

**GAZ KROMATOĞRAFİ İLE BAZI TRİAZOL VE ORGANO FOSFOR
GRUBU PESTİSİTLERİN ÇOKLU ANALİZİ İÇİN YÖNTEM
GELİŞTİRİLMESİ**

Hasan Engin GÜDÜCÜ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2010
ANKARA**

**GAZ KROMATOĞRAFİ İLE BAZI TRİAZOL VE ORGANO FOSFOR
GRUBU PESTİSİTLERİN ÇOKLU ANALİZİ İÇİN YÖNTEM
GELİŞTİRİLMESİ**

Hasan Engin GÜDÜCÜ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2010
ANKARA**

Hasan Engin GÜDÜCÜ tarafından hazırlanan “Gaz Kromatografi ile Bazı Triazol ve Organo Fosfor Grubu Pestisitlerin Çoklu Analizi İçin Yöntem Geliştirilmesi”adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof Dr. Recai İNAM
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof Dr. Recai İNAM
Kimya, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER
Kimya, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Bengi USLU
Analitik Kimya, Ankara Üniversitesi

Tarih: 05/02/2010

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış 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.

Hasan Engin GÜDÜCÜ

**GAZ KROMATOĞRAFI İLE BAZI TRİAZOL VE ORGANO FOSFOR
GRUBU PESTİSİTLERİN ÇOKLU ANALİZİ İÇİN YÖNTEM
GELİŞTİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Hasan Engin GÜDÜCÜ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2010**

ÖZET

Bu çalışmada elektron yakalama dedektörü (ECD), azot fosfor dedektörü (NPD) ve alev iyonlaşma dedektörü (FID) kullanılarak organo fosfor; klorpirifos-metil ve triazol; triadimefon, penkonazol, heksakonazol ve dinikonazol gruplarına ait pestisitlerin gaz kromatografi (GC) ile çoklu analizleri için yöntem geliştirilmiştir.

5 pestisit için ECD ve NPD kullanılarak 1,0 – 5,0 µg/mL aralığında, FID kullanılarak 10,0 – 50,0 µg/mL aralığında kalibrasyon grafikleri elde edilmiş, gözlenebilirlik sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplanmıştır. Optimize edilen yöntem domates ve patlıcan örneklerindeki kalıntı analizleri için uygulanarak yöntemin uygulanabilirliği ortaya konulmaya çalışılmıştır. Domatesteki 5 pestisitin aynı andaki kalıntı analizi için en uygun detektör NPD olup elde edilen bağıl standart sapma ve geri kazanım değerleri sırasıyla % 5,0-13,1 ve % 62-109 aralığında bulunmuştur. Aynı şartlarda patlıcandaki bağıl standart sapma ve geri kazanım değerleri sırasıyla % 3,2-18,0 ve % 66-104 aralığında bulunmuştur.

Yöntem ticari formülasyonlardaki pestisit aktif maddeleri için de uygulanmış, ECD, NPD ve FID için elde edilen bağıl hata ve geri kazanım değerleri sırasıyla % 3,9-13,2 ve % 86,8-104,9; % 1,5-7,2 ve % 96,3-107,2; % 7,4-27,9 ve % 72,1-92,6 aralığında bulunmuştur. Domates ve patlıcandaki çoklu kalıntı analizi ile ticari formülasyonların içerdikleri aktif madde analizleri için NPD'nin ECD ve FID'ye kıyasla daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Bilim Kodu : 201.1.004
Anahtar Kelimeler : Gaz Kromatografi, ECD, NPD, FID, Triazol, Organo Fosfor, Pestisit, Tayin
Sayfa Adedi : 80
Tez Yöneticisi : Prof Dr. Recai İNAM

**DEVELOPMENT A MULTIPLE ANALYSIS FOR SOME ORGANO
PHOSPHORUS AND TRIAZOLE PESTICIDES BY GAS
CHROMATOGRAPHY**

(M. Sc. Thesis)

Hasan Engin GÜDÜCÜ

GAZİ UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

February 2010

ABSTRACT

In this work, a new gas chromatographic (GC) multi-analysis method was developed for the determination of organophosphorus pesticide; chlorpyrifos-methyl and triazole pesticides; triadimefon, penconazole, hexaconazole, diniconazole using electron capture detector (ECD), nitrogen phosphorus detector (NPD) and flame ionization detector (FID).

A linear calibration graph was obtained for 5 pesticides within the concentration range of 1.0 – 5.0 µg/mL using ECD and NPD, and 10.0 – 50.0 µg/mL using FID. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) values were also calculated. In order to show the applicability of the proposed method, the optimized method was applied for the residue analysis of tomatoes and eggplant samples. The most suitable detector for the simultaneous determination of 5 pesticides in tomatoes was NPD, the percent relative standard deviation and recovery values were obtained within the range of % 5.0-13.1 and % 62-109, respectively. The percent relative standard deviation and recovery values for eggplant in the same conditions were within the range of % 3.2-18.0 and % 66-104, respectively.

This method was also applied for the determination of pesticide active substances in commercial formulations and the percent relative error and recovery values for ECD, NPD and FID were obtained within the range of % 3.9-13.2 and % 86.8-104.9; % 1.5-7.2 and % 96.3-107.2; % 7.4-27.9 and % 72.1-92.6, respectively. For the multi residue analysis of 5 pesticides in tomatoes and eggplant and active substances in commercial formulations, NPD was more suitable detector compared to ECD and FID.

Science Code : 201.1.004

**Key Words : Gas Chromatography, ECD, NPD, FID, Triazole,
Organophosphorus, Pesticide, Determination**

Page Number: 80

Adviser : Prof Dr. Recai İNAM

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca bilimsel ve manevi açıdan değerli öneri ve yönlendirici katkılarıyla bana destek veren hocam Prof.Dr. Recai İNAM'a

Laboratuvar çalışmalarında gerekli malzeme, cihaz ve sarf mazemelerinin teminini sağlayan Ankara Zirai Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürü Sayın Dr. Ali TAMER ve Müdür Yardımcılarım Dr. Numan BABAROĞLU ve Dr. Ayşe ÖZDEM ve Bölüm Başkanım Uzm. Ergün CÖNGER'e,

Laboratuvar çalışmalarımda, destek ve yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Sayın Dr. Pelin AKSU, Uzm. Nuran YİĞİT, Uzm. Murat KAHYAOĞLU, Kimyager Faruk DOĞAN, Dr. Sibel VELİOĞLU, Yenal İŞCAN, Melek ÜNLÜ ve Hülya SERİM 'e,

Son olarak tez çalışmam boyunca bana vermiş olduğu sonsuz manevi destek, özveri ve anlayışı için değerli eşim Neslihan GÜDÜCÜ'ye içtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	viii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	xi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xv
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Pestisitlerin Tarihçesi.....	3
2.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması.....	4
2.3. Pestisitlerin İnsan Sağlığına ve Çevreye Getirdiği Zararlar	12
2.3.1. Pestisit kullanımının getirdiği çevre sorunları	12
2.3.2. Pestisit kullanımının insan sağlığı üzerine etkisi	13
2.4. Ülkemizde Pestisit Kullanımı	15
2.5. Türkiye’deki Yasaklı Pestisitler.....	15
2.6. İncelenen Pestisitler ile İlgili Genel Bilgiler.....	18
2.7. Kromatografi Hakkında Genel Bilgi.....	21
2.7.1. Gaz kromatografisi	22
2.7.2. Ayırma işlemi	23
2.7.3. Taşıyıcı gaz	23
2.7.4. Alıkonma süresi	24
2.7.5. Gaz kromatografisinde enjeksiyon blok türleri	24
2.7.6. Gaz kromatografide kullanılan kolonlar	25
2.7.7. Kromatografinin uygulamaları	26
2.7.8. Gaz kromatografisinde kullanılan dedektör türleri.....	27
2.7.9. İdeal bir dedektörden beklenen özellikler.....	28

Sayfa

2.7.10. Çalışmada kullanılan dedektörler	28
2.7.11. Klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, heksakonazol ve dinikonazol pestisitleri ile ilgili yapılmış bazı çalışmalar	32
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	36
3.1. Kullanılan Cihazlar	36
3.2. Çözeltilerin ve Örneklerin Hazırlanması	38
3.2.1. Standartların hazırlanması	38
3.3. Kromatografik Çalışma Koşulları.....	42
3.3.1. Klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, heksakonazol ve dinikonazol pestisitleri için GC/ECD çalışma koşulları:	42
3.3.2. Klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, heksakonazol ve dinikonazol pestisitleri için GC/NPD çalışma koşulları:	43
3.3.3. Klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, heksakonazol ve dinikonazol pestisitleri için GC/FID çalışma koşulları:	44
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	46
4.1. Standart Karışımlar ile İlgili Sonuçlar	46
4.2. Ticari Formülasyonlar ile ilgili Sonuçlar	63
4.3. Kalıntı ile İlgili Sonuçlar	65
5. SONUÇLARIN DERLENMESİ	71
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	79

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Fosforlu pestisitlerin zehirlilikleri	9
Çizelge 2.2. Kükürtlü pestisitlerin ve karbamatların zehirlilikleri	10
Çizelge 2.3. Türkiye’de yasaklanmış pestisit ve diğer kimyasal maddeler	16
Çizelge 2.4. İmalatı ve ithalatı 01.01.2009 tarihinde sonlandırılan pestisit aktif maddeleri	17
Çizelge 2.5. Türkiye’de 31.08.2009 tarihinde yasaklanan pestisit aktif maddeleri ...	17
Çizelge 2.6. Gaz Kromatografisinin temel fonksiyonları	22
Çizelge 3.1. Kullanılan aktif maddeler ve açık formülleri	38
Çizelge 3.2. Stok çözeltide kullanılan aktif maddelerin saflık yüzdeleri, stok çözelti derişimleri ve kullanılan çözücü	40
Çizelge 3.3. Ticari formülasyonlar ile ilgili bilgiler ve numune hazırlanması	41
Çizelge 3.4. Agilent 6890N GC ile ECD dedektörü için elde edilen en uygun çalışma koşulları	43
Çizelge 3.5. Agilent 6890N GC ile NPD dedektörü için elde edilen en uygun çalışma koşulları	43
Çizelge 3.6. Agilent 6890N GC ile FID dedektörü için elde edilen en uygun çalışma koşulları	44
Çizelge 4.1. Aktif maddelerin ortalama alıkonma süreleri	50
Çizelge 4.2. Aktif maddelerin ECD, NPD ve FID’de verdikleri LOD ve LOQ değerleri	52
Çizelge 4.3. Kalibrasyon grafiklerine ait denklemler ve korelasyon katsayıları	53
Çizelge 4.4. ECD dedektörü kullanılarak elde edilen gün içinde ve farklı günlerde (tekrarlanabilirlik) aktif maddelerin ortalama alıkonma süreleri, standart sapma ve yüzde bağıl standart sapma değerleri	56
Çizelge 4.5. NPD dedektörü kullanılarak elde edilen gün içinde ve farklı günlerde (tekrarlanabilirlik) aktif maddelerin ortalama alıkonma süreleri, standart sapma ve yüzde bağıl standart sapma değerleri	57
Çizelge 4.6. FID dedektörü kullanılarak elde edilen gün içinde ve farklı günlerde (tekrarlanabilirlik) aktif maddelerin ortalama alıkonma süreleri, standart sapma ve yüzde bağıl standart sapma değerleri	58
Çizelge 4.7. ECD dedektörü kullanılarak elde edilen gün içinde ve farklı günlerde (tekrarlanabilirlik) aktif maddelerin ortalama derişimleri, standart sapma ve yüzde bağıl hata değerleri	60

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.8. NPD dedektörü kullanılarak elde edilen gün içinde ve farklı günlerde (tekrarlanabilirlik) aktif maddelerin ortalama derişimleri, standart sapma ve yüzde bağıl hata değerleri	61
Çizelge 4.9. FID dedektörü kullanılarak elde edilen gün içinde ve farklı günlerde (tekrarlanabilirlik) aktif maddelerin ortalama derişimleri, standart sapma ve yüzde bağıl hata değerleri	62
Çizelge 4.10. Ticari formülasyonlardaki pestisitlerin % geri kazanımları	64
Çizelge 4.11. Domates'te ECD dedektörü kullanılarak kalıntı analizi	66
Çizelge 4.12. Patlıcan'da ECD Dedektörü kullanılarak kalıntı analizi	66
Çizelge 4.13. Domates'te NPD dedektörü kullanılarak kalıntı analizi	67
Çizelge 4.14. Patlıcan'da NPD dedektörü kullanılarak kalıntı analizi	67

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Organik fosforlu pestisitlerin genel kimyasal yapısı	8
Şekil 2.2. Kükürtlü pestisitlerin genel kimyasal yapısı	10
Şekil 2.3 Karbamatlı pestisitlerin genel yapısı	11
Şekil 2.4 Klorpirifos-metil aktif maddesinin kimyasal yapısı	18
Şekil 2.5 Triadimefon aktif maddesinin kimyasal yapısı	19
Şekil 2.6 Penkonazol aktif maddesinin kimyasal yapısı.....	20
Şekil 2.7. Hekzakonazol aktif maddesinin kimyasal yapısı.....	20
Şekil 2.8 Dinikonazol aktif maddesinin kimyasal yapısı.....	21
Şekil 2.9 Alev İyonlaştırma Dedektörünün yapısı.....	29
Şekil 2.10 ECD dedektörünün genel yapısı	30
Şekil 2.11 Azot fosfor dedektörünün yapısı	32
Şekil 4.1 Yaklaşık 3 µg/mL derişiminde hazırlanan pestisit karışımının (klorpirifos metil, triadimefon, penkonazol, hegzakonazol ve dinikonazol) ECD ile elde edilen kromatogramı	47
Şekil 4.2 Yaklaşık 3 µg/mL derişiminde hazırlanan pestisit karışımının (klorpirifos metil, triadimefon, penkonazol, hegzakonazol ve dinikonazol) NPD ile elde edilen kromatogramı	48
Şekil 4.3 Yaklaşık 20 µg/mL derişiminde hazırlanan pestisit karışımının (klorpirifos metil, triadimefon, penkonazol, hegzakonazol ve dinikonazol) FID ile elde edilen kromatogramı.....	49
Şekil 4.4 Sinyal/gürültü oranı (a) gözlenebilirlik sınırı (LOD)= 3:1, (b) tayin sınırı (LOQ)= 10:1	51
Şekil 4.5 ECD dedektöründe klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, hegzakonazole ve dinikonazol aktif maddeleri için elde edilen kalibrasyon grafiği	54
Şekil 4.6 NPD dedektöründe klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, hegzakonazole ve dinikonazol aktif maddeleri için elde edilen kalibrasyon grafiği	54
Şekil 4.7 FID dedektöründe klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, hegzakonazole ve dinikonazol aktif maddeleri için elde edilen kalibrasyon grafiği	55

Şekil**Sayfa**

Şekil 4.8. 0,5 mg/kg klorprifos-metil, triadimefon, penkonazol, hezkonazol ve dinikonazol eklenmiş domates numunesinin ECD dedektöründe elde edilen kromatogramı.....	69
Şekil 4.9. 0,5 mg/kg klorpprifos-metil, triadimefon, penkonazol, hezkonazol ve dinikonazol eklenmiş patlıcan numunesinin ECD dedektöründe elde edilen kromatogramı.....	70

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Gaz Kromatografisi Cihazı.....	23
Resim 3.1. Gaz Kromatografisi Cihazı.....	36
Resim 3.2. Ekstraksiyon işleminde kullanılan tüp karıştırıcı	37

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamalarıyla birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

t_R

Alıkonma zamanı

C

Derişim

Kısaltmalar

Açıklama

Ach

Asetil kolinesteraz

AFID

Alkali alev iyonlaştırma dedektörü

BKÜ

Bitki koruma ürünü, ticari formülasyon

BSS

Bağıl standart sapma

B.H.

Bağıl hata

ChE

Kolinesteraz

DDT

Diklorodifenil trikloroetan

EC

Emülsiyon konsantre

ECD

Elektron yakalama dedektörü

FC

Akıcı konsantreler

FPD

Alev fotometrik dedektör

FID

Alev iyonlaşma dedektörü

G

Granüller

GC

Gaz kromatografisi

K_C

Dağılma katsayısı

LD_{50}

Öldürücü doz

LOD

Gözlenebilme sınırı

LOQ

Tayin Sınırı

MRL

En yüksek kalıntı sınırı

MS

Kütle spektrometresi

NPD

Azot fosfor dedektörü

Kısaltmalar**Açıklama****PID**

Foto iyonlaşma dedektörü

SC

Derişik çözelti

SİM

Seçici iyon modu

SP

Suda çözünebilir toz

TCD

Isı iletkenlik dedektörü

WP

Islanabilir toz

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artması sonucu ortaya çıkan gıda maddesi ihtiyacını karşılamak amacıyla birim alandan daha fazla ürün elde edebilmek, tarımsal üretimi artırmak ve ürün kalitesini yükseltmek için uygulanan en etkin yöntemlerden biri de tarım ilacı uygulamalarıdır [1].

Zirai mücadele uygulamaları içinde yer alan kimyasal mücadele; zararlı hastalık yapıcı yabancı otlara ve böceklerle karşı Bitki Koruma Ürünlerinin (BKÜ, pestisit) kullanımını gerektirir. Pestisitler gıda maddelerinin üretiminden tüketimine kadar geçen süreçte gıda değerini bozan ve bitkilere zarar veren böcekleri, mikroorganizmaları ve diğer zararlıları yok etmek için kullanılan kimyasal maddelerdir [2].

Pestisitler, modern tarımın tamamlayıcı bir bileşeni halindedir ve dünyanın tüm tarımsal ekosistemlerinde üretim süreci bir veya daha fazla pestisit uygulamasına gereksinim duymaktadır. Bu aktif maddeler özellikle hastalık, zararlı ve yabancı otları öldürmek üzere üretilmişlerdir [3].

Hastalık, zararlı ve yabancı otların tarımsal üretimde neden olduğu kayıp ortalama olarak % 20 – 40 arasında değişmektedir. Bu kayıplar hasat, kurutma, depolama, işleme aşamalarda da devam etmektedir. Dünya hububat üretimini yaklaşık % 20 si hasat öncesi ve sonrası aşamalarda kaybolmaktadır. Pestisitler, hastalık, zararlı ve yabancı otların zararlarını azaltmaktadır, bunun sonucunda üretim artmakta, kalite yükselmekte, ekonomik geri dönüş artmaktadır. Pestisit kullanımı 1940 lı yıllardan beri tarımsal üretimi artıran en önemli bileşendir.[3].

Tarımsal alanlara, orman veya bahçelere uygulanan tarım ilaçları havaya, suya ve toprağa, oradan da bu ortamlarda yaşayan diğer canlılara geçmekte ve dönüşüme uğramaktadır. Bir tarım ilacının çevredeki hareketlerini onun kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri, uygulama şekli, iklim ve tarımsal koşullar gibi faktörler etkilemektedir [4].

Dünyada tarım ürünleri, üretimini artırma çabaları yanında insan ve yaşadığı çevreninde korunması gerçeği daha emniyetli yani insan, hayvan ve çevreye olumsuz etkileri çok daha az olan tarım ilaçlarının araştırılmasını ve kullanılmasını zorunlu hale getirmektedir. Bu amaçla Türkiye’de de ülke menfaatleri dikkate alınarak pestisitler araştırma sonuçları ışığı altında değerlendirmeye tabi tutulmaktadır. Bu değerlendirmeye göre pestisitler belirli özellikleri taşımalıdır. Bu özellikleri kısaca belirtmek gerekirse:

1. Biyolojik olarak aktif olmalı,
2. Etkili olmalı,
3. Güvenilir olmalı,
4. Yeteri kadar kararlı olmalı,
5. Kullanıcılar açısından güvenilir olmalı,
6. Üçüncü şahıslar açısından güvenilir olmalı,
7. Ticarete probleme sebep olmamalı,
8. Besi hayvanları açısından güvenilir olmalı,
9. Yabani hayata zararlı olmamalı,
10. Faydalı organizmalara zararlı olmamalı,
11. Çevre için kabul edilebilir olmalıdır.

Bu çalışmada, gaz kromatografisi ile farklı dedektörler kullanarak bazı triazol ve organik fosfor grubu pestisitlerinin analizleri için en etkin ve güvenilir yöntemin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, 5 aktif madde; (klorpirifos-metil, triadimefon, penkonaole, heksakonazol ve dinikonazol) üç farklı dedektör (ECD, NPD ve FID) ve 3 farklı kolonda (HP-5MS, HP-1MS ve HP-5) aynı sıcaklık programı ve analiz süresinde incelenmiş ve kantitatif tayinde en iyi sonucu veren GC cihaz koşulları saptanmaya çalışılmıştır. Aktif maddelerin seçiminde GC ile çalışılabilir olmalarının yanı sıra kimyasal yapıları da incelenerek ECD, NPD ve FID dedektörlerinde sinyal verebilen nitelikte olması göz önünde bulundurulmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Pestisitlerin Tarihçesi

Arsenik ve kükürt pestisit olarak kullanılan ilk maddelerdendir. Nikotin kullanımı 16. yy'da başlamıştır. Patates böceğine karşı ABD'de Paris yeşili gibi bakır arsenik bileşikleri kullanılmıştır. Bu kullanım 1860'lı yıllara kadar devam etmiştir. Daha sonra civa ve kurşun metal bileşikleri de kullanıma sokulmuştur. II. Dünya Savaşına kadar kimyasal mücadelede sınırlı birkaç madde kullanılmıştır. Bunlar büyük oranda bakır ve civa tuzları ile kükürt (fungisit), arsenik ve siyanür (insektisit)'dür. Böceklerle karşı savaşta pestisitlerin yaygın kullanımı 1940'lı yılların ortalarında başlamıştır. 1939 yılında İsviçreli kimyacı Paul Mueller diklorodifenil trikloroetanin yani DDT'nin pestisit özelliklerini belirlemiştir. 1942 yılında piyasaya çıkan DDT yaygın olarak kullanılmış, II. Dünya Savaşında yeni bir sinir gazı üzerinde çalışan Alman bilim adamları organofosfatlı bir insektisit olan parathion'u bulmuş, bunun pazara sunumu ise 1943 yılında olmuştur. Yine fenoksi herbisitlerden 2,4-D ve 2,4,5-T 1940'lı yılların başlangıcında kullanılmaya başlanmıştır.

Geliştirilen kimyasal maddelerin hatalı kullanımı, aşırı kullanımı ya da uygunsuz kullanımına bağlı olarak gerek çevre ile ilgili gerekse sağlıkla ilgili önemli sorunlar ortaya çıkmıştır. Yaygın kullanım, havadan ilaçlamalar evcil hayvanların ve kuşların büyük oranda ölmesine neden olurken, aşırı kullanımlar su kaynaklarının zehirlenmesine ve doğal çevrenin yok edilmesine yol açmıştır. Özellikle fosforlu insektisitler olmak üzere birçok insektisit hayvan etinde, yağ dokusunda, sütte, yumurtada ve diğer gıda maddelerinde bulunması mümkündür ve sağlık için önemli tehlikeler oluşturmaktadır. Bu maddelerin az miktarda alınması sorunu çözmektedir. İlk alınışında sağlık için tehlike yaratmayacak miktarda olsa bile bazı dokularda özellikle yağ dokusunda birikebilme özellikleri nedeni ile zamanla tehlikeli boyutlara ulaşabilmektedirler. Pestisitlerle ilgili ilk ciddi eleştiri biyolog Rachel Carson'un 1962 yılında yayımladığı "Silent Spring" kitabıyla olmuştur. Bu kitapta DDT ve klorlu hidrokarbonların çevredeki dayanıklılığına, insan ve hayvanların yağ dokularındaki birikimine, hedef olmayan veya olmaması gereken

türler üzerindeki toksik etkilerine yer verilmiştir. 1960'lı yıllarda başlayan bilimsel araştırmalarda DDT'nin farelerde karsinogenik olduğu ispatlanmış ve 1972 yılında ABD'de yasaklanmıştır. Bütün bunların ışığında pestisit konusunun ve gıdalarda pestisit kalıntı analizlerinin ne kadar önemli olduğu bir kez daha ortaya çıkmıştır [2].

2.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir.

1. Formülasyon şekillerine göre
2. Kullanma tekniğine göre
3. İlacın fiziksel haline göre
4. Kullanıldıkları zararlı grubuna göre
5. Etki şekillerine göre
6. Zararlının biyolojik dönemine göre
7. Kontrol ettiği zararlının bulunduğu yer ve konukçu durumuna göre
8. Kimyasal yapılarına göre

A. Pestisitlerin formülasyon şekillerine göre sınıflandırılması

1. Toz ilaçlar
2. Islanabilir toz ilaçlar (WP)
3. Emülsyon konsantre ilaçlar (E.C veya E.M.),
4. Solüsyon konsantre ilaçlar (SC),
5. Suda çözünebilir toz ilaçlar (SP)
6. Yazlık ve kışlık yağlar
7. Granüller (G)
8. Peletler
9. Tabletler
10. Toz tohum ilaçları
11. Sıvı tohum ilaçları
12. Kuru akışkanlar

13. Zehirli yemler
14. Kapsül şekli verilmiş formulasyonlar
15. Akıcı konsantreler (FC)

B-Kullanma tekniğine göre sınıflandırılması

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

C-İlacın fiziksel haline göre sınıflandırılması

1. Katı formulasyonlar (toz,WP, granül vb.)
2. Sıvı formulasyonlar (EC, yağlar, solüsyonlar)

D- Kullanıldıkları zararlılara göre sınıflandırılması

1. Böcekleri öldürenler (İnsektisitler)
2. Fungusları öldürenler (Fungisitler)
3. Fungusların faaliyetlerini durduranlar (Fungistatikler)
4. Yabancı otları öldürenler (Herbisitler)
5. Örümcekleri öldürenler (Akarisitler)
6. Bakterileri öldürenler (Bakterisitler)
7. Yaprak bitlerini öldürenler (Afisitler)
8. Kemiricileri öldürenler (Rodentisitler)
9. Nematodları öldürenler (Nematisitler)
10. Salyangozları öldürenler (Molluskisitler)
11. Algleri öldürenler (Algisitler)
12. Kuşları öldürenler veya kaçırınlar (Avenisitler)
13. Kaçırıcılar (Repellentler)
14. Çekiciler (Atraktanlar)

E-Etki şekillerine göre sınıflandırılması

1. Bitkide etki şekilleri

1.1 Sistemikler

1.2 Yarı sistemikler

1.3 Sistemik olmayanlar

2. Zararlıda etki şekilleri

2.1 Mide zehiri

2.2 Deyme (temas) zehiri

2.3 Solunum (teneffüs) zehiri

F-Zararlının biyolojik durumuna göre sınıflandırılması

1. Larvaları öldürenler

2. Yumurtaları öldürenler

3. Hem yumurtaları hemde larvaları öldürenler

4. Erginleri öldürenler

G-Kontrol ettiği zararlının bulunduğu yer ve konukçu durumuna göre sınıflandırılması

1. Kültür bitkilerindeki zararlılara karşı kullanılanlar

2. Orman zararlılarına karşı kullanılanlar

3. Kerestelerin korunmasında kullanılanlar

4. Depodaki ürüne zarar verenlere karşı kullanılanlar

5. Ev böceklerine karşı kullanılanlar

6. Hastalık ve vektörlerine karşı kullanılanlar

7. Hayvan ve insanlardaki dış parazitlere karşı kullanılanlar [5].

H- Kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması: Pestisitleri kimyasal yapılarına göre üç gruba ayırabiliriz.

1. Anorganik pestisitler

Bunlar arsenikli pestisitler, civalı pestisitler, florürlü pestisitler, bakırlı pestisitler ve elementel kükürtlü pestisitlerdir. Arsenik, civa, florür, ve bakır içeren pestisitler toprak ve bitkilerde uzun süre kalabilmektedirler. Geniş kullanım alanına sahip bakır tuzları fungusit ve herbisit olarak kullanılırlar. Uygulandıkları andan itibaren hemen sonra havanın nemi ve karbon dioksitin etkisiyle iyonlaşırlar [6]. Civalı pestisitler fungusit ve insektisit etkisi gösterirler. Tüm canlılar için zehirlidirler. Elementel kükürt insektisit, mitisit ve fungusit olarak kullanılabilir. Bu tür bileşikler canlılarda kronik rahatsızlıklara neden olurlar.

2. Doğal organik pestisitler

Doğal organik pestisitler bitkiden özütlenme ile elde edilirler. Güç elde edilmeleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmazlar. Nikotin, rotenon ve piretrin bitkisel kökenli organik pestisitlerdendir. Bu doğal organik pestisitler derris bitkisinin köklerinden elde edilen zehirli maddelerdir.

3. Sentetik organik pestisitler

Bunlar, klorlu pestisitler, fosforlu pestisitler, kükürtlü pestisitler ve karbamatlardır. Sentetik organik pestisitler, inorganik ve doğal organik pestisitlerden daha fazla zehirlidirler. Ayrıca doğal ortamda hiç bozunmadan yıllarca kalabilme özelliğine sahiptirler. Özellikle klorlu pestisitlerin, organizmaların yağ dokularında birikmeleri yüzünden çevredeki kalıntıları ciddi bir çevre sorunu haline gelmelerine neden olmuştur [7].

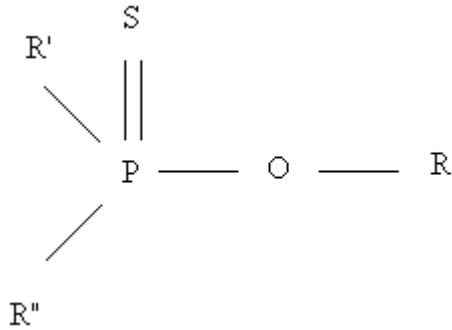
Klorlu pestisitler

Bunlar heterosiklik aromatik hidrokarbonların klorlu bileşikleridir. Bu grupta diklorofeniltrikloreten (DDT) olmak üzere siklodeinlerin çeşitli klorlu türevleri (delerdin, aldrin, endrin, heptaklor, klordan, toksafen, lindan) ve

heksaklorosikloheksan bulunmaktadır. Bu maddeler suda çözünmezler ve oldukça dayanıklı maddelerdir, toprakta ayrışmadan uzun süre kalabilirler. Bu nedenle çevre bakımından oldukça zararlı maddelerdir. Klorlu pestisitlerin çoğu uzun ömürlüdür[7].

Fosforlu pestisitler

Organik fosforlu pestisitler iki özelliğe sahiptirler. Birinci özellikleri omurgalılar üzerinde klorlu pestisitlerden daha fazla akut zehirlilik göstermeleri, ikinci özellikleri ise kalıcı olmamalarıdır. Bu özelliklerinden dolayı tarımsal uygulamalarda kalıcı klorlu pestisitlerin yerine kullanılmaktadırlar. Fosforlu pestisitlerin çok geniş bir etki alanı vardır. Ayrıca bu pestisitlerin büyük bir kısmı suda ve toprakta biyolojik olarak ayrışabilmektedir. Organik fosforlu pestisitlerin genel kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir (Şekil 2.1) [8].



Şekil 2.1. Organik fosforlu pestisitlerin genel kimyasal yapısı

Fosforlu pestisitler alkollerin ortofosforik asitle reaksiyonu sonucu oluşan esterlerdir. Görüldüğü gibi organik fosforlu pestisitler fosfat esteri yapısındadır ve R' ile R'' bir alkil gruptur. -R grubunun farklı gruplarla yer değiştirmesi sonucu farklı pestisit türevleri elde edilebilir. Alifatik gruplar ile alifatik türevler, fenil grupları ile fenil türevleri ve hidroksil grupları ile hidroksil türevleri elde edilebilir.

Alifatik türevlerden malatyon ve triklorfan genelde meyvecilikte meyve sineğine karşı kullanılırlar ve düşük zehirliliğe sahiptirler. Fenil türevleri alifatik türevlerden

daha kararlıdır ve atıkları daha uzun süre ortamda kalır. Fenil türevlerinden en bilineni paratıyondur. Etil paratıyon çok zehirli olduğundan daha az zehirli olan metil paratıyon kullanılmaktadır. Heterosiklik türevleri karmaşık moleküler yapıya sahip olduklarından, alifatik ve fenil türevlerine nazaran daha kalıcıdır. Bu gruba ait olan diazinon yaygın olarak ev ve bahçelerde böcek öldürücü olarak kullanılmaktadır.

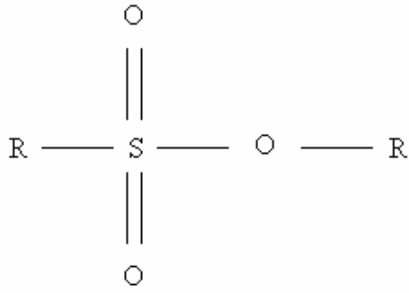
Organik fosforlu pestisitlerin zehir etkileri, canlılardaki kolinesteraz (ChE) ve asetil kolinesteraz (Ach) enzimlerinin etkinliklerini gidermeleridir. Bunun sonucunda canlıların sinir sistemleri etkilenmektedir [6]. Çizelge 2.1’de organik fosforlu pestisitlerin sıçanlardaki akut zehirlilikleri verilmiştir [9].

Çizelge 2.1. Fosforlu pestisitlerin zehirlilikleri

	Akut zehirlilik (LD50, mg/kg)	Ticari adı	Etkin madde (% m/m)
Alifatik türevleri			
Malation	2800	Malation	65
Triklorfon	630	Dipreteks	60
Monokrotofos	8614	Anokron	40
Dimetoat	500-600	Afidreks	40
Dikrotofos	22	Bikron	24
Fenil türevleri			
Paration-metil	14-24	Folidol	36
Tetraklorvinfos	4000-5000	Gardona	24
Profenofos	358	Kurakron	50
Heterosiklik türevler			
Diazinon	300-400	Adizon	18,5
Azinfos-metil	16,4	Azinfos	23
Klorpirifos-metil	2140	Reldan	22,7
Metidation	25-54	Megasit	42,6
Fosmet	230-299	İmidan	50

Kükürtlü pestisitler

Organik kükürtlü pestisitlerde merkez atom kükürttür. Şekil 2.2' de organik kükürtlü pestisitlerin genel kimyasal yapısı gösterilmiştir [10].



Şekil 2.2. Kükürtlü pestisitlerin genel kimyasal yapısı

Organik kükürtlü pestisitler böceklerde çok düşük zehirliliğe sahiptir. Genelde peynir kurdu ile mücadelede kullanılmaktadır. Çizelge 2.2'de organik kükürtlü pestisitlerin ve karbamatların sıçanlardaki akut zehirlilikleri verilmiştir [9].

Çizelge 2.2. Kükürtlü pestisitlerin ve karbamatların zehirlilikleri

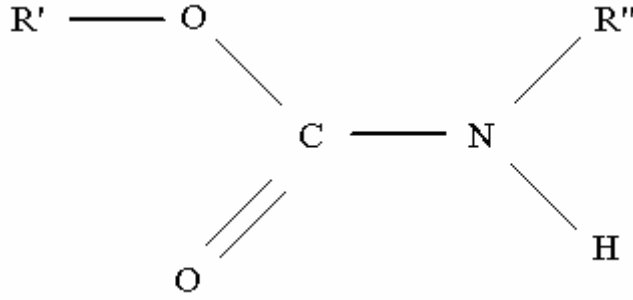
Etkin madde	Akut zehirlilik (LD50, mg/kg)	Ticari adı	Etkin madde (% m/m)
Kükürtlü pestisitler			
Tetradifon	14700	Astedifon	7,52
Propargit	2200	Akarjit	58,8
Karbamatlar			
Karbaril	850	Korvin	85
Metomil	17-24	Lannat	20
Aldikarb	1	Temik	15

Çizelge 2.2. (Devam) Kükürtlü pestisitlerin ve karbamatların zehirlilikleri

Karbafulan	-	Furadan	5
Tiyodikarb	66	Larvin	37,5

Karbamatlar

Daha çok insektisit olarak kullanılan karbamatlı pestisitler karbamik asit türevleridir. Karbamatlı pestisitlerin genel kimyasal yapısı Şekil 2.3' te gösterilmiştir [8].



Şekil 2.3. Karbamatlı pestisitlerin genel yapısı

Genelde R'' bir metil grubudur. Sudaki çözünürlükleri oldukça fazla olan bu tür insektisitler fosforlu pestisitler gibi kolinesteraz (ChE) enzimine etki ederler ve topraktaki kalış süreleri bir haftadır [9]. Karbamatların organizmada birikme özelliği yoktur. Bu özelliklerinden dolayı kararlılıkları yüksek olan klorlu pestisitlerden aldrin, dieldrin ve haptaklor yerine kullanılırlar.

Karbamatlar çok yönlü pestisitlerdir. Bu tür pestisitler insektisit, mitisit, mollusit ve nematosit özelliğe sahiptirler. Memelilerde, ağızdan ve deriden alındığında oldukça düşük zehirliliğe sahip olan karbamatlı insektistlerden karbaril; çimen ve bahçe insektisiti olarak, aldikarb ve karbofuran; toprak insektisiti ve nemotositi olarak, tiyodikarb; pamuk, mısır ve soya fasulyesinde insektisit olarak, propoksür ve bendiyokarb; evsel insektisit olarak kullanılırlar.

2.3. Pestisitlerin İnsan Sağlığına ve Çevreye Getirdiği Zararlar

2.3.1. Pestisit kullanımının getirdiği çevre sorunları

Pestisitlerin devamlı kullanılması üç ana sorunu da beraberinde getirmektedir. Bunlarda birincisi bazı hastalık etkeni organizmaların (özellikle böcekler) zamanla kendilerini etkileyen kimyasal maddelere karşı dirençli hale gelmeleridir. Bu durum zararlılarla mücadelede de yüksek dozların kullanılmasını ya da zararlıların direnç kazandıkları kimyasal maddeler yerine yenilerinin geliştirilmesini gerektirir. İkincisi, bazı pestisitlerin kolaylıkla biyolojik- ayrışmaya uğramayıp, uygulandıkları ve taşındıkları çevrede dirençli olarak kalmalarıdır. Bu özellik bazı hastalıkları kontrol etmede avantaj olabilirse de, kimyasal maddelerin çevrenin diğer kısımlarına hareketleri yönünden de bir dezavantajdır. Bu durum kimyasal maddelerin hedef olarak seçildiği zararlı ve hastalık etkeni organizmaların dışındaki diğer canlıların etkilenmesine neden olarak üçüncü sorunu oluşturur. Toprak fauna ve florası da diğer doğal yaşam içindeki canlılarda olduğu şekilde, bu etkiden zarar görebilir. Problem bu kimyasal maddelerin organizmaların dokularına iştirak etme eğilimleri ile besin zincirinde tırmanması nedeni ile ortaya çıkar. Kuşlar ve balıklar, ikincil ve üçüncül tüketici varlıklar, bu tür kimyasal maddeleri bünyelerinde biriktirme eğilimindedirler [11].

Pestisitler belirli canlı türlerini çeşitli yollar ile etkilerler. Pestisit doğrudan etkisi deri, solunum veya pestisit ile bulaşmış gıda maddelerinin alınması ile olmaktadır. Pestisit doğrudan toksik etkisinin sonuçları, onun toksisite düzeyine ve canlı türlerinin pestisit ile temas etme derecesine bağlıdır. İkincil türde etkiler pestisit kalıntılarını içeren bitki ve hayvan dokularının besin maddesi olarak değerlendirilmesi esnasında ortaya çıkar. Özellikle klorlanmış hidrokarbonlar vücut yağ dokusunda birikme özelliğindedirler. Bu tür besin almış olan türde, ölüm veya fizyolojik bozukluklar ortaya çıkmaktadır. Ayrıca pestisit ikinci derecede kontamine olduğu canlıyı yiyen diğer türlerde bundan etkilenmektedirler. Zira besin halkasının sonunda kalıntı konsantrasyonu fazla akümüle olduğundan predatör türler

daha geniş ölçüde tehlikeye düşmektedirler. Pestisit uygulamalarının hedef olarak seçilmeyen çeşitli toprak organizmalarını da etkilendiği bilinmektedir.

Topraklardaki zengin fauna ve bileşimi içinde özellikle toprak mikroorganizmaları, toprak ekosisteminde çeşitli mineral maddelerin sirkülasyonunu regüle ederek toprak verimliliğinin devamını sağlamaktadırlar. Bu regülasyon dengesi, pestisitlerle organizma aktivitelerinin, populasyon veya türsel bileşimlerinin etkilenmesi yoluyla bozulduğu takdirde toprak verimliliği de değişebilir. Zirai mücadele ilaçlarının topraktaki bazı önemli mikrobiyal aktiviteye etkisi yanında, bu ilaçların toplam mikroorganizma sayısı üzerinden ifade edilen genel etkileri de söz konusudur. Zirai ilaçlardan çoğu populasyonu oluşturan organizma gruplarından bir veya daha fazlasını önleyici veya uyarıcı etkiye sahip olabilmekte ve bu da toplam sayıyı etkileyebilmektedir [11].

2.3.2. Pestisit kullanımının insan sağlığı üzerine etkisi

Pestisitler kullanıldığı zaman etkisini bir süre sonra yitirir ve tekrar ilaçlama yapılır. Bu işlem bir iki defa tekrarlanınca ürün üzerinde bir kısım kalıntı kalır. Bu insan ve çevre sağlığı bakımından problem oluşturmaktadır. Pestisitler vücutta birikim yaparak toksisite göstermektedirler. Vücuda alındıklarında enzimler etkisiyle bozularak bir kısmı vücuttan atılmaktadır [12].

İnsanlarda zehirlenmeler pestisitlerin vücuda deri, solunum veya sindirim yolları ile alınması ile gerçekleşmektedir. Her üç yolla da zehirlenmeye neden olanlar en fazla zarar veren pestisitlerdir. Zehirlenme akut (bir defada tek bir dozdan) veya kronik (uzun sürede birikim sonucu) olarak iki şekilde gerçekleşir. Gıdalardaki pestisit kalıntılarının vücuda alımı ile oluşan kronik zehirlenme sonucu, akciğer hastalıkları, kanser, beyinde hasar, karaciğer ve böbrekte nefrozlar oluşabilir. Teratojen (ana karnında bebekte deformasyon), mutajen (genetik bozukluklar) ve allerjen etki gösteren pestisitler de vardır. Koruyucu elbise ve maske giymeden bazı organik fosforlu bileşiklerin kullanılması ani ölümlere neden olabilmektedir. Pestisitlerle ilgili zehirlenmeler genellikle pestisit üretim tesislerinde, ilaç hazırlama ve ilaçlama

sırasında ve ilaçlı besinlerin yenmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. İlaçlı gıdaların yenmesi ile ortaya çıkanlar en yaygın olanlardır. Pestisitlere uzun süre maruz kalındığında, sinir, solunum, kalp damar, mide, bağırsak ve dolaşım sistemlerinde, karaciğer, böbrek gibi iç organlarda deri ve gözlerde çeşitli hasarlar meydana gelmektedir.

Pestisitlerin kullanımının getirdiği çevresel sorunları ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini yapılan çalışmalar ile belirtmekle konunun önemini kavramak açısından oldukça önemlidir [4]. Methamidophos, chlorpyrifos-ethyl, parathion-methyl, diclorvos ve endosulfan gibi insektisitler zehirliler grubuna girmekte ve yer altı sularına bulaşma riski olan pestisitlerdir. Parathion-methyl, diclorvos ve carbaryl soluduğumuz havayı kirletme potansiyelindedir [13]. Ayrıca parathion-methyl ve diclorvos'un insanlarda kanser yapıcı özellikleri vardır]. Parathion-methyl, chlorpyrifos-ethyl ve endosulfan insanların endokrin (iç salgı bezlerini) etkileme özelliğindedirler [4, 14, 15]. Methamidophos'un kromozomlar üzerine etkisinin de olabileceği belirtilmektedir [4, 16]. İnsektisitlerin aksine fungusitlerin akut toksisite yönünden ciddi bir tehlikeleri bulunmamalarına rağmen kronik toksisite yönünden oldukça önemlidir. Özellikle ditiyokarbamat grubu olan fungusitlerden mancozeb, propineb, thiram ve maneb sağlık ve çevre açısından ciddi riskler taşımaktadırlar. Bu pestisitler insanlarda kanser yapıcı risklerinin bulunmasının yanı sıra endokrin sistemi ve sinir sistemi üzerinde olumsuz etkileri vardır. Ayrıca teratojenik (doğum kusuru oluşturma) etkileri de olan fungusitlerdendir [4, 14-16]. Herbisitlerde fungusitler gibi akut toksisitelere oranla kronik toksisiteleri önemli pestisitlerdir [4]. Ülkemizde en çok tüketilen herbisitlerden biri 2,4 D'dir. Bu etkili maddenin sentezlenmesi aşamasında dioksinlerle bulaşma riski bulunmaktadır. Bilindiği gibi dioksinlerin hem çok zehirlilik etkisi hem de kanser yapıcılık etkisi bulunmaktadır [4, 17]. Bu nedenle birçok ülke tüketilecek 2,4 D'li preparatların dioksinde arındırılmış olması koşulunu getirmişlerdir [4, 18]. Ancak ülkemizde böyle bir koşul yoktur. Bu nedenle tüketilen 2,4 D'li preparatların dioksinle kirlenmiş olabileceği şüphesi ortaya çıkmaktadır [4, 19]. Pestisitler uygun bir şekilde kullanıldığında ve yeterli kontrol sağlandığında, tüketici sağlığı açısından daha az risk taşır hale gelirler.

2.4. Ülkemizde Pestisit Kullanımı

Türkiye’de pestisit sanayisinin kurulması 1951 yılında başlamıştır. 1957 yılında yayınlanan 6968 sayılı Zirai Mücadele ve Zirai Karantina Kanunu ile 1958 yılında uygulamaya konulan tüzüklerle ülkemizde kullanılacak yerli ve ithal ilaç kalitelerine Uluslararası standartta olma zorunluluğu getirilmiştir.

Farklı tarımsal ekolojik bölgelere ve buna bağlı olarak çok zengin bir bitki çeşidine sahip olan ülkemizde 60’ın üzerinde kültür bitkisi yetiştirilmektedir. Bu kültür bitkilerinde ekonomik önemde zarar yapan 451’in üzerinde hastalık, zararlı ve yabancı ot türü bulunmaktadır. Ülkemizde hastalık, zararlı ve yabancı otlara karşı daha çok kimyasal mücadele uygulanmakta ve yılda ortalama 30-35 bin ton tarım ilacı kullanılmaktadır.

Türkiye’de Tarım ve Köyişleri Bakanlığı’nca ruhsat verilmiş ilaç sayısı 2008 yılı itibariyle 4654 adet olmakla birlikte bu sayının yaklaşık %70’i piyasada bulunmaktadır. Ruhsatlı aktif madde sayısı ise yaklaşık 417’dir. Türkiye’deki ruhsatlı ilaçların %47’si insektisit, %24’ü herbisit ve %16’sı fungusittir.

2.5. Türkiye’deki Yasaklı Pestisitler

Bazı ülkelerde Kalıcı Organik Kirletici pestisitlerin kullanımlarının kısıtlanması ve yasaklanmasının ardından Türkiye’de de gerekli önlemler alınmıştır. Aldrin, dieldrin, heptachlor, DDT, chlordane ve toxaphene kullanımı 1968 yılından başlayarak sınırlandırılmıştır. Aldrin ve heptachlorun toprağa uygulanması yasaklanırken, bu maddelerin tohumlara uygulanmasına izin verilmiştir [20]. Çizelge 2.3’de Türkiye’de yasaklanmış pestisit ve kimyasal maddeler gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Türkiye’de yasaklanmış pestisit ve diğer kimyasal maddeler

Pestisit ve diğer kimyasal maddeler	Yasaklanma Yılı
Dieldrin	1971
Aldrin	1979
Endrin	1979
Lindane	1979
Heptaklor	1979
Klordan	1979
Paratyon	1979
2,4,5-T	1979
Leptefos	1979
Klordimeform	1979
Civa içeren ürünler	1982
Arsenik içeren dezenfektanlar	1982
Klorobenzilat	1982
DDT	(sınırlama1978) 1985
BHC	(sınırlama1978) 1985
Florodifen	1987
Klorpropilat	1987
Dinoseb	1988
Daminozid (Alar 85)	1989
Toksafon	1989
Zineb	1991
Azinfos Etil	1996

Ülkemizde zirai mücadelede kullanılan ve Çizelge 2.4’de verilen pestisit aktif maddelerinin 01.01.2009 tarihi itibarıyla, Çizelge 2.5’de verilen pestisit aktif maddelerinin ise 31.08.2009 tarihi itibarıyla imalatı ve ithalatı yasaklanmıştır. Bu aktifleri içeren pestisitlerin son kullanım tarihine kadar satışına ve kullanımına Tarım ve Köyşleri Bakanlığı’nca izin verilmiştir [21].

Çizelge 2.4. İmalatı ve ithalatı 01.01.2009 tarihinde sonlandırılan pestisit aktif maddeleri

Aktif madde	Aktif madde	Aktif madde	Aktif madde
Alaklor	Triazofos	Bromofos-etil	Flamprop-M
Aldikarb	Triklorfon	Bronopol	Fluazifop
Endosulfan	İminoktadin	Klorfenvinfos	Flubenzimine
Fentin hidroksit	Methabenzithiazuron	Dimethenamid	Flucythrinate
Monolinuron	Methopiren	Dioksation	Fluridone
Permetrin	Norflurazon	Ethiofenkarb	Halfenprox
Pirazofos	Nuarimol	Ethion (diethion)	MCPA
Simazin	Ofuras	Ethoat-metil	Tridemorph
Vinklozolin	Oksine-bak	Formotion	Trimedlure
1,3-Diklorpropen	Oksikarboksin	Furatiokarb	Sipermetrin
Mefosfolan	Fentoat	İzofenfos	Chlorfenapyr
Mevinfos	Primisulfuron	Bromasil	Ethirimol
Oksidemeton-metil	Kuizalafop	Sinometiyonat	Tralometrin
Fosfamidon	Resmetrin	Dichlofluanid	Siyanazin
Propoksur	Sethoksidim	Difenzokuat	Amitraz
Prothiofos	TCMTB	Dimethipin	Piridafention
Prothoat	Tiyazafluron	Endotal	Tiyazopir
Fenpiklonil	Bromofos	EPTC	Triazamat
Tiyometon			

Çizelge 2.5. Türkiye’de 31.08.2009 tarihinde yasaklanan pestisit aktif maddeleri

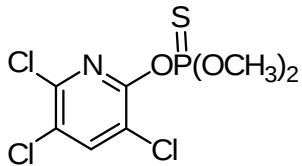
Aktif madde adı	Aktif madde adı	Aktif madde adı
Amino Asit	Fenitrothion	Forat
Amonyum	Fenvalerate	Pinolen
Diazinon	NAA (Naftalen asetik asit)	Tri-İzopropanolamin
Diklorvos (DDVP)	Paratiyon- metil	Cis-Zeatin
EPN	PCNB (Kuintozen)	Metominostrobin

Çizelge 2.5. (Devam) Türkiye’de 31.08.2009 tarihinde yasaklanan pestisit aktif maddeleri

ATCA	Flumetsulam	Piperonil Butoksit
Atrazin	Fluthiaset-metil	Bitki ekstraktları
Azinfos-metil	Folik asid	Prosmidon
Azosiklotin	Hidrojen siyanamid	Profenofos
6-Benziladenin	İndolasetik asit	Piyritiyobak-sodyum
BNOA (Beta Naftoksi Asetik Asit)	İndolbutrik asit (IBA)	Kuinmerak
Butralin	iyoksinil oktanoat	Sodyum türevleri
4-CPA	Kinetin	Esbiotrin
Karbaril	Malatyon	Tebuthiuron
Karbosulfan	Metosülam	Terbutrin
Kloroneb	Metolaklor	Tiyosiklam hidrojen oksalat
Siklosulfamuron		

2.6. İncelenen Pestisitler ile İlgili Genel Bilgiler

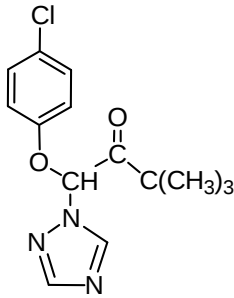
Bu tez kapsamında çalışılan klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, heksakonazol ve dinikonazol pestisitleri ile ilgili genel bilgiler aşağıda sunulmuştur. Klorpirifos-metil pestisiti sebzelerde ve şeftalide yaprak bitlerini, bağda küflenmeyi, baklagillerde tohum böceklerini önleyen bir insektisittir. Klorpirifos-metil pestisitinin kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Klorpirifos-metil aktif maddesinin kimyasal yapısı

Klorpirifos-metil'in IUPAC isimlendirilmesi, O,O-dimetil O-3,5,6-triklor-2-piridil fosfortiyat'dır. Klorpirifos-metil kimyasal olarak organofosfat grubunda olan bir pestisittir. Klorpirifos-metil pestisitinin molekül ağırlığı 322,5 g/mol, erime noktası 45,5-46,5 °C'dir. Sudaki çözünürlüğü 2,6 mg/L (20 °C), metanoldeki çözünürlüğü 190 g/kg (20 °C), heksandaki çözünürlüğü 120 g/kg (20 °C)'dir.

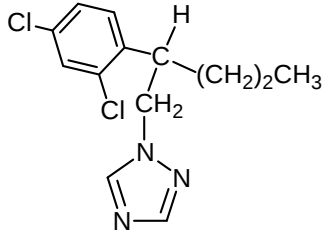
Triadimefon pestisiti buğday, arpa, elma, şeftali, kabakgiller ve bağda küllenmeyi önleyen bir fungusittir. Triadimefon pestisitinin kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Triadimefon aktif maddesinin kimyasal yapısı

Triadimefon'un IUPAC isimlendirilmesi, 1-(4-klorfenoksi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-on' dur. Triadimefon kimyasal olarak triazol grubunda olan bir pestisittir. Triadimefon pestisitinin molekül ağırlığı 293,8 g/mol, erime noktası 82,3 °C' dir. Sudaki çözünürlüğü 64 mg/L (20°C), izopropanoldeki çözünürlüğü 99 g/L (20 °C), heksandaki çözünürlüğü 6,3 g/L (20 °C)'dir.

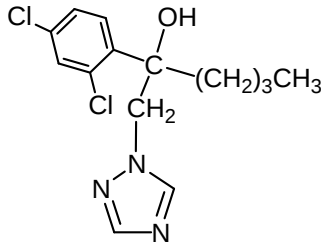
Penkonazol pestisiti gül, tütün, domates, biber, patlıcan, hıyar, çilek ve bağda küllenmeyi önleyen bir fungusittir. Penkonazol pestisitinin kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Penkonazol aktif maddesinin kimyasal yapısı

Penkonazol' ün IUPAC isimlendirilmesi, 1-(2,4-diklor-β-propilfenetil)-1H-1,2,4-triazol' dir. Penkonazol kimyasal olarak triazol grubunda olan bir pestisitir. Penkonazol pestisitinin molekül ağırlığı 284, 2g/mol, erime noktası 60,3-61,0 °C dir. Sudaki çözünürlüğü 73 mg/L (25 °C) etanoldeki çözünürlüğü 730 g/L (25 °C), asetondaki çözünürlüğü 770 g/L (25 °C) toluendeki çözünürlüğü 610 g/L (25 °C)' dir.

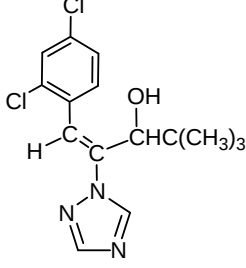
Hekzakonazol pestisiti gül, kavun, hıyar ve bağda küllemeyi elmada karalekeyi önleyen bir fungusittir. Hekzakonazol pestisitinin kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Hekzakonazol aktif maddesinin kimyasal yapısı

Hekzakonazol' ün IUPAC isimlendirilmesi, (RS)-2-(2,4-diklorfenil)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)heksan-2-ol' dür. Hekzakonazol kimyasal olarak triazol grubunda olan bir pestisitir. Hekzakonazol pestisitinin molekül ağırlığı 314,2 g/mol, erime noktası 110-112 °C'dir. Sudaki çözünürlüğü 0,017 g/l (20 °C), diklormetandaki çözünürlüğü 336 g/L (20 °C), metanoldeki çözünürlüğü 246 g/L (20 °C), asetondaki çözünürlüğü 120 g/L (20 °C), toluendeki çözünürlüğü 59 g/L (20 °C)'dir.

Dinikonazol pestisiti domates, hıyar, biber ve bağda küllemeyi önleyen bir fungusittir. Dinikonazol pestisitinin kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Dinikonazol aktif maddesinin kimyasal yapısı

Dinikonazol' ün IUPAC isimlendirilmesi, (E)-(RS)-1-(2,4-diklorfenil)-4,4-dimetil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)pent-1-en-3-ol'dur. Dinikonazol triazol grubunda olan bir pestisittir. Dinikonazol pestisitinin molekül ağırlığı 326,2 g/mol, erime noktası 134-156 °C'dir. Sudaki çözünürlüğü 4 mg/L (25 °C), asetondaki çözünürlüğü 95 g/kg (25 °C), metanoldeki çözünürlüğü 95 g/kg (25 °C)'dir.

2.7. Kromatografi Hakkında Genel Bilgi

Kromatografi, en basit tanımı ile karışım halinde olan maddeleri birbirinden ayırma tekniğidir. Örnek molekülleri, hareketli ve sabit faz arasında dağılıma uğrar. Moleküllerin hareket hızı, hareketli fazdaki dağılımı ile doğru orantılıdır. Örnek moleküllerinin, hareketli fazdaki oranı ne kadar yüksek ise o kadar hızlı hareket ederler. Örneğin; hareketli fazda % 100 dağılım varsa, moleküller hareketli fazın hızı ile hareket ederler. Diğer taraftan sabit fazda % 100 dağılım varsa örnek molekülleri hareket etmiyor demektir. Her iki fazda da dağılım söz konusu ise moleküller, ortama bir hızla hareket ederler. Kromatografi hareketli fazın türüne göre adlandırılır. Bütün kromatografik ayırmalarda numune gaz, sıvı veya bir süperkritik akışkanı olan hareketli faz ile taşınır. Bu hareketli faz bir kolonda veya bir katı yüzeyde sabitleştirilmiş kendisi ile karışmayan bir durgun faz içinden geçmeye zorlanır. Bu iki faz numune bileşenlerinin hareketli ve durgun fazlarda farklı oranlarda dağılacığı şekilde seçilir. Durgun faz tarafından kuvvetli tutulan numune bileşenleri, hareketli fazın akışıyla çok yavaş hareket ederler. Buna karşılık, durgun faz tarafından zayıfça tutulan bileşenler hızlı hareket ederler. Bu hareket hızlarının

farklılığı sonucu, numune bileşenleri birbirlerinden kalitatif ve kantitatif olarak analizlenebilen farklı bantlar şeklinde ayrılırlar [22, 23].

2.7.1. Gaz kromatografisi

Gaz Kromatografisi cihazının genel görünümü Resim 2.1’de gösterilmiştir. Gaz Kromatografisinin iki temel fonksiyonu bulunmaktadır (Çizelge 2.6). Bunlar ayırma ve analiz bölümleridir. Cihazın tanımlanacak maddeleri algılayabileceği formata dönüştüren enjeksiyon bloğuda ayırma kısmı içinde değerlendirilmektedir.

Çizelge 2.6. Gaz Kromatografisinin temel fonksiyonları

Ayırma bölümü	Analiz bölümü
Taşıyıcı gaz	Dedektör
Akış kontrol sistemi	Bilgi işlem birimi
Enjeksiyon bloku	Yazıcı
Kolon fırını	
Kolon	

Akış kontrol sistemi: Taşıyıcı gazın, saptanan akış hızında sabit bir değerde olmasını sağlar.

Enjeksiyon bloku: Enjeksiyon yapılan numuneyi buharlaştırıp sisteme gönderir.

Kolon fırını: Kolonun sıcaklığını kontrol eder.

Kolon: Ayırımın olduğu yerdir.

Dedektör: Analiz edilecek numunelerin konsantrasyonuna bağlı olarak akım veya gerilim üreten sistemdir.

Bilgi işlem birimi (Bilgisayar yazılımı): Dedektör çıkışlarını görsel şekiller haline getiren ve bu şekillerden hesaplamalar yapan birimdir.



Resim 2.1. Gaz Kromatografisi cihazı

2.7.2. Ayırma işlemi

Küçük miktarda bir madde karışımı kromatografa enjekte edilir. Taşıyıcı gaz, kromatograf içinde bulunan kolon içerisinde bu karışımı sürükler. Örnek kolon boyunca sürüklenirken bileşenler birbirinden ayrılır. Kolondan tek tek çıkan her bileşenin konsantrasyon profili pik olarak adlandırılır. Karışım bileşenlerinin oluşturduğu pik tablosu ise, kromatogram olarak adlandırılır [24].

2.7.3. Taşıyıcı gaz

Kimyaca inert olması gereken taşıyıcı gaz, genelde helyum ve azottur. Gaz seçimi kullanılan dedektör tipine göre yapılır. Taşıyıcı gaz tüpüne bağlı halde, basınç ayarlayıcılar, göstergeler ve akış ölçekleri bulunur. Çalışma için gerekli basınç değerleri ayarlanır.

2.7.4. Alıkonma süresi

Bir maddenin enjekte edildikten sonra dedektöre ulaşması için geçen süreye alıkonma süresi (t_R) denir. Aynı anda, çıkış süresi olarak da adlandırılır. Bu süre taşıyıcı gazın hızına ve maddenin dağılım katsayısına bağlıdır. Bir maddenin dağılım katsayısı (K_C), ne kadar büyükse, moleküllerin ortalama hızı o kadar küçük olur. Sıfırdan büyük K_C değerine sahip olan bir madde kolon içerisinde mutlaka alıkonacaktır. Burada alıkonma süresi (t_R) enjeksiyondan pik maksimumuna kadar geçen süreyi ifade eder. Kolondan hiç tutulmayan ($K_C=0$) maddenin alıkonma süresi önemlidir. Bu süre $t=0$ olarak gösterilir. Bütün denge sabitleri gibi dağılım sabiti de sıcaklıkla değişir. Sıcaklığın kontrolü ile alıkonma zamanı kontrol edilir [25].

2.7.5. Gaz kromatografisinde enjeksiyon blok türleri

Enjeksiyon blokları genel olarak ikiye ayrılırlar; dolgulu kolon enjeksiyon bloğu ve kapiler kolon enjeksiyon bloğu.

Dolgulu Kolon Enjeksiyon Bloğu:

Enjeksiyon bloğu ısıtılarak örneklerin hızla buharlaşması sağlanır. Taşıyıcı gaz da enjektörden geçerken ısınır; örnek bir şırınga ile enjekte edilir. Buharlaşan örnek taşıyıcı gazla kolon boyunca sürüklenir.

Kapiler Kolon Enjeksiyon Bloğu:

Kapiler kolonlar için genellikle iki tür enjeksiyon bloğu kullanılır; split/splitless (bölünmeli/bölünmesiz) enjeksiyon bloğu ile iki farklı enjeksiyon tekniği uygulanmaktadır:

Bölünmeli (Split) Enjeksiyon Tekniği: Bölünmeli enjeksiyon kapiler kolonlarda en çok kullanılan enjeksiyon tekniğidir. Bu teknikle örnekten alınan enjeksiyon miktarı 1-5 µl arasındadır. Enjekte edilen örnek buharlaşır, buharlaşan örneğin

sadece küçük bir kısmı kolona aktarılır. Geriye kalan kısmı ise bölme hattı vasıtası ile atılır. Bu yolla atılan örnek miktarının kolona giden örnek miktarına oranı bölme oranı olarak adlandırılır. Bölme oranı kromatografik kolona girecek olan örnek miktarını belirler.

Bölünmesiz (Splitless) Enjeksiyon Tekniği: Bölünmesiz enjeksiyon tekniği çok düşük konsantrasyonlu bileşiklerin analizi için uygundur. Enjeksiyonda bir bölünme olmaksızın örneğin hemen hemen tamamı kolona girer. Bölme hattı örneğin enjeksiyonu ve kolona aktarılması boyunca kapalıdır. Örnek kolona girer girmez bölme hattı geri kalan örnek buharlarını boşaltmak için tekrar açılır.

2.7.6. Gaz kromatografide kullanılan kolonlar

Dolgulu ve kapiler kolonlar olmak üzere ikiye ayrılırlar:

Kapiler Kolonlar:

Dolgulu kolonlara kıyasla daha fazla tercih edilirler. Bunun nedeni kapiler kolonların etkinliklerinin daha yüksek olmasıdır. Kapiler kolonlar genellikle silikadan yapılır. Bunların iç çapları 0,25-0,53 mm uzunlukları 15-60 m'dir. Kapiler kolonların iç duvarı sabit faz sıvısı ile ince bir film tabakası halinde kaplanmıştır. Film kalınlığı yaklaşık 1 μm 'dir [26].

Dolgulu Kolonlar:

Kapiler kolonlar kadar etkin değildirler, fakat daha büyük miktardaki maddeleri ayırabilirler. Bu analitik ölçekli kolonlar sabit faz sıvısı ile kaplanmış yüksek yüzey alanlı destekleyici madde ile doldurulmuştur. Kolon etkinliği tanecik boyutu azaldıkça artar. Tanecik büyüklükleri normal olarak 0,3 mm' nin altındadır.

2.7.7. Kromatografinin uygulamaları

Nitel analiz

Tecrübelerle dayanılarak pikin çıkış zamanından hangi maddeye ait olduğu tespit edilir. GC/MS, gaz kromatograf kolonunda ayrılan maddelerin teşhisi, tayini ve yapı aydınlatması için yaygın olarak kullanılmaktadır. GC ile yapılan ayırmada, bileşiklerin kolondaki alıkonma sürelerine (Retention Time) göre nitel tayin yapılabilmektedir. Analitik ayırmalarda genellikle μg mertebesinde numunelerle çalışılır. Kolonlar kullanılarak mg/L veya $\mu\text{g/L}$ miktardaki maddeleri ayırmak mümkündür. Bu yöntem ne oldukları bilinen sınırlı sayıdaki olası maddeleri içeren karışımların bileşenlerinin var olup olmadığını belirtmede sıklıkla kullanılan bir araçtır. Örneğin; bir protein hidrolizatındaki tuz veya daha fazla aminoasit, kromatogram sayesinde bağıl olarak daha yüksek bir kesinlikle tayin edilebilir. Bununla beraber, burada bile bunların varlığının doğrulanması ayrılmış olan bileşenlerin spektral ya da kimyasal incelenmesini gerektirir. Ancak daha önce belirtilen örnek gibi, karmaşık bir numune için ön kromatografik ayırma olmadan normalde pozitif spektroskopik tanımanın imkansız olduğuna dikkat etmeliyiz. Kromatogramların numunede bulunan türlerin pozitif tanınmasını sağlayamamasına karşılık, bazı bileşiklerin mevcut olmadığına kesin kanıt sağladığına dikkat edilmelidir. Bu nedenle, aynı koşullarda çalışılmış standart ve numune aynı alıkonma süresinde pik oluşturmuyorsa, söz konusu bileşiğin olmadığı veya gözlenebilme sınırının altında bir derişimde var olduğu varsayılabilir [27].

Nicel analiz

Gaz kromatografisinin en yaygın kullanım alanı nicel tayinlerdir. Bir kromatografik pikin altındaki alan maddenin miktarına bağlıdır. Spektrumu alınan her bir bileşiğin ayrıca SIM yöntemi ile alınan kromatogramların standartlar ile karşılaştırılması sonucu miktar tayini yapılabilmektedir. Böylece GC'ye nazaran çok daha hassas sonuç veren ve çok daha düşük konsantrasyonlara başarı ile uygulanabilen nicel analizler gerçekleştirilebilmektedir. Nicel kolon kromatografi, analit pikinin

yüksekliğinin ya da alanın bir veya daha fazla standardı ile kıyaslanmasına dayanır. Düzlemsel kromatografide ayrılmış maddelerin kapladığı alan analitik parametre olarak işlev görür [28]. Nicel analizde hesaplamalar elde edilen piklerin boyları ya da alanları kullanılarak yapılır.

Pik yüksekliğine dayalı analizler: Bir Kromatografi pikinin yüksekliği pikin her iki tarafındaki taban çizgilerinin düz bir çizgi ile birleştirilmesi ve bu çizgiden pik tepesine dikey mesafenin ölçülmesi ile elde edilir. Bununla beraber pik yüksekliklerinin pik genişlikleri ile ters orantılı olduğuna dikkat etmek gerekir. Bu nedenle pik yükseklikleri kullanılarak doğru sonuçlar ancak kolon koşullarındaki değişikliklerin numunenin ve standartların kromatogramlarını elde etmek için gerekli olan sürede pik genişliklerini değiştirmedeği durumda elde edilir. Yakından kontrol edilmesi gereken değişkenler kolon sıcaklığı, gaz akış hızı ve numune enjeksiyon hızıdır. Ayrıca kolonun aşırı yüklenmemesine dikkat edilmelidir. Numune enjeksiyon hızı özellikle kromatogramın ilk pikleri için önemlidir. Bu sebepten dolayı şırınga ile yapılan enjeksiyonlarda %5-%10 bağıl hata normaldir [29].

Pik alanına dayanan analizler: Pik alanları yüksekliklere göre daha tatmin edici bir analitik değişkendir. Diğer yandan pik yükseklikleri daha kolay ölçülür ve dar pikler için daha doğru şekilde tayin edilebilir. Modern kromatografi cihazlarının çoğu pik alanlarının kesin olarak bulunmasına olanak sağlayan dijital elektronik integral hesabı yapan cihazlarla donatılmıştır [29].

2.7.8. Gaz kromatografisinde kullanılan dedektör türleri

Dedektörler iki sınıfta incelenebilir; derişim hassasiyetli ve kütle hassasiyetli dedektörler. Derişim hassasiyetli dedektörün cevabı sadece maddenin derişimine bağlıdır. Kütle hassasiyetli dedektörler ise birim zamanda dedektöre giren maddelerin kütesine karşılık bir cevap verir. Dedektörler seçimli ve universal dedektörler olarak da sınıflandırılır. Universal olanlar hemen hemen bütün maddelere cevap verir, seçimli olanlar ise sadece belirli maddelere karşılık verir.

- Isı iletkenlik dedektörü (Thermal Conductivity Dedector, TCD)
- Alev iyonlaşma dedektörü (Flame Ionization Dedector, FID)
- Elektron yakalama dedektörü (Electron Capture Dedector, ECD)
- Azot fosfor dedektörü (Nitrogen Phosphorus Dedector, NPD)
- Foto iyonlaşma dedektörü (Photo Ionization Dedector, PID)
- Alev fotometrik dedektör (Flame Photometric Dedector, FPD)
- Kütle dedektörü (Mass Dedector, MS)

2.7.9. İdeal bir dedektörden beklenen özellikler

- 1-Yeterli duyarlık.
- 2- İyi bir kararlılık ve tekrarlanabilirlik,
- 3- Geniş bir doğrusal çalışma aralığı,
- 4- 4000 °C'a kadar varan sıcaklık aralığı,
- 5- Yüksek güvenilirlik ve kullanım kolaylığı,
- 6- Her türden örneğe benzer cevap alınması veya belirli sınıf maddelere karşı tahmini kolay ve seçici cevap verme özelliği,
- 7- Numuneyi parçalamaması.

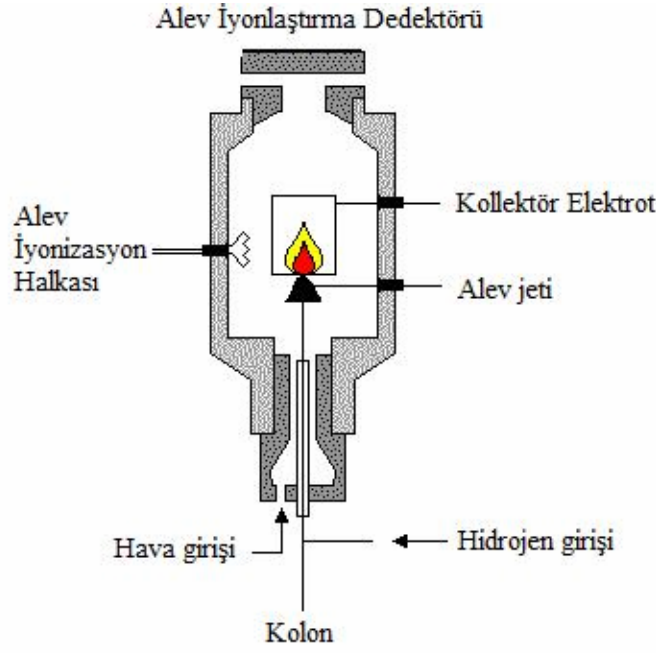
2.7.10. Çalışmada kullanılan dedektörler

FID

Gaz Kromatografisinde en çok kullanılan dedektörlerden biridir. Organik maddelerin çoğu, hidrojen+hava alevi sıcaklığında bozunurlar. Bu bozunma süresinde ara iyonlar oluşur. Böylece alev ortamı akımın geçmesini sağlar. Gazların elektrik geçirgenliği gaz ortamındaki yüklü taneciklerin miktarıyla orantılıdır. Alevden geçen akımı tespit etmek ancak elektronik devrelerle mümkündür. Çünkü alev ortamının direnci çok yüksektir.

Bu dedektörün çalışması için dedektöre kolondan gelen taşıyıcı gazdan başka hidrojen ve hava verilir. Hava+ hidrojen karışımı yakılır. Alevin üstüne doğru akımla

beslenen elektrotlar yerleştirildiğinde alevde iyonlaşan tanecik miktarıyla doğru orantılı olarak bir akım geçer. Kolonda ayrılmış ve kolonu terk ederek dedektöre ulaşmış bileşikler aleve geldiğinde yanar ve kısmen iyonlaşır. Böylece alev ortamından iyonlaşan tanecik miktarıyla orantılı bir akım geçer. Şekil 2.9'da Alev İyonlaştırma Dedektörünün yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Alev İyonlaştırma Dedektörünün yapısı

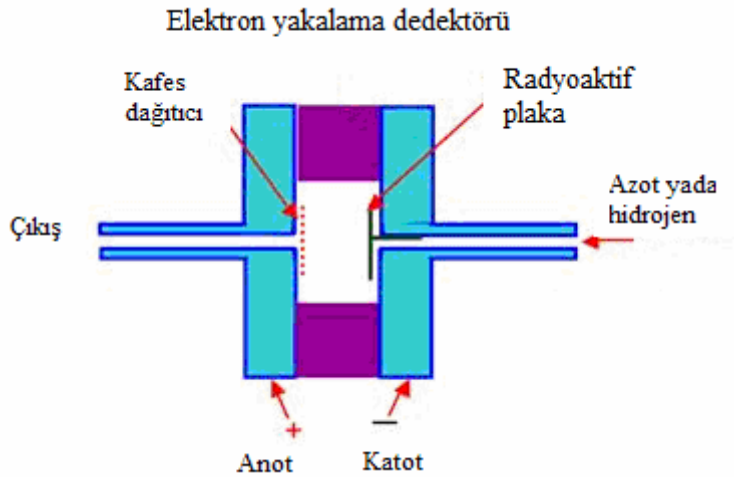
Alev İyonlaştırma Dedektörü organik maddelere duyarlı olup, inorganik maddelere duyarlı değildir. NH_3 , H_2O , CO , CO_2 , NO , NO_2 , N_2O , SO_2 , SiCl_4 gibi maddelere duyarlı değildir. CS_2 'e de duyarlılık göstermediğinden örnek çözücüsü olarak bu dedektör ile çalışmalarda sıkça kullanılır. İnert gazlara da (Ar , He , N_2) duyarlılık göstermez. Bu nedenle bu dedektörlerle çalışmalarda bu gazlar taşıyıcı gaz olarak kullanılırlar [30].

ECD

Elektron Yakalama Dedektörünün prensibi, serbest elektronları yakalama eğilimine sahip bileşikler tarafından elektron absorpsiyonuna dayanır. Alev İyonlaştırma

Dedektörünün aksine, yeniden birleşme sebebiyle sinyalin kaybı ölçülür. Kromatografik kolondan gelen gaz iyonlaştırma odasına ve burada beta radyasyon kaynağından gelen elektronlara maruz kalır. Yaygın bir şekilde kullanılan kaynaklar; adsorbe edilmiş tiryum, nikel-63, stronsiyum-90 gibi radyasyon materyali ihtiva eden titanyum plakalardır.

Beta partikülleri, taşıyıcı gaz moleküllerini iyonlaştırır ve elektronlar yavaşlar, böylece (10^{-8} - 10^{-9} A) kadar düzenli bir temel hat akımı oluşturmak üzere elektronlar anoda ulaşır. Elektron yakalayan bir madde dedektöre geldiğinde, düşük enerjili serbest elektronlarla karşılaşır ve elektronla reaksiyona girer. Böylece ya negatif moleküler iyon yada nötr radikal ve bir negatif iyon oluşur. Sonuç olarak mekanizma, sistemden bir elektronun kaldırılması ve daha büyük kütleli negatif bir iyonun oluşmasıdır. Maddenin dedektör hücresine girmesi sonucu elektron derişimindeki azalma kaydedicide negatif bir değer olarak görülür. Şekil 2.10'da ECD dedektörünün genel yapısı görölmektedir.



Şekil 2.10. ECD dedektörünün genel yapısı

Azot ECD için bilinen en iyi taşıyıcı gazdır. ECD, hidrokarbonlara FID gibi duyarlı değildir. Fakat halojen içeren organik ve inorganik bileşikler ve kükürt içeren bileşikler ECD ile başarılı bir şekilde tayin edilebilirler [30].

NPD

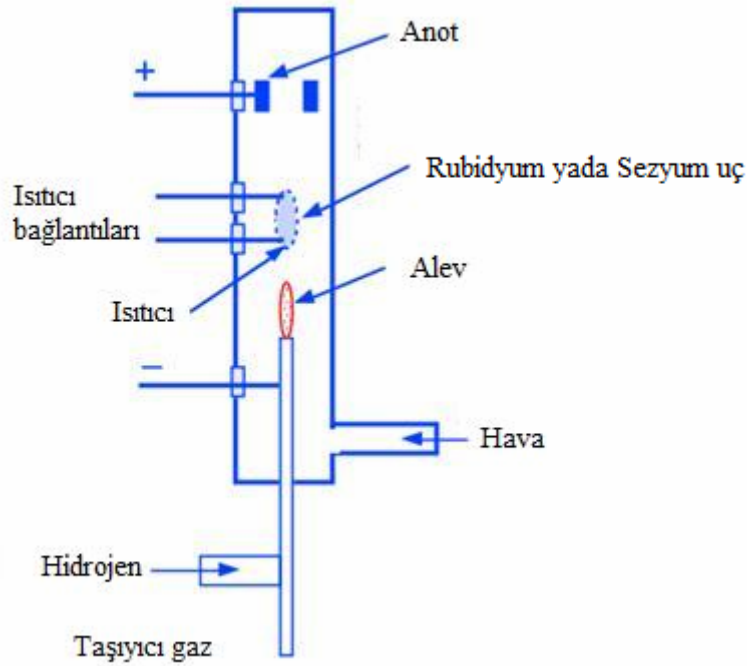
Organik bir bileşik hidrojen alevinde yandığı zaman iletkenlik artar. Bunun cevabı bileşikte ısısal olarak yanan karbon atomlarıyla doğru orantılıdır. Halojen ve fosfor atomları cevaba etki etmediğinden bu elementleri ihtiva eden bileşiklere karşı Alev iyonlaştırma Dedektörü (FID) seçici bir cevap vermez. Alevde alkali metal (Na, K, Rb, Cs,) atomlarından herhangi biri bulunduğu zaman fosforun cevabı büyük ölçüde (1000) kat artmaktadır.

Azot Fosfor dedektörü (Alkali Alev İyonlaştırma Dedektörü) bilinen Alev İyonlaştırma dedektörünün bir modifikasyonudur.

Azot Fosfor Dedektörü kullanılan alkali tuzun kaynağına göre, alkali tuzun buharlaştırılmasıyla, alkali buharı ve tayin edilen heteroelement arasında oluşan kimyasal iyonlaşma işlemi esnasında teşekkül eden iyonların toplanmasıyla birbirinden farklılık gösterirler. Örneğin kaynak olarak alkali halojenür kullanılarak halojenlere (Cl, Br, F, I) duyarlılık ortadan kaldırılır.

Alev içerisine alkali buharın girişi için seçilen desen ve kullanılan tuzun tipi dedektör duyarlılığına ve seçiciliğine etki eder. Alkali tuz olarak rubidyum bromür (RbBr) veya potasyum klorür (KCl) kullanılması fosfor ve azot ihtiva eden bileşikler arasında bir farklılık doğurur. Fosfor için bu iki tuz aynı duyarlılığı gösterdiği halde, azot için rubidyum bromür diğerine nazaran 10 kat daha duyarlıdır.

Şekil 2.11’de Azot fosfor dedektörünün yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Azot fosfor dedektörünün yapısı

Azot Fosfor dedektörü ile yapılan analizlerde halojenli (CHCl_3 , gibi) çözücüler ve asetonitril (CH_3CN) kullanılması tavsiye edilmez. Bunların yerine aseton, etil asetat ve benzen kullanılabilir [30].

2.7.11. Klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, heksakonazol ve penkonazol pestisitleri ile ilgili yapılmış bazı çalışmalar

Artan dünya nüfusu ile birlikte kullanım oranı her gün artan pestisitlerin gıda ve çevre numunelerindeki tayinlerinin doğru ve güvenilir bir yöntemle yapılması gerekmektedir. Pestisit tayinlerinde en çok kullanılan analitik yöntemler kromatografik yöntemlerdir [31].

Klorpirifos-metil pestisitinin doğal numunelerdeki tayini için genellikle gaz kromatografisi (GC) yöntemi kullanılmıştır. Morzycka ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada kapiler gaz kromatografisi metodu ve azot fosfor dedektörü (NPD) kullanılarak, baldaki azinfos-metil, buprofezin, klorpirifos, klorpirifos-metil,

diazinon, etiyon, fenitrotiyon, fipronil, metidatyon, fosalon, pirimikarb ve propoksur pestisitleri tayini için çoklu kalıntı analiz yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen çoklu kalıntı analiz yöntemi ile yapılan tayinler sonucunda bal örneklerindeki pestisit derişimleri % 2-8 bağıl standart sapma ile 0,01-1,0 mg/kg arasında bulunmuştur. Geri kazanım değerleri %70 ile % 110 arasında bulunmuş olup LOD 0,005 -0,5 µg/mL değerleri arasındadır [32].

Rastrelli ve arkadaşları zeytin yağındaki azinfos-metil, klorpirifos-metil, diazinon, dimetoat, fentiyon, formotiyon, metidatyon, paratyon, paratyon-metil, asefat, karbofenotiyon, klorprifos, malakson, malatyon, metimidafos, ometoat, ve primifos-metil pestisitleri azot fosfor dedektörü (NPD) ve gaz kromatografisi cihazı kullanarak çoklu kalıntı analiz yöntemi geliştirerek tayin etmişlerdir. Sadece iki örnekte dimetoat pestisiti derişimi en yüksek kalıntı sınırı (MRL) dışında bulunmuştur [33].

Triazol gurubunun bir üyesi olan triadimefon pestisitinin doğal numunelerdeki tayini içinde genellikle kromatografik yöntemler kullanılmıştır. Lee ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada hıyardaki oksadiksil, metalaksil, propikonazol, bitertanol ve triadimefon pestisitlerinin kalıntılarının basit ve hızlı bir yöntem oluşturularak GC ile yapılabilirliği araştırılmıştır. Bu pestisitler etil asetat ekstraksiyonu ile toplanmış GC/NPD dedektörü kullanılarak tayin edilmişlerdir. Ortalama geri kazanımlar % 87,9 bulunmuştur [34].

Macdonald ve Meyer beyaz şaraptaki imidaklopid, triadimenol ve triadimefon pestisitlerini tayin edebilmek için gaz kromatografisi kütle spektrometresi dedektörü (GC/MS) kullanarak hassas ve güvenilir bir yöntem geliştirmiştir. Yapılan tayinlerde imidaklopid insektisiti heptaflorbutril türevine dönüştürülerek, triadimenol ve triadimefon fungusitleri ise doğrudan tayin edilmişlerdir. Analiz sonucunda beyaz şaraptaki ortalama geri kazanım miktarı % 5,20 bağıl standart sapma ile % 85,98 bulunmuştur [35].

Scarponi ve Martinetti şaraptaki metalaksil ve penkonazol pestisitlerinin kalıntı miktarlarını eşzamanlı olarak tespit edebilmek için yeni bir gaz kromatografik yöntem geliştirilmişlerdir. Bunun için İtalya'nın çeşitli bölgelerinden alınan 42 şarap numunesinde yapılan tayinlerde ortaya çıkan derişimler metalaksil pestisiti için 0,001 mg/L penkonazol pestisiti için 0,0005 mg/L olarak kalıntı değerleri içinde bulunmuştur [36].

Sannino ve arkadaşları gaz kromaografisi cihazı, azot fosfor dedektörü (NPD) ve elektron yakalama dedektörü (ECD) kullanarak domates püresi, şeftali nektarı, portakal suyu ve bezelye konservesindeki klorothalonil, vinklozolin, diklofuanid, triadimefon, penkonazol, klozolinat, kaptan, prosimidon, triadimenol, folpet, heksakonazol, miklobutanil, siprokonazol, propikonazol, nuarimol, kaptafol, iprodion, fenarimol ve bitertanol pestisitlerinin tayini için çoklu kalıntı analiz yöntemi geliştirmişlerdir. Yapılan tayinler sonucunda geri kazanım miktarları % 74,6-99,3 arasında bulunmuştur. LOQ değerleri ise 0,005-0,05 µg/mL arasında tespit edilmiştir [37].

Karthika ve Sachin çaydaki heksakonazol pestisiti, kalıntı miktarının belirlenmesi için sıvı-sıvı ekstraksiyonu sonrası gaz kromatografisi azot fosfor dedektörü (NPD) kullanılarak yöntem geliştirmişlerdir. Yöntemin uygunluğunun saptanması içi geri kazanımlar, tekrarlanabilirlik, tekrar üretilebilirlikler, bağıl standart sapma, LOD ve LOQ belirlenmiştir. Çalışma sonucunda geri kazanımlar % 0,3 standart sapma ile % 86 ile % 96 arasında bulunmuştur [38].

Bicchi ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada elma, armut ve bebek mamasında diklobütrozol, paklobütrozol, heksakonazol flutriafol, flusilazol ve tetrakonazol pestisitlerinin tayini için sıvı kromaografisi yöntemi uygulanmıştır. Yapılan tayinlerde hareketli faz olarak asetonitril ve su kullanılmıştır. Her pestisit için elma ve armut pürelerine 0,1, 0,05, 0,03 ve 0,01 mg/kg derişimlerinde eklemeler yapılmıştır. 0,01 mg/kg düzeyindeki geri kazanım miktarları % 70'in üzerinde bulunmuştur [39].

Xiong ve arkadaşları üzümdeki dinikonazol fungusitinin belirlenmesi için etkili bir gaz kromatografik yöntem geliştirmişlerdir. Üzüm numunelerindeki dinikonazol asetonla ekstrakte edilmiştir. Bu işlem için sıvı-sıvı ve katı faz ekstraksiyonu kullanılmıştır. Elde edilen ekstrakt ECD dedektörü kullanılarak GC cihazında tayin edilmiştir. Yapılan tayinler sonucunda geri kazanımlar % 85,8 ile % 94,7 aralığında tespit edilmiştir. LOD 0,01 mg/kg bulunmuştur [40].

Amer ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada domates ve fasulyede tetrakonazol ve dinikonazol fungusitlerini tespit etmek için ECD dedektörü kullanılarak hassas ve etkin bir gaz kromatografik yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde ekstraksiyon işlemlerinde metanol ve metilen klorür kullanılmıştır. Tetrakonazol ve dinikonazol aktif maddelerini ihtiva eden tarım ilaçları bitkilere uygulanmıştır. Bu yöntem kullanılarak yapılan analizlerde dinikonazol pestisiti için 3 gün tetrakonazol pestisiti için 4,5 gün sonra kalıntı miktarlarının yarı yarıya azaldığı tespit edilmiştir. Bitkilerin güvenle tüketilebilmeleri için 21 gün geçmesi gerektiği önerilmiştir [41].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Cihazlar

Gaz Kromatografisi Cihazı (GC)

Gaz Kromatografisi cihazı, dedektörler, fırın ve kolonlar ve bilgisayardan oluşmaktadır. Çalışmamızda Agilent 6890 N (Hamburg, Germany) model iki adet GC cihazı kullanılmıştır. Hesaplamalarda Hewlett-Packard Chemical Analysis (HPCHEM) programı kullanılmıştır. Cihazlardan biri hem elektron yakalama dedektörü (ECD) hemde azot fosfor dedektörüne (NPD) sahiptir. Kullanılan diğer GC cihazı ise alev iyonlaşma dedektörüne (FID) sahiptir. GC cihazının ana kısımları Resim 3.1 de verilmiştir.



Resim 3.1. Gaz Kromatografisi Cihazı

Homojenleştirici

Örneklerin parçalanması ve homojen bir şekilde dağılımının sağlanması amacıyla Waring Blender ve Heidolph Diax 900 homojeleştirici kullanılmıştır.

Terazi

Tartım işlemlerinde, (0,0001 g hassasiyetli) Sartorius marka (Göttingen, Germany) terazi kullanılmıştır.

Tüp karıştırıcı

Ekstraksiyonda örneklerin karışımının sağlanması amacıyla Vorteks Genie 2T (Scientific Industries New York USA) kullanılmıştır. Tüp karıştırıcı Resim 3.2 de verilmiştir.



Resim 3.2. Ekstraksiyon işleminde kullanılan tüp karıştırıcı

Yüksek devirli soğutmalı santrifüj

Örneklerin santrifüj edilmesinde Sigma 3K 30 marka (Osterode am Harz, Germany) santrifüj kullanılmıştır.

Yoğunluk ölçer

DA-100 Kyoto Electronic Density Specific Gravity Meter yoğunluk cihazında (Japan) 20 °C’de bitki koruma ürünlerinin yoğunlukları okunmuştur

Azot

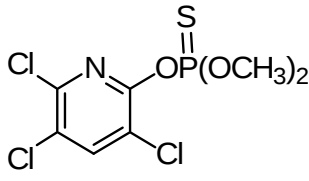
Yüksek saflıkta azot (% 99,99) (Boss)

3.2. Çözeltilerin ve Örneklerin Hazırlanması

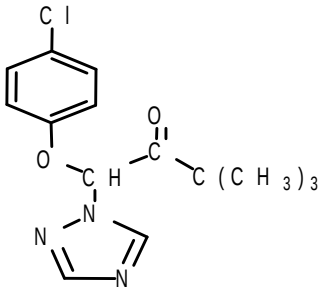
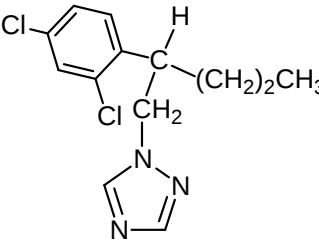
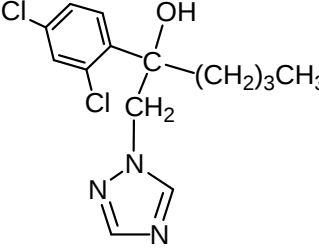
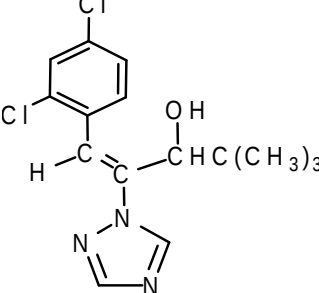
3.2.1. Standartların hazırlanması

Araştırmada kullanılan aktif maddelerin standartları Dr. Ehrenstrofer (Ausburg, Germany)’ den temin edilmiştir. Kullanılan aktif maddeler ve açık formülleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan aktif maddeler ve açık formülleri

Aktif madde	Açık formül
Klorpirifos- metil	 <chem>CCOP(=S)(OC)c1cc(Cl)c(Cl)c(Cl)n1</chem>

Çizelge 3.1. (Devam) Kullanılan aktif maddeler ve açık formülleri

Triadimefon	
Penkonazol	
Hekzakonazol	
Dinikonazol	

İlk olarak aktif maddelerin asetonda yaklaşık olarak 0,1 mg/mL derişimde stok çözeltileri hazırlandı. Stok çözeltilerin seyreltilmesi ile 1 ve 10 µg/mL aralığındaki derişimde çalışma çözeltileri hazırlandı. İlk olarak ECD, NPD ve FID dedektörleri kullanılarak yapılan tayinlerde her bir aktif madde ayrı ayrı cihaza enjeksiyon yapılarak alıkonma süreleri tespit edildi. Daha sonra 5 ayrı aktif maddeden oluşan

çözeltide bazı aktif maddelerin alıkonma sürelerinin birbirine çok yakın olması nedeniyle sıcaklık programlaması yapıldı. Çizelge 3.2’de stok çözeltide kullanılan aktif maddelerin saflık yüzdeleri, derişimleri ve kullanılan çözücü verilmiştir.

Çizelge 3.2. Stok çözeltide kullanılan aktif maddelerin saflık yüzdeleri, stok çözelti derişimleri ve kullanılan çözücü

Aktif Madde Adı	Saflık Yüzdesi (%)	Aktif Maddenin Derişimi (mg/L)	Stok Çözelti Hazırlamada Kullanılan Çözücü
Klorpirifos-metil	98,5	113	Aseton
Triadimefon	99,5	119	Aseton
Hekzakonazol	97,5	115	Aseton
Penkonazol	99,2	116	Aseton
Dinikonazol	99,0	115	Aseton

Kalibrasyon grafikleri için ECD ve NPD dedektörlerinde yapılan tayinlerde kullanılmak üzere 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ve 5,0 µg/mL; FID dedektöründe yapılan tayinlerde kullanılmak üzere 10, 20, 30, 40 ve 50 µg/mL derişimlerde çalışma çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan 5 derişimde 3’er tekrarlı olarak GC/ECD, GC/NPD ve GC/FID cihazına enjeksiyonlar yapılmış, her bir aktif madde için 15 noktalı kalibrasyon grafikleri çizdirilmiştir.

3.2.2. Örneklerin hazırlanması

Ticari formülasyonlardan numune hazırlanması

Araştırmada kullanılan ticari formülasyonlar, üretici firmalardan temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan ticari formülasyonların stok çözeltileri içerdikleri aktif madde miktarları yaklaşık 100 µg/mL derişimde olacak şekilde asetonda çözülerek hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltilerinden 3,0 veya 5,0 µg/mL (GC/ECD ve

GC/NPD için) ve 30 veya 50 µg/ml (GC/FID için) çalışma çözeltileri hazırlanarak, ticari formülasyonların aktif madde miktarlarının hesaplanmasında kullanıldı. Çalışmada kullanılan 7 adet ticari formülasyonun örnek kodu, aktif madde adı, etiketlenen aktif madde derişimi, hazırlanan ticari formülasyon derişimleri ve kullanılan çözücü cinsi Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Ticari formülasyonlar ile ilgili bilgiler ve numune hazırlanması

Örnek kodu	Aktif madde adı	Etiketlenen aktif madde derişimi (g/L)	Hazırlanan ticari formülasyon derişimleri (g/L)	Kullanılan çözücü
CHL	Klorpirifo- metil	227	0,43	Aseton
DIN	Diniconazol	50	2,06	Aseton
HEX	Hekzakonazol	50	2,04	Aseton
PEN1	Penkonazol	100	0,98	Aseton
PEN2	Penkonazol	100	0,97	Aseton
PEN3	Penkonazol	100	1,04	Aseton
TRI	Triadimefon	250	0,70	Aseton

Patlıcan ve domates örneklerinin hazırlanması

Kalıntı denemelerinde kullanılan örneklerin ülkemizde en çok tüketilen ve ilaçlanmamış sebze örnekleri olmasına dikkat edilmiştir. Buna göre seçilen patlıcan ve domates örnekleri organik tarım üretimi yapılan Ankara’daki Ayaş İlçesi Akkaya Köyünde bulunan organik tarım bahçesinden temin edilmiştir.

İlk olarak domates ve patlıcan örnekleri homojenize edildi. Homojenize edilmiş örnekten, 10 g tartıldı ve santrifüj tüpüne alındı. Bunun üzerine önceden hazırladığımız 10,0 µg/mL’lik 5 aktif maddeyi (klorpirifos-metil, triadimefon,

penkonazol, heksakonazol ve dinikonazol) içeren standart çözeltisinden 0,5 mL eklenerek 1 dakika vorteks ile karıştırıldı ve 5 dakika bekletildi. Daha sonra aynı örnek üzerine 9,5 mL asetonitril eklendi ve kapağı kapatılarak 1 dakika vorteks karıştırıcısı ile karıştırıldı. Aynı santrifüj tüpüne susuz $MgSO_4$ 'tan 4 g, NaCl'den 0,5 g ilave edilerek daha vorteks karıştırıcısı ile 1 dakika daha karıştırıldı. 6000 devirde 5 dakikalık santrifüjden sonra elde edilen ekstraktan 2 mL alındı ve 50 mg PSA+ 50 mg chromabond diamino ile 300 mg $MgSO_4$ (susuz) bulunan 15 mL'lik santrifüj tüpüne konuldu. Kapağı sıkıca kapatıldıktan sonra, 2 dakika vorteks ile karıştırıldı. Bunu takiben 6000 devirde 5 dakika santrifüj edildi [42]. Santrifüj tüpünden 1,0 mL ekstrakt alınarak yüksek saflıktaki azot gazı altında asetonitril uçuruldu. Çözücüsü uçurulan örnekler 1,0 mL asetonde çözülerek cihaza enjeksiyon yapıldı. GC ile yapılan tayinler hem patlıcan hem de domates örneğinin eklenen 0,5 ve 1,0 $\mu g/mL$ derişimleri için 5'er tekrarlı olarak yapıldı. Tanık örneklerinin hazırlanmasında 10,0 mL asetonitril kullanılarak yukarıdaki ekstraksiyon işlemi aynen uygulandı ve GC kromatogramları kaydedildi.

3.3. Kromatografik Çalışma Koşulları

Çalışmada 2 ayrı GC cihazı kullanılmıştır. Cihazlardan biri, ECD ve NPD dedektörlerini diğeri ise FID dedektörünü bulundurmaktadır. GC cihazı ile yapılan çalışmalarda maddelerin en iyi ayrımının gerçekleştiği koşullar her üç dedektör için de sıcaklık programı ile oluşturulmaya çalışılmıştır.

3.3.1. Klorpirifos metil, triadimefon, penkonazol, heksakonazole ve dinikonazol pestisitleri için GC/ECD çalışma koşulları:

Klorpirifos metil, triadimefon, penkonazol, heksakonazol ve dinikonazol pestisitleri için GC/ECD cihazı ile yapılan çalışma sonucunda en uygun hale getirilen koşullar Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Agilent 6890N GC ile ECD dedektörü için elde edilen en uygun çalışma koşulları

Oto örnekleyici (ALS)	Agilent 6890 Series oto örnekleyici, 100 örnekli
Taşıyıcı gaz	Helyum (yüksek saflıkta)
Kapiler Kolon	HP-5MS (Agilent 19091J-433) (% 5 phenyl methyl siloxane) (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm film kalınlığı)
Enjeksiyon bloğu ve sıcaklığı	Bölünmesiz (splitless) Enjeksiyon Bloğu, 250 °C
Enjeksiyon hacmi	1 µL enjeksiyon
Giriş basıncı	21,65 psi (sabit basınç)
Kolon sıcaklık programı	80 °C (2 min), 80 °C/ min ile 220 °C (0 min), 3 °C/ min ile 260 °C (0 min)
Analiz süresi	17,08 min
Dedektör Sıcaklığı	300 °C
Dedektör Gazları ve hızları	Destekleyici (make-up) gaz: Azot hızı: 60,0 mL/ min

3.3.2. Klorpirifos metil, triadimefon, penkonazol, heksakonazole ve dinikonazol pestisitleri için GC/NPD çalışma koşulları:

Klorpirifos metil, triadimefon, penkonazol, heksakonazole ve dinikonazol pestisitleri için GC/NPD cihazı ile yapılan çalışma sonucunda en uygun hale getirilen koşullar Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Agilent 6890N GC ile NPD dedektörü için elde edilen en uygun çalışma koşulları

Oto örnekleyici (ALS)	Agilent 6890 Series oto örnekleyici, 100 örnek tepsili
Taşıyıcı gaz	Helyum (yüksek saflıkta)

Çizelge 3.6. (Devam) Agilent 6890N GC ile NPD dedektörü için elde edilen en uygun çalışma koşulları

Kapiler Kolon	HP-1MS (Agilent 19091S-933) (% 100 dimethyl siloxane) (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm film kalınlığı)
Enjeksiyon bloğu ve sıcaklığı	Bölünmesiz (splitless) Enjeksiyon Bloğu, 250 °C
Enjeksiyon hacmi	1 µL enjeksiyon
Giriş basıncı	21.65 psi (sabit basınç)
Kolon sıcaklık programı	80 °C (2 min), 80 °C/min ile 220 °C (0 min), 3 °C/min ile 260 °C (0 min)
Analiz Süresi	17,08 min
Dedektör Sıcaklığı	300 °C
Dedektör Gazları ve hızları	Hidrojen hızı: 3,0 mL/min Kuru hava hızı: 60,0 mL/min Destekleyici (make-up) gaz: Helyum hızı: 10,0 mL/min

3.3.3. Klorpirifos metil, triadimefon, penkonazol, heksakonazole ve dinikonazol pestisitleri için GC/FID çalışma koşulları:

Klorpirifos metil, triadimefon, penkonazol, heksakonazole ve dinikonazol pestisitleri için GC/FID cihazı ile yapılan çalışma sonucunda en uygun hale getirilen koşullar Çizelge 3.6’da verilmiştir.

Çizelge 3.7. Agilent 6890N GC ile FID dedektörü için elde edilen en uygun çalışma koşulları

Oto örnekleyici (ALS)	Agilent 6890 Series oto örnekleyici, 100 örnekli
Taşıyıcı gaz	Helyum (yüksek saflıkta)

Çizelge 3.8. (Devam) Agilent 6890N GC ile FID dedektörü için elde edilen en uygun çalışma koşulları

Kapiler Kolon	HP-5 (Agilent 19091J-433) (% 5 phenyl methyl siloxane) (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm film kalınlığı)
Enjeksiyon bloğu ve sıcaklığı	Bölünmesiz (splitless) Enjeksiyon Bloğu, 250 °C
Enjeksiyon hacmi	1 µL enjeksiyon
Giriş basıncı	21,65 psi (sabit basınç)
Kolon sıcaklık programı	80°C (2 min), 80°C/ min ile 220°C (0 min), 3°C/ min ile 260°C (0 min)
Analiz süresi	17,08 min
Dedektör Sıcaklığı	300°C
Dedektör Gazları ve hızları	Hidrojen, hızı: 30,0 mL/ min Kuru Hava, hızı: 350,0 mL/ min Destekleyici (make-up) gaz: Helyum hızı: 25,0 mL/ min

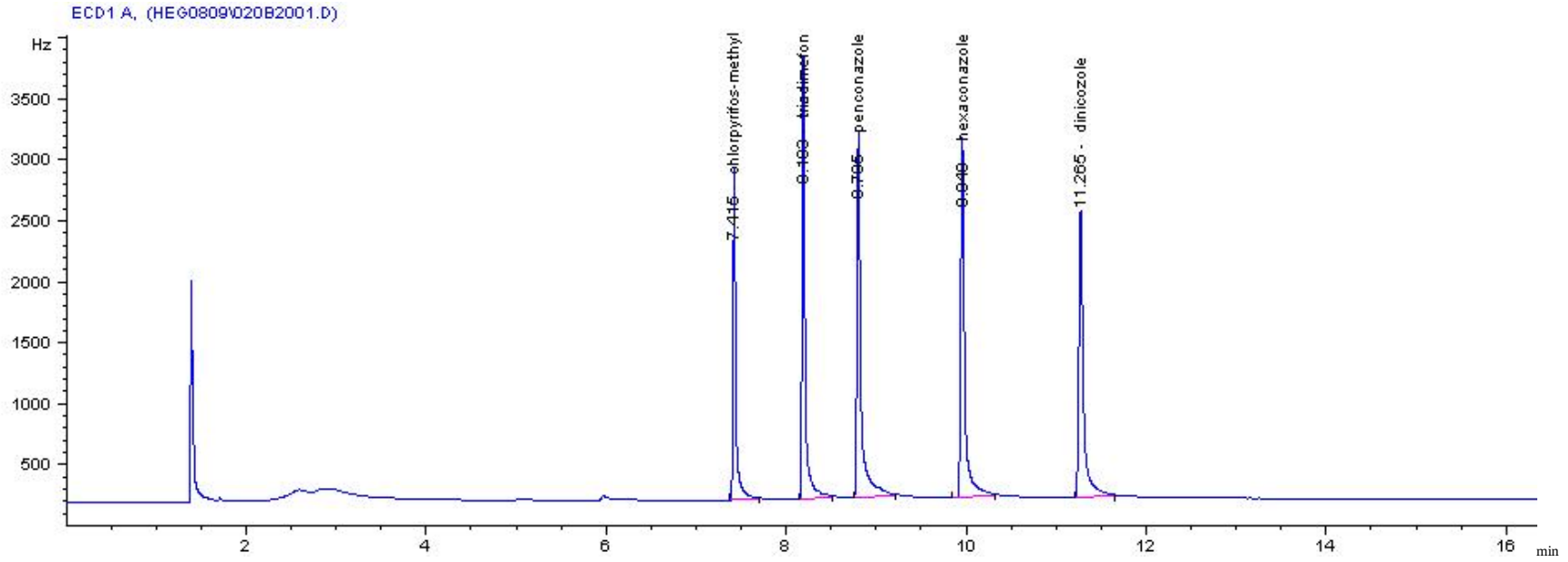
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, gaz kromatografisi ile farklı dedektörler kullanarak bazı triazol ve organik fosfor grubu pestisitlerinin analizleri için en etkin ve güvenilir yöntemin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, 5 aktif madde (klorpirifos metil, triadimefon, penkonazol, hezkonazole ve dinikonazol) üç farklı dedektör (ECD, NPD ve FID) ve 3 farklı kolonda (HP-5MS, HP-1MS ve HP-5) aynı sıcaklık programı ve analiz süresinde incelenmiş ve kantitatif tayinde en iyi sonucu veren GC cihaz koşulları saptanmaya çalışılmıştır. Aktif maddelerin seçiminde GC ile çalışılabilir olmalarının yanı sıra kimyasal yapıları da incelenerek ECD, NPD ve FID dedektörlerinde sinyal verebilen nitelikte olmaları göz önünde bulundurulmuştur.

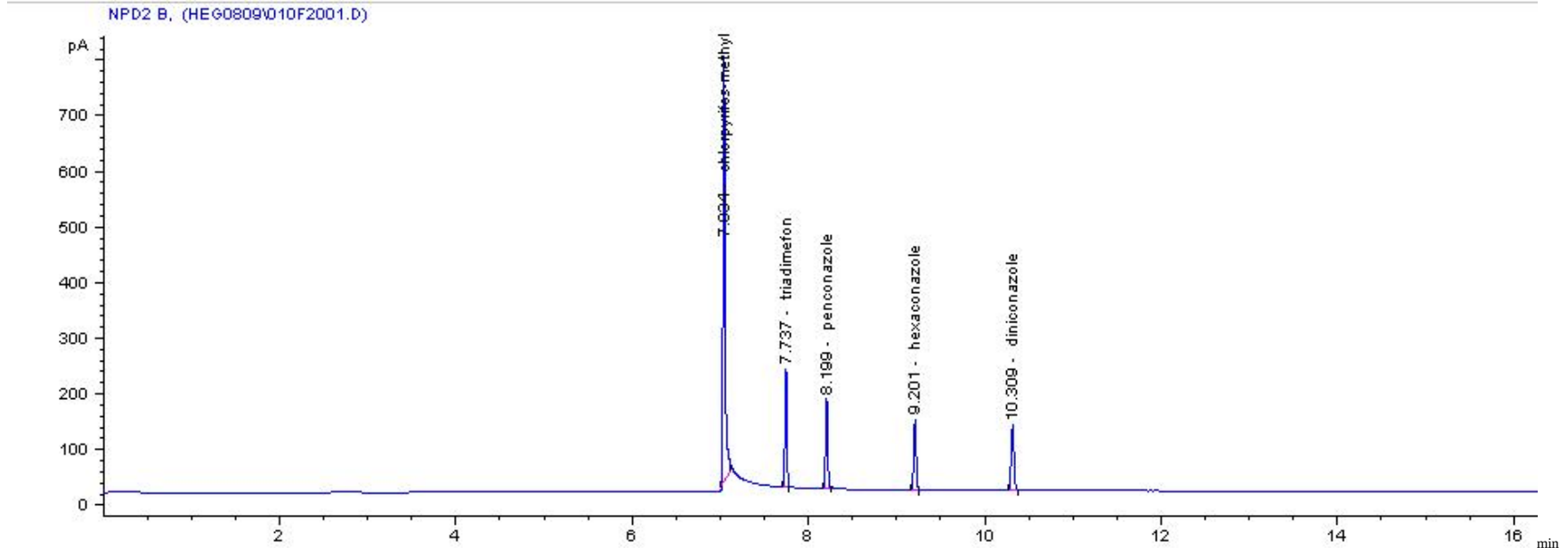
Öncelikle çalışmada kullanılan triazol ve organo fosfor gruplarına ait klorpirifos metil, triadimefon, penkonazol, hezkonazole ve dinikonazol aktif maddelerinin ECD, NPD ve FID dedektörleri için en iyi ayrımı verdiği koşullar geliştirilmeye çalışılmıştır. Bunun için her bir aktif madde ayrı ayrı cihaza enjeksiyon edilerek alıkonma süreleri bulunmuş, birbirine yakın sürelerde sinyal veren aktif maddeler belirlenmiştir. Bu aktif maddelerin elde edilen sıcaklık programı ile birbirlerinden ayrılmaları, farklı sürelerde sinyal vermeleri sağlanmıştır. GC cihazında geliştirilen yöntem domates ve patlıcan örneklerindeki kalıntı denemelerinde de kullanılarak yöntemin geçerliliği ortaya koyulmaya çalışılmıştır.

4.1. Standart Karışımlar ile İlgili Sonuçlar

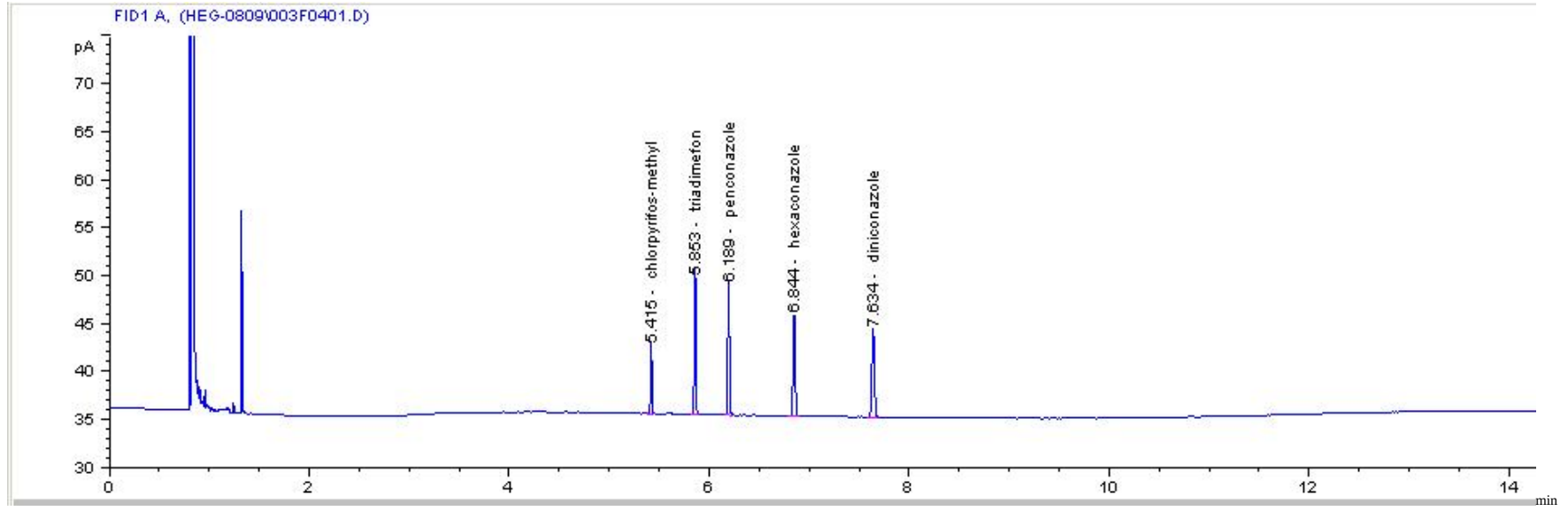
Hazırlanan karışımın (yaklaşık olarak 3 ve 20 µg/mL derişiminde klorpirifos metil, triadimefon, penkonazol, hezkonazole ve dinikonazol aktif maddelerini içermektedir) ECD (Şekil 4.1), NPD (Şekil 4.2) ve FID (Şekil 4.3) dedektöründe verdiği sinyalden elde edilen kromatogramlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.1. Yaklaşık 3 µg/mL derişiminde hazırlanan pestisit karışımının (klorpirifos metil, triadimefon, penkonazol, hegzakonazol ve dinikonazol) ECD ile elde edilen kromatogramı



Şekil 4.2. Yaklaşık 3 µg/mL derişiminde hazırlanan pestisit karışımının (klorpirifos metil, triadimefon, penkonazol, hegzakonazol ve dinikonazol) NPD ile elde edilen kromatogramı



Şekil 4.3. Yaklaşık 20 µg/mL derişiminde hazırlanan pestisit karışımının (klorpirifos metil, triadimefon, penkonazol, hegzakonazol ve dinikonazol) FID ile elde edilen kromatogramı

Her üç dedektörde elde edilen analiz sonuçlarına göre aktif maddelerin ortalama alıkonma süreleri Çizelge 4.1’de belirtilmiştir.

Çizelge 4.1. Aktif maddelerin ortalama alıkonma süreleri

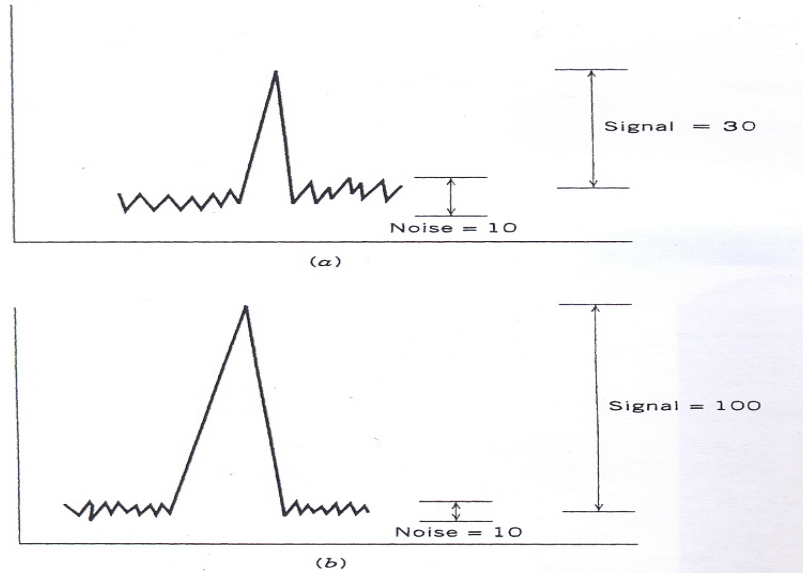
Aktif Madde	t_R (alıkonma süreleri, min)		
	ECD	NPD	FID
Klorpirifos-metil	7,42	7,03	5,41
Triadimefon	8,18	7,73	5,85
Penkonazol	8,79	8,19	6,18
Hekzakonazol	9,95	9,19	6,84
Dinikonazol	11,26	10,29	7,63

Çizelgeden de anlaşıldığı gibi aynı sıcaklık programında FID dedektörü ile yapılan analizler, diğerlerinden daha kısa sürmüştür. Klorpirifos-metil aktif maddesi ECD ve NPD ile yapılan analizlerde yaklaşık 7 dakikada sinyal verirken FID ile 5,4 dakikada sinyal vermiştir. Alıkonma süresini (t_R) analiz edilen bileşiklerin kimyasal özellikleri, kolon fırını sıcaklığı ve kolon (dolgu maddesi ve kolon boyutları) etkilemektedir. Bu çalışmada fırın sıcaklığı ve analiz edilen bileşikler her üç dedektörde de aynı olduğu göz önünde bulundurulduğunda, alıkonma sürelerinde meydana gelen farkın farklı kolon kullanımından ileri geldiği görülmektedir. Kolonların uzunluğu ve film kalınlıkları aynı olmasına rağmen, ECD ve NPD’de kullanılan kolonların iç çapları 0,25 mm iken FID’de kullanılan kolonun iç çapı 0,32 mm’dir. Kullanılan kolonlardaki bu yapısal farklılıktan dolayı FID dedektöründe kullanılan kolonun iç çapının daha büyük olması nedeniyle kolonda alıkonma süreleri ECD ve NPD dedektörlerine nazaran daha küçüktür. FID dedektöründe yapılan tayinlerde aktif maddelerin kolonda tutulma süresi daha kısadır. Ayrıca NPD dedektöründe kullanılan HP-1MS kolonu ECD dedektöründe kullanılan HP-5MS kolonu ile aynı boyutlara sahipken kolon dolgu maddelerinin farklılığından dolayı analiz edilen bileşikler, kolonda FID dedektöründen daha çok, ECD dedektöründen daha az tutulmuştur.

Çalışmada kullanılan kolonların, pestisit analizlerinde yaygın olarak kullanılması ve apolar özelliğe sahip olmaları dikkate alınarak seçilmiştir.

Gözlenebilirlik (LOD) ve Tayin Sınırı (LOQ)

LOD ve LOQ değerleri hesaplanırken GC cihazından elde edilen sinyal ve gürültü değerleri kullanılmıştır. Sinyal değeri, çalışılan derişimde elde edilen pik yüksekliğini, gürültü değeri ise temel hat çizgisindeki (base-line) gürültü yüksekliğini ifade etmektedir (Şekil 4.4). Bu iki değerin birbirine oranı S/N değerini vermektedir. Cihazın bileşği tespit edebileceği gözlenebilirlik sınırı olan LOD hesaplanırken sinyal/gürültü (signal to noise, S/N) oranının 3 katı, cihazın bileşği tayin edebileceği en düşük derişim olan LOQ hesaplanırken de, sinyal/gürültü (S/N) oranının 10 katı alınmaktadır [43].



Şekil 4.4. Sinyal/gürültü oranı (a) gözlenebilirlik sınırı (LOD)= 3:1, (b) tayin sınırı (LOQ)= 10:1

ECD, NPD ve FID dedektörlerinde yapılan tayinlerde elde edilen LOD ve LOQ değerleri Çizelge 4.2'de görülmektedir. Buna göre hekzaconazol aktif maddesi dışındaki diğer 4 aktif madde için en duyarlı sonuçlar ECD dedektöründe elde edilmiş, NPD ile daha yüksek ancak ECD'ye yakın sonuçlar hesaplanmış, FID ile

yapılan analizlerde ise LOD yaklaşık 1,0 µg/mL, LOQ yaklaşık 1,5-3,0 µg/mL arasında bulunmuştur. Ancak aktif madde analizlerinde yüksek derişimlerde çalışılabildiğinden her üç dedektörün de duyarlılığının kabul edilebilir düzeyde olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.2. Aktif maddelerin ECD, NPD ve FID’de verdikleri LOD ve LOQ değerleri

AKTİF MADDE	LOD			LOQ		
	ECD (µg/mL)	NPD (µg/mL)	FID (µg/mL)	ECD (µg/mL)	NPD (µg/mL)	FID (µg/mL)
Klorpirifos- metil	0,009	0,018	0,99	0,030	0,06	3,3
Triadimefon	0,006	0,055	0,498	0,020	0,185	1,661
Penkonazol	0,008	0,073	0,565	0,028	0,245	1,883
Hekzakonazol	0,009	0,009	0,744	0,030	0,03	2,481
Dinikonazol	0,003	0,009	0,826	0,010	0,031	2,755

Doğrusallık

ECD ve NPD dedektörleri ile yapılan tayinlerde yaklaşık 1 ile 5 µg/mL aralığında, FID dedektörü ile yapılan tayinlerde ise yaklaşık 10 ile 50 µg/mL aralığında çalışılarak 5 farklı derişimde 3 tekrarlı sonuçlara ait elde edilen kalibrasyon grafiklerinin korelasyon katsayıları (r) ile kalibrasyon grafiklerinden elde edilen denklemler Çizelge 4.3’de görölmektedir. Her üç dedektörde elde edilen korelasyon katsayıları incelendiğinde 0.99’dan büyük olduğu görölmektedir. Doğrusallık yönüyle her üç metodun da uygun olduğu gözlenmiştir. Elde edilen denklemler analiz edilen ticari formülasyonlarının derişimleri ile analiz metodunun tekrarlanabilirlik verilerinin hesaplamalarında kullanılmıştır.

Çizelge 4.3. Kalibrasyon grafiklerine ait denklemler ve korelasyon katsayıları

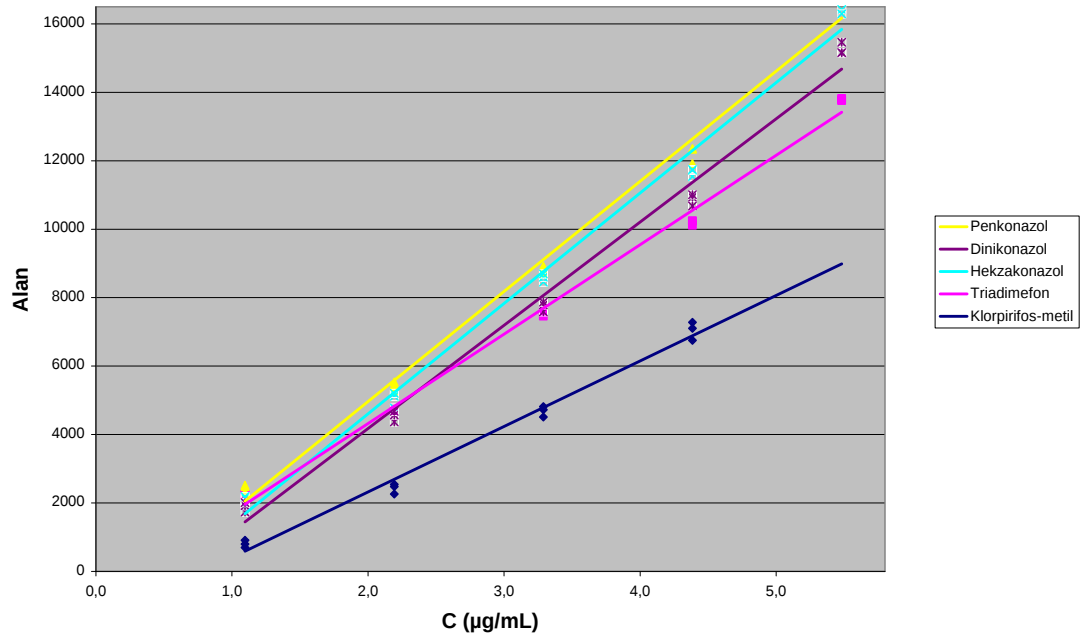
AKTİF MADDE	Kalibrasyon grafiklerine ait denklemler ve korelasyon katsayıları (r)		
	ECD	NPD	FID
Klorpirifos-metil	$y^1 = 1913,7x^2 - 1505,6$ (r=0,9947)	$y = 345,72x - 117,77$ (r=0,9980)	$y = 0,2063x + 0,1712$ (r=0,9980)
Triadimefon	$y = 2613,9x - 982,5$ (r=0,9977)	$y = 97,365x - 28,351$ (r=0,9981)	$y = 0,5058x + 0,6115$ (r=0,9973)
Penkonazol	$y = 3219x - 1546,2$ (r=0,9968)	$y = 84,372x - 27,511$ (r=0,9974)	$y = 0,5154x + 0,6378$ (r=0,9980)
Hekzakonazol	$y = 3228,3x - 1895,3$ (r=0,9956)	$y = 77,18x - 23,299$ (r=0,9976)	$y = 0,4706x + 0,7644$ (r=0,9974)
Dinikonazol	$y = 3017,4x - 1933,3$ (r=0,9954)	$y = 82,812x - 26,078$ (r=0,9975)	$y = 0,5007x + 0,7284$ (r=0,9973)

¹ y: Kromatogramdan elde edilen alanı ifade eder.

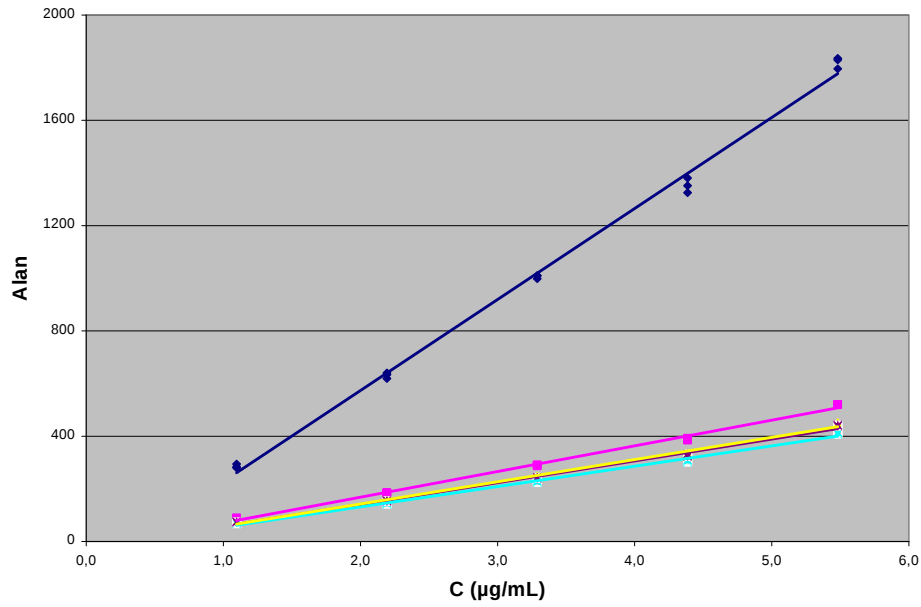
² x: Derişimi (µg/mL) ifade eder.

ECD, NPD ve FID dedektörleri kullanılarak yapılan tayinlerden elde edilen kalibrasyon grafikleri incelendiğinde en büyük eğim değerlerinin ECD dedektöründe en küçük eğim değerlerinin ise FID dedektöründe elde edildiği görülmektedir. Dedektörler arasındaki eğim değerlerinin büyükten küçüğe doğru sıralanışı ECD > NPD > FID şeklindedir. Bundan dolayı dedektörler arasındaki duyarlılık sıralamasıda ECD > NPD > FID şeklinde gerçekleşmiştir.

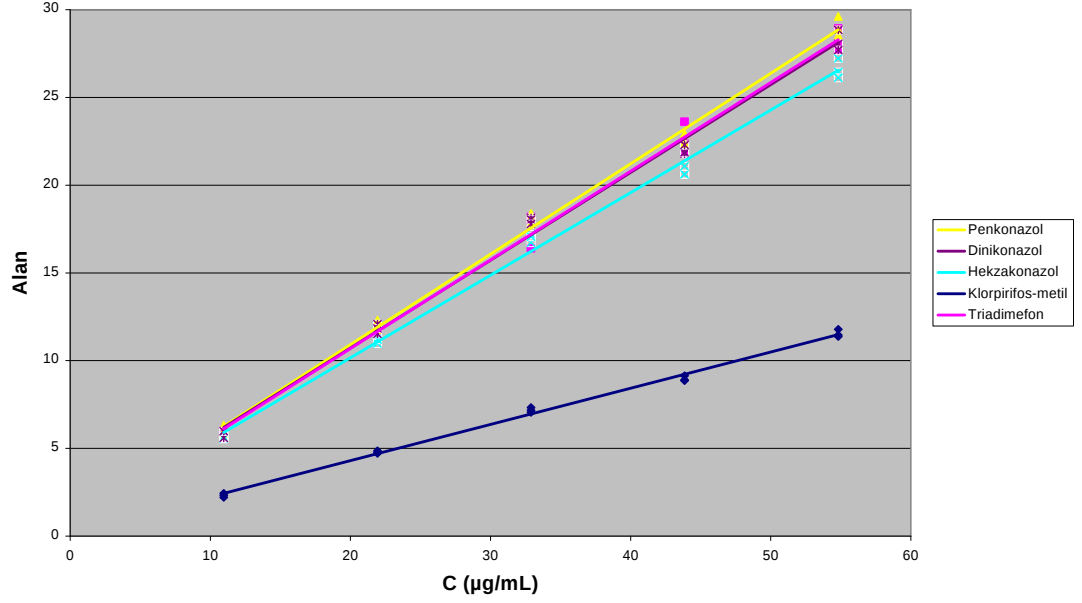
Ayrıca ECD, NPD ve FID dedektörü ile yapılan tayinlerde elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 4.5 – 4.7 arasında görülmektedir. Domates ve patlıcan örneklerinin kalıntı analizleri için yaklaşık 0,5 ile 2 µg/mL arasında 4 farklı derişimde 4 tekrarlı çalışılmış, toplam 16 noktalı kalibrasyon grafiği çizdirilmiştir.



Şekil 4.5. ECD dedektöründe klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, hekzakonazole ve dinikonazol aktif maddeleri için elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 4.6. NPD dedektöründe klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, hekzakonazole ve dinikonazol aktif maddeleri için elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 4.7. FID dedektöründe klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, heksakonazole ve dinikonazol aktif maddeleri için elde edilen kalibrasyon grafiği

Keskinlik (tekrarlanabilirlik)

Tekrarlanabilirlik değerlendirmelerinde genel olarak % BSS (yüzde bağıl standart sapma) değerinin % 20'den küçük olması durumunda sonuçların istenilen kriterler arasında olduğu kabul edilmektedir[44]. Aktif madde karışımlarının yaklaşık 3,0 µg/mL (ECD ve NPD) ve yaklaşık 30,0 µg/mL (FID) derişimlerinde her üç yöntemle verdiği alıkonma süreleri ve derişimlerin ortalamaları, standart sapmaları, bağıl hataları ve bağıl standart sapmaları hesaplanmıştır. Çizelge 4.4-4.9 arasında her üç yöntemle göre elde edilen gün içinde ve farklı günlerde (tekrarlanabilirlik) aktif maddelerin ortalama alıkonma zamanları, ortalama derişimleri standart sapmaları, bağıl standart sapmaları ve yüzde bağıl hataları karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada, otomatik enjektörlü sistem kullanıldığından, kullanıcıdan kaynaklanabilecek bir enjeksiyon hatası ortadan kaldırılmıştır. Alıkonma sürelerine ait bağıl standart sapma değerleri incelendiğinde yaklaşık % 0,00 ile % 0,07 arasında olduğu görülmektedir. Derişimlere ait yüzde bağıl hata değerleri incelendiğinde, yaklaşık % 0,30 ile % 25 arasında olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4. ECD dedektörü kullanılarak elde edilen gün içinde ve farklı günlerde (tekrarlanabilirlik) aktif maddelerin ortalama alıkonma süreleri, standart sapma ve yüzde bağıl standart sapma değerleri

Aktif madde	1.gün		2. gün		3. gün		4. gün		5. gün	
	$(\bar{X} \pm S)$	% BSS	$(\bar{X} \pm S)$	% BSS	$(\bar{X} \pm S)$	%BSS	$(\bar{X} \pm S)$	%BSS	$(\bar{X} \pm S)$	%BSS
Klorpirifos- metil	7,42±0,00	0,00	7,418±0,004	0,06	7,42±0,00	0,00	7,416±0,005	0,07	7,41±0,00	0,00
Triadimefon	8,18±0,00	0,00	8,182±0,004	0,06	8,18±0,00	0,00	8,18±0,00	0,00	8,18±0,00	0,00
Penkonazol	8,80±0,00	0,00	8,796±0,002	0,023	8,79±0,00	0,00	8,79±0,00	0,00	8,79±0,00	0,00
Hekzakonazol	9,95±0,00	0,00	9,95±0,00	0,00	9,95±0,00	0,00	9,95±0,00	0,00	9,95±0,00	0,00
Dinikonazol	11,26±0,00	0,00	11,266±0,005	0,05	11,26±0,00	0,00	11,26±0,00	0,00	11,26±0,00	0,00

Çizelge 4.5. NPD dedektörü kullanılarak elde edilen gün içinde ve farklı günlerde (tekrarlanabilirlik) aktif maddelerin ortalama alıkonma süreleri, standart sapma ve yüzde bağıl standart sapma değerleri

Aktif madde	1.gün		2. gün		3. gün		4. gün		5. gün	
	$(\bar{X} \pm S)$	% BSS	$(\bar{X} \pm S)$	% BSS	$(\bar{X} \pm S)$	%BSS	$(\bar{X} \pm S)$	%BSS	$(\bar{X} \pm S)$	%BSS
Klorpirifos- metil	7,04±0,00	0,00	7,03±0,00	0,00	7,03±0,00	0,00	7,03±0,00	0,00	7,03±0,00	0,00
Triadimefon	7,74±0,00	0,00	7,73±0,00	0,00	7,73±0,00	0,00	7,73±0,00	0,00	7,73±0,00	0,00
Penkonazol	8,20±0,00	0,00	8,192±0,004	0,05	8,19±0,00	0,00	8,19±0,00	0,00	8,19±0,00	0,00
Hekzakonazol	9,20±0,00	0,00	9,19±0,00	0,00	9,19±0,00	0,00	9,19±0,00	0,00	9,19±0,00	0,00
Dinikonazol	10,30±0,00	0,00	10,30±0,00	0,00	10,30±0,00	0,00	10,29±0,00	0,00	10,29±0,00	0,00

Çizelge 4.6. FID dedektörü kullanılarak elde edilen gün içinde ve farklı günlerde (tekrarlanabilirlik) aktif maddelerin ortalama alıkonma süreleri, standart sapma ve yüzde bağıl standart sapma değerleri

Aktif madde	1.gün		2. gün		3. gün		4. gün		5. gün	
	$(\bar{X} \pm S)$	% BSS	$(\bar{X} \pm S)$	% BSS	$(\bar{X} \pm S)$	%BSS	$(\bar{X} \pm S)$	%BSS	$(\bar{X} \pm S)$	%BSS
Klorpirifos- metil	5,41±0,00	0,00	5,41±0,00	0,00	5,41±0,00	0,00	5,41±0,00	0,00	5,41±0,00	0,00
Triadimefon	5,85±0,00	0,00	5,85±0,00	0,00	5,85±0,00	0,00	5,85±0,00	0,00	5,85±0,00	0,00
Penkonazol	6,18±0,00	0,00	6,18±0,00	0,00	6,184±0,005	0,10	6,18±0,00	0,00	6,18±0,00	0,00
Hekzakonazol	6,84±0,00	0,00	6,84±0,00	0,00	6,84±0,00	0,00	6,83±0,00	0,00	6,83±0,00	0,00
Dinikonazol	7,63±0,00	0,00	7,63±0,00	0,00	7,63±0,00	0,00	7,63±0,00	0,00	7,62±0,00	0,00

Çizelgeler incelendiğinde klorpirifos-metil için ECD dedektöründe 7,42 NPD dedektöründe 7,03 ve FID dedektöründe 5,41 triadimefon için ECD dedektöründe 8,18, NPD dedektöründe 7,73 ve FID dedektöründe 5,85 penkonazol için 8,79, NPD dedektöründe 8,19 ve FID dedektöründe 6,18 heksakonazol için ECD dedektöründe 9,95, NPD dedektöründe 9,19 ve FID dedektöründe 6,84 dinikonazol için ECD dedektöründe 11,26 NPD dedektöründe 10,30 ve FID dedektöründe 7,63 min alıkonma süreleri elde edilmiştir. Yapılan analizlerde otomatik enjektörlü sistem (auto sampler) kullanıldığından dolayı her bir aktif maddenin farklı dedektörlerde yapılan enjeksiyonlarında elde edilen alıkonma süreleri birbirine çok yakın bulunmuşlardır. Kullanılan otomatik enjektörlü sistem kullanıcı enjeksiyonundan kaynaklanabilecek hataları ortadan kaldırmıştır.

Kullanılan otomatik enjektörlü sistem kullanıcı enjeksiyonundan kaynaklanan hataları ortadan kaldırarak, alıkonma sürelerinde meydana gelebilecek standart sapma ile bağıl standart sapmaların çok küçük olmasını sağlamıştır. Farklı günlerde yapılan analizlerde de bu durumun devam ettiği görülerek, analiz metodunun ve cihaz kararlılığının yüksek olduğu görülmüştür. Alıkonma sürelerindeki standart sapmaların küçüklüğü tekrarlabirliğin yüksek olduğunu göstermektedir.

2009 yılında yapılan bir çalışmada, karbamatlı pestisit grubundan dimetoat, pirimikarb, klorpirifos-etil, kuinalfos, metidation ve fosalon aktif maddelerinin GC-NPD dedektörü ile analizlerinde sistem kararlılık parametreleri incelenmiş olup, 63 enjeksiyondan sonra elde edilen alıkonma sürelerinin standart sapma ve bağıl standart sapma değerleri verilmiştir. Çalışılan pestisitlerin alıkonma sürelerinin ait standart sapma değerlerinin 0,00004 ile 0,00011, bağıl standart sapma değerlerinin 0,005 ile 0,010 aralığında olduğu bildirilmiştir [45].

Çizelge 4.7. ECD dedektörü kullanılarak elde edilen gün içinde ve farklı günlerde (tekrarlanabilirlik) aktif maddelerin ortalama derişimleri, standart sapma ve yüzde bağıl hata değerleri

Aktif madde	Analizde kullanılan aktif madde derişimi (µg/mL)	1. gün		2. gün		3. gün		4. gün		5. gün	
		($\bar{X} \pm S$)	% Bağıl hata	$\bar{X} \pm S$	% Bağıl hata	($\bar{X} \pm S$)	% Bağıl hata	($\bar{X} \pm S$)	% Bağıl hata	($\bar{X} \pm S$)	% Bağıl hata
Klorpirifos-metil	3,28	3,78±0,14	+14,98	3,68±0,21	+11,80	3,24±0,1	-1,39	3,19±0,12	-3,11	3,30±0,16	+0,32
Triadimefon	3,55	3,76±0,09	+5,86	3,77±0,09	+6,16	3,38±0,95	-4,89	3,47±0,06	-2,37	3,54±0,05	-0,48
Penkonazol	3,45	3,53±0,13	+2,11	3,41±0,18	+1,33	3,18±0,09	-8,01	3,22±0,1	-6,60	3,30±0,08	-4,47
Hekzakonazol	3,36	3,42±0,09	+1,54	3,39±0,1	+0,85	3,13±0,14	-7,05	3,18±0,16	-5,42	3,27±0,15	-2,85
Dinikonazol	3,41	3,55±0,14	+3,95	3,51±0,17	+2,79	3,16±0,09	-7,50	3,16±0,16	-7,51	3,22±0,16	-5,66

Çizelge 4.8. NPD dedektörü kullanılarak elde edilen gün içinde ve farklı günlerde (tekrarlanabilirlik) aktif maddelerin ortalama derişimleri, standart sapma ve yüzde bağıl hata değerleri

Aktif Madde	Analizde kullanılan aktif madde derişimi (µg /mL)	1. gün		2. gün		3. gün		4. gün		5. gün	
		($\bar{X} \pm S$)	% Bağıl hata	($\bar{X} \pm S$)	% Bağıl hata	($\bar{X} \pm S$)	% Bağıl hata	($\bar{X} \pm S$)	% Bağıl hata	($\bar{X} \pm S$)	% Bağıl hata
Klorpirifos-metil	3,28	3,97±0,09	+20,96	3,90±0,07	+18,52	3,16±0,11	-4,06	2,95±0,06	-10,27	2,89±0,08	-12,08
Triadimefon	3,55	3,64±0,06	+2,35	3,63±0,05	+2,31	3,09±0,08	-13,14	2,98±0,04	-16,03	2,97±0,06	-16,18
Penkonazol	3,45	3,47±0,07	+0,48	3,46±0,03	+0,28	2,92±0,08	-15,41	2,81±0,04	-18,70	2,79±0,05	-19,00
Hekzakonazol	3,36	3,38±0,06	+0,60	3,36±0,05	+0,23	2,84±0,08	-15,60	2,71±0,04	-19,31	2,71±0,05	-19,30
Dinikonazol	3,41	3,39±0,06	-0,74	3,58±0,05	+4,84	3,04±0,08	-11,10	2,92±0,04	-14,50	2,91±0,06	-14,67

Çizelge 4.9. FID dedektörü kullanılarak elde edilen gün içinde ve farklı günlerde (tekrarlanabilirlik) aktif maddelerin ortalama derişimleri, standart sapma ve yüzde bağıl hata değerleri

Aktif madde	Analizde kullanılan aktif madde derişimi (µg /mL)	1. gün		2. gün		3. gün		4. gün		5. gün	
		($\bar{X} \pm S$)	% Bağıl hata	($\bar{X} \pm S$)	% Bağıl hata	($\bar{X} \pm S$)	% Bağıl hata	($\bar{X} \pm S$)	% Bağıl hata	($\bar{X} \pm S$)	% Bağıl hata
Klorpirifos-metil	21,93	23,01± 1,43	+4,98	21,47± 0,77	-2,10	19,92± 0,63	-9,16	18,66± 0,87	-14,91	18,46± 0,41	-15,80
Triadimefon	23,68	22,60± 1,55	-4,58	20,93± 0,77	-11,60	18,72± 0,60	-20,95	17,90± 1,27	-24,45	17,73± 0,57	-25,12
Penkonazol	23,01	22,90± 1,52	-0,50	21,08± 0,82	-8,43	19,06± 0,68	-17,19	18,16± 1,31	-21,07	18,09± 0,64	-21,41
Hekzakonazol	22,43	22,39± 1,70	-0,17	20,82± 0,84	-7,18	18,40± 0,79	-17,98	17,54± 1,34	-21,77	17,33± 0,63	-22,72
Dinikonazol	22,77	22,15± 1,60	-2,71	20,67± 0,83	-9,20	18,08± 0,64	-20,61	17,44± 1,22	-23,41	17,28± 0,57	-24,11

Klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, heksaconazol ve dinikonazol pestisitleri için ECD, NPD ve FID dedektörlerinde aynı derişimlerde yapılan enkjeksiyonlarda gün içi ve günler arasında elde edilen derişimlerde azalma, buna bağılı olarak mutlak bağılı hata değerlerinde artış gözlenmektedir. Bu durum günler arası yapılan analizlerde doğruluğun azaldığını göstermektedir. Hazırlanan pestisit standart çözeltilerindeki derişim azalmaları yarılanma ömürleri ile ilgilidir. ECD, NPD ve FID dedektörlerinde yapılan analizler sonucunda elde edilen bağılı hata değerleri karşılaştırıldığında ECD dedektöründe elde edilen bağılı hata değerlerinin NPD ve FID dedektörlerinde elde edilen bağılı hata değerlerinden daha iyi olduğu görölmektedir. FID dedektöründe elde edilen bağılı hata değerleri ECD ve NPD dedektörlerinde elde edilen bağılı hata değerlerine kıyasla daha büyüktür. Bu durum ECD dedektörünün NPD ve FID dedektörüne kıyasla daha doğruluğunun daha iyi olduğunu göstermektedir. ECD, NPD ve FID dedektöründe elde edilen standart sapmaların küçük olması sonuçların tekrarlanabilirliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. ECD ve NPD dedektörleri daha düşük derişimlerde yapılan çalışmalar için uygunken FID dedektörü ile düşük derişimlerde çalışmak doğru değildir. FID dedektörünün duyarlılığı ECD ve NPD dedektörüne kıyasla daha azdır.

4.2. Ticari Formölasyonlar ile ilgili Sonuçlar

Bu çalışmada 7 farklı ticari formölasyon kullanılmış ve bu formölasyonların içerdıği aktif madde miktarları bulunmaya çalışılmıştır. 7 adet ticari formölasyonun 3 adedi penconazole pestisitini 4 adedi ise chlorpyrifos-methyl, triadimefon, hexaconazole ve diniconazole pestisitlerini içermektedir. Ticari formölasyonlardan aktif madde miktarları yaklaşık 3, 5, 30 ve 50 µg/mL derişimlerde olacak şekilde çözeltiler hazırlanmış ve standartlara ait kalibrasyon grafiklerinden elde edilen denklemler kullanılarak hesaplamaları yapılmıştır. Çizelge 4.10'da ticari formölasyonda bulunması gerekli aktif madde miktarı, hesaplanan aktif madde miktarları ile standart sapmalar, bağılı hataları ve % geri kazanım değerleri yer almaktadır.

Çizelge 4.10. Ticari formülasyonlardaki pestisitlerin % geri kazanımları

Ticari formülasyonlar	Etiketlenen ticari formülasyon derişimi (g/L)	Bulunan ticari formülasyon derişimi (g/L) ($\bar{X} \pm S$)	% Bağlı hata	% Geri Kazanım
ECD				
CHL	227	214,4±0,11	-5,5	94,45
TRI	250	233,9±0,07	-6,4	93,55
PEN1	100	86,8±0,06	-13,2	86,83
PEN2	100	91,8±0,02	-8,2	91,84
PEN3	100	96,1±0,03	-3,9	96,13
HEX	50	45,3±0,11	-9,4	90,70
DIN	50	52,4±0,12	+4,8	104,85
NPD				
CHL	227	238,5±0,02	+5,1	105,06
TRI	250	258,6±0,06	+3,4	103,44
PEN1	100	98,5±0,01	-1,5	98,56
PEN2	100	103,5±0,03	+3,5	103,55
PEN3	100	106,1±0,03	+6,1	106,11
HEX	50	48,1±0,02	-3,8	96,25
DIN	50	53,6±0,02	+7,2	107,20
FID				
CHL	227	163,7±1,72	-27,9	72,12
TRI	250	208,6±1,83	-16,6	83,46
PEN1	100	82,0±0,66	-18	82,04
PEN2	100	84,4±1,11	-15,6	84,38
PEN3	100	85,2±0,57	-14,8	85,21
HEX	50	40,7±0,41	-18,6	81,37
DIN	50	46,3±0,55	-7,4	92,62

N=5

Ticari formülasyonlar ile ilgili sonuçlar incelendiğinde ECD, NPD ve FID dedektörlerinde yapılan tayinlerde FID dedektörü ile elde edilen bağlı hata değerlerinin ECD ve NPD dedektörleri ile elde edilen bağlı hata değerlerinden çok büyük olduğu görülmektedir. Geri kazanım değerleri incelendiğinde FID dedektörü ile elde edilen geri kazanım değerlerinin de ECD ve NPD dedektörleri ile elde edilen geri kazanım değerlerine kıyasla çok büyük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni tayinlerde kullanılan dedektörlerin derişimlere olan duyarlılıklarının farklılığından

kaynaklanmaktadır. FID dedektörü ile küçük derişimlerde yapılan çalışmalarda duyarlılık azalmakta bu durum da sonuçları etkilemektedir.

ECD ve NPD dedektörlerinin düşük derişimlerde yapılan çalışmalarda duyarlılıkları daha iyidir. Klorprifos-metil, triadimefon, penkonazol, hegzakonazol ve dinikonazol pestisitleri ile yapılan tayinlerde ECD ve NPD dedektörleri FID dedektörüne nazaran daha iyi sonuçlar vermiştir. ECD ve NPD dedektörleri arasında yapılabilecek kıyaslamalarda ticari formülasyonlar için yapılan tayinlerde çalışılan 7 farklı ticari formülasyondan sadece PEN3 ve DIN kod numaralı ticari formülasyonlarda ECD dedektöründen elde edilen, ticari formülasyonun hesaplanan derişimi, bağıl hata ve geri kazanım değerleri NPD dedektöründen elde edilen sonuçlardan daha iyi çıkmıştır. 7 ticari formülasyon için elde edilen sonuçlar incelendiğinde NPD dedektörü ile yapılan tayinlerde yüzde bağıl hata değerlerinin ECD ve FID dedektörüne kıyasla daha küçük çıkması NPD dedektörü ile elde edilen sonuçların doğruluğunun yüksek olduğunu göstermektedir.

4.3. Kalıntı ile İlgili Sonuçlar

Analiz edilen bileşiğin bulunan miktarının gerçek değere olan yakınlığı doğruluk olarak bilinmektedir. Aktif madde analizinde doğruluk, çalışılan ticari formülasyonun belirtilen aktif madde miktarının bulunan miktarına oranlanması, kalıntı analizinde doğruluk, ekstraksiyon verimi ve geri kazanım değerleri, örneğe bilinen miktarda ilave edilen pestisit analiz sonucunda bulunan miktarının oranlanması olarak verilmektedir. Bu amaçla domates ve patlıcan örnekleri 2 farklı derişimde (0,5 ve 1,0 µg/mL) 5 tekrarlı ekleme işlemleri yapılarak çalışılmıştır.

Gerçek örnek analizi için domates ve patlıcanda yapılan kalıntı denemelerinde klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, hegzakonazol ve dinikonazol aktif madde analizleri için GC cihazında elde edilen parametreler kullanılmıştır. ECD dedektörü kullanılarak yapılan kalıntı çalışmalarında domates ve patlıcan örneklerine ilave edilen 0,5 mg/kg ve 1,0 mg/kg derişimlerindeki bulunan kalıntı miktarları, standart sapma, bağıl hata ve % geri kazanım değerleri Çizelge 4.11 ve 4.12’de verilmektedir.

Çizelge 4.11. Domates'te ECD dedektörü kullanılarak kalıntı analizi

Aktif madde	Eklenen miktar (mg/kg)	Bulunan miktar (mg/kg) ($\bar{X} \pm S$)	% BSS	% Geri kazanım
Klorpirifos-metil	0,5	0,25±0,081	32,6	50
	1,0	1,01±0,14	13,7	101
Triadimefon	0,5	0,52±0,073	13,9	104
	1,0	1,30±0,10	7,6	130
Penkonazol	0,5	0,48±0,075	15,6	96
	1,0	1,28±0,10	7,9	128
Hekzakonazol	0,5	0,53±0,075	14,0	106
	1,0	1,41±0,13	9,4	141
Dinikonazol	0,5	0,51±0,08	15,5	102
	1,0	1,36±0,14	10,4	136

N=5

Çizelge 4.12. Patlıcan'da ECD Dedektörü kullanılarak kalıntı analizi

Aktif madde	Eklenen miktar (mg/kg)	Bulunan miktar (mg/kg) ($\bar{X} \pm S$)	% BSS	% Geri kazanım
Klorpirifos-metil	0,5	0,22±0,073	32,7	44
	1,0	0,95±0,173	18,1	95
Triadimefon	0,5	0,43±0,039	9,3	86
	1,0	1,09±0,128	11,7	109
Penkonazol	0,5	0,38±0,042	10,8	76
	1,0	1,05±0,144	13,7	105
Hekzakonazol	0,5	0,40±0,057	14,2	80
	1,0	1,09±0,145	13,2	109
Dinikonazol	0,5	0,41±0,066	16,0	82
	1,0	1,12±0,173	15,5	112

N=5

NPD dedektörü kullanılarak yapılan kalıntı çalışmalarında domates ve patlıcan örneklerine ilave edilen 0,5 mg/kg ve 1,0 mg/kg derişimlerindeki bulunan kalıntı miktarları, standart sapma, bağıl standart sapma ve % geri kazanım değerleri Çizelge 4.13'de verilmektedir.

Çizelge 4.13. Domates'te NPD dedektörü kullanılarak kalıntı analizi

Aktif madde	Eklenen miktar (mg/kg)	Bulunan miktar (mg/kg) ($\bar{X} \pm S$)	% BSS	% Geri kazanım
Klorpirifos-metil	0,5	0,31±0,04	13,11	62
	1,0	0,94±0,05	5,80	94
Triadimefon	0,5	0,45±0,03	5,94	90
	1,0	1,04±0,05	5,02	104
Penkonazol	0,5	0,43±0,03	6,00	86
	1,0	1,03±0,09	8,43	103
Hekzakonazol	0,5	0,43±0,08	8,53	86
	1,0	1,09±0,09	8,01	109
Dinikonazol	0,5	0,45±0,04	7,78	90
	1,0	1,06±0,1	9,00	106

N=5

Çizelge 4.14. Patlıcan'da NPD dedektörü kullanılarak kalıntı analizi

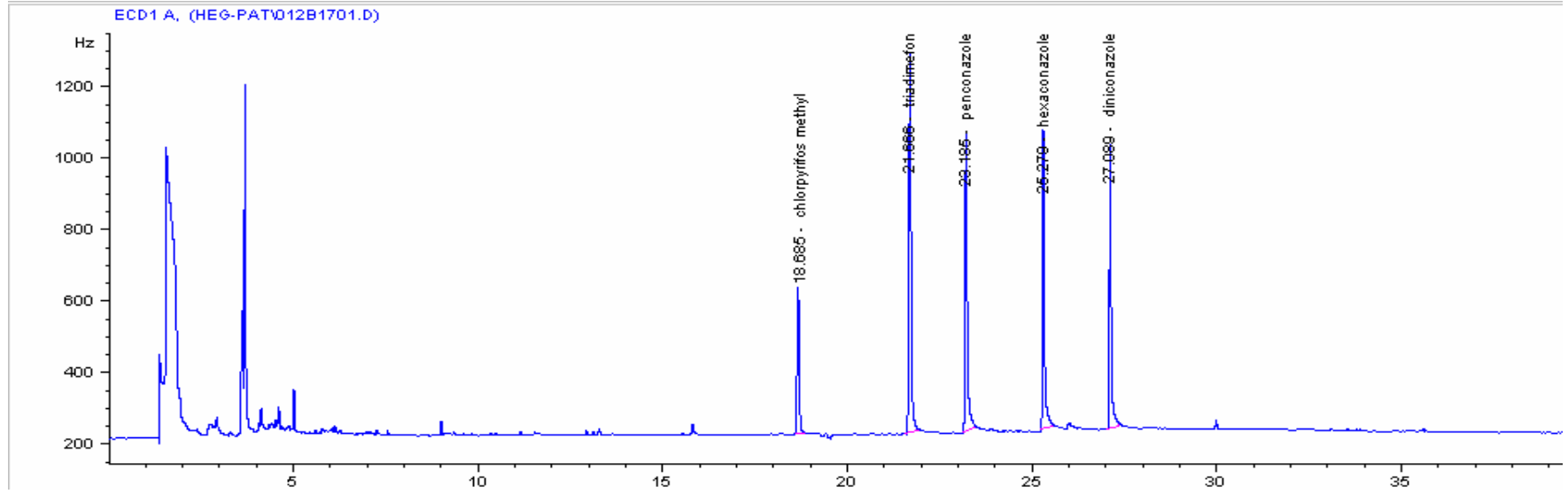
Aktif madde	Eklenen miktar (mg/kg)	Bulunan miktar (mg/kg) ($\bar{X} \pm S$)	% BSS	% Geri kazanım
Klorpirifos-metil	0,5	0,33±0,06	18,04	66
	1,0	0,93±0,15	16,03	93
Triadimefon	0,5	0,40±0,03	7,56	80
	1,0	1,03±0,06	6,13	103
Penkonazol	0,5	0,36±0,03	8,43	72
	1,0	1,01±0,03	3,16	101
Hekzakonazol	0,5	0,39±0,05	11,76	78
	1,0	0,98±0,09	8,78	98
Dinikonazol	0,5	0,39±0,05	11,59	78
	1,0	1,04±0,12	11,96	104

N=5

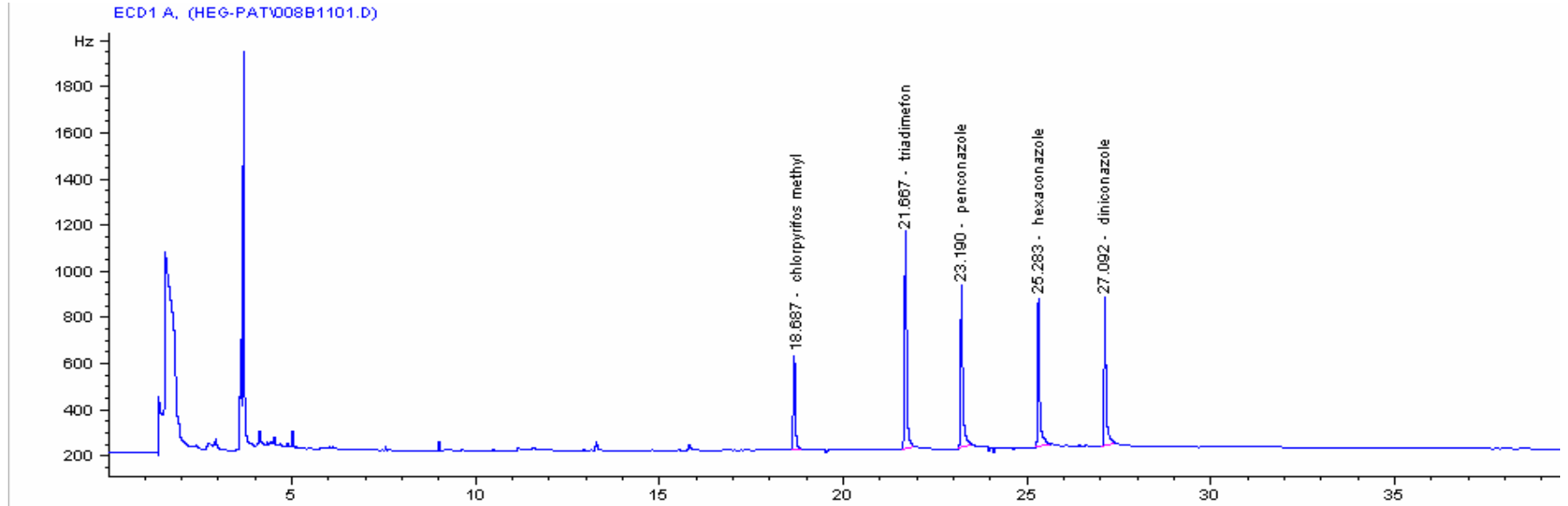
Domates ve patlıcan örnekleri ECD, NPD ve FID dedektörleri kullanılarak kalıntı analizlerine tabi tutulmuşlardır. Ancak yapılan tayinlerde FID dedektöründe herhangi bir sinyale rastlanılamamıştır. Dedektörlerin derişime olan duyarlılığından dolayı sadece ECD ve NPD dedektörlerinde sinyal elde edilmiştir. Yapılan tayinlerde en yüksek 1,0 mg/kg derişimdeki örneklerin analizi için FID dedektöründe herhangi bir sinyal görülmemiştir. Ticari formülasyonlar için yapılan tayinlerde ise FID

dedektörü için 10,0 µg/mL, 50 µg/mL derişim aralığında çalışıldığı için sinyal elde edilememe gibi bir durum ortaya çıkmamıştır. ECD ve NPD dedektörleri kullanılarak yapılan kalıntı çalışmalarında domates ve patlıcan örneklerine 0,5 mg/kg ve 1,0 mg/kg derişimlerinde eklemeler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde 0,5 mg/kg derişimi için elde edilen geri kazanım değerlerinin 100'ün altında, 1,0 mg/kg derişimi için elde edilen geri kazanım değerlerinin ise 100'ün üstünde olduğu görülmektedir. Kalıntı çalışmalarında düşük derişimlerde yapılan eklemelerde daha iyi sonuçların elde edildiği görülmektedir.

Klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, hezkonazol ve dinikonazol pestisitleri ile yapılan bir kalıntı çalışmasında tarımsal ürüne 0,1 mg/kg ve 1,0 mg/kg derişimlerinde eklemeler yapılmış ve 0,1 mg/kg derişimindeki eklemelerde geri kazanım değerleri 100'ün altında bulunmuştur. 1,0 mg/kg derişimindeki eklemelerdeki geri kazanım değerleri 100'ün üstünde bulunmuştur [46]. Şekil 4.8 ve 4.9'da ECD dedektöründe 0,5 mg/kg derişiminde klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, hezkonazol ve dinikonazol pestisit karışımından yapılan eklemelerde domates ve patlıcanda elde edilen kromatogramlar görülmektedir.



Şekil 4.8. 0,5 mg/kg klorprifos-metil, triadimefon, penkonazol, heksakonazol ve dinikonazol eklenmiş domates numunesinin ECD dedektöründe elde edilen kromatogramı



Şekil 4.9. 0,5 mg/kg klorprifos-metil, triadimefon, penkonazol, heksakonazol ve dinikonazol eklenmiş patlıcan numunesinin ECD dedektöründe elde edilen kromatogramı

5. SONUÇLARIN DERLENMESİ

Bu çalışmada ECD, NPD ve FID dedektörleri kullanılarak triazol ve organo fosfor gruplarına ait klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, heksakonazol ve dinikonazol pestisitlerinin tayini için hızlı, güvenilir, tekrarlanabilir ve etkili bir gaz kromatografik yöntem geliştirilmeye çalışılmıştır. GC cihazında geliştirilen yöntem domates ve patlıcan örneklerindeki kalıntı denemelerinde de kullanılarak yöntemin geçerliliği ortaya koyulmaya çalışılmıştır.

1. ECD, NPD ve FID dedektörleri ile yapılan çalışmalarda aynı sıcaklık programı uygulanarak analizler gerçekleştirilmiştir. Toplam analiz süresi ECD, NPD ve FID dedektörleri için 17,08 dakikadır. Pestisitlerin alıkonma süreleri incelendiğinde FID dedektöründe yapılan analizlerde aktif maddelerin kolonu ECD ve NPD dedektörlerine kıyasla daha kısa sürede terk ettikleri görülmektedir. Bu nedenle FID dedektörü ile yapılan çalışmalarda analiz süresi 17,08 dakikadan daha kısa süre uygulanabilir. Böylece FID dedektöründe yapılan analizler daha kısa sürede gerçekleştirilebilir.

2. Klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, heksakonazol ve dinikonazol aktif maddelerinin ECD, NPD ve FID dedektörleri kullanılarak yapılan tayinlerinde aynı cihaz, aynı yöntem kullanılmasına karşın farklı alıkonma süreleri elde edilmiştir. ECD dedektöründe kullanılan kolon HP-5MS (% 5 phenyl methyl siloxane) (30 m uzunluğunda x 0,25 mm iç çapında x 0,25 µm film kalınlığında)'dir. NPD dedektöründe kullanılan kolon HP-1MS (% 100 dimethyl siloxane) (30 m uzunluğunda x 0,25 mm iç çapında x 0,25 µm film kalınlığında)'dir. FID dedektöründe kullanılan kolon HP-5 (% 5 phenyl methyl siloxane) (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm film kalınlığı)'dir. Alıkonma süreleri arasındaki ECD NPD FID şeklindeki sıralama kolonlarda kullanılan dolgu maddelerinin ve kolon iç çaplarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. ECD ve FID dedektörlerinde kullanılan kolonların dolgu maddesi birbirine çok yakındır. Ancak MS uzantılı kolon daha hassastır. Kolon iç çapları karşılaştırıldığında FID dedektörlü GC'de kullanılan HP-5 kolonunun 0,32 mm ile diğer iki kolondan daha geniş iç çapa sahip olduğu görülmektedir. Bu

farklılık nedeniyle pestisitlerin kolonda tutulmaları daha az olmuş, pestisitler kolonu daha hızlı terk etmişlerdir. ECD ve NPD dedektörlü GC’lerde aynı uzunluk (30 m) ve iç çaplara (0,25 mm) sahip kolonlar kullanılmasına karşın, NPD dedektörlü GC cihazında analiz daha kısa sürede tamamlanmış, pestisitler ECD dedektörlü GC cihazından daha az kolonda alıkonmuşlardır. Polarite özellikleri aynı olduğu halde HP1-MS kolonda çalışılan pestisitlerin özellikleri nedeniyle HP5-MS’den daha az tutuldukları söylenebilir.

3. Ticari formülasyonlar ile yapılan tayinlerde geliştirilen yöntem ECD, NPD ve FID dedektörleri kullanılarak uygulanmıştır. Çalışmada 7 adet ticari formülasyon kullanılmıştır. Yapılan tayinlerde yüzde geri kazanım değerleri incelendiğinde FID dedektörü ile elde edilen yüzde geri kazanım değerlerinin de ECD ve NPD dedektörleri ile elde edilen yüzde geri kazanım değerlerine kıyasla çok büyük olduğu görülmektedir. FID dedektörü ile elde edilen bağıl hata değerlerinin ECD ve NPD dedektörleri ile elde edilen bağıl hata değerlerinden çok büyük olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin kullanılan dedektörlerin derişimlere olan duyarlılıklarının farklılığı olduğu düşünülmektedir. Düşük derişimlerde yapılan çalışmalarda FID dedektörü iyi sonuçlar vermeyebilir.

Klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, heksakonazol ve dinikonazol pestisitleri ile yapılan tayinlerde ECD ve NPD dedektörleri FID dedektörüne nazaran daha iyi sonuçlar vermiştir. ECD ve NPD dedektörleri arasında yapılabilecek kıyaslamalarda ticari formülasyonlar için yapılan tayinlerde çalışılan 7 farklı ticari formülasyondan sadece PEN3 ve DIN kod numaralı ticari formülasyonlarda ECD dedektöründen elde edilen, ticari formülasyonun hesaplanan derişimi, bağıl hata ve yüzde geri kazanım değerleri NPD dedektöründen elde edilen ticari formülasyononun hesaplanan derişimi, bağıl hata ve yüzde geri kazanım değerlerinden daha iyi çıkmıştır. 7 ticari formülasyon için elde edilen sonuçlar genel olarak incelendiğinde NPD dedektörü ile elde edilen sonuçların ECD dedektörü ile elde edilen sonuçlardan daha iyi olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmada ECD, NPD ve FID dedektörlerinin karşılaştırılması yapıldığında çalışılan pestisitler için NPD dedektörünün ECD dedektöründen, ECD dedektöründe FID dedektöründen daha iyi sonuçlar verdiği

söylenbilir. NPD dedektöründe elde edilen geri kazanım yüzdelerinin % 100'e yakın ve % bağıl hataların düşük olması NPD dedektörü kullanılarak uygulanan metodun klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, heksakonazol ve dinikonazol'un ticari ilaçlardaki tayinleri için daha doğru sonuçlar verdiğini göstermektedir.

4. ECD, NPD ve FID dedektörleri kullanılarak domates ve patlıcan örnekleri kalıntı analizlerine tabi tutulmuşlardır. Yapılan tayinlerde FID dedektöründe herhangi bir sinyale rastlanılamamıştır. Kalıntı analizinde en yüksek 1,0 mg/kg derişiminde çalışıldığından dolayı FID dedektörü kullanılarak yapılan tayinlerde sinyal elde edilememiştir. Kimyasal bir maddenin analizinde sinyal elde edilebilmesi kimyasal maddenin yapısı ile ilgilidir. NPD dedektörü için kimyasal maddenin yapısında azot yada fosfor elementlerinin bulunması gerekmektedir. ECD dedektörü için ise halojenlerden birisinin kimyasal maddenin yapısında bulunması yeterlidir. FID dedektörü ile birçok kimyasal maddenin analizi yapılabilmektedir. Ancak FID dedektörü düşük derişimlerde analiz edilen kimyasal maddeyi görmeyebilir. Tez kapsamında tayinleri gerçekleştirilen klorpirifos-metil, triadimefon, heksakonazol ve dinikonazol pestisitlerinin ticari formülasyonlarla yapılan tayinlerinde ECD, NPD ve FID dedektörlerinin hepsinde sinyal elde edilmiştir. Ancak kalıntı çalışmaları için yapılan tayinlerde dedektörlerin derişime olan duyarlılığından dolayı sadece ECD ve NPD dedektörlerinde sinyal elde edilmiştir.

ECD ve NPD dedektörleri kullanılarak yapılan kalıntı çalışlarında domates ve patlıcan örneklerine klorpirifos-metil, triadimefon, penkonazol, heksakonazol ve dinikonazol pestisitlerinin bulunduğu karışımdan 0,5 mg/kg ve 1,0 mg/kg derişimlerde eklemeler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde 0,5 mg/kg derişimi için elde edilen geri kazanım değerlerinin 100'ün altında, 1,0 mg/kg derişimi için elde edilen geri kazanım değerlerinin ise 100'ün üstünde olduğu görülmektedir. Kalıntı çalışlarında düşük derişimlerde yapılan eklemelerde daha iyi sonuçların elde edildiği görülmektedir.

Domates ile patlıcan örneklerinin kalıntı çalışmaları ile ticari formülasyonların içerdikleri aktif madde derişimlerinin hesaplanmalarında geliştirilen yöntem

kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda NPD dedektörünün ECD ve FID dedektörüne kıyasla daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmektedir.

KAYNAKLAR

1. Geçim, N. O., ‘‘Türkiye’de tarım ilaçları ile meydana gelen akut zehirlenmeler’’, *Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi Bidiriler Kitabı*, Ankara, 254-263 (2007).
2. Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., ‘‘Pestisitler, Çevre sağlığı Temel Kaynak Dizisi No: 52’’, *T.C. Sağlık Bakanlığı*, Ankara, 9-10 (1997).
3. Yıldız, M., Gurkan, O., Turgut, C., ‘‘Tarımsal Savaşımında Kullanılan Pestisitlerin Yol Açtığı Çevre Sorunları’’, *Ziraat Mühendisleri Odası*, Ankara 6-8, 2006).
4. Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C., Burçak, A., Türkiye’de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Organizmalarda Duyarlılık Azalışı Sorunları. *Türkiye Ziraat Mühendisliği. VI. Teknik Kongre*. İzmir 629–648. (2005).
5. Öztürk, S., ‘‘Pestisitlerin Sınıflandırılması’’, Tarım İlaçları, *Hasat Yayıncılık*, İstanbul, 65-71, (1990).
6. Buchel, K. H., Chemistry of Pesticides, A. *Wiley-Interscience Publication*, New York, 83 (1983).
7. Akman, Y., Ketenoğlu, O., Evren, H., Kurt, L., Düzenli, S., Çevre Kirliliği-Çevre Biyolojisi, *Palme Yayıncılık*, Ankara, 140-158 (2000).
8. İzmir Tarım İl Müdürlüğü, Bitki Koruma El Kitabı, *Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı İzmir İl Müdürlüğü Yayınları*, İzmir, 97 (1997).
9. Sezer, B., ‘‘Metal içeren bazı pestisitlerin alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayini’’, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 13-15 (2002).
10. Delen, N., ‘‘Tarımsal Savaşta Kullanılan İlaçların İnsan Sağlığı Açısından Önemleri’’, *E.Ü.Z.F. Dergisi*, 16 (3): 123-125 (1979).
11. Haktanır, K., Arcak, S. ‘‘Çevre Kirliliği Ders Kitabı’’, *A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınevi*, Yayın no:1503, 457 (1998).
12. Gürkan, T., ‘‘Tarımsal İlaç Kalıntıları ve Önemi’’, *Dünya Gıda Dergisi*, 67-72 (2001).
13. Somasundaram, L., Coats, R.J., ‘‘Pesticide transformation products in the environment’’, Somasundaram, L., Coats, R.J., *ACS Symposium Series* Washington D.C., 476-481 (1991).

14. Bucker F., Davis, F., “Effect of environmental synthetic chemicals on thyroid function” *Thyroid*, 8: 827 – 856 (1998).
15. Calborn, T., “Endocrine disruption from environmental toxicants. In Environmental and Occupational Medicine Third Edition”, Rom W. N., *Lippincott-Raven Pulishes*, Philadelphia, 387-393 (1998).
16. Karabay, Ü., “Bazı sinerjistik etkili pestisitlerin memeli sistemleri üzerine toksik etkisinin araştırılması”, Doktora Tezi *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 39-42 (2000).
17. Blair, A., “Pesticides Occupational Studies Section”, *National Cancer Institue*, Bethesda, 468-473, (2002).
18. Ware, G.W., “The pesticide book”, *Thomsan Publication*, Colifornia, 386 (1994).
19. Alpöz, A. R., Tosun, N., Eronat, C., Delen, N., Şen, B.H., Effects of 2,4 dichlorophenoxy acetic acid dimethyl amine salt o dental hand tissue formation in rats. *Environmental International*, 27 : 137 – 142 (2001).
20. Acara, A. “Turkey’s draft national implementation plan fort he Stockholm convention on persistent organic pollutants”, *UNIDO-POPs PROJECT Project No. GF/TUR/03/008* Ankara, 57-58 (2006).
21. Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü “Bitki Koruma Ürünleri aktif madde yasaklanması 1-2” <http://www.kkgm.gov.tr/genel/birimfaal.html> (2009).
22. Miller, P. E., Denton, M. B., “The Quadrupole Mass Fitler: Basic operating Concepts”, *J. Chem., Educ.*, 63:617 (1986).
23. Sewell, P., Clarke, B., “Chromatographic Separations”, *Wiley* New York, 49 (1988).
24. Harris, W. E., Habbgood, H. W., “Programmed Temperature Gas Chromatography”, *Wiley*, New York. 101 (1966).
25. Ettre, L.S., “Nomenclature for chromatography”, *Pure Appl. Chem.*, 65: 819-872. (1993).
26. Lee, M., Yang, F., Bartle, K., “Open Tubular Column Gas Chromatography Theory and Practise” *Wiley*, New York, 45 (1984).
27. Message, G.M., “Practical Aspects of Gas Chromatography/Mass Spectrometry” *Wiley*, NewYork 195 (1984).

28. Sprouse, J.F., Varano, A., “Modern practise of gas chromatography” *Amer. Lab.*, 9:54 (1984).
29. Smith, R.M., “Chromatographic integration methods. *Anal. Chem.*, 41: 1915 (1990).
30. Hışıl, Y., “Gaz kromatografisi sistemi”, Enstrümental gıda analizleri II, *Ege üniversitesi basımevi*, İzmir 88-97 (2002).
31. Garcia, M. D. G., Galera, M. M., Martinez, D. B., Gallego, J. G., “Determination of benzoylureas in ground water samples by fully automated on-line pre-concentration and liquid chromatography-fluorescence detection“, *J. Chromatogr. A*, 1103, 271 (2006).
32. Morzycka, B., “Simple method for the determination of trace levels of pesticides in honeybees using matrix solid-phase dispersion and gas chromatography”, *J.Chromatogr. A*, 982, 267-273 (2002).
33. Rastrelli, L. Totaro, K., De Simone, F., “Determination of organophosphorus pesticide residues in Cilento (Campania, Italy) virgin olive oil by capillary gas chromatography”, *Food C.*, 79, 303-305 (2002).
34. Lee, W. Wong, S., “Simple and rapid method for simultaneous gas chromatographic determination of bitertanol, metalaxyl, oxadixyl, propiconazole, and triadimefon residues in cucumbers”, *Analyst*, 120, 2475-2478 (1995).
35. Macdonald, L. M., Meyer, T. R., “Determination of Imidacloprid and Triadimefon in White Pine by Gas Chromatography/Mass Spectrometry”, *J. Agric. Food Chem.*, 46 (8), 3133-3138 (1998).
36. Scarponi, L. Martinetti, L., “Simultaneous determination of metalaxyl and penconazole residues in wine”, *I. J. F. Sci.*, 4, 171-173 (1992).
37. Sannino, A. Bandini, M. Bolzoni, L., “Multiresidue determination of 19 fungicides in processed fruits and vegetables by capillary gas chromatography after gel permeation chromatography”, *J. AOAC Int.*, 82(5):1229-1238 (1999).
38. Karthika, C. Sachin, P. J., “Gas chromatographic method for the determination of hexaconazole residues in black tea”, *J. Zhejiang University-Sci.*, 9, 160-164 (2007).
39. Bicchi, C. Cordero, C. Rubiolo, P. Occelli, A., “Simultaneous Determination of Six Triazolic Pesticide Residues in Apple and Pear Pulps by Liquid Chromatography with Ultraviolet Diode Array Detection”, *J. AOAC Int.*, 84(5): 1543-1550 (2001).

40. Xiong, F. Dai, H. Huang, ZQ., “Determination of diniconazole residue in grape by gas chromatography”, **Chinese J. Chromatogr.**, 20(4): 383-384 (2002).
41. Amer, M. M. Shehata, M. A. Lotfy, H. M. Monir, H. H., “Determination of diniconazole residue in grape by gas chromatography”, **J. Pharmaceutical Society of Japan**, 127(6): 993-999 (2007).
42. Anastassiades M. Lehotay SJ., “Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive Solid-Phase Extraction for the determination of pesticide residues in produce”, **J. AOAC Int**, 86 (2): 412-431 (2003).
43. Snyder, R. L. Kirkland, J. J. Glajch J. L. “Practical HPLC method development second edition”, **John Wiley & Sons Inc.**, USA, 646-647 (1997).
44. Yigit, N., “Bazı meyve sebzelerde pestisit kalıntılarının analizinde yüksek basınç sıvı kromatografisi (HPLC) ile çoklu kalıntı analiz metodunun geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 23 (2009).
45. Tiryaki, O. Baysoy, D. Aydın, G. Seğer, E., “Setting system suitability parameters for performance optimization of GC-NPD dedection for pesticideresidue analysis”, **G. U. J. Sci.**, 22(3): 149-155 (2009).
46. Aksu, P., “Meyve ve sebzelerdeki pestisit kalıntılarının tayininde Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi (GC/MS) ile çoklu kalıntı analiz yönteminin geliştirilmesi”, Doktora Tezi **Ege Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü**, İzmir, 158-198 (2007).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : GÜDÜCÜ, Hasan Engin
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 1979 ve Sandıklı/AFYONKARAHİSAR
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (312) 344 59 94/214
Faks : 0 (312) 315 15 31
e-mail : hegsan@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Anadolu Üniversitesi/Kimya Bölümü	2001
Lise	Sandıklı Lisesi	1995

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2004	Ankara Zirai Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü	Kimyager

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Futbol, Bilgisayar teknolojileri, Basketbol, Sinema

