1.2. İmazamox kimyasal yapısının gösterimi

Çizelge 1.3. Imazamox molekülünün özellikleri

IUPAC ismi	(RS)-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methoxymethylnicotinic acid
Moleküler formül	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₄
CAS nu	114311-32-9
Moleküler Ağırlık	305,334 g / mol
Hidrojen Bağ Alıcı Sayısı	6
Dönebilen Bağ sayısı	5
Formal Yük	-
Fiziksel tanım	Imazamox bir kristal katıdır. Bir bitki öldürücü olarak kullanılmaktadır.
Renk	Kristal renksiz
Koku	Kendine has
Buhar basıncı	-
Zirai kategori	Herbisit
Etki mekanizması (sistemik, kontaktı vb.)	Sistemik
Kalıntı tanımı	Imazamox
Önerilen MRL değeri (mg/kg)	0.05
Diğer ülkelerdeki MRL değerleri (mg/kg)	0.3-0.5
Hedef organizma	Yabani ve yabancı otlar

1.2.1 İmazamox'un etki alanları ve zararları

- Etki şekline göre herbisit (yabani-yabancı ot) önleyici olan bir kimyasal maddedir.
- Ekim öncesi ve ekim sonrası kullanılabilir.
- Bazı istenmeyen otların büyümesini ve gelişmesini engeller
- Akarsulara ve durgun sulara karıştırılmamalıdır. Su kaynaklarını kirletir.
- Balıklara, çok zehirlidir.
- Kuşlara ve memeli canlılara az toksik etki bırakır.
- Bitki gelişimini engelleyici bir enzim içermektedir.
- Oxadiazon'a aşırı maruz kalma sonucunda cilt göz ve burun tahrişine neden olabilir.

- Aynı üretim sezonu içerisinde birden fazla kullanılması hem kalıntı bırakabilir hem de bitki gelişiminin etki mekanizmasının gücünü azaltabilir.
- Etki mekanizmasına göre Grup B sınıflandırılmış bir herbisittir.
- Yutulması halinde sağlığa zararlıdır.
- Cilt yanıklıklarına neden olabilir
- Gıda ürünlerinden uzak tutulmalıdır.

1.2.2 İmazamox'un kullanılabileceği bazı bitki türleri

Çizelge 1.4. Imazamox içeren herbisit ilacının kullanılabileceği bazı ürünler

BİTKİ ADI	YABANCI OTLAR	KULLANIM DOZU VE DÖNEMİ
Fasulye	Köpek üzümü (Solanum nigrum) Sirken (Chenopodium album) Şahtere (Fumaria officinalis) Tatula (Datura stramonium) Yapışkan otu (Setaria verticillata)	100 ml/da erken çıkış sonrası
Soya	Darıcan (Echinochloa crus-galli) Sütleşen (Euphorbia crus-galli) Domuz pıtrağı (Xanthium strumarium) Yapışkan otu (Setaria verticillata)	125 ml/da erken çıkış sonrası
Yer Fıstığı	Darıcan (Echinochloa crus-galli) Fener otu (Physalis angulata) Çoban değneği (Polygonum aviculare) Şahtere (Fumaria officinalis)	125 ml/da erken çıkış sonrası
Ayçiçek (IMI)*	Yabani hardal (Sinapis arvensis) Bambul otu (Chrozophora tinctoria) Sirken (Chenopodium urbicum) Köpek üzümü (Solanum nigrum) Domuz pıtrağı (Xanthium strumarium) Şeytan elması tatula (Datura stramonium) Çakır diken (Xanthium spinosum) Sirken (Chenopodium album)	120 ml/da Yabancı otlar 2-5 yapraklı dönem- Ayçiçeği 4-6 yapraklı dönem

(*): İmidazolin aktif maddesine dirençli Ayçiçek çeşitlerinde kullanılır.

1.2.3 İmazamox'un etki mekanizması

- Sistemik etkisi olan ve çıkış sonrası kullanılabilen bir herbisittir.
- İlaç yabancı otların sap ve yapraklarından kolaylıkla emilir ve yabancı otların büyüme noktalarına taşınır.
- Bitkiler önce solar sonra kahverengiye döner. Yabancı otların gelişmesini engeller ve 2-4 hafta içerisinde ölümlerine neden olur.
- Canavarotunun kontrolü ayçiçeğinin yapraklarından giren ilacın köke ulaşması ve köke tutunmuş olan canavarotlarının bünyesine başlaması ile olur.
- Amino asit sentezini engeller.
- Soya fasulyesi ve yerfıstığındaki seçiciliği oldukça hızlı olup demetilasyon ve glikolasyon yoluyla detoksifikasyon dan dolayı etki eder.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

2.1 Pestisit Nedir

Pestisitler toprakta ve bitkilerde tarımsal üretim faaliyetlerine zarar veren; kemirgenler, yabancı otlar, mantarlar ve haşere olarak bilinen canlılara karşı savunma ve saldırı mekanizmasına sahip, genel olarak da kullanılabilen kimyasal, biyolojik, fiziksel ajanlara ve bu ajanlara zarar verebilen canlıların verebilecekleri zararlarını önleyen ya da önlemeye çalışarak etki gösteren organik bileşik guruplarına verilen isime denir. Yabancı kaynaklı olarak da pestisit kelimesinin anlamı pest=zararlı, cide=öldürücü olarak bilinmektedir (Klaassen, 2001).

Dünyada ilk pestisit olarak bilinen maddelerin başında kükürt maddesi gelmektedir. Kükürt ilk başlarda Fungisit (Mantar ve türevlerinin) zararlarını engelleyen kimyasal madde olarak kullanıldığı tahmin edilmektedir. Tarihten günümüze ilerlerken bilinen ilklerden birisi de arseniktir. Arsenik hem mantar (Fungisit) ilacı olarak hem de böcek (İnsektisit) ilacı olarak kullanılmıştır. Fakat o günün teknolojisi ve analiz yapılabilecek koşulların elverişsiz olması nedeni ile insan sağlığına verdiği ciddi zararlardan hiçbir bilim insanının ve arsenik kullanıcılarının haberi yoktu. Günümüzde gelişen teknoloji ve kimyasal, biyolojik analizlerin yapılabilmesiyle canlı vücuduna ve ekolojik dengeye verdiği zararların büyük ölçüde olduğu anlaşılacak kullanımları azaltılmış, hatta durdurulmuştur.

Tarihten günümüze doğru 19'ncü yüzyılın ortalarına gelindiğinde, bulunan başka bir tarım sektöründe kullanılmak amacıyla geliştirilen ilaç ise İsviçreli kimyacı Paul Mueller'in, Diklorodifenil trikloroetan'ın (DDT-C₁₄H₉Cl₁₅) pestisit ilacı olduğunu yapmış olduğu çalışmalar sonucunda ulaşmış ve aynı yıl içerisinde İsviçre başta olmak üzere diğer dünya ülkelerinde tarım piyasasına çıkarılan bu ürün, etki oranı yüksek olduğu için büyük bir ilgiyle karşılanmış ve tarım arazilerinde kullanılmıştır.

II. Dünya Savaşı'ı esnasında bulunan bir başka pestisit ürünü de Alman bilim adamlarının kimyasal silah olarak sinir gazı üretmek isterlerken kimyasal silah üretemeyip bir İnsektisit olan Organofosfatlı Parationo kimyasalını keşif etmişlerdir.

Günümüze yakın yıllarda ise 2,4,5-T (2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid, $C_8H_5Cl_3O_3$) ve 2.4-D (asit) etil ester türevi gibi pestisitler dünya üzerinde kullanılmaya başlanmıştır. Bu kimyasal 2,4,5-T, DDT (dikloro difenil trikloroetanın- $C_{14}H_9Cl_{15}$), 2.4-D asit etil ester türevleri 19.ncu yüzyılda bilinçsiz kullanım (aşırı dozajda, gereksiz veya hatalı kullanımı) nedeni ile ilerleyen zamanlarda ve aynı zaman içerisinde çevresel zararlara ve sağlık problemlerine yol açmıştır ve açmaya devam etmektedir.

Pestisit ilaçlarında dikkat edilmesi gereken husus belirtilen kuralların uygulanması gerekmektedir. Bir ekim sezonu içerisinde pestisitlerin önerilen kullanım miktarından fazla kullanılması, karıştırılarak kullanılması, yanlış kimyasallarla karıştırılması, yanlış ilaçlama yapılması, sonucunda ise o ekim sezonu içerisinde evcil hayvanların (kedi, köpek, kuş vb.) canlılara büyük oranda zarar vererek ölmesine neden olmuştur ve olacaktır.

Bir ekim sezonu içerisinde yapılan bu hatalı ilaçlamalardan daha büyük zarar verici sonuçlar da meydana gelmiştir. İnsanların tükettikleri içme suyuna bulaşan pestisitler, zehirlenmelere ve ekolojik sorunlara yol açmıştır. Özellikle fosfor içeriği bulunduran pestisitler günümüzde en zarar verici pestisit sınıflandırmasının içerisine girmektedir. Örneğin (chlorpyrifos) gibi insektisitler eti tüketilebilen hayvanların yağ dokularında, sütlerinde ve yumurtalarında bulunabilir.

Bu zararların birleşmesi sonucunda ise insan sağlığı için büyük bir tehlike teşkil edebilmektedir, çünkü insan doğrudan bu yenilebilir bitki ve hayvan ürünlerini tüketerek hayatını devam ettirmektedir. İnsan sağlığına zarar veren bu pestisitlerin az miktarlarda da olsa vücuda girmesi bile önemli bir sorunla karşılaşılabileceğimiz anlamına gelmektedir. Çünkü yağ dokularında biriken kalıntılar ilerleyen zamanlarda insan sağlığına kalıcı zararlar verebilmektedir.

Pestisitlerin zararlarının olduğunu iddia eden ve bu konularda fazlaca çalışmalar yapıp ilk pestisit kitabına yazan bilim insanı da Rachel Carson'dur. Yazmış olduğu "Silent

Spring'' adlı kitabın içeriğinde DDT (dikloro difenil trikloroethan- $C_{14}H_9Cl_5$) ve klorlu hidrokarbonların çevresel faktörlere göstermiş olduğu dirence ve tüketilebilen hayvanların yağ dokusundaki birikimine ve insan yağ dokusundaki birikimine neden olmayan türler üzerinde toksikolojik etkilere yer vermiştir. İlerleyen zamanlarda DDT'nin kanserojenik olduğu ispatlanmış, hemen arkasından gelen yılda 1972 yılında ABD'de, Avrupa ülkelerinde ve Türkiye'de yasaklamıştır. Yasaklanma ile birlikte gıda maddelerinde kalıntı analizlerinin önemi tekrardan gündeme gelmiştir (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

1948 ve 1951 yıllarında yapılan çalışmalar sonucunda ilk kez insan vücudunda organik klorlu pestisitlerin kalıntılara rastlanmıştır. Bu kalıntı analizleri sonucunda bazı ilaçların kanserojen bazılarının sinir sistemini etkileyici ve bazılarının mutasyon oluşturdukları ortaya konmuştur. Pestisit ilaçlarından insanlara geçen kalıntılarının en önemli kaynağı tüketimini yaptığımız gıdalardır, bu nedenlerden dolayı dünyada FAO ve HWO pestisit kalıntı komitesini kurmuştur. Bu komitenin çalışmalarında kendilerine edindiği prensip ise; pestisit tanımı, bilimsel araştırmaların sonucuna dayanarak gıdalarda bulunan pestisit kalıntılarını üst sınır limitlerini belirlemişlerdir (MRL) (Yücel, 2007).

Günümüzde gelişmiş ülkeler ve gelişmekte olan ülkeler özellikle de AB ülkeleri ve ABD, pestisitler kalıntı sınırları üzerine birçok yasa çıkarmış olup, yasalarında uygulandığını takip etmekte ve uygunsuzluk hallerinde gereken cezai etmenleri uygulamaktadır.

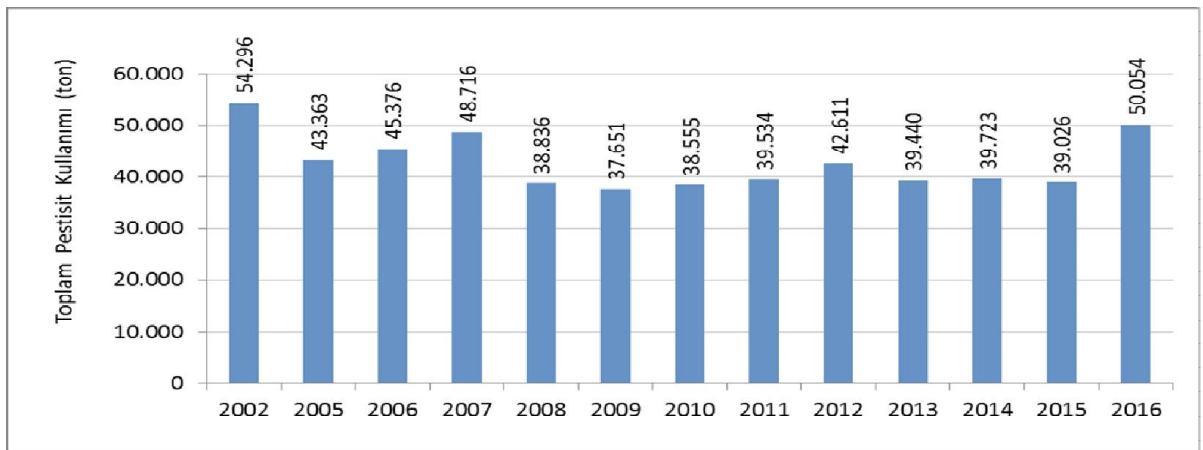
Pestisit kullanımında insan sağlığına ve ekolojik dengeye zarar vermeyecek şekilde kullanılan ilaçlama yöntemlerine modern pestisit uygulamaları denmektedir. Modern pestisit uygulamaları başta ABD olmak üzere gelişmiş ülkelerde 'Düşük risk' ve/veya 'doğa dostu' pestisit kullanılmıştır. Örnek verecek olursak ABD Çevre Koruma Örgütü (EPA) Modern pestisitlerin hem ruhsatlanması hem de kullanım oranlarının artırılmasını teşvik etmeye başlamıştır (Tarakçı ve Türel, 2009).

2.2 Türkiye’de Pestisit Kullanımı

Pestisitler ülkemizde tarım hayvancılık sanayinde kullanılmaktadır. Pestisit sanayisinin kuruluşu 1950’li yılların başlarına dayanmaktadır. 1957 yılında yayımlanan 6968 sayılı Zirai Mücadele ve Zirai Karantina Kanunu ile 1958 yılında uygulamaya konulan tüzükler ile pestisitlerin ilaçlarının ülkemizde kullanıma uygun olması ve dünya standartlarına uyma zorunluluğu getirilmiştir.

Dünyanın tarımsal ekosisteminde ve ülkemizde bir aktif madde içeren ya da birden fazla aktifi bulunan ilaçların kullanılmasına gereksinim duyulabilmekte bu ilaçlamaların, ülkemizin de zengin bir ekosisteme sahip olmasından dolayı Türkiye de birden fazla ilaçlamalar ve birden fazla aktifi içinde ihtiva eden ilaçların kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Bu yapılan ilaçlamalar üretilen tarım ürünlerinin verimini arttırmaya haşere ve diğer zarar veren organizmaların aktifliğini durdurma veya tamamiyen canlılık faaliyetlerine son vermektedir. Canlılıkları son bulan organizmaların tarım ürününe zarar verememesi ya da az miktarlarda zararlar vermesi ekonomik açıdan da zararı minimize etmektedir.

Bitkisel madde üretiminin artırılması ve zararlı organizmaların en aza indirgenmesi, pestisit ilaçlarının doğru oranda ve doğru zamanda kullanılmasına bağlıdır. Kullanımın doğru zamanda yapılması ile de dünyada ve ülkemizde tarımsal üretimin artması ile birlikte kaliteli ve sağlıklı ürün elde etme oranları da yükselmiştir. Ülkemizde 30 bin ton ve dünyada 3 milyon tona ulaşan pestisit tüketimi söz konusudur (Delen, 2008).



Şekil 2.1. Türkiye’de pestisit kullanım 2002-2016

2.3 Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler kullanım alanlarına göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir.

2.3.1 Canlı türüne göre pestisitlerin sınıflandırılması

İnsektisitler: Böcek kıran (öldüren) adıyla da bilinen insektisitler geniş tanımıyla; Böceklerin, gıda maddelerine ya da canlı organizmalara zarar vermemesi için etkinliklerini engellemek ya da yavaşlatmak amacıyla kullanılan bir pestisit türüdür.

İnsektisitler, böceklerin önce larvalarını, sonra solunum sistemlerini etkileyerek ölmelerine neden olur. 20 yüzyılda İnsektisit ilaçlarının kullanımı ürünlerde verimleri arttırmıştır. İnsektisitler birkaç farklı şekilde etki gösterebilirler. İnsektisitler etki şekillerinden bazıları aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Bitki üzerine püskürtülen insektisitler; böceklerin aktifleşip bitkiyi yemeye başladığı zaman etkinliğini ortaya çıkartır ve böcekleri öldürür.
- Zararlı böcekler bitki üzerinde aktifleşmeye başladığında direk olarak böceklerin üzerine püskürtülerek, zarar veren böcekleri öldürmek suretiyle kullanılır.
- Bazen de insektisitler bitkilerin genetik yapılarıyla oynanarak bitkilere entegre (modifiye) edilebilmektedir.
- Sentetik kimyasal maddeler vb.

Herbisitler: Yabancı otların etkinliğini azaltması veya tamamen ortadan kalkması amacıyla kullanılan pestisitlere verilen isimdir. Herbisitler yabancı otlar üzerinde toksik etki oluşturmaktadır. Herbisitlerin farklı etki mekanizmaları vardır. Başlıca etki mekanizmaları yabancı otlarda protein sentezini, yağ sentezini veya klorofil sentezini engellemektedir. Bazı herbisitler de hücre büyümesini engeller. Herbisitlerin kullanım şekilleri de farklıdır, kullanım şekillerinden bazıları verilmiştir.

- Ekim öncesi: Herbisitler ekilecek ürünlerden önce yabancı otların gelişimini engellemek için toprak üzerine püskürtülür.

- Çıkış öncesi: Ürün ekildikten sonra, birkaç gün içinde, ürün ve yabancı otlar çıkmadan önce kullanılır.
- Çıkış sonrası: Ürünün ve yabancı otların çıkışından sonra kullanılacak herbisitlerdir.
- Total herbisitler: Ürün ve yabancı ot ayırımı yapmadan yeşil olan her bitkiye etki eden herbisitler.
- Seçici olan herbisitler (selektif herbisitler): Ürün veya yabancı ot seçiciliği vardır. Örneğin buğday ürününde dar yapraklı yabancı otlara etki eden herbisitler vardır.

Akarisitler: Kene türü olarak bilinen (eklem bacaklı) canlılara uygulanan bir pestisitir. Bu pestisitler genelde tarımda kullanılmasına rağmen evlerimizde (koltuk, kanepeler, halı) gibi kullanımları mevcuttur. Akarisitlere örnek olarak verebileceğimiz Abamectin ve Benzil benzoate kimyasal maddeli ilaçlar vardır.

Fungisitler: Fungi kelimesinden türetilen fungusitler, mantarlara ve mantar sporlarına etki eden pestisit türleridir. Mantarlar ve mantarların sporları tarım ürünlerinin gelişmesinde, olgunlaşmasında olumsuz etkilere neden olmakta ve verimliliklerinin düşmesine sebep olmaktadır. Bu canlıların gelişimini engelleyebilmek için fungusitler kullanılmaktadır. Ayrıca hayvancılık sektöründe de mantara bağlı enfeksiyonların önüne geçmek için kullanılır. Uzun yıllardır kullanılan en yaygın fungusitler bakır içeren ilaçlardır.

Nematisitler: Nematodlara (toprakta yaşayan 0,2-5 mm arasında boyu olan parazit türleridir) karşı kullanılan pestisitlere verilen addır. Nematisitlerin kullanım alanları ise tarlalar veya bahçelerdir. Nematisitler aynı zamanda bir Fungisit ve İnsektisit özelliği de gösterebilmektedir. Ekim öncesi ve ekim sonrası kullanılabilir. Örneğin Ethoprophos ekim sonrası sebzelerde Kök-ur nematodları (*Meloidogyne* spp.)'na karşı kullanılmaktadır.

Bakterisitler: Bakterileri öldüren pestisitlere bakterisit denir. Bakteriler de bitkilerde hastalıklara dolayısıyla da verim ve kalite kaybına hatta bitkilerin ölümlerine neden

olurlar. Örneğin Ateş yanıklığı hastalığı (*Erwinia amylovora*) armut ağaçlarının en büyük bakteriyel sorunudur.

Mollusisitler: Sıcakkanlı canlılarda zehirlilik oranı düşüktür. Sümüklü böceklerde ve salyangozlarda kullanılan ilaçlardır. En önemli mollusit Metaldehit aktif maddesi ile üretilen maddelerdir.

Rodentisitler: Bu pestisit türleri kemirgenlere karşı kullanılan kimyasal türde zirai ilaçlardır. Bu ilaçlar tarım arazilerinden daha fazla olarak depo, ambar ve evlerde kullanılırlar. Rodentisitler birden çok kimyasal maddenin karışımı ile kullanılmaktadır.

Afisit: Yaprak bitlerini öldürenler.

Algisit: Agleri (yosun) öldürenler

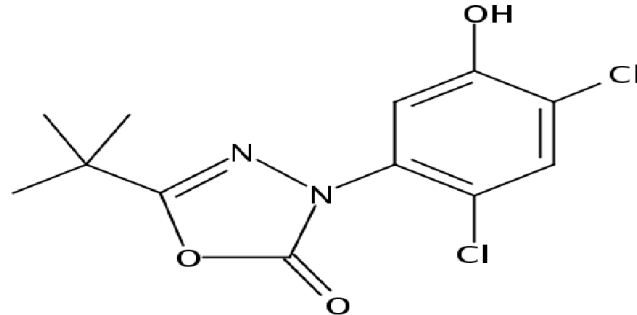
Auensit: Kuşları öldüren veya kaçırınlar

Repellent: Kaçırıcılar

Atrakant: Çekiciler

2.4 Pestisitlerin Kimyasal Bileşenlerine Göre Sınıflandırılması

Klorlandırılmış hidrokarbonlar: Pestisitlerin içerisinde karbon (C) hidrojen (H) ve klor (Cl) bulunduran ve böcek öldürücü olarak kullanılan kimyasal bileşimli maddelere verilen adlardır. Çok güçlü kontaminasyon ve mide Zehir'i etkileri mevcuttur. Ekolojik sisteme zararı normalden fazla olduğu için bu tür pestisitlerin seçilip kullanılma oranları azdır. İnsan üzerine etkisi daha çok sinir sistemi üzerinedir.

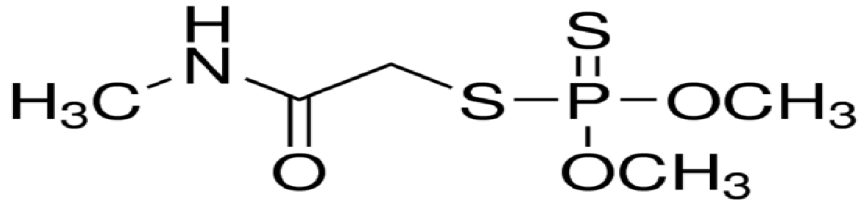


Şekil 2.2. Oxadiazon'un kimyasal yapısı

Organik fosforlu pestisitler (organafosfatlar): Dünya üzerindeki tarım arazilerinde tüketimi en fazla olan pestisit türü olarak da bilinirler sentezleme işleminin basitliği ve üretilmesi kolay olduğu için avantajlı olup etkisinin de fazla olması nedeniyle seçilmesinde öncü olan organofosfatların çoğu insektisit'dir az bir kısmı ise Fungisit, nematosit ve bitki düzenleyici olarak bilinirler. İnsan sağlığı üzerine etkileri ise deri sindirim ve solunum yoluyla etkili olurlar.

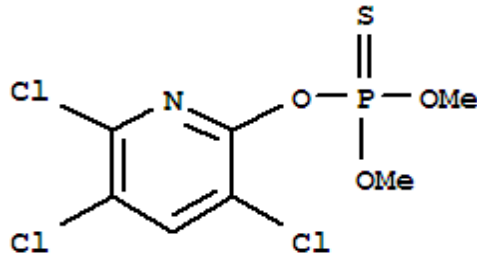
Organik fosforlu pestisitlerin başlıca gösterebileceği bazı rahatsızlıklar, maddeler halinde alt tarafta verilmiştir.

- Parasempatik sistemin aşırı çalışması
- Kalbin tetiklenmesine bağlı olarak kan basıncının artması
- Çizgili kas kasılmaları
- Kaslarda hissizlik felce varabilecek etkiler (MEB)



Şekil 2.3. Dimethoate'nin kimyasal yapısı

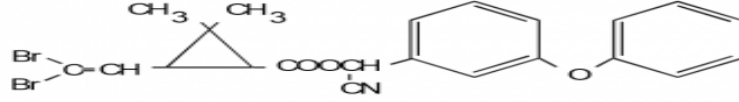
Karbomatlı pestisitler: Insektisit ve nematosit olarak kullanılan Karbomatlı esterlerin R ve R¹ alkil ya da aril grupları bulunur. Aromatik ya da alifatik grup taşıyan karbamatlar herbisit ve sürgün inhibitörü olarak kullanılır.



Şekil 2.4 .Chlorpyrifos'un kimyasal yapısı

Sentetik piretroitler Piretrum: Krizantem (kasımpatı ve türevleri) çiçeğinden elde edilen doğal insektisitlerdir. Işık ve su varlığında parçalanmaları kolaydır bu nedenle

sentezleme işlemleri ile piretroidler türetilmiştir. Bu türetmelerde (Cl) (Br) ve (CN) grupları bağlanır son yıllarda bu grup kimyasallar sentezleme yöntemi ile kullanımları artmıştır. Bu gruptaki pestisitler doğal canlı ekolojisine daha az zarar verdiği bilinmektedir. Bu tür pestisitlerin üretim aşamasının zor olması ve doğal koşullarda bozulma oranlarının diğer pestisitlere göre daha çabuk olması nedeni ile kullanımları azdır (Valentine, 1990).



Şekil 2.5 Deltamethrin'in kimyasal yapısı

2.5 Pestisitlerin Yarılanma Zamanları

T (=1/2) Olarak 'da bilinen yarılanma zamanı ya da yarılanma ömrü pestisitinin içerisinde kimyasal kalma ölçüsüdür. Bir diğer ifadeyle kimyasal pestisitinin ya da kimyasal maddenin konsantrasyonunun yarısının bozulmaya başladığı ya da bozulduğu zamandır.

Pestisitinin yarılanma ömrü bir ilacın etkisizliği anlamına gelmemektedir. Yurt içinde bir ilacın üretim tarihi itibarıyla iki yıl süre kimyasal yapısında bir sıkıntı olmayacağı taahhüt edilir.

Yarılanma ömrünün uzun olması o kimyasal maddenin doğa koşullarına daha uzun süre kalabilme anlamı taşıdığından hareket potansiyeli ekolojik dengeye daha fazladır.

2.6 Pestisitlerin Ekolojik Sisteme Yayılımı

Pestisitler farklı şekillerde doğaya karışabilirler.

2.6.1 Su ve su yolları ile yayılımları

Pestisitler ilaçları doğada kullanıldıktan sonra kullanıldığı alanda doğa faktörlerinin etkisiyle birlikte (yağmur, kar vb.) yollarla yayılımlarını yer altı sularına karıştır ve ekolojik çeşitliliğe zarar vermeye devam ederler. Bazı pestisit ilaçlarının doğada

kalıcılığı ya da yarılanma ömrü uzun olması, pestisit kalıntılarının yağmurlar ve karla yıkanarak yer altı sularına geçmesine neden olur. Dolaylı ve doğrudan yollarla da insan vücuduna girerler.

Pestisitlerin sağlığa ve doğaya verebilecekleri zararlar nedeni ile kullanımları denetim altında olması daha uygundur. Zarar verebilecek pestisit ilaçları denetim altına alınması ile birlikte eş zamanlı olarak da pestisit ilaçlarının kullanıldığı yerlerde ve bu yerlerin su kütlelerinin kalıntı analizleri yapılması gerekmektedir. Yapılmayan bu kontrol küçük akarsularla birlikte yer altına ve son olarak da canlıların yaşamlarını sürdürme bilmesi için kullandıkları içme suyuna kadar ulaşırlar.

2.6.2 Hava yolu ile yayılımları

Pestisit ilaçlarının hava yoluyla yayılması denildiğinde akla ilk gelen İnsektisit ilaçlarıdır (sivrisinek-karasinek-kene vb.) sis makinelerinin basınçlı kazan sistemi sayesinde havaya püskürtülürler.

Hava püskürtülen pestisit ilaçları hava akımları ile birlikte molekül boyutlarına hava sıcaklıklarına basınca ve rüzgâra bağlı olarak hava ile sürüklenebilir. Hedef alınan lokasyonun dışında farklı alanlara ulaşan pestisitler insanların yaşam alanlarında hava yolu ile cilt yolu solunum, emilim ve gıda ile birlikte vücuda girip yağ dokularında birikme yaparlar. Hava yolu ile yapılan ilaçlamaların doğanın kontrolüne bırakıldığı için en zararlı ilaçlama yöntemidir. Ve sadece insan için değil bütün ekolojik denge için zararlıdır.

Havadan yayılan pestisitler başka moleküllerle birleşerek daha zehirli bileşik haline de gelebilmekte bu bileşiklerin oluşumu sonucunda ise zarar vermesi beklenen lokasyonun ötesine geçebilmektedir.

2.6.3 Tüketimi yapılan gıda maddeleri ile yayılması

Pestisit ilaçlarının gıda maddeleri ile aynı ortamda depolanmasından doğabilecek sonuçlar tehlike arz etmektedir. Bu nedenle ülkemizde dâhil olmak üzere (ABD) ve (AB) de depolanması yasaktır.

Pestisit uygulaması ile hasat arasındaki sürenin bekleme süresi sınırlarında olması gerekmektedir. Bazı pestisitler tüketimi yapılabilen hayvanlarda birikinti olup insan tüketimi sonucu insanlara geçebilmektedir.

2.7 Tüketimi Yapılan Gıda Maddeleri Hakkında (TGK) ve Bazı Düşünceler

25 Ağustos 2014 Pazartesi yayımlanan resmî gazete yönetmeliğine göre Türk Gıda Kodeksi pestisitlerin maksimum kalıntı düzeyleri belirlenmiştir. Yayımlanan TGK de tüketiciyi yüksek seviyede kalıntı miktarından korunmasını sağlamak ve sınırların üzere çıkılmaması için bitkisel ve hayvansal gıdalarda bulunmasına izin verilen pestisitlerin maksimum kalıntı limitlerinin usul ve esaslarını belirtmektedir.

Gıdaların tüketiciye ulaşana kadar üretiminden tüketimine kadar geçen sürede biyolojik kimyasal ve fiziksel riskler ayrı ayrı kontrolleri yapılarak engellenmelidir (Giray ve Soysal, 2007).

Tarım ve kimya sanayisinde kullanılan kimyasalların sürekli kullanılması, gıdalarda kalıntı bırakması, gıda güvenliğini yakından ilgilendirir (Jin vd. 2004, Koesukwiat vd. 2011).

Yaşadığımız yüzyılda kullanılan pestisit ilaçları insan sağlığına zararlıdır. Yağ ve et dokusunda kalıntı bıraktıkları için kronik, toksik etkiler göstermesi nedeniyle gıdalarımızda pestisit kalıntılarının belirlenmesi gereklidir. Pestisitler insan ve ekolojik denge için risk oluşturmaktadır, bu nedenle pestisit analizlerine öncelik verilmelidir (Soler vd.2004)

Pestisit kalıntılarının insan sağlığı üzerindeki etkilerinden dolayı analitik metotlar büyük önem arz etmektedir. Analitik metotlar çok düşük düzeylerdeki kalıntıları belirlemek için kullanılırlar. Bunun içinde cihazda güçlü bir ayırma yöntemi olması gerekmektedir. Yani hem pestisit tanımlanması hem de kalıntı miktarının tespit edilerek doğrulanmasında; kesin ve güvenilir kanıtlar bulunmalı ve doğruluğu kanıtlanmış cihazlarda çalışılmalıdır (Di Muccio 2006).

Pestisit analizlerinin yapılmasının amacı; işveren ve işçi güvenliği, çevre sağlığı, gıda kalitesinin iyi ve güvenilir olması, izleme denetim ve kontrol gibi çeşitli amaçlar için yapılmaktadır (Niessen 2010).

Pestisit analizlerinin yani kalıntı incelemelerinin sıklıkla yapılması ve yapılan analizlerin ayrıntıları ile dokümantasyonun yapılması, pestisit kalıntılarının ne oranda maruz kalındığının değerlendirilmesi çok önemlidir (Sannino 2008).

2.8 Türkiye’de Yasaklı Pestisitler

Çizelge 2.1. Türkiye’de yasaklanan bazı pestisit ilaçlarının aktif maddeleri

Aktif maddeler	Aktif maddeler
1,2-dibromoethane (ethylenedibromide) (F)	Benfuracarb
1,3-dichloropropene	Bioallethrin (Esbiothrin)
1,1-dichloro-2,2-bis (4-ethylphenyl) ethane (F)	Bitertanol (F)
Azocyclotin ve Cyhexatin (azocyclotin ve cyhexatin toplamı; cyhexatin cinsinden)	Chlorfenvinphos (F)
Chlorobenzilate (F)	Chlorfluazuron
Chloroneb	Chloropicrin ⁽¹⁾
Pyrazophos (F)	Pyridaphenthion
DDT (p, p'-DDT, o, p'-DDT, p-p'-DDE ve p, p'-TDE (DDD) toplamı; DDT cinsinden) (F)	Diafenthion
Diazinon (F)	Dichlofluanid
Difenzoquat	Dimethipin
Endrin (F)	EPTC (ethyldipropylthiocarbamate)
EPN	Ethalfluralin
Ethiofencarb	Ethion
Ethirimol	Ethoate-methyl
Fluthiacet-methyl	Fomesafen
Formothion	Furathiocarb
Halfenprox	Hexachlorobenzene (HCB) (F)
Heptachlor (heptachlor ve heptachlorepoxyde toplamı; heptachlor cinsinden) (F)	Hexaconazole
Imazapyr	Imazethapyr ⁽¹⁾
Isofenphos	Kinetin (cis-zeatin)
Leptophos	Mephosfolan
Lindane (hexachlorocyclohexane (HCH)'in gamma-izomeri) (F)	Methabenzthiazuron
Norflurazon (metabolitleridahlil)	Nuarimol
Ofurace	Oxadixyl
Oxycarboxin	Parathion (F)

⁽¹⁾ Bu aktif maddenin kullanımının 31 Aralık 2014 tarihi itibarıyla sonlandırılması nedeniyle, 01 Ocak 2015 tarihinden itibaren bu aktif madde için LOD uygulanacaktır.

(F) Yağda çözünür (25 Ağustos 2014 Pazartesi resmî gazete sayı 29099 mükerrer). (Anonim (2016'a))

2.9 Etki Şekline Göre Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler, canlıların vücutlarına deri, solunum veya sindirim yolları ile girerler. Vücuda giren pestisit ilaçları hedef aldığı organizmayı, biyolojik yapısında değişiklik yaparak protein sentezini, yağ sentezini veya klorofil sentezini etkileyerek ya da aktivitesini durdurarak hedef organizmanın durdurulmasını ve yavaşlatılmasını sağlamaktadır. Aşağıda bazı etki şekilleri verilmiştir.

- Kitin sentezi
- Ekdizon agonisti
- Astilkolinesteraz kolinesteraz inhibitörü
- Amino bütirik asit inhibitörü
- Böcek büyüme regülatörleri
- Antikoagülant
- Gutamin sentezaz inhibitörü
- Steroit demetilasyon
- Protoporfirinojen oksidaz inhibitörü
- RNA polimeraz inhibitörü
- Fotosentetik elektron taşıma inhibitörü
- Mitokondriyal solunum inhibitörü
- Tiyol reaktantı
- Protein sentezi inhibitörü

2.10 Çeltik Tarımı

Kabuğu çıkartılmamış pirince çeltik denir. Çeltik dünyada üretimi ve tüketimi yapılan gıda maddeleri sıralamasında ön sıralarda gelmektedir. Dünya nüfusu artış hızına göre çeltik ekim alanlarının artış hızı da artmaktadır. Dünya çeltik üretim de Çin, Hindistan, Endonezya Bangladeş ve Vietnam başı çekmektedir. Dünya çeltik verimi dekara 410 kg'dır, Türkiye de bu oran ise 780 kg'dır dekara (kg/da)

Çeltik üretimi Türkiye'nin genellikle kıyı kesimlerinin her yerinde yapılabilmektedir, (Örnek: Edirne, Samsun Sinop, vb.) Türkiye'de Trakya bölgesinde çeltik üretimi diğer Bölgelerimize oranla %60 daha fazla ekilmektedir (GTHB 2011).

2.11 Ayçiçeği Tarımı

Türkiye de ayçiçeği tarımının %40'ı Trakya bölgesinde yapıldığı bilinmektedir. Trakya bölgesi tarım arazileri bakımından ovalık bir yapıya sahip olup yağış rejimi bakımından da kültürel bir yağışa sahiptir.

Trakya bölgesi 1990 yıllarından günümüze kadar hızlı bir sanayileşme göstermiş bununla birlikte de nüfus oranı doğrusal olarak artmıştır. Bölge halkı ise bu verimli arazilerin ve kültürel yağışın getirmiş olduğu avantajlar sayesinde, geçimlerini sanayi tarım ve hayvancılıkla sağlamaktadır. Trakya bölgesi diğer bölgelerimize kıyasla sanayi, tarım ve hayvancılık bakımından en gelişmiş bölgemizdir. (Örnek; pirinç şeker pancarı soğan tahıl vb.) Ürünler kaliteli, organik ve çok miktarda üretimi yapılabilmektedir. Ayçiçek tarımının bu bölgede çok yapıyor olmasının nedeni ise toprak verimliliğinin iyi olması ve yatırımların Trakya bölgesinde fazla olmasıdır.

Ayçiçeğinin ilk bulunduğu toprak parçası coğrafi keşifler sonrasında Amerika'nın sıcak ve ılıman yerleridir ve burada yetiştiriciliği yapılır. İlk yetiştiricileri de Amerika'nın gerçek halkı olan Kızılderili kabileler olarak bilinmektedir. Coğrafi kesifler sonucunda bulunan yeni kıtalardaki ürünler keşifler aracılığı ile önce kendi ülkelerine buralardan da ihraç ürünü olarak diğer ülkelere yayılmıştır.

Çok uzun yıllardır ayçiçeği yetiştiriciliği yağ üretmek amacıyla kullanılmaktadır.

Ülkemizde ayçiçeği ekonomik açıdan değerlendirildiğinde önemli bir yere sahip olduğu görülmektedir. Türkiye'de elde edilen yağın %57 ayçiçeğinden üretilmektedir. Ayçiçeği tohumları, içerisinde %40 ila %50 arasında yağ ihtiva etmektedir. Ve ayçiçeği tohumlarından %40-%45 oranında küspe üretimi yapılır. Bu yapılan küspe içeriğinde %30-%40 civarın da protein bulundurur. Yem sanayisinde ve hayvan besininde kullanılır (Arıoğlu, 2005).

Ayçiçeği yağ üretiminin yanı sıra sabun üretimi ve boya sanayisinde de kullanılabilir. Ayçiçeği ülkemizde çerezlik olarak da kullanılmaktadır ve toplamda üretilen ayçiçeği miktarının %2,6 si çerezlik ayçiçeği olarak kullanılır. Ayçiçeği sağlık bakımından içerisinde protein ve vitamin (E), linoleik asit bulundurur. Ayçiçeği Trakya bölgesinde temel bitki olarak görülür. Trakya bölgesinde yaklaşık olarak 500 bin ton ayçiçeği üretilir. İç Anadolu ve Karadeniz bölgelerinde yağ üretimi yerine çerezlik ayçiçeği üretimleri yapılmaktadır. Türkiye de çerezlik ayçiçeği tüketimi ise kişi başı 7,5 kg'a denk gelmektedir (Arıoğlu, 2005).

Ayçiçekleri verim bakımında tohumun kalitesine ve üretilmek istenen ayçiçeği çeşidine göre değişiklik göstermektedir. Bu verimi etkileyen başka bir faktörde sulama imkanlarıdır. Sulama imkânlarının eksikliğinden doğan gelir kayıplarını telafi edecek bir mekanizma mevcut değildir (Süzer, 2002)

2.11 Ayçiçeğinde ve Çeltikte Yabancı Ot Mücadelesi

Ayçiçeğinde ve çeltiğin yabancı otlardan arıtılması gerekmektedir. Bunun için ekimi takip eden ilk aylarda yapılan herbisit ilaçlamaları önemlidir. Yapılan ilaçlama ayçiçeğinin ve çeltiğin belirli bir boyuta geldiğinde diğer yabancı otlar tarafından gölgelenmesinden korur. Ama ekim öncesi ekim esnasında ve ekim sonrasında da ilaçlama yapılabilir fakat ilaçlama oranlarına dikkat edilmeli ve zararından kurtulmak istenen grubuna göre ilaç kullanılmalıdır. Kimyasal mücadeleden sonra mekanik yollarla da önlenmesi gerekir.

2.12 Kromatografik Çalışmalar

Kromatogram; Bir karışımın bileşenlerini hareketli ve sabit faz arasında dağılımlarına ya da göçlerine bakarak tanımak gerektiğinde niceliklerin belirlenmesi amacıyla kullanılan bir analitik yöntemdir. Rus botanikçi Tswett bitki pigmentleri üzerindeki yaptığı çalışmalarla Kromatogram'ın ilk kullanan ve bulucusu olmuştur.

Kromografi'nin ilk teorik açıklaması 1940 yılında Martin ve Synge tarafından bir tepsi modeli ile yapılmıştır. İlk kromatografiler insan boyutlarında ve daha büyük şekillerdedir içerisine de farklı dolgu maddeleri konarak yapılmıştır. 1940'dan

günümüze gelindikçe kromatografinin gelişimi hızlandıran faktör ise mekanik cihazların hızlı bir gelişim göstererek cihazlara entegre edilebilmesidir. En büyük gelişme ise kütle spektrometresinin detektör olarak kullanılması ve kılcal kolonların ayırım gücünün artırılması ile kromatografi yeni bir başlangıç yapmıştır. Sıvı kromatografi ise aynı hızda gelişme göstermemiş ne zaman yüksek basınçlı pompa kullanılmaya başlanmış o andan itibaren bugünkü modern halini almıştır (Michel vd. 2002).

Diğer özelliklerinden biriside hareketli fazın polaritesine bağlı olarak eluentin gücü hareketli fazın gücüyle ölçülebilir. Başka bir özelliğinden bahis edilecek olursa kromatografide alıkonma işlemi sabit fazda çözülen maddenin mobil fazda geçerken alıkonma zamanlarına göre değişik olmasıdır ve bu alıkonma olayı dünyanın her yerinde aynıdır, ters faz kromatografisinde hem nötral hem de iyonik bileşikleri ayırmada kullanılabilir (Yiğit, 2009)

2.12.1 Yüksek performanslı sıvı kromatografisinde numune hazırlanması

Yüksek performanslı sıvı kromatografisinde tekrarlana bilirligi olan analizlere uygulanan homojen numuneler hazırlanması gerekmektedir. Bu aşama hem zahmetli hem maliyetli hem de uzun süren bir işlemdir.

Numune hazırlanmasında en önemli faktörler ise öncelikli olarak elimizde bulunan kolona zarar vermemek, pH ayarlanmasını yapılması, metoda uygun dalga boylarının aranması ve kullanılacak olan numunelerin kirlilik içermemesi gerekmektedir.

Kalıntı analizlerinde metot önemlidir. Ve numune hazırlama işlemleri birkaç aşama gerektirmektedir. Öncelikli olarak aranacak unsurlar kalıntı maddenin belirlenmesi, uygun geçerliliği olan standart maddelerin elimizde bulunması, bu bulunan maddenin de polar ve apolar çözücülerde çözüne bilmesi özelliğine sahip olmasıdır. (Örnek olarak, asetonitril vb.) İkincil olarak dikkat edilmesi gereken ise, çözücü içinde engelleyici yani olan sabit fazdaki kirliliklerden uzaklaştırılmasıdır.

2.12.2 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi için kullanılan bazı kimyasal çözücüler ve özellikleri

Çizelge 2.2. Bazı kimyasal çözücülerin özellikleri

Çözücü	UV (nm)	Viskozite	Kaynama N.	Karışabilirlik	Polarite
Asetonitril	190	0.38	81.60	11.17	5.8
Metanol	205	0.55	64.7	12	5.12
Su	190	1.0	100.0	-	10.2
Etil Asetat	256	0.45	77.11	19	4.4

Üst çizelgede verilen kimyasal maddeler hem numunenin çözücüsü hem de mobil faz olarak en çok kullanılan kimyasal ve organik maddelerdir.

Üst tarafta verilen bu kimyasal maddelerin içerisinde bulunan asetonitril hem polaritesi hem de düşük viskozitesi nedeniyle daha çok tercih edilenler arasında yer almaktadır. Asetonitrilin çözücülük oranı yüksektir. Asetonitril hem ters faz hem de katı faz ekstaksiyonun'da kullanılan bir çözücüdür. Asetonitril 'in bir başka seçici özelliği ise, su ile karışa bilirligi düşük bir kimyasal maddedir. Eğer içerisinde bulunan suyu da uzaklaştırmak istiyor iseniz az bir miktarda tuz kullanarak içindeki suyu çöktürebilirsiniz.

Etil asetat: su ile karışa bilirligi yüksektir. Pestisitler etil asetat içinde dağılma gösterme oranları düşük olduğu için fazla kullanılmazlar. Etil asetat kullanılarak yağ bazlı ürünler için özel kolonlarda R ve S izomerlerinde hesaplama işlemleri yapılabilir.

Örnek: Indoxacarp teknik maddesi iki izomerden oluşmaktadır ve iki izomerin saflık oranları farklıdır.

Methanol; bir alkol türevi olan kimyasal maddedir. Ayırımı yapılacak olan kimyasal maddeye girişim yaparak daha hızlı ve daha düzgün pik(alan) vermesini sağlar.

2.12.3 Yüksek performanslı sıvı kromatografisi için metot geçerliliği

Metotların geçerliliğindeki amaç, metotlarda yapılacak olan analiz için uygun olup olmadığının belirlenmesidir ve bu işleme validasyon denir. Validasyon da metotlar için uygulanacak akış hızı ve oranı kullanılacak nanometre (dalga) boyu hangi kimyasal çözücülerden ne kadar kullanılacağı yer almaktadır.

Metot validasyon lineer aralık, doğruluk, kesinlik (tekrarlana bilirlilik, tekrar üretilirlik), tespit limiti (Limit of dedection, LOD) ve hesaplama limiti (Limit of quantitation, LOQ) bulunarak yapılır (Yiğit, 2009).

2.13 Kalibrasyon Eğrisi, Doğrusallık, Lineer Aralık Korelasyon Katsayısı (R^2) ve Bazı Terimler

- Seçicilik: Analizi yapılacak örneklerin diğer türlerin etkisi olmadan analizin yapılması.
- Kesinlik; sonuçların birbirlerine yakınlığı standart sapma ile belirlenebilir.
- Gözlemlenebilme sınırı: analitik işlemler sonucunda tayin edilebilen en küçük konsantrasyon
- Kalibrasyon; Tekrar edilebilirlik oranları.
- Doğrusallık; Çıkan piklerin alanlarının ya da yüzdelerinin yaklaşık değeri
- Korelasyon katsayısı: iki değişken arasında doğruluğunun gücünü ve yönünü belirler. Değerler -1 ile 1 arasında olduğunda mükemmel bir ilişki vardır.
- Lineer aralık; Aktif maddelerdeki konsantrasyon sınırları, aralıkları
- Hassasiyet: Konsantrasyondaki küçük değişim anlamına gelir ve kalibrasyon eğrisinin eğimidir.
- Anlamlı rakamlar ve Yuvarlama: Rakamların analiz sonucunda istatistik sonuçlarına göre verilmesi.

2.14 Önceki Çalışmalar

2012 yılında Isparta ‘dan alınan 20 adet bal örneklerinden kalıntı analizleri yapılmıştır. Çalışma katı faz ekstraksiyonu kullanılarak yapılmış olup, yapılan analizler için kullanılan cihaz da Gaz kromatografisinin azot fosfor detektörleri takılı halde yapılmıştır. Yapılan analizler sonrasında 10 adet farklı pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Örnek: Klorpirifos (0.024ng/g) (Canbay vd., 2012).

2008 yılına Kore de 1040 adet pirinç numunesi 203 farklı pestisit kalıntısı bulmuşlardır. Yapılan analizler ise GC-MS-SIM yöntemi ile tayin edilmiştir (Nguyen vd. 2008).

Arora ve ark. 2008 yılında toprak’ da pirinçte ve suda pestisit analizleri yapmışlardır. Yapılan analizlerde ise biri hariç bütün numunelerin pestisit kalıntısı sınırlarının altında olduğu belirlenmiştir. Sonucu ise Dehradun bölgesinde ise Carbendazim (karbendazim) miktarının 0.001 mg/kg konsantrasyonunda olduğu belirlenmiştir (Arora vd. 2008).

İspanya’da 7931 adet meyve ve sebze de kalıntı analizi yapan (Vidal ve arkadaşları) 112 adet meyve ve sebzede kalıntı miktarları tolerans aralıklarından yüksek çıktığı tespit edilmiştir. (Salatalık, domates, vb.) meyve sebzelerde bulunmuştur. Kalıntı miktarı insan sağlığına zarar verebilecek oranlarda olduğu belirtilmiştir. Analizler HPLC-GC/MS ile yapılmıştır (Vidal vd. 2002).

2000 yıllarında ispanyada çeltik yetiştirilen alanların da, sulama işlemi için kullanılan suların da, kalıntı analizlerini LC-MS kullanarak sudaki asidik ve nötral herbisitleri araştırmışlardır. Sonuç olarak bazı sularda herbisit kalıntılarına rastlanmıştır (Santos vd. 2000).

Meyve sebzelerdeki kalıntı miktarının belirlenmesi için bir çalışma da Pelin AKSU tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada GC-MS cihazı kullanılmış ve seçicilik üzerine çalışılmıştır. Öncelikle 70 adet aktif madde cihaza verilerek izomerleri ile 84 madde tanımlanmıştır (LOD ve LOQ) değerleri hesaplanmış geri kazanım işlemi uygulanmıştır. Meyve ve sebzelerde kalıntılar çıkmıştır (Aksu 2007)

Ersoy vd. Tarafından Konya'da tarımsal ürünlerde 203 adet pestisit kalıntı miktarı araştırılmıştır. Toplanan, 63 adet elma, armut ve ayva örnek matrislerinde, 43 örnekte en az bir pestisit kalıntısı bulunmuştur. Analiz sonuçlarına göre, bir elma örneğinde kullanımı yasak olan Tiabendazol (TGK MRL= 10 µg/kg) pestisiti 15 µg/kg seviyede; başka bir elma örneğinde ise 6 µg/kg seviyesinde bulunmuştur. İki adet ayva örneğinde, ayvada kullanımı yasak olan Chlorpyrifos kalıntıları 8.0 ve 5.0 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Ayrıca 1 armut örneğinde de 147 µg/kg Amitraz kalıntısı bulunmuştur. Bu değer TGK MRL değeri olan 50 µg/kg değerinin yaklaşık 3 katıdır. Aynı araştırmacıların diğer bir çalışmasında domates örneğinde kullanımı yasak olan Oxamyl kalıntısı, TGK MRL değeri olan 10.0 µg/kg'ın yaklaşık 7 katı olarak bulunmuştur. Bir adet biber örneğinde 112.0 µg/kg Ethion ve 75.0 µg/kg Triazophos kalıntısı bulunmuştur. Diğer bir biber örneğinde ise 120 µg/kg Benomyl-Carbendazim (TGK MRL= 100.0 µg/kg) kalıntısı bulunmuştur. 10 adet patlıcan örneğinde ise, kullanımı yasaklanmış olan Oxamyl kalıntısı TGK MRL nin yaklaşık 11 kat olarak, yani 107.0 µg/kg seviyesinde bulunmuştur. Ayrıca 3 farklı patlıcan örnek matrisinde Imidacloprid kalıntısı (TGK MRL=20.0 µg/kg) 49.0, 190.0 ve 64.0 µg/kg olarak belirlenmiştir (Ersoy vd. 2011).

Manisa ilimizde yetişen ve Manisa'nın pazar ve marketlerinden alınarak yapılan bir kalıntı analizi de üzüm ve üzüm çeşitleri üzerine olmuştur. 2013 yılında alınan üzümler diazon iprodione chlorpyrifos ve methidathion pestisitlerini (İnsektisit) kalıntı analizleri yapılarak kalıntı miktarları belirlenmiştir üzümlerde kalıntı çıkmıştır (Cingöz 2013).

2013 yılında Cingöz ün yaptığı çalışmaya benzer bir çalışmada Toptancı tarafından yapılmıştır. Toptancı 2013 yılında tarım arazilerinin çok olduğu yerlerde buralar Akdeniz ve Ege bölgeleri başta olmak üzere üreticilerden toplanan ballardaki kalıntı miktarını analiz etmiştir. Analiz sonucunda (chlorpyrifos, cypermethrin, carbendazim, carbaryl, dichlorvos, imazalil ve metalaxy) pestisitleri belirlenmiştir. Belirlenen pestisit kalıntıları TGK limitlerini 3-4 kat üstünde bulunmuş. Sonuç olarak pestisit ilaçlarının kontaminasyon yollarıyla ballara bulaşmış olduğu kanıtlanmıştır (Toptancı, 2013).

Kahramanmaraş da yapılan bir kalıntı analizi de Maraş da yetiştirilen kırmızıbiberlerde pestisit miktarları TGK ye göre aralık sınırlarında bulunmuştur (Börekçi, 2011).

Azar ve Kıvam (2009) Bursa'nın farklı ilçelerinden marketlerinden ve pazarlarından aldıkları limonlarda pestisit kalıntısı analizi yapmışlardır. 36 adet farklı yerlerden alınan limonlarda 100 adet İnsektisit kalıntısı incelemişler ve 30 farklı örnekte de pestisit kalıntılarına rastlamışlardır. Sadece 6 örneklerinde pestisit kalıntısı çıkmamıştır. Kalıntı analizlerini Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi ile doğrulanmıştır. Ve Türk Gıda Kodeksine göre de kalıntı miktarları aralıklarından fazla pestisit kalıntısı ortaya çıkmıştır (Azar ve Kıvam, 2009).

Özkan vd. pamuk ekosisteminde kullanılan bazı pestisitlerin yumurta -lavra parazitoiti *Chelonus oculator* panzer (Hymenoptera: Braconidae) üzerine etkili araştırmasında pamuk agroekositeminde zarar veren bazı mikro organizmaların üzerine yapılan bilinçsiz ilaçlamaların bazı yararlı türler içinde tehdit oluşturduğunu araştırmışlardır. Araştırmalarında *C. oculator* üzerine olan olumsuz etkileri belirlemişlerdir çalışmalarında 25 ± 1 sıcaklıkta ve belirli orandaki nemde 16 saat aydınlık ve 8 saat karanlıkta Cyfluthrin, Chlorpyrifos-ety ve spinosad pestisit ilaçları oranlanarak ve püskürtülerek kullanılmış ve yaşam süreleri belirlenmiştir. Yapılan denemenin sonucunda Spinosad 'ın daha az miktarının etkili sonuçlar verdiği ortaya çıkmıştır (Özkan vd. 2009).

Soler vd. 2004 yılında yapılan bir çalışmada da Muğla, Antalya, Mersin, Adana sera tarla bahçe ve satış noktalarından İzmir, Bursa vb. Büyükşehirlerin açık alanlarından alıp tüketilen meyve ve sebze ürünlerinde 1532 adet alınıp pestisit analizleri yapılmış ve analizi yapılan ürünlerin 109 tanesinde Türk Gıda Kodeksi sınırlarında 23 üründe tolerans aralıklarının üstünde 1400 üründe de tespit edilebilecek seviyede kalıntı miktarlarına rastlanmıştır (Soler vd. 2004).

2003 yılında 279 adet taze dalından kopartılan biberlerde metamidofos pestisit kalıntısı incelemesi yapmışlardır. 5 adet taze kopartılmış biberde kodekse göre tolerans aralıklarının üzerinde çıkmıştır (Güngör vd. 2003).

Güngör ve arkadaşları 2002 yılında ise sebze ve meyvelerde pestisit analizi yapmışlardır. Çilek üzerine çalışan Güngör ve arkadaşları bir adet çilek de 2.18 ppm, bir adet biberde 0.08 ppm ve bir adet domateste 0.16 ppm pestisit kalıntısı (chlorpifrifos ethyl) tespit etmişlerdir. 1996-2000 yılları arasında yapılan bir kalıntı düzeyi inceleme

çalışmasında 429 adet elma, 137 adet armut, 63 adet şeftali örneklerinde ditiyokarbomatlı pestisitler açısından tarama yapılmıştır. Ve 6 elmada 2 adet armut da tolerans aralıklarının üzerinde pestisit kalıntısına rastlanmıştır. Elmada 1.39 armutta ise 1,46 oranında fazla miktarda sonuç çıkmıştır. Yine aynı örneklerde 180 adet yaş üzüm üzerinde farklı farklı pestisit analizleri yapılmış, içerisinde İnsektisit yönünde kalıntı saptanmıştır. (Chlorpyrifos-etil, bromopropilat, triklorfon, diazon vb.) pestisitler (insektisitler) incelenmiş olup 12 adet numunede tolerans değeri üzerinde kalıntılar bulunduğu bilinmektedir. Aynı çalışmada 45 adet sera domatesinde, 45 adet salatalık ve biberde de pestisit araştırması yapan Güngör tolerans değerleri üzerinde sonuçlar bulunduğunu kayıt etmiştir (Güngör vd.2002).

1997 yılında yapılan bir çalışmada ise Türkiye’de daha önceki yıllarda yasaklanmış olan karbomatlı bileşiklerin tespit edildiği bir çalışmadır. 203 adet meyve suyu örneğinde fosforlu ve karbomatlı pestisitlere rastlanmamış ama klorlanmış ve hidrokarbonlanmış İnsektisit ilaçlarının kalıntılara rastlanmıştır. Analizler HPLC, LC-MS, GC-MS cihazlarıyla yapılmıştır (Özgün vd. 1997).

Ege bölgesinde yapılan bir çalışmada da turşu için kullanılan salatalıklarda 3 karakterli 4 tekrarlı ilaçlama yapılmıştır. Salatalık çiçeklerine zarar veren böceklerin öldürülmesi ve pestisit kalıntısı kontrolü için yapılan çalışmada Thiodan Furadan pestisit ilaçları kullanılmıştır. Furadan pestisitinin etkisinin fazla olduğu kanıtlanmış ve pestisit kalıntısı bırakma miktarının azlığı HPLC tarafından tespit edilmiştir. Thiodan kalıntı miktarı 0.368 ppm, Furadan kalıntı 0.2 ppm çıkmıştır ve TGK sınırları içerisinde olduğu tespit edilmiştir (Hıncal vd. 1997).

Öğüt ve arkadaşları, 2014 yılında kirazlardaki pestisit kalıntı miktarının zamanla değişiminin belirlenmesi için Serin köyden toplanan kiraz numunelerinin örneklerini yıkayarak ve dondurarak -20 °C derecede altı ay boyunca depolamış ve her ay bir numuneyi GC (gaz kromatografisinde) analiz etmişlerdir. Yapılan çalışmada bulunana kimyasal pestisitler organofosforlu (diazinin, parathion-metil captan methidathion, ethion) (cypermethrin, deltamethrin’dir). Sonuç olarak da yıkanan ve dondurularak saklanan kirazlarda kalıntı miktarlarında azalma saptanmış (Öğüt vd. 2014).

Ersoy ve arkadaşları 2011 yılında Konya da halkın tüketimine sunulan sert kabuklu ve sert çekirdekli meyve türlerinin erik (14 adet), kayısı (7 adet), kiraz (9 adet), nektar (3 adet), şeftali (10 adet), vişne (3 adet), Antep fıstığı (2 adet) badem (6 adet) ceviz (23 adet) fındık (11 adet), gibi meyve örnekleri olmak üzere 89 adet numunede 203 adet pestisit kalıntı düzeylerini araştırmıştır. Araştırmalar LC-MS/MS ve GC-MS de yapılmış sonuçlarda ise kayısı numunesinde TGK'nin izin verdiği tolerans aralıklarından 6 kat fazla bulunduğu, kiraz numunesinde tamamen Türkiye de yasaklı olan Monocrotophos 26 µg/kg düzeyinde olduğu, vişne numunesinde yasaklanan chlorpyrifos maddesinin 929.0 µg/kg düzeyinde olduğu saptanmış ve diğer bazı numunelerde ise tolerans aralıklarının içerisinde kalıntı tespit etmişlerdir (Ersoy vd. 2011).

Polat ve Tiryaki 2017 yılında açık alanda domates yetiştiriciliği yapılan Çanakkale ilinde geleneksel mücadele yapılan alanlardan numuneler alarak QuEChERS metoduna göre analiz yapmışlardır. Analizleri LC-MS/MS cihazıyla yapan Polat ve Tiryaki analiz sonucunda 2,0-71,0 µg/kg arasında sonuç bulmuşlardır (Polat ve Tiryaki 2017).

Döğen E. Karma yemlerde pestisit düzeylerinin belirlenmesi yüksek lisans çalışmasında Ege bölgesi illeri olan Afyonkarahisar, Aydın, Denizli, İzmir, Kütahya, Manisa, Muğla ve Uşak'ta bulunan 66 adet yem fabrikasından 50 adet yem toplamış, toplanan yemleri QuEChERS yöntemiyle analizlerini GC/MS cihazlarını kullanarak yapmış, araştırma sonucunda Alachlor Chlorpyrifos Malathion Pyriproxyfen Quinalphos ve Thimeton tespit etmiş, 50 adet yem örneğinin 15 adetinin de LOQ miktarlarının üzerinde sonuç bulmuştur (Döğen, 2010).

Köycü, 2004-2005 yıllarında yapmış olduğu doktora çalışmasında Bağlarda kurşuni küf hastalığı etmeni olan (*Botrytis cinerea* Pers. Ex. Fr.)'nin önlenmesinde kullanılan fungusitlere karşı duyarlılık belirlemesi ve kimyasal mücadelesi üzerine araştırmasında şaraplık, sofralık üzümlerde ve yapraklarında inoküle edilenlerinde bazı kimyasal kalıntıları tespit etmiştir. Tespit edilen kimyasal maddeler in bazıları (cyprodinil+fludioxonil, procymidone, pyrimethalin vb.) olup yapmış olduğu çalışmada kullandığı cihazı ise GC-MS dir (Köycü, 2007).

BÖLÜM III

MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan cihazlar

pH Metre (Inolab pH 7110 set 2 (pH 720): Çözeltilerin ve örneklerin pH'larının kontrollerinde kullanıldı



Şekil 3.1. pH Metre (Inolab pH 7110 set 2 (pH 720))

Saf su cihazı (Merck Millipore Rios D1 saf su cihazı): Çözeltilerin hazırlanması ve cam malzemelerinin temizliği için kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Saf su cihazı

Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC): Herbisit kalıntısı analizleri için kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi

Ultrasonik cihazı (SK3310LHC): Analizi yapılacak numunelerin daha etkin bir çözünürlük sağlanması ve karışması için kullanıldı.



Şekil 3.4. Ultrasonik cihazı (SK3310LHC)

Filtre kâğıdı: Analizi yapılacak numunelerin analize hazırlanma aşaması sonrasında süzme işlemi için kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Filtre kâğıdı

Santrifüj: Analizi yapılacak numunelerin santrifüj için kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Santrifüj

Öğütücü değirmen: Çeltik ve Ayçiçek'inin öğütülme işlemi için kullanılmıştır.



Şekil 3.7. Öğütücü değirmen

Hassas terazi: Standart maddelerin ve analizi yapılacak örneklerin tartımında kullanıldı.



Şekil 3.8. Hassas terazi

45 mikron, 22 mikron, 5 mikron filtre: HPLC ye örnek numune ve standartlar enjekte edilmeden önce cihaza ve kolona zarar vermemesi için kullanılmıştır.



Şekil 3.9. 45 mikron, 22mikron, 5 mikron filtre

Etüv: Cam malzemelerin kurutma işlemi yapılmıştır.



Şekil 3.10. Etüv

Genel kullanım için laboratuvar malzemeleri:



Şekil 3.11. Bazı laboratuvar malzemeleri

3.1.2 Kullanılan Kimyasallar

"Dr. Ehrenstorfer" (kimyasal standartlar-Oxadiazon ve Imazamox)



Şekil 3.12. Oxadiazon ve Imazamox standart maddesi

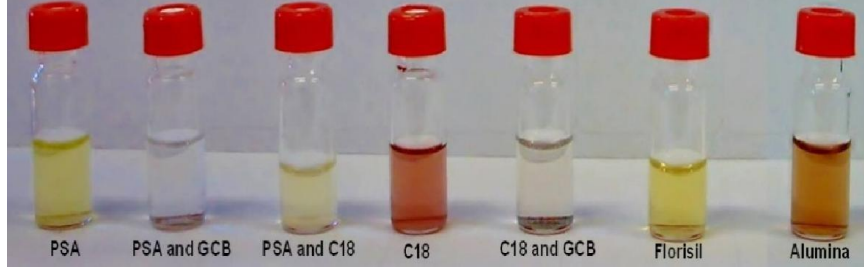
CH₃COOH- Asetik asit: Molar kütlesi 60,05 g/mol olan yoğunluğu 1.05 g/cm³ (20°C) olan kimyasal ürün.

H₂O-Saf su: Kaynama noktası 100 °C olan yoğunluğu 997 kg/m³ olan kokusuz ve tatsız bileşik.

MgSO₄-Magnezyum sülfat: Molar kütlesi 120.366 g/mol olan kimyasal madde.

CH₃CN- Asetonitril (Sigma-Aldrich) (%99,9): yoğunluğu 0.982 g/ml olan renksiz ve basit organik nitril içeren en yoğun kullanılan çözücü kimyasal bileşiktir.

Hazır pestisit kiti (/C18/PSA): Pestisit analizlerinde kullanılan hazır kit.



Şekil 3.13. Hazır pestisit kiti (/C18/PSA)

3.2 Metot

3.2.1 Çeltik ve ayçiçek numunelerinin alınması

Çeltik numuneleri ülkemizin üç farklı lokasyonundan alınmıştır. Bu lokasyonların ikisinde Oxadiazon aktif maddeli herbisit ilacı belirli kurallara uyularak tarlalara uygulanmıştır. Diğer numunemde ise herhangi bir kalıntı oluşturabilecek kimyasal madde içeren ilaç ve benzeri bir madde kullanılmamıştır.

Herbisit (Oxadiazon) ilacı kullanılan birinci lokasyon Trakya'nın Kırklareli ili Babaeski ilçesidir. Herbisit (Oxadiazon) ilacı kullanılan ikinci lokasyon Edirne ili Meriç ilçesidir. Herhangi bir kimyasal kalıntı oluşturabilecek ilaç kullanılmadan üretimi yapıp analize alınan lokasyon ise Boyabat'tır.

Numuneler Gıda Tarım ve Hayvancılık bakanlığı numune alma tebliğine bağlı kalınarak alınmıştır. Numunelerin kalıntı analizleri primer standart maddeleri ile kıyaslama yaparak (Seçici özellik), Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisinde kalıntı miktarının tayini Avrupa Standardizasyon Komitesi (CEN) Standart Metot EN 15662/2008' yöntemine ve QuChERS 2007 metotlarına göre kalıntı analizi yapılmıştır.

3.2.2 Birinci çeltik numunesinin (Trakya) süreç ve gelişim aşamaları

Kırklareli ili, Babaeski ilçesi, Karahalil köyünden tamamı 300 (dekar) olan Osmancık çeşidi ekili Çeltik üretim alanında belirli standartlara uyularak Oxadiazon ilaçlaması yapılmıştır. Yapılan ilaçlama alanında toprak yapısı kumlu killi olup, bir önceki yıl yine Çeltik ekildiği bilinmektedir. Çeltik 12.07.2016 tarihinde tarlaya ekim işlemi

yapılmıştır, tabana 30 kg/da kompoze (15-15-15) gübre kullanılmıştır. Çeltik ekiminden bir gün önce 11.07.2016 tarihinde Oxadiazon aktif maddeli herbisit ilaçlaması yapıldı.

Çizelge 3.1. Oxadiazon pestisitinin 1 dekar arazide kullanım oranı, kullanıldığı formülasyon biçimi ve pestisit litre içerisindeki aktif madde miktarının oranı

Aktif madde ve % oranı	Kullanılan ilaç miktarı	Formülasyon tipi
Oxadiazon 250 g/L	150 ml/da	Emisyon Konsantre (EC)

İlaçlama işlemi pülverizatör yardımı ile yapılmıştır. İlaçlama işleminde dekara 30 litre herbisit-(Oxadiazon) içeren su kullanılmıştır. Kalıntı analizi için alınan örneklerim hasat esnasında alınmıştır.

Çizelge 3.2. Karahalil köyünde çeltik için pestisit ilacı kullanım tarihi ve hasat tarihi

İlaçlama tarihleri	Hasat Zamanı
11.07.2016	27.10.2016

Analizi yapılacak olan numuneler 27.10.2016 tarihinde hasat sırasında alınmış olup ilaçlı alanın kenarlarından en az yarım metre civarında ve sıra sonlarına yaklaşılmamıştır. Örnekler, kombine hasat makinesi çalışırken ilaçlı alan boyunca en az 12 noktadan tesadüfî olarak alındı. Hasat edilen çeltik örnekleri ayrı ayrı kurutulmuş ve her parselde 100'er gram çeltik dane örnekleri alınıp etiketlenmiştir. Örnekler soğuk zincir özelliği korunarak -20 °C'de derin dondurucuda saklanmış ve analize kadar bekletilmiştir. Analiz esnasında 5'er gram karıştırılarak içerisinde 10 gram numune alınıp öğütülmüş ve öğütülen miktardan 0,1 gram analiz için hazırlanmıştır.

3.2.3 İkinci çeltik numunesinin (Meriç-Edirne) süreç ve gelişim aşamaları

Meriç-Edirne de bulunan tamamı 200 dekar olan, Baldo çeşidi ekili, çeltik üretim alanından örneklerim alınmıştır. Çeltik ekili tarlanın toprak yapısı kumlu olup, bir önceki yıl yine çeltik ekilmiştir. Çeltik 30.06.2016 tarihinde ekilmiş, tabana 30 kg/da (dekar) kompoze (15-15-15) gübre kullanılmıştır.

Oxadiazon maddesi içeren herbisit ilacı, çeltik ekiminden bir gün önce 29.06.2016

tarihinde yapılmıştır. İlaçlama işleminde dekara 30 L ilaçlı su kullanılmıştır.

Çizelge 3.3. Oxadiazon pestisitinin 1 dekar arazide kullanım oranı, kullanıldığı formülasyon biçimi ve pestisit litre içerisindeki aktif madde miktarına oranı

Aktif madde ve % oranı	Kullanılan ilaç miktarı	Formülasyon tipi
Oxadiazon 250 g/L	150 ml/da	Emisyon Konsantre (EC)

Çizelge 3.4. Meriç'te çeltik için pestisit ilacının ilaçlama tarihi ve hasat tarihi

İlaçlama tarihleri	Hasat Zamanı
29.07.2016	15.10.2016

Analizi yapılacak olan numuneler 15.10.2016 tarihinde hasat sırasında alınmıştır. İlaçlanan tarlanın tamamından çok sayıda bitki hasat edilmiştir. Tarla kenarlarından en az yarım metre civarına ve sıra sonlarına yaklaşılmamıştır. Örnekler, kombine hasat makinesi çalışırken parsel boyunca en az 12 noktada tesadüfi olarak alınmıştır. Hasat edilen çeltik örnekleri ayrı ayrı kurutulmuş ve her parselde 100'er gram çeltik dane örnekleri ayrılıp etiketlenmiştir. Örnekler soğuk zincir özelliği korunarak -20 °C'de derin dondurucuda saklanmış ve analize kadar bekletilmiştir. Analiz esnasında 5 er gram karıştırılarak içerisinde 10 gram numune alınıp öğütülmüş ve öğütülen miktardan 0,1 gram kadar analiz için hazırlanmıştır.

3.2.4 Üçüncü çeltik numunesinin (Boyabat) süreç gelişim ve aşamaları

Boyabat'tan alınan örnekler için tamamı 5 dekar olan Oxadiazon aktif maddeli herbisit kullanılmadığı çeltik üretim alanından alınmıştır. Cameo çeşidi çeltik 15.06.2016 tarihinde ekilmiştir.

Kalıntı analizi yapılacak olan numuneler 15.10.2016 tarihinde hasat sırasında alınmıştır. Örnekler, kombine hasat makinesi çalışırken en az 12 noktada tesadüfi olarak alınmıştır. Hasat edilen çeltik örnekleri ayrı ayrı kurutulmuş ve her parselde 100'er gram çeltik dane örnekleri ayrılıp etiketlenmiştir. Örnekler soğuk zincir özelliği korunarak -20 °C'de derin dondurucuda saklanmış ve analize kadar bekletilmiştir. Analiz esnasında 5

er gram karıştırılarak içerisinde 10 gram numune alınıp öğütülmüş ve öğütülen miktardan 0,1 gram kadar analiz için hazırlanmıştır.

3.3 Ayçiçek Dane Numunelerinin Alınması

Ayçiçek dane numuneleri herbisit olarak bilinen ve çıkış sonrası kullanılan Imazamox aktif maddeli tarım ilacının kullanıldığı iki farklı tarladan herbisit kalıntı analizi yapılmak amacıyla Gıda Tarım ve Hayvancılık bakanlığı numune alma tebliğine bağlı kalınarak alınmıştır. Ayçiçek dane numunelerinin kalıntı analizleri, primer standart maddeleri ile kıyaslanarak Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisinde, alınan numunelerin içerisindeki kalıntı miktarının tayini yapılmıştır. Analizleri yapılan lokasyonlar ise Trakya ve Kayseridir

3.3.1 Birinci ayçiçek dane numunesi (Trakya) süreç ve gelişim aşamaları

Trakya’da, Kırklareli ili, Babaeski ilçesi, Yenimahalle köyünde, tamamı 70 da (dekar) olan yağlık SANAY MR çeşidi Ayçiçek üretim alanından alınmıştır. Imazamox aktif maddesi içeren herbisit, yabancı otlarla mücadele için kullanılmıştır. Deneme alanında toprak yapısı kumlu killi olup, bir önceki yıl buğday üretimi yapılmıştır. SANAY MR çeşidi Ayçiçek tohumu yağlık üretimi için 25.05.2016 tarihinde ekilmiştir.

Imazamox aktif maddeli herbisit 05.07.2016 tarihinde ayçiçeği ve yabancı otlar 2-4 yapraklı dönemdeyken kullanılmıştır. İlaçlamada, dekara 20 litre ilaçlı su harcanmıştır.

Çizelge 3.5. Imazamox pestisitinin 1 dekar arazide kullanım oranı kullanıldığı formülasyon tipi ve pestisit litre içerisindeki aktif madde miktarının oranı

Aktif madde ve % oranı	Kullanılan ilaç miktarı	Formülasyon tipi
Imazamox 40 g/l	130 ml/da	Suda çözünen konsantre (SL)

Çizelge 3.6. Yenimahalle köyünde Imazamox ilacı kullanım ve hasat tarihi

İlaçlama tarihleri	Hasat Zamanı
05.07.2016	27.09.2016

Numuneler 27.09.2016 tarihinde hasat sırasında alınmıştır. Herbisit ilacı kullanılmış tarladan her parselin tamamından çok sayıda bitki hasat edilmiştir. Örnek alınırken ilaçlı alanın kenarlarından en az yarım metre civarına ve sıra sonlarına yaklaşılmamıştır. Örnekler, kombine hasat makinesi çalışırken parsel boyunca en az 12 noktada tesadüfi olarak alınmıştır. Hasat edilen Ayçiçek dane örnekleri ayrı ayrı kurutulmuş ve her parselde 100'er gram dane numuneleri ayrılıp etiketlenmiştir. Örnekler soğuk zincir özelliği korunarak -20 °C'de derin dondurucuda saklanmış ve analize kadar bekletilmiştir. Analiz esnasında 5 er gram karıştırılarak içerisinden 10 gram numune alınıp öğütülmüş ve öğütülen miktardan 0,1 kadar analiz için hazırlanmıştır.

3.3.2 İkinci ayçiçek dane numunesi (Kayseri) süreç ve gelişim aşamaları

Kayseri ili Kocasinan ilçesi Güneşli kasabasında tamamı 5 da (dekar) olan Ayçiçek üretim alanında herbisit uygulaması yapılmış alandan alınmıştır. Yabancı ot mücadelesi alan Küçük olduğu için (5 da) çapa ile yapılmıştır. Örnek alınan alanda toprak yapısı ağır killi ve humuslu olup bir önceki yıl nohut ekilmiştir. Ayçiçek 23.06.2016 tarihinde ekilmiştir.

Numuneler 27.07.2016 tarihinde hasat sırasında alınmıştır. Örnekler, işçiler kesim işlemini yaparken parsel boyunca en az 12 noktada tesadüfi olarak alınmıştır. Hasat edilen Ayçiçek örnekleri ayrı ayrı kurutulmuş ve her parselde 100'er gram Ayçiçek dane örnekleri ayrılıp etiketlenmiştir. Örnekler soğuk zincir özelliği korunarak -20 °C'de derin dondurucuda saklanmış ve analize kadar bekletilmiştir analiz esnasında 5 er gram karıştırılarak içerisinden 10 gram numune alınıp öğütülmüş ve öğütülen miktarında 0,1 gram kadar analiz için hazırlanmıştır.

Alınan ayçiçeği numunelerin kalıntı analizlerini primer standart maddeleri ile kıyaslama yaparak Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisinde kalıntı miktarının tayini yapılmıştır

3.4 Çeltik ve Ayçiçek Dane Numunelerinin Analize Hazırlanması

Her bir tarladan alınan 12 farklı numunenin içerisinden 5 gram alınarak karıştırma işlemi yapılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra 60 gram karıştırılmış olan çeltikten

10 gram numune alınıp dış tarafındaki kavuzlar çıkarılmış ve öğütülmüştür öğütülen miktar içerisinde de 0,1 gram numune tartılmıştır.



Şekil 3.14. Pestisit kalıntısı aranan numunelerin ilk sanikasyon sonrası görünümü ve örnekler bakış

3.5 Çeltik Numunesinin Kromatoğrafik Şartları ve Analiz Koşulları

Üç farklı yerden alınan çeltik numunelerinde kalıntı analizi için hazırlanan Oxadiazon standart maddesinin ve numuneleri için uygun kromatoğrafik şartları alt tarafta belirtilmiştir.

Çizelge 3.7. Çeltik numunesinin kromatoğrafik şartları ve analiz koşulları

Cihaz marka ve modeli:	Shimadzu HPLC (detektör Spd-20A) -(Fırın CRO-10AS vp) -(ve UV LC-20AT)
Kolon:	Phenomex c18 kolon
Mobil faz A:	Asetonitril HPLC Saflıkta
Mobil faz B:	Su HPLC Saflıkta
Mobil faz C:	Methanol
Enjeksiyon miktarı:	10-40 mikro litre μ L
Akış hızı:	1.0 ml/dk.
Kolon Sıcaklığı:	35 °C
Pik çıkış noktası:	3.5dk-4.0 dk.
Pik tutulma anı:	3.73 dk.
Dalga boyu:	235 nanometre
Akış oranı:	90(ACN):10(SU)



Şekil 3.15. HPLC C18 kolon

3.6 Ayçiçek Numunesinin Kromatografik Şartları ve Analiz Koşulları

İki farklı şehirden alınan çekirdek numunelerinde kalıntı analizi için hazırlanan Imazamox standart maddesinin ve numuneleri için uygun kromatografik şartları alt tarafta belirtilmiştir.

Çizelge 3.8. Çekirdek numunesinin kromatografik şartları ve analiz koşulları

Cihaz marka ve modeli:	Shimadzu HPLC (detektör Spd-20A) -(Fırın CRO-10AS vp) -(ve UV LC-20AT)
Kolon	Phenomex c18 kolon
Mobil faz A:	Asetonitril HPLC Saflıkta
Mobil faz B:	Su HPLC Saflıkta
Mobil faz C:	Methanol
Enjeksiyon miktarı:	10-40 mikro litre μL
Akış hızı:	1.0 ml/dk.
Kolon Sıcaklığı:	40 °C
Pik çıkış noktası:	1.8dk-2.2 dk.
Pik tutulma anı:	1.86 dk.
Dalga boyu:	270 nanometre
Akış oranı:	%100 Asetonitril

3.7 Cam Malzemelerin Temizlenmesi

Deneylerde kullanılan malzemeler önce Asetonla yıkanmış etüvde kurutulmuş kuruyan malzemeler 1 M HNO_3 tekrardan işlem yapılmış arkasından distile saf su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur

3.8 Pestisit Analizi Yapılacak Numuneler İçin Standartın Hazırlanması

3.8.1 Standart hazırlanması

Standart hazırlama işlemi için Sertifikalı Referans Malzeme kullanılarak yapılmıştır. Katı halde alınan pestisitlerden öncelikli olarak uygun çözücüde Asetonitril de çözerek stok standart hazırlanmıştır. Katı formda bulunan etkili maddelerden 100-1000 ppm ana stok çözeltiler hazırlanarak öncelikle 10 ile 50 ppm ara stok ve ara stoktan da 2 ppm'lik

etkili maddeleri içerecek stok mix karışım çözeltisi Asetonitril ile oluşturuldu 2 ppm'lik mix karışımdan aşağıda belirtilen konsantrasyonlarda blank numuneleri (matrisler) ile standart çözeltiler hazırlanarak 2,5-5-10-25-50-100 ppb lik noktaları içeren kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Etken maddelerin kalibrasyon grafikleri hazırlanırken mix kalibrasyon noktaları aralığı değiştirilebilir.

Çizelge 3.9. Standart hazırlanması

ppm	Alınacak miktar	Tamamlama hacmi ACN	Ara stok konsantrasyonu	Alınacak miktar	Tamamlanan Hacim	Son Hacim	Kalibrasyon noktaları
	25		25				2,5
	50		50				5
	100		100				10
2 ppm	250	2000µl ACN	250	100 µl	750µl ACN+ 150 µl matris	1000µl	25
	500		500				50
	1000		1000				100

BÖLÜM IV

ARAŞTIRMALAR TARTIŞMALAR VE BULGULAR

4.1 Kalıntı Miktarı Hesaplaması

Standart hazırlama işlemi için Sertifikalı Referans Malzeme kullanılarak yapılmıştır. Katı halde alınan pestisitlerden öncelikli olarak uygun çözücüde Asetonitril de çözerek stok standart hazırlanmıştır. Katı formda bulunan etkili maddelerden 100-1000 ppm ana stok çözeltiler hazırlanarak öncelikle 10 ile 50 ppm ara stok ve ara stoktan da 2 ppm lik etkili maddeleri içerecek stok mix karışım çözeltisi Asetonitril oluştururdu (2 ppm'lik mix karışımdan aşağıda belirtilen konsantrasyonlarda blank numuneleri (matrisler) ile standart çözeltiler hazırlanarak 2,5-5-10-25-50-100 ppb lik noktaları içeren kalibrasyon grafiği oluşturulur. Etkin maddelerin kalibrasyon grafikleri hazırlanırken mix kalibrasyon noktaları aralığı değiştirilebilir.

Çizelge 4.1. HPLC için standart hazırlanması

ppm	Alınacak miktar	Tamamlama hacmi ACN	Ara stok konsantrasyonu	Alınacak miktar	Tamamlanan Hacim	Son Hacim	Kalibrasyon noktaları
	25		25				2,5
	50		50				5
	100		100				10
2 ppm	250	2000µl ACN	250	100 µl	750µl ACN+ 150 µl matris	1000µl	25
	500		500				50
	1000		1000				100

4.2 Çeltik ve Ayçiçek Pestisit Kalıntı Analizleri

Homojen ize edilmiş üründe 50 ml numune şişesine 01.gram numunenin üzerine 20 ml HAc: ACN (v/v) 0,04 g susuz MgSO₄ İlave edilir. Ultrasonik banyoda 1 saat boyunca sanikasyon yapılır. 0,01 g NaAC ilave edilip tekrar Ultrasonik banyoda 1 saat boyunca sanikasyon yapılmıştır. Bu işlemin arkasından Üzerine hazır pestisit kiti ilave edilmiştir. (/C18/PSA) tekrar Ultrasonik banyoda 1 saat boyunca sanikasyon yapılmıştır. Sanikasyon işlemi bittikten sonra santrifüj de 1 dakika 1500 devirde (rcf) çalıştırılmış arkasından 0.22 µ(mikron) filtrelerden geçirilerek 100 mL ACN ile seyreltilmiştir.

HPLC de analizi yapıldı. Avrupa Standardizasyon Komitesi (CEN) Standart Metot EN 15662/2008' seçici pestisit miktarı analizleri ve QuChERS 2007 metotlarına göre kalıntı analizi yapılmıştır.

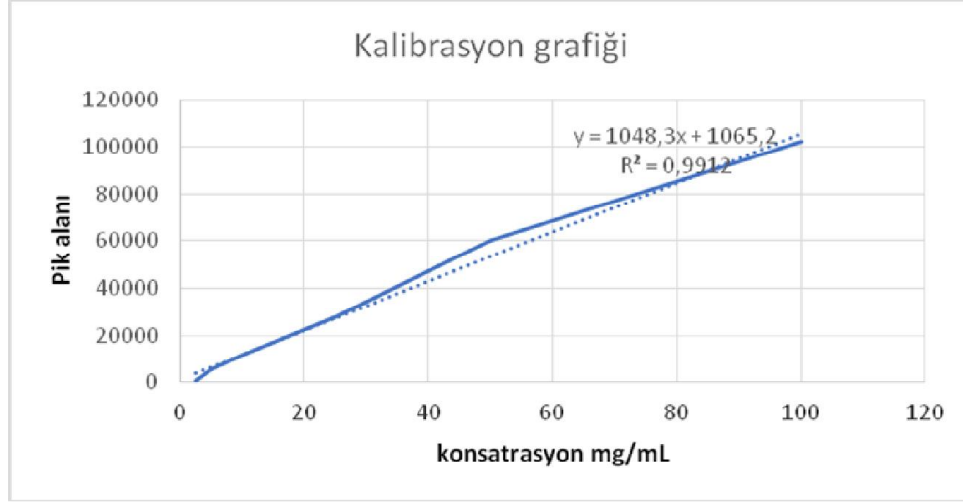
4.2.1 Trakya çeltik pestisit kalıntısı hesaplaması

Trakya: Kırklareli ili, Babaeski ilçesi, Karahalil köyünden alınan numuneden tartım işlemi yapıldıktan sonra gerekli ön işlemler yapılır. Analizi yapılacak numuneler verilmeden önce kalıntı analizi yapılacak numunenin standartları enjeksiyon yapılmış ve şartları kontrol edilmiştir. Kalibrasyon eğrisi kullanılarak analiz edilen numunede bulunan pestisit miktarları cihaz tarafından hesaplanmıştır. Seyreltme işlemi uygulanan numunelerde seyreltme faktörü göz önünde bulundurularak hesaplama yapılır.

Sonuç: (mg/kg) = cihaz sonucu ppm *Seyretme faktörü/1000

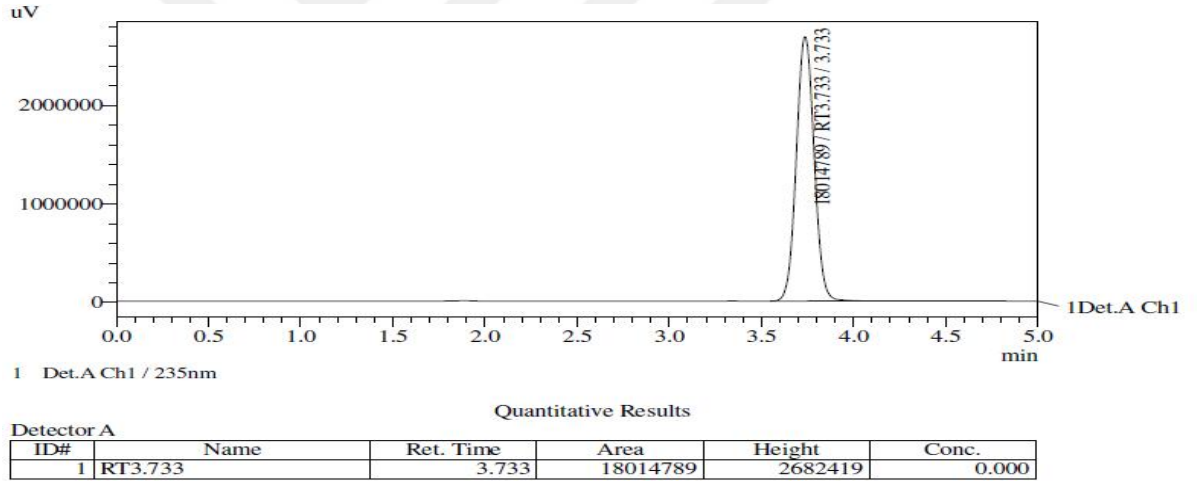
Çizelge 4.2. Trakya, Kırklareli'nden alınan çeltik numunesi analizi ve kalibrasyon grafiği

Numune adı	Analiz pik alanı	Pik yüksekliği	Konsantrasyon(mg/mL)	Tutulma zamanı	Hesaplanan konsantrasyon	Doğruluk
Trakya çeltik-01	325	47	2,5	3,65	<0	N/A
Trakya çeltik-02	5513	774	5	3,68	5,02	100,4
Trakya çeltik-03	11720	1788	10	3,7	9,12	91,2
Trakya çeltik-04	27954	4344	25	3,7	26,1	104,4
Trakya çeltik-05	60206	9301	50	3,68	53,1	106,2
Trakya çeltik-06	102463	15940	100	3,65	97,7	97,7



Şekil 4.1. Kalibrasyon grafiği

4.2.1.1 Oxadiazon standart maddesinin ve numunesinin kromatografik gösterimi



Şekil 4.2. Oxadiazon primer standart maddesinin alan, tutunma zamanı ve pik gösterimi

Çizelge 4.3. Oxadiazon standart maddesinin tutunma zamanı ve pik alanları

RT (Tutunma Zamanı)	Pik Alanı
3,74 dk.	18001205
3,73 dk.	18003792
3,73 dk.	18014789
3,74 dk.	18026092
3,75 dk.	18077123
Ortalama	18004463

Trakya çeltik numunesinin kalıntı miktarı.

Sonuç: Teşhis Limiti (ppm) = 0.005 ppm=(mg/kg)

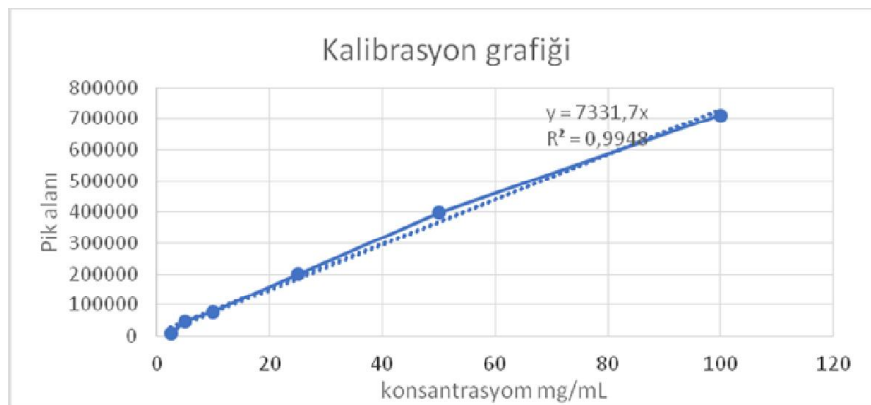
4.2.2 Meriç çeltik kalıntı hesaplaması

Meriç-Edirne'den alınan çeltik numunelerinin tartım işlemi yapıldıktan sonra gerekli ön işlemler yapılmıştır. Analizi yapılacak numuneler verilmeden önce kalıntı analizi yapılacak numunenin standartları enjeksiyon yapılmış ve şartları kontrol edilmiştir. Kalibrasyon eğrisi kullanılarak analiz edilen numunede bulunan pestisit miktarları cihaz tarafından hesaplanmıştır. Seyretme işlemi uygulanan numunelerde seyretme faktörü göz önünde bulundurularak hesaplama yapılır.

Sonuç: (mg/kg) = cihaz sonucu ppm *Seyretme faktörü/1000

Çizelge 4.4. Meriç'ten alınan çeltik numunesinin analiz ve kalibrasyon grafiği

Numune adı	Analiz pik alanı	Pik yüksekliği	Konsantrasyon(mg/ml)	Tutulma zamanı	Hesaplanan konsantrasyon	Doğruluk
Meriç çeltik-01	8250	2146	2,5	3,65	<0	N/A
Meriç çeltik-02	46396	14650	5	3,64	5,34	107
Meriç çeltik-03	76808	26553	10	3,65	9,56	95,6
Meriç çeltik-04	200209	68562	25	3,65	26,7	107
Meriç çeltik-05	398001	122659	50	3,54	54,1	108
Meriç çeltik-06	712645	238016	100	3,65	97,7	97,7



Şekil 4.3. Kalibrasyon grafiği

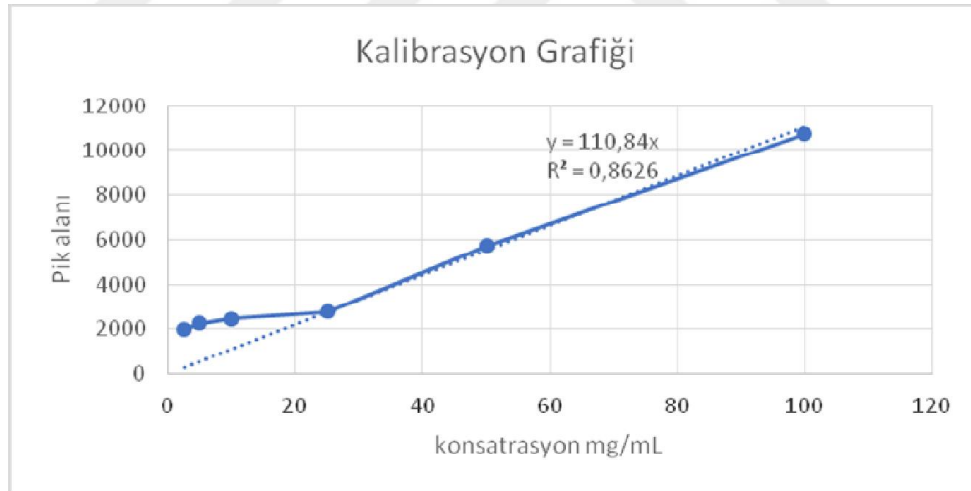
Meriç çeltik numunesinin kalıntı miktarı.

Sonuç: Teşhis Limiti (ppm) = 0.003 ppm=(mg/kg)

4.2.3 Boyabat çeltik kalıntı hesaplaması

Çizelge 4.5. Boyabat tan alınan çeltik numunesinin analiz ve kalibrasyon grafiği

Numune adı	Analiz pik alanı	Pik yüksekliği	Konsantrasyon(mg/ml)	Tutulma zamanı	Hesaplanan konsantrasyon	Doğruluk
Boyabat çeltik-01	2000	200	2,5	3,65	<0	N/A
Boyabat çeltik-02	2281	221	5	3,65	<0	N/A
Boyabat çeltik-03	2480	238	10	2,75	<0	N/A
Boyabat çeltik-04	2788	241	25	3	<0	N/A
Boyabat çeltik-05	5729	2738	50	6,69	<0	N/A
Boyabat çeltik-06	10720	1788	100	3,69	<100	100



Şekil 4.4. Kalibrasyon grafiği

Meriç çeltik numunesinin kalıntı miktarı.

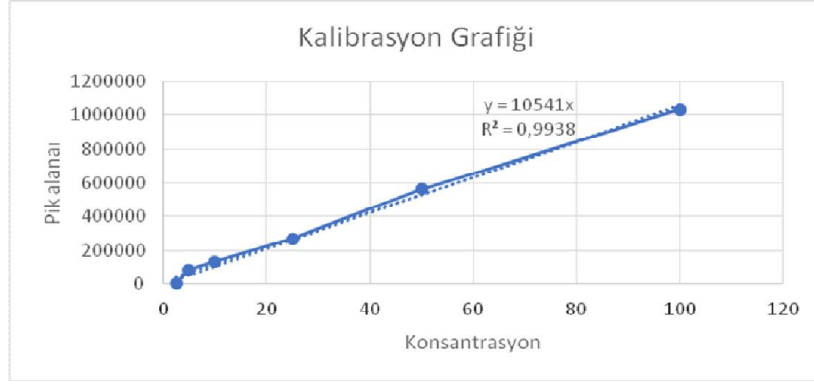
Sonuç: Teşhis Limiti (ppm) = Hesaplama limitinin altında

4.2.4 Trakya ayçiçek dane kalıntı hesaplaması

Trakya: Kırklareli ili, Babaeski ilçesi, Karahalil köyünden alınan numuneler Homojenize edilmiş üründe 50 ml numune şişesine 01.gram numunenin üzerine 20 ml HAc: ACN (v/v) 6 g susuz MgSO₄ İlave edilir. Ultrasonik banyoda 1 saat boyunca sanikasyon yapılır. 1,5 gram NaAC ilave edilip tekrar Ultrasonik banyoda 1 saat boyunca sanikasyon yapılmıştır. Bu işlemin arkasından üzerine hazır pestisit kiti ilave edilmiştir. (/C18/PSA) tekrar Ultrasonik banyoda 1 saat boyunca sanikasyon yapılmıştır. Sanikasyon işlemi bittikten sonra santrifüj de 1 dakika 1500 devirde (rcf) çalıştırılmış arkasından 0.22 µ(mikron) filtrelerden geçirilerek HPLC de analizi yapılmıştır. Avrupa Standardizasyon Komitesi (CEN) Standart Metot EN 15662/2008' e göre ve QuChERS 2007 metotlarına göre kalıntı analizi yapılmıştır.

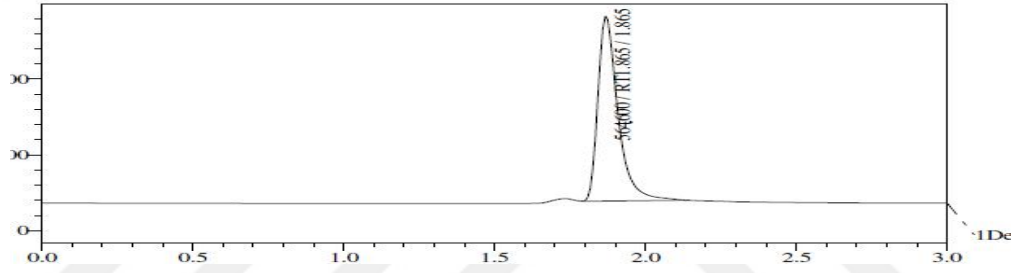
Çizelge 4.6. Trakya ayçiçek dane kalıntı miktarı analizi ve kalibrasyon grafiği

Numune adı	Analiz pik alanı	Pik yüksekliği	Konsantrasyon(mg/ml)	Tutulma zamanı	Hesaplanan konsantrasyon	Doğruluk
Trakya ayçekirdek-01	3150	586	2,5	1,86	<0	N/A
Trakya ayçekirdek-02	85649	11083	5	1,85	4,9	98
Trakya ayçekirdek-03	136221	23985	10	1,86	9,8	98
Trakya ayçekirdek-04	271811	50878	25	1,87	26,7	106,8
Trakya ayçekirdek-05	564600	122088	50	1,86	49,6	99,2
Trakya ayçekirdek-06	1029040	216981	100	1,87	99,5	99,5



Şekil 4.5. Kalibrasyon grafiği

4.2.4.1 Imazamox ayçiçek dane (Trakya-Kırklareli) numunesinin kromatografik gösterimi

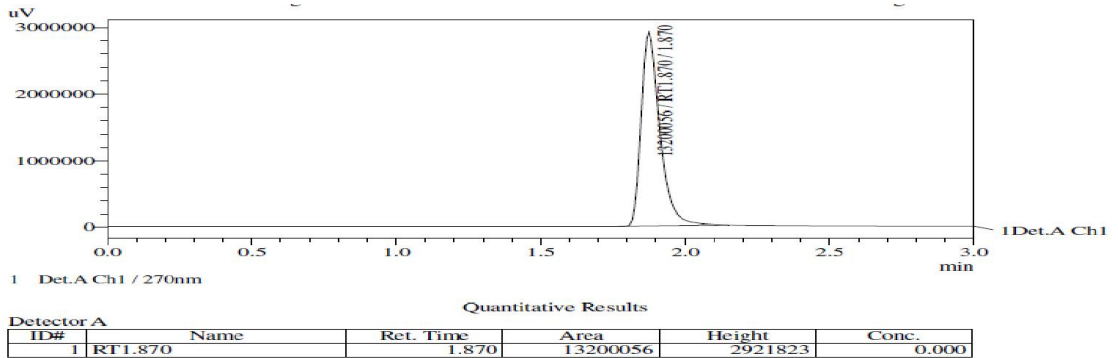


Şekil 4.6. Trakya ayçiçek kalıntı numunesi (100 kat büyütülmüş hali)

Trakya Ayçiçek dane numunesinin kalıntı miktarı.

Sonuç: Teşhis Limiti (ppm) = 0.00767 ppm=(mg/kg)

4.2.4.2 Imazamox standart maddesinin kromatografik gösterimi



Şekil 4.7. Imazamox standart maddesinin kromatografik gösterimi

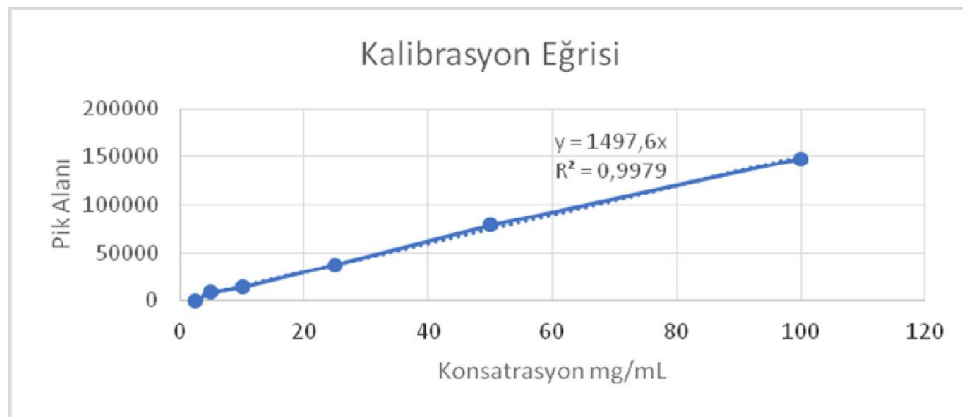
Çizelge 4.7. Imazamox standart maddesinin analiz sonucu kısaltılmış hali

RT (Tutulma Zamanı)	Pik Alanı
1,86 dk.	13113908
1,86 dk.	13171631
1,87 dk.	13200056
1,86 dk.	13251142
1,86 dk.	13266238
Ortalama	13200595

4.2.5 Kayseri ayçiçek dane kalıntı miktarı hesaplaması

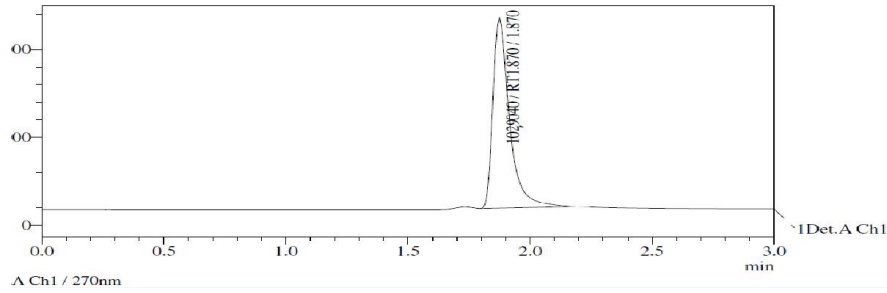
Çizelge 4.8. Kayseri ayçiçek dane numunesinin analiz ve kalibrasyon grafiği

Numune adı	Analiz pik alanı	Pik yüksekliği	Konsantrasyon (mg/ml)	Tutulma zamanı	Hesaplanan konsantrasyon	Doğruluk
Kayseri ayçekirdek-01	391	54	2,5	1,72	<0	N/A
Kayseri ayçekirdek-02	8465	1082	5	1,86	5,64	112,8
Kayseri ayçekirdek-03	13959	1920	10	1,85	9,6	96
Kayseri ayçekirdek-04	37374	4001	25	1,86	24,9	107
Kayseri ayçekirdek-05	79013	7593	50	1,85	52,7	105,4
Kayseri ayçekirdek-06	147846	14192	100	1,85	98,5	98,5



Şekil 4.8. Kalibrasyon grafiği

4.2.5.1 Imazamox çekirdek (Kayseri) numunelerinden kromatografik örnek gösterimi



Şekil 4.9. Kayseri çekirdek numunesinin kromatografik gösterimi (100 kat büyütülerek verilmiştir)

Kayseri Ayçiçek dane numunesinin kalıntı miktarı.

Sonuç: Teşhis Limiti (ppm) = 0.0011 ppm=(mg/kg)

4.3 HWO, FAO ve Türkiye’de ki Kalıntı Miktarları

Çizelge 4.9. HWO, FAO ve Türkiye’de ki MRL değerleri üst sınır

HERBİSİT	FAO ve WHO	TÜRKİYE
OXADİAZON	0,02 mg/kg	0,02 mg/kg
İMAZAMOX	0,05 mg/kg	0,05 mg/kg

4.4 Yapılan Analiz Sonuçları ve Yorumu

Çizelge 4.10. Yapılan analiz sonuçları

NUMUNE LOKASYONLARI	ANALİZ SONUÇLARI	ANALİZ METODU
Çekirdek Kayseri (Imazamox)	0.0011 mg/kg	(EN-15662) HPLC- QuChERS 2007
Çekirdek Trakya (Imazamox)	0.00767 mg/kg	(EN-15662) HPLC- QuChERS 2007
Çeltik Trakya (Oxadiazon)	0.005 mg/kg	(EN-15662) HPLC- QuChERS 2007
Çeltik Meriç (Oxadiazon)	0.003 mg/kg	(EN-15662) HPLC- QuChERS 2007
Çeltik Boyabat (Oxadiazon)	Hesaplama limiti altında mg/kg (G.A)	(EN-15662) HPLC- QuChERS 2007

Türkiye'nin bazı bölgelerinden alınan çeltik ve çekirdek numunelerinde Avrupa Standardizasyon Komitesi (CEN) Standart Metot EN 15662/2008' e göre ve QuChERS 2007 metotlarına göre kalıntı analizi yapılmıştır.

Yapılan analizlerde Astranova Tarım Ticaret AŞ'nin analitik cihazları kullanılmıştır. Yapılan tez çalışması neticesinde Kayseri ve Kırklareli'nden (çekirdek), Meriç, Trakya ve Boyabat'tan (çeltik) numuneleri analiz edilmiştir. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tebliğine uygun şekilde toplamda 5 adet numune alınmıştır. Analizi yapılan numunelerimde Herbisit kalıntıları TGK, WHO VE FAO'nun tolerans aralıkları içerisinde bulunmuştur.



BÖLÜM V

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ülkemizin ekolojik zenginliği nedeniyle tarım arazilerinde pestisit (Herbisit, İnsektisit, fungusit vb.) ilaçlarının kullanılması zorunlu bir hal almaktadır. Eğer pestisit ilaçları gerekli miktarlarda ve gerekli zamanlarda kullanılmaz ise, tarım ürünlerinin kalitesinde ve veriminde yaklaşık olarak %45 ila %65 arasında zarar ve verim kaybına yol açmaktadır.

Ülkemizde bu kayıp oranlarını en aza indirgeyebilmek için birden fazla aktifi içiren kimyasal ihtiva eden ya da belirlenen ilaçlama miktarını aşarak birden fazla kez kimyasal ilaçlamalar yapılmaktadır. Bu yapılan ilaçlamanın ekolojik çevreye verdiği zarar da doğru oranda artmakta hava, su, toprak ve tüketilen gıda maddeleri ile insan, hayvan ve çevredeki organizmalara zarar vermektedir. Bununla birlikte hedef organizmalarda ise kullanılan kimyasala karşı direnç oluşmakta ve fitotoksitite oluşturabilmektedir (Yıldırım 2000).

Türkiye de yapılan pestisit kalıntı analizlerine daha fazla önem verilmeli daha çok analizler yapılmalıdır. Yapılan analizlere maddi ve manevi kaynaklar devlet tarafından sağlanmalıdır.

Türkiye de kullanılmasına izin verilen pestisit ilaçlarının belirtilen kullanım oranlarına dikkat edilmeli, bu sayede hem ekolojik çevreye hem de insan vücuduna kimyasal madde girişi engellenmelidir.

Pestisit ilaçlarının kullanımında üzerinde yazan kurallara uyulmalı, ziraat mühendisleri ve veterinerlerin bu ilaçlar hakkında ki bilgilerine başvurulmalıdır.

Ülkemizde kullanılmasına izin verilen pestisit kalıntısı bırakabilecek ilaçlar için, gerekli önlemlerle tarım işçileri korunmalıdır.

Tarım işçilerine ve çiftçilere gerekli bilgilendirmeler yapılmalıdır.

Pestisit kalıntısı bırakabilecek kimyasal ürün üreten fabrikaların, üretilen kimyasal ürünlerin üzerine gerekli bütün bilgilerin yazılması gerekmektedir. Örneğin; pestisit ilacına fazla doğrudan maruz kalınmaması gerektiği, zehirlenme şüphesi olduğunda yapılması gereken ilk yardım bilgileri verilmelidir.

Bu bilgiler, sadece pestisit ilacı üreten fabrikalardan, satışa sunan bayilerden değil; Pestisit hakkında bilgisinin olduğu tasdiklenmiş insanlardan. (Mühendislerden-kimyagerlerden, -devlet görevlilerinden), bakanlıklardan, Tarım Kredi Kooperatifleri ve Ziraat Odaları vb. diğer kooperatiflerden bilgiler alınarak zirai ilaçlama yapılmalıdır.

Yapılan bu çalışmada ülkemizin belirli bölgelerinden alınan çeltik ve ayçiçeklerinde; içerisindeki kalıntı miktarlarının Türk Gıda Kodeksine ve FAO' ya WHO' ya pestisit kalıntı tolerans aralıkları içerisinde olup olmadığı araştırılmıştır.

Araştırma sonucunda Türkiye'nin belirli bölgelerinden alınan 2 adet çekirdek ve 3 adet çeltik numunelerinin analizleri sonucunda Türk Gıda Kodeksine, FAO ve WHO'nun kalıntı sınır tolerans değerleri aralığında bulunmuştur.

KAYNAKLAR

Aksu, P., “Meyve sebzelerde pestisit kalıntıları GC-MS de kalıntı analizlerin de yöntem geliştirmesi”, Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gıda Mühendislięi Anabilim Dalı 2007.

Anonim, <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2014/08/20140825M1-1.htm>, 2016

Arioęlu, H., “Ayçiçeği Yetiştiriciliği”, *Çukurova Üniversitesi*, (www.ziraatci.com), Ekim, 2016.

Arora, S., Mukherjee, I. and Trivedi T. P., "Determination of pesticide residue in soil, water and grain from IPM and non-IPM field trials of rice", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 81, 373-376, 2008.

Atabey, T., “Edirne Yöresinde Üretilen Pirinçlerde Pestisit Tayini”, *Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ, 2016.

Azar, I. ve Kıvan, M., "Bursa'da pazardan alınan limonlarda bazı insektisit kalıntılarının belirlenmesi", *Türkiye III. Bitki Koruma Kongresi Bildirileri*, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, Van, Bildiri Özetleri: 16, 2009.

Börekeçi, Ö. M., “Kahramanmaraş kırmızı biber tarım alanlarının organik üretime uygunluğunun, pestisit kullanımı ve kalıntı düzeyleri bakımından incelenmesi”, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş, 2011.

Cingöz, Ş., “Kurutma işleminin üzümdeki bazı pestisit kalıntıları üzerine etkisi”, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, *Yüksek Lisans Tezi*, Tokat, 2013.

Delen, N., Fungusitler, *Nobel Yayınları*, No:1 1360, Ankara, 2008.

Di Muccio, A., Fidente, P., Barbini, D.A., Dommarco, R., Seccia, S. and Marrica, P., “Application of solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry to the determination of neonicotinoid pesticide residues in fruit and vegetables”, *J Chromatogr A*. 2006 Mar 3, 1108(1), 2006

Dönmez, D., Pirinç, *Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü*, TEAE-BAKIŞ, 9(4), 1-4, 2007.

Döğen, E., “Karma Yemlerde Pestisit Düzeyinin Belirlenmesi”, Yüksek Lisan Tezi, *Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tekirdağ, 2010.

Durmuşoğlu, E. ve Çelik, C., “Türkiye’de pestisit kalıntıları üzerinde yapılan çalışmalar”, *Türkiye Entomoloji Dergisi*, 25 (1), 65-80, 2001.

Ersoy, N., Tatlı, Ö., Özcan, S., Evcil, E., Coşkun, L.Ş. ve Erdoğan, E., “Sert Çekirdekli ve Sert Kabuklu Meyve Türlerinde Bazı Pestisit Kalıntıları”, *Selçuk Üniversitesi Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 25(1), 2011.

Ersoy, N., Tatlı, Ö., Özcan, S., Evcil, E., Coşkun, L.Ş. ve Erdoğan, E., “LC-MS/MS ve GC-MS’ le Bazı Sebze Türlerinde Pestisit Kalıntılarının Tespiti”, *Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 25 (3): 79-85, 2011.

Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, *Edirne İl Müdürlüğü Faaliyet Raporu*, 2011.

Giray, H. ve Soysal, A., “Türkiye’de Gıda Güvenliği ve Mevzuatı”, *TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni*, 6 (6), 485- 490, 2007.

Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z., Pestisitler, *Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi*: 52. Ankara, 1997.

Güngör, T., Urkun, T. ve Er, E., “Gıdalarda katkı ve bulaşanların izlenmesi”, *Bursa Gıda Kontrol Araştırma Enstitüsü Yayınları*, Bursa, 2002.

Güngör, T., Urkun, T. ve Er, E., "Gıdalarda katkı kalıntı ve bulaşanların izlenmesi", **Bursa Gıda Kontrol Araştırma Enstitüsü Yayını**, Bursa, 2003.

Canbay, S. S., Öğüt, S., Yılmaz, M. ve Küçüköner, E., "Seçilen Bazı Pestisitlerin Bal Örneklerinde Analizi", **Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, cilt.16, ss.1-5, 2012

Hıncal, P., Kaya, N., Hepdurgun, B., Yaşarakıncı, N., Büyükurvay, S. ve Karaca, C., "Ege Bölgesinde Yetiştirilen Turşuluk Hıyar Bitkisindeki Zararlılara Karşı Mücadele Programının Uygulanması ve Kullanılan Bazı Preparatların Üründeki Kalıntı Miktarları Üzerine Araştırmalar", **Bitki Koruma Bülteni**, 37 (3-4), 173-180, 1977.

Klaassen, C.D., Casarett&Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons, 6th Edition, **McGraw-Hill**, USA, 2001.

Koesukwıwat, U., Lehotay, S.J. and Leepıatpıboon, N., "Fast, low-pressure gas chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry for analysis of 150 pesticide residues in fruits and vegetables", **Journal of Chromatography A**, 1218 (2011): 7039– 7050, 2011.

Köycü, N.D., "Bağlarda Kurşuni Küf Hastalığı Etmeni (Botrytis cinerea Pers.Ex. Fr.)'nin Kullanılan Fungisitlere Karşı Duyarlılık Düzeylerinin Belirlenmesi ve Kimyasal Mücadelesi Üzerine Araştırmalar", **Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ, 2007.

MEB, "Pestisitler", **Çevre Sağlığı Dergisi**, Ankara, 2012.

Michel, M. and Buszewski, B., "HPLC determination of pesticide residue isolated from food matrices", **J of Liquid Chroma. & Related Technologies**, 25, 2293-2306, 2002.

Nguyen, T.D., Han, E. M., Seo, M. S., Kim, S.R., Yun, M.Y., Lee, D.M., and Lee, G.H., "A multi-residue method for the Gas Chromatography/Mass Spectrometry", **Analtica Chimica Acta**, 619, 67-74, 2008.

Niessen, W.M.A., “Group-specific fragmentation of pesticides and related compounds in liquid chromatography–tandem mass spectrometry”. *Journal of Chromatography A*, 1217, 4061–4070, 2010.

Yiğit, N. “Bazı meyve ve sebzelerde pestisit kalıntılarının analizinde HPLC ile çoklu kalıntı analizi metodunun geliştirilmesi” Gazi Üniversitesi, *Sağlık Bilimleri Enstitüsü Besin Analizleri ve Beslenme Bilim Dalı*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2009.

Öğüt, S., Canbay, H.S. ve Yılmaz, M., “Dondurarak saklanan kirazlardaki pestisit kalıntı miktarının zamanla değişimi”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 118 (1), 72-77, 2014.

Özgün, O., Boncuk, H., Sarıgül, A., Atamar, P., Yüksel, L., Salcı, B. ve Şenöz, B., "Meyve sularında bazı pestisit kalıntıları üzerine araştırmalar", *TAGEM İl Kontrol Laboratuvarı Müdürlüğü*, Genel Yayın, No: 35, Özel Yayın No: 31, Ankara, 1997.

Özkan, C. vd., “Pamuk ekosisteminde kullanılan bazı pestisitlerin yumurta -lavra parazitoiti *chelonus oculator* panzer (*Hymenoptera: Braconidae*) üzerine etkileri”, *Türkiye III. Bitki Koruma Kongresi Bildirileri*, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, Bildiri Özetleri, Van, 2009.

Sannino, A., “Pesticide residues”, In: D. Barcelo Y. Pico (Editors), *Comprehensive Analytical Chemistry; Food Contaminants and Residue Analysis*, *Elsevier*, pp. 257-305, Amsterdam, 2008.

Santos, T.C.R., Rocha, J.C. and Barcelo, D., "Determination of rice herbicides, their transformation products and clofibric acid using online solid phase extraction followed by liquid chromatography with diode array and atmospheric pressure chemical ionization Mass Spectrometric detection", *Journal of Chromatography A*, 879, 3-12, 2000.

Soler, C., Manes, J. and Pico, Y., “Liquid chromatography–electrospray quadrupole ion-trap mass spectrometry of nine pesticides in fruits”. *Journal of Chromatography A*, 1048: 41–49, 2004.

Süzer, S., “Ayçiçeği Tarımı”, *Cinetarım*, Yıl:5 sayı 39;38-41, 2002.

Tarakçı, Ü. ve Türel, İ., “Halk sağlığı amaçlı kullanılan pestisitlerin güvenilirlik standartlarının karşılaştırılması”, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, 20 (1), 11-18, 2009.

Tiryaki, O. ve Polat, B., “Çanakkale ili açık alan domates yetiştiriciliğinde pestisit kalıntılarının quechers yöntemi ile araştırılması”, *Ziraat Fakültesi Dergisi*, 6 (1), 71-79, 2018.

Toptancı, İ., “Çiçek ve salgı ballarında polisiklik aromatik hidrokarbon (pah), pestisit ve antibiyotik kalıntılarının gc/ms ve lc/ms/ms ile belirlenmesi”, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2013.

Turgut, C. ve Örnek H., “Determination of pesticide residues in Turkey's Table Grapes: The Effect of Integrated Pest Management, Organic Farming, and Conventional Farming”, *Environmental Monitoring and Assessment*, 173, 1-4, 2011.

Vidal, M.J.L., Arrebola, F.J. and Sanchez, M.M. “Application of Gas Chromatography-Tandem mass Spectrometry to the analysis of pesticides in fruits and vegetables”, *Journal of Chromatography A*, 959, 203-213, 2002.

Valentine, W.M., “Pyrethrin and pyrethroid insecticides”, *Vet Clin North Am SmallAnim Pract* 20 (2), 375-382, 1990

Yıldırım, E., Tarımsal zararlılarla mücadele yöntemleri ve kullanılan ilaçlar, *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları*, Erzurum, 2000.

Yücel, Ü., Pestisitlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri, *Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi*, 2007.

ÖZ GEÇMİŞ

09.08.1989 tarihinde Ankara'nın Altındağ ilçesinde doğdu. İlk, Orta ve lise eğitimine Ankara'da tamamladı. 2009 yılında Ahi Evran Üniversitesi Gıda Teknolojisi bölümüne başladı. 2010 yılında Dikey geçiş sınavı ile Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne geçiş yaptı. 2014 yılında Niğde Üniversitesinden mezun oldu.2014 yılında Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya bölümünde Yüksek Lisansa başladı.

