

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÜZÜMLERDE KULLANILAN PESTİSİT KALINTI MİKTARLARININ
ZAMANA VE DALDIRMA ÇÖZELTİSİNE BAĞLI DEĞİŞİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Mustafa CİTTAN

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Analitik Kimya

MANİSA 2013

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÜZÜMLERDE KULLANILAN PESTİSİT KALINTI MİKTARLARININ
ZAMANA VE DALDIRMA ÇÖZELTİSİNE BAĞLI DEĞİŞİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Mustafa CİTTAN

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Analitik Kimya

MANİSA 2013

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÜZÜMLERDE KULLANILAN PESTİSİT KALINTI MİKTARLARININ
ZAMANA VE DALDIRMA ÇÖZELTİSİNE BAĞLI DEĞİŞİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Mustafa CİTTAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22.04.2013

Tezin Savunulduğu Tarih : 30.05.2013

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali ÇELİK

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Kenan DOST

Yrd. Doç. Dr. Hasan ERTAŞ

MANİSA 2013

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	I
SEMBOL LİSTESİ.....	IV
ŞEKİL LİSTESİ.....	V
ÇİZELGE LİSTESİ.....	X
KISALTMALAR LİSTESİ.....	XIV
TEŞEKKÜR.....	XVI
ÖZET.....	XVII
ABSTRACT.....	XVIII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Üzüm ve Kuru Üzüm.....	2
2.1.1. Türkiye’de Bağcılık.....	2
2.1.2. Çekirdeksiz Yaş Üzümden Çekirdeksiz Kuru Üzüme (Bağbozumu).....	3
2.1.2.1. Sergi Yeri Hazırlama.....	3
2.1.2.2. Hasat.....	4
2.1.2.3. Daldırma.....	4
2.1.2.4. Serme.....	5
2.1.2.5. Toplama.....	5
2.1.2.6. Savurma.....	5
2.1.2.7. Depolama.....	6
2.1.3. Dünyada ve Türkiye’de Çekirdeksiz Kuru Üzüm Üretimi ve Dış Ticareti.....	6
2.1.3.1. Dünya Üretimi.....	6
2.1.3.2. Türkiye Üretimi.....	7
2.1.3.3. Dünya İhracatı.....	8
2.1.3.4. Dünya İthalatı.....	8
2.1.3.5. Türkiye’nin Çekirdeksiz Kuru Üzüm İhracatı.....	9
2.1.4. Bağ Hastalıkları ve Mücadelesi.....	10
2.1.4.1. Bağ Küllemesi.....	10
2.1.4.2. Bağ Mildiyözü.....	12
2.1.4.3. Bağlarda Kurşuni Küf.....	13
2.1.4.4. Bağlarda Ölü Kol Hastalığı.....	14
2.1.4.5. Bağlarda Kısa Boğum.....	15
2.1.4.6. Bağlarda Kav Hastalığı.....	16
2.1.4.7. Bağlarda Antraknoz.....	17

2.1.5.	Bağ Zararlıları ve Mücadelesi.....	18
2.1.5.1.	Salkım Güvesi (<i>Lobesia botrana</i>)	18
2.1.5.2.	Bağ Maymuncukları (<i>Otiorynchus scitus</i> Gryll.)	20
2.1.5.3.	Bağ Yaprak Uyuzu [<i>Colomerus</i> (<i>Eriophyes</i>) <i>vitis</i>]	21
2.1.5.4.	Filoksera (<i>Viteus vitifolli</i>).....	23
2.1.5.5.	Unlubit (<i>Planococcus citri</i> , <i>P. ficus</i>)	24
2.1.5.6.	Thrips (<i>Anaphothrips vitis</i> Priesner)	25
2.2.	Pestisitler	27
2.2.1.	Pestisitlerin Genel Özellikleri ve Tarihçesi	27
2.2.2.	Pestisitlerin Genel Etkileri.....	28
2.2.3.	Pestisitlerin Sınıflandırılması	29
2.2.4.	Pestisitlerin Çevre ve Canlılar Üzerine Etkileri.....	32
2.2.4.1.	Hedef Olamayan Canlılar Üzerine Etkileri.....	32
2.2.4.2.	İnsanlar Üzerine Etkileri	33
2.2.4.3.	Çevre Üzerine Etkileri.....	35
2.2.5.	Türkiye ve Dünyada Pestisit Kullanımı.....	36
2.2.6.	Pestisit Kalıntı Analizleri	38
2.3.	Gaz Kromatografisi.....	42
2.3.1.	Cihazın Bileşenleri.....	43
2.3.1.1.	Taşıyıcı Gaz Kaynağı	43
2.3.1.2.	Örnek Enjeksiyon Sistemleri	44
2.3.1.3.	Kromatografik Fırın.....	46
2.3.1.4.	Kromatografik Kolonlar	46
2.3.1.5.	Dedektörler	47
2.4.	UV-Vis Spektrofotometresi	49
2.4.1.	Cihazın Bileşenleri.....	50
2.4.1.1.	Işın Kaynakları.....	51
2.4.1.2.	Dalga Boyu Seçicileri	53
2.4.1.3.	Örnek Kapları	53
2.4.1.4.	Dedektörler	54
3.	DENEYSEL BÖLÜM	55
3.1.	Amaç	55
3.2.	Meteryal.....	55
3.3.	Metot.....	56
3.3.1.	GC-MS ve LC-MS/MS ile Yapılan Ölçümler.....	58

3.3.2.	UV-Vis Spektrofotometre ile Yapılan Ölçümler	60
3.4.	Kullanılan Cihazlar ve Diğer Malzemeler	61
3.5.	Kullanılan Kimyasallar	61
3.6.	Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	61
3.6.1.	%1 (v/v) Asetik Asit İçeren Asetonitril Çözeltisi	61
3.6.2.	500 mg/L Stok Boscalid Çözeltisi	62
3.6.3.	50 mg/L Ara Stok Boscalid Çözeltisi	62
3.6.4.	% 5'lik (m/v) K ₂ CO ₃ Çözeltisi	62
3.6.5.	6 M HCl Çözeltisi	62
3.6.6.	Çeşitli pH'lerde Hazırlanan Tampon Çözeltiler	62
3.6.7.	1, 2, 4, 6 ve 7 mg/L Boscalid Çözeltileri	62
3.6.8.	1 g/L KSCN Çözeltisi	63
3.6.9.	10 mg/L KSCN Çözeltisi	63
3.7.	Deneyin Yapılışı ve Sonuçlar	63
3.7.1.	Üzüm Örneklerindeki Pestisitlerin GC-MS ve LC-MS/MS Cihazları ile Nitel Analizi	63
3.7.2.	Üzüm Örneklerindeki Boscalid Kalıntısının GC-MS ile Nicel Analizi	68
3.7.2.1.	Daldırılmamış Üzüm Örneklerine Ait Kromatogramlar ve Sayısal Değerler	71
3.7.2.2.	Daldırılmış Üzüm Örneklerine Ait Kromatogramlar ve Sayısal Değerler	79
3.7.2.3.	Daldırılmamış ve Daldırılmış Üzüm Örneklerindeki Boscalid Kalıntı Miktarlarının Karşılaştırılması	86
3.7.3.	Boscalid'in Bozunma Hızına Ortam pH'ının Etkisi	87
3.7.3.1.	Boscalid'in Bozunma Hızının Su Ortamında İncelenmesi	89
3.7.3.2.	Boscalid'in Bozunma Hızının pH=7 Ortamında İncelenmesi	93
3.7.3.3.	Boscalid'in Bozunma Hızının pH=8 Ortamında İncelenmesi	97
3.7.3.4.	Boscalid'in Bozunma Hızının pH=9 Ortamında İncelenmesi	101
3.7.3.5.	Boscalid'in Bozunma Hızının pH=10 Ortamında İncelenmesi	105
3.7.3.6.	Boscalid'in Bozunma Hızının pH=11 Ortamında İncelenmesi	109
3.7.3.7.	Boscalid'in Bozunma Hızına Tüm Ortamlarda Toplu Bir Bakış	113
4.	TARTIŞMA	119
5.	KAYNAKLAR	121
	ÖZGEÇMİŞ	126

SEMBOL LİSTESİ

A	Absorbans
C	Konsantrasyon
HCl	Hidroklorik asit
KSCN	Potasyum tiyosiyanat
M	Molarite
P	Işın şiddeti
T	Geçirgenlik
W	Tungsten
Xe	Ksenon
K ₂ CO ₃	Potasyum karbonat
LD ₅₀	Ortalama öldürücü doz
N _{2(g)}	Azot gazı
R ²	Korelasyon katsayısı
a/a	Ağırlık/ağırlık
b	Işın yolu
v/v	Hacim/hacim
ε	Molar absorbsiyon katsayısı
%	Yüzde
λ	Dalga boyu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Yaprakta ve salkımda bağ küllemesi hastalığı.....	11
Şekil 2.2. Yaprak üst ve alt yüzeyinde mildiyö.....	12
Şekil 2.3. Salkımda ve yaprakta kurşuni küf.....	13
Şekil 2.4. Sürgünde ve yaprakta ölü kol.....	15
Şekil 2.5. Kısa boğum virüsü.....	16
Şekil 2.6. Kav hastalığı.....	17
Şekil 2.7. Antraknoz hastalığı.....	18
Şekil 2.8. Salkım güvesi.....	19
Şekil 2.9. Bağ maymuncuğu ergini.....	21
Şekil 2.10. Yaprak üst ve alt yüzeyinde bağ yaprak uyuzu.....	22
Şekil 2.11. Filoksera.....	23
Şekil 2.12. Unlubit.....	25
Şekil 2.13. Thrips.....	26
Şekil 2.14. Pestisitlerin çevre ve canlılar üzerine etkisi.....	35
Şekil 2.15. Pestisitlerin toprak-bitki-çevre sistemindeki davranışları.....	36
Şekil 2.16. Pestisit gruplarına göre türkiye’de tarım ilacı kullanımı.....	37
Şekil 2.17. Pestisit gruplarına göre dünyada tarım ilacı kullanımı.....	38
Şekil 2.18. Örnek hazırlama sırasında uygulanan modül çizelgesi.....	40
Şekil 2.19. GPC ile ayırma mekanizmasının prensibi.....	41
Şekil 2.20. Bir gaz kromatografi cihazının şeması.....	43
Şekil 2.21. Taşıyıcı gazların Van Deemter eğrisine etkisi.....	44
Şekil 2.22. Split inlet ve bileşenleri.....	45
Şekil 2.23. Kütle spektrometresi.....	49
Şekil 2.24. Uzayda birbirinden ayrılan çift-ışın yollu UV-Vis cihazı.....	51
Şekil 3.1. Geleneksel çoklu kalıntı tayin yöntemlerini verimsiz yapan nedenler.....	56

Şekil 3.2. QuEChERS - Örnek ekstraksiyonu.....	58
Şekil 3.3. QuEChERS – Dispersif katı faza ekstraksiyon.....	58
Şekil 3.4. Shimadzu GCMS-QP2010 Plus GC-MS.....	59
Şekil 3.5. ABSCIEX API 4000 – Shimadzu UFLC LC-MS/MS.....	60
Şekil 3.6. Perkin Elmer Precisely Lambda 35 UV-Vis Spektrofotometre.....	60
Şekil 3.7. 0.1 mg/L Boscalid standart çözeltisi (hasat, 1., 3., 7. ve 10. günler için) kromatogramı.....	70
Şekil 3.8. 0.1 mg/L Boscalid standart çözeltisi (6. ay örnekleri için) kromatogramı.....	71
Şekil 3.9. Daldırılmamış üzüm örneklerinin hasat zamanı kromatogramı (1. paralel).....	71
Şekil 3.10. Daldırılmamış üzüm örneklerinin hasat zamanı kromatogramı (2. paralel).....	72
Şekil 3.11. Daldırılmamış üzüm örneklerinin hasat zamanı kromatogramı (3. paralel).....	72
Şekil 3.12. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 3. gün kromatogramı (1. paralel).....	73
Şekil 3.13. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 3. gün kromatogramı (2. paralel).....	73
Şekil 3.14. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 3. gün kromatogramı (3. paralel).....	74
Şekil 3.15. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 7. gün kromatogramı (1. paralel).....	74
Şekil 3.16. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 7. gün kromatogramı (2. paralel).....	75
Şekil 3.17. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 7. gün kromatogramı (3. paralel).....	75
Şekil 3.18. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 10. gün kromatogramı (1. paralel).....	76
Şekil 3.19. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 10. gün kromatogramı (2. paralel).....	76
Şekil 3.20. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 10. gün kromatogramı (3. paralel).....	77
Şekil 3.21. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 6. ay kromatogramı (1. paralel).....	77
Şekil 3.22. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 6. ay kromatogramı (2. paralel).....	78
Şekil 3.23. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 6. ay kromatogramı (3. paralel).....	78
Şekil 3.24. Daldırılmış üzüm örneklerinin hasat zamanı kromatogramı (1. paralel).....	79
Şekil 3.25. Daldırılmış üzüm örneklerinin hasat zamanı kromatogramı (2. paralel).....	79
Şekil 3.26. Daldırılmış üzüm örneklerinin hasat zamanı kromatogramı (3. paralel).....	80
Şekil 3.27. Daldırılmış üzüm örneklerinin 3. gün kromatogramı (1. paralel).....	80

Şekil 3.28. Daldırılmış üzüm örneklerinin 3. gün kromatogramı (2. paralel).....	81
Şekil 3.29. Daldırılmış üzüm örneklerinin 3. gün kromatogramı (3. paralel).....	81
Şekil 3.30. Daldırılmış üzüm örneklerinin 7. gün kromatogramı (1. paralel).....	82
Şekil 3.31. Daldırılmış üzüm örneklerinin 7. gün kromatogramı (2. paralel).....	82
Şekil 3.32. Daldırılmış üzüm örneklerinin 7. gün kromatogramı (3. paralel).....	83
Şekil 3.33. Daldırılmış üzüm örneklerinin 10. gün kromatogramı (1. paralel).....	83
Şekil 3.34. Daldırılmış üzüm örneklerinin 10. gün kromatogramı (2. paralel).....	84
Şekil 3.35. Daldırılmış üzüm örneklerinin 10. gün kromatogramı (3. paralel).....	84
Şekil 3.36. Daldırılmış üzüm örneklerinin 6. ay kromatogramı (1. paralel).....	85
Şekil 3.37. Daldırılmış üzüm örneklerinin 6. ay kromatogramı (2. paralel).....	85
Şekil 3.38. Daldırılmış üzüm örneklerinin 6. ay kromatogramı (3. paralel).....	85
Şekil 3.39. Üzümlerdeki boscalid kalıntısının daldırma çözeltisine ve zamana göre değişim miktarları.....	86
Şekil 3.40. Su ortamında boscalid standart çözeltilerine ait absorpsiyon grafikleri.....	89
Şekil 3.41. Su ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon grafiği.....	90
Şekil 3.42. Su ortamında başlangıç derişimi 2 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri.....	91
Şekil 3.43. Su ortamında başlangıç derişimi 4 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri.....	91
Şekil 3.44. Su ortamında başlangıç derişimi 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri.....	92
Şekil 3.45. pH=7 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait absorpsiyon grafikleri.....	93
Şekil 3.46. pH=7 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon grafiği.....	94
Şekil 3.47. pH=7 ortamında başlangıç derişimi 2 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri.....	95
Şekil 3.48. pH=7 ortamında başlangıç derişimi 4 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri.....	95

Şekil 3.49. pH=7 ortamında başlangıç derişimi 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri.....	96
Şekil 3.50. pH=8 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait absorpsiyon grafikleri.....	97
Şekil 3.51. pH=8 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon grafiğı.....	98
Şekil 3.52. pH=8 ortamında başlangıç derişimi 2 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri.....	99
Şekil 3.53. pH=8 ortamında başlangıç derişimi 4 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri.....	99
Şekil 3.54. pH=8 ortamında başlangıç derişimi 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri.....	100
Şekil 3.55. pH=9 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait absorpsiyon grafikleri.....	101
Şekil 3.56. pH=9 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon grafiğı.....	102
Şekil 3.57. pH=9 ortamında başlangıç derişimi 2 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri.....	103
Şekil 3.58. pH=9 ortamında başlangıç derişimi 4 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri.....	103
Şekil 3.59. pH=9 ortamında başlangıç derişimi 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri.....	104
Şekil 3.60. pH=10 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait absorpsiyon grafikleri.....	105
Şekil 3.61. pH=10 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon grafiğı.....	106
Şekil 3.62. pH=10 ortamında başlangıç derişimi 2 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri.....	107
Şekil 3.63. pH=10 ortamında başlangıç derişimi 4 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri.....	107
Şekil 3.64. pH=10 ortamında başlangıç derişimi 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri.....	108
Şekil 3.65. pH=11 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait absorpsiyon grafikleri.....	109

Şekil 3.66. pH=11 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon grafiği.....	110
Şekil 3.67. pH=11 ortamında başlangıç derişimi 2 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri.....	111
Şekil 3.68. pH=11 ortamında başlangıç derişimi 4 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri.....	111
Şekil 3.69. pH=11 ortamında başlangıç derişimi 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri.....	112
Şekil 3.70. Su ortamında başlangıçta 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid derişimlerinin zamanla değışimleri.....	113
Şekil 3.71. pH=7 ortamında başlangıçta 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid derişimlerinin zamanla değışimleri.....	114
Şekil 3.72. pH=8 ortamında başlangıçta 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid derişimlerinin zamanla değışimleri.....	114
Şekil 3.73. pH=9 ortamında başlangıçta 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid derişimlerinin zamanla değışimleri.....	115
Şekil 3.74. pH=10 ortamında başlangıçta 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid derişimlerinin zamanla değışimleri.....	115
Şekil 3.75. pH=11 ortamında başlangıçta 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid derişimlerinin zamanla değışimleri.....	116
Şekil 4.1. Boscalid'in kimyasal yapısı.....	120

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1. Dünya çekirdeksiz kuru üzüm üretimi (bin ton).....	7
Çizelge 2.2. Dünya çekirdeksiz kuru üzüm ihracatı (bin \$).....	8
Çizelge 2.3. Dünya çekirdeksiz kuru üzüm ithalatı (ton).....	9
Çizelge 2.4. Türkiye'nin çekirdeksiz kuru üzüm ihracatı.....	10
Çizelge 2.5. Pestisitler ve bunların etkili olduğu gruplar.....	30
Çizelge 2.6. Akut toksisitelerine göre pestisitlerin sınıflandırılması (mg/kg).....	34
Çizelge 2.7. Türkiye'de tarım ilaçları üretim ve kullanım miktarları (ton).....	37
Çizelge 2.8. Absorpsiyon ölçümlerinde kullanılan önemli terimler ve semboller.....	50
Çizelge 3.1. GC fırın sıcaklık programı.....	59
Çizelge 3.2. Üzümlerde aranan GC grubu pestisitleri.....	63
Çizelge 3.3. Üzümlerde aranan LC-MS/MS grubu pestisitleri.....	67
Çizelge 3.4. Boscalid için hesaplanmış bazı validasyon değerleri.....	70
Çizelge 3.5. 0.1 mg/L Boscalid standart çözeltisine (hasat, 1., 3., 7. ve 10. günler için) ait sayısal değerler.....	70
Çizelge 3.6. 0.1 mg/L Boscalid standart çözeltisine (6. ay örnekleri için) ait sayısal değerler.....	71
Çizelge 3.7. Daldırılmamış üzüm örneklerinin hasat zamanına (1. paralel) ait sayısal değerler.....	71
Çizelge 3.8. Daldırılmamış üzüm örneklerinin hasat zamanına (2. paralel) ait sayısal değerler.....	72
Çizelge 3.9. Daldırılmamış üzüm örneklerinin hasat zamanına (3. paralel) ait sayısal değerler.....	72
Çizelge 3.10. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 3. gününe (1. paralel) ait sayısal değerler.....	73

Çizelge 3.11. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 3. gününe (2. paralel) ait sayısal değerler.....	73
Çizelge 3.12. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 3. gününe (3. paralel) ait sayısal değerler.....	74
Çizelge 3.13. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 7. gününe (1. paralel) ait sayısal değerler.....	74
Çizelge 3.14. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 7. gününe (2. paralel) ait sayısal değerler.....	75
Çizelge 3.15. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 7. gününe (3. paralel) ait sayısal değerler.....	75
Çizelge 3.16. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 10. gününe (1. paralel) ait sayısal değerler.....	76
Çizelge 3.17. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 10. gününe (2. paralel) ait sayısal değerler.....	76
Çizelge 3.18. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 10. gününe (3. paralel) ait sayısal değerler.....	77
Çizelge 3.19. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 6. ayına (1. paralel) ait sayısal değerler..	77
Çizelge 3.20. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 6. ayına (2. paralel) ait sayısal değerler..	78
Çizelge 3.21. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 6. ayına (3. paralel) ait sayısal değerler..	78
Çizelge 3.22. Daldırılmış üzüm örneklerinin hasat zamanına (1. paralel) ait sayısal değerler.....	79
Çizelge 3.23. Daldırılmış üzüm örneklerinin hasat zamanına (2. paralel) ait sayısal değerler.....	79
Çizelge 3.24. Daldırılmış üzüm örneklerinin hasat zamanına (3. paralel) ait sayısal değerler.....	80
Çizelge 3.25. Daldırılmış üzüm örneklerinin 3. gününe (1. paralel) ait sayısal değerler...	80
Çizelge 3.26. Daldırılmış üzüm örneklerinin 3. gününe (2. paralel) ait sayısal değerler...	81

Çizelge 3.27. Daldırılmış üzüm örneklerinin 3. gününe (3. paralel) ait sayısal değerler...	81
Çizelge 3.28. Daldırılmış üzüm örneklerinin 7. gününe (1. paralel) ait sayısal değerler...	82
Çizelge 3.29. Daldırılmış üzüm örneklerinin 7. gününe (2. paralel) ait sayısal değerler...	82
Çizelge 3.30. Daldırılmış üzüm örneklerinin 7. gününe (3. paralel) ait sayısal değerler...	83
Çizelge 3.31. Daldırılmış üzüm örneklerinin 10. gününe (1. paralel) ait sayısal değerler..	83
Çizelge 3.32. Daldırılmış üzüm örneklerinin 10. gününe (2. paralel) ait sayısal değerler..	84
Çizelge 3.33. Daldırılmış üzüm örneklerinin 10. gününe (3. paralel) ait sayısal değerler..	84
Çizelge 3.34. Üzümlerdeki boscalid kalıntısının daldırma çözeltisine ve zamana göre değişim miktarları.....	86
Çizelge 3.35. Bazı çözücülerin absorpsiyon karakteristikleri.....	87
Çizelge 3.36. İç standart KSCN çözeltisinin günlere göre okunan absorbans değerleri....	89
Çizelge 3.37. Su ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon değerleri.....	90
Çizelge 3.38. Su ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait absorpsiyon değerleri.....	92
Çizelge 3.39. Su ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait hesaplanan derişim miktarları.....	93
Çizelge 3.40. pH=7 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon değerleri....	94
Çizelge 3.41. pH=7 ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait absorpsiyon değerleri.....	96
Çizelge 3.42. pH=7 ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait hesaplanan derişim miktarları.....	97
Çizelge 3.43. pH=8 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon değerleri....	98
Çizelge 3.44. pH=8 ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait absorpsiyon değerleri.....	100
Çizelge 3.45. pH=8 ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait hesaplanan derişim miktarları.....	101
Çizelge 3.46. pH=9 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon değerleri....	102

Çizelge 3.47. pH=9 ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait absorpsiyon değerleri.....	104
Çizelge 3.48. pH=9 ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait hesaplanan derişim miktarları.....	105
Çizelge 3.49. pH=10 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon değerleri...	106
Çizelge 3.50. pH=10 ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait absorpsiyon değerleri.....	108
Çizelge 3.51. pH=10 ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait hesaplanan derişim miktarları.....	109
Çizelge 3.52. pH=11 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon değerleri...	110
Çizelge 3.53. pH=11 ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait absorpsiyon değerleri.....	112
Çizelge 3.54. pH=11 ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait hesaplanan derişim miktarları.....	113
Çizelge 3.55. Boscalid'in pH=7, 8, 9, 10, 11 tamponlarında ve suda başlangıç derişimlerine göre yüzde değişim miktarları.....	117

KISALTMALAR LİSTESİ

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ADI	Kabul Edilebilir Günlük Alım
ATP	Adenozin Trifosfat
CI	Kimyasal İyonlaştırma
DDT	Dikloro Difenil Trikloroetan
ECD	Elektron Yakalama Dedektörü
EI	Elektron Bombardımanı
EPA	Çevre Koruma Örgütü
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FPD	Alev Fotometrik Dedektör
GC-MS	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri
GLC	Gaz-Sıvı Kromatografisi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
GSC	Gaz-Katı Kromatografisi
HCH	Hekzaklorosikloheksan
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
HTEP	Teorik Plaka Yüksekliği
ISTD	İç Standart
K	Kelvin
L	Litre
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometri
LLP	Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon
LOD	Dedeksiyon Limiti
LOQ	Kantitasyon Limiti
M.Ö.	Milattan Önce
MRL	Maksimum Kalıntı Limitleri
NPD	Azot-Fosfor Dedektörü

NPLC	Normal Faz Sıvı Kromatografisi
OCC	Açık Kolon Kromatografisi
PLOT	Gözenekli Tabaka Kaplanmış Açık Borusal Kolonlar
PSA	Primer-Sekonder Amin
PTV	Programlanabilir Sıcaklık Buharlaştırma
RSD	Bağıl Standart Sapma
SCOT	Destek Kaplı Açık Borusal Kolonlar
SFE	Süper Kritik Sıvı Ekstraksiyonu
SPE	Katı Faza Özütleme
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
USEPA	Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Örgütü
UV-Vis	Ultraviyole/Görünür Alan Spektrometrisi
WCOT	Çeperi Kaplı Açık Borusal Kolonlar
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
cm	Santimetre
dk.	Dakika
g	Gram
kg	Kilogram
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
rpm	Dakikadaki Dönüş Sayısı
s	Saniye
2, 4-D	2, 4-Diklorofenoksiasetik asit
µg	Mikrogram
µL	Mikrolitre
°C	Santigrat Derece

TEŞEKKÜR

Tecrübesi ve yol göstericiliği ile, çalışmalarım boyunca her türlü desteği ve imkanı sağlayan danışman hocam Prof. Dr. Ali ÇELİK'e,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında ilgi ve desteği ile yanımda olan arkadaşlarım Arş. Gör. Mertcan ÖKSÜZ'e, Yük. Kimyager Levent ELİBOL'a ve Yük. Kimyager Barış GÜMÜŞTAŞ'a,

Çalışmanın gerçekleşmesine katkıda bulunan Ege Üniversitesi İlaç Geliştirme ve Farmakokinetik Araştırma-Uygulama Merkezi'ne,

Çalışmada kullanılan üzümlerin teminini ve söz konusu üzümlerin kuruması sırasında gerekli koşulları sağlayan Manisa Bağcılık Araştırma İstasyonu'na ve özellikle bu kurumda görev yapan hocam Dr. Davut Soner AKGÜL'e,

Yaşantım boyunca maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen değerli aileme içtenlikle teşekkür ederim.

Manisa / Nisan 2013

Mustafa CİTTAN

ÖZET

Bu çalışmanın ilk bölümünde, Manisa Bağcılık Araştırma İstasyonundan temin edilen yaş ve kuru üzüm örneklerinde pestisit kalıntı düzeyleri araştırılmıştır. Bu örneklerde kalıntısı araştırılan 360 adet pestisit, QuEChERS ekstraksiyonunu takiben GC-MS ve LC-MS/MS cihazları ile nitel olarak izlenmiştir. Söz konusu üzümlerde kullanıldığı tespit edilen, GC grubu pestisitlerinden boscalidin, üzümlerde kurutma öncesi uygulanan işleme [kurutma öncesi K_2CO_3 (%5, a/a) çözeltisine daldırma yapıldıktan sonra güneş altında kurutma ve daldırma yapılmadan kurutma] ve bekleme süresine bağlı olarak nicel tayini gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, söz konusu pestisit daldırılmış örneklerdeki bozunma hızının, daldırılmamış örneklerdekine göre daha yüksek olduğunu göstermiştir.

Çalışmanın ikinci bölümü ise, elde edilen daldırılmış ortamdaki yüksek bozunma hızının, ortamdaki K_2CO_3 'ın sağladığı bazlık etkisiyle ilişkisinin araştırılması için, 3 farklı derişimde (2, 4 ve 6 mg/L), su ve 5 farklı pH'de (pH=7, 8, 9, 10, 11) tamponlanmış K_2CO_3 çözeltileri ile boscalid standardı kullanılarak hazırlanan pestisitlerin, bozunma hızlarının 30 gün boyunca incelenmesini içermektedir. Bu amaçla, boscalid standart çözeltileri (1, 2, 4, 6 ve 7 mg/L) ile söz konusu ortamlar için yapılan doğrusallık çalışmalarında, korelasyon katsayısı 0.9947 ile 0.9999 arasında değişen kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Boscalid miktarındaki değişimler, su ve söz konusu tampon ortamlarında farklanmak üzere 234.66 ile 244.99 nm arasında değişen dalga boylarında, hazırlanan çözeltilerin, hazırlandığı gün (ilk gün), 3. gün, 7. gün, 15. gün ve 30. günlerdeki absorpsiyonlarının UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak ölçülmesi ile hesaplanmıştır. Sonuçlar, boscalid'in bozunma hızının K_2CO_3 ile hazırlanan tampon ortamlarında daha yüksek olduğunu göstermektedir. Özellikle pH=8, 9 ve 10 tamponlarında pestisit miktarındaki azalma, pH=7 ve 11 tamponlarındakine göre daha yüksek oranda gerçekleşmiştir.

Anahtar Sözcük: Pestisit, Boscalid, QuEChERS, Üzüm, Kuru üzüm, GC-MS, LC-MS/MS, UV-Vis Spektrofotometresi

ABSTRACT

In the first part of this study, pesticide residue levels in grape and raisin samples obtained from Manisa Viticulture Research Station were investigated. 360 pesticides monitored qualitatively with GC-MS and LC-MS/MS following the QuEChERS extraction to determine the types of pesticide residues in these samples. Quantitative determination of boscalid that determined as used on grapes was carried out depending on the process before drying [drying in the sun after immersion in K_2CO_3 (%5 w/w) solution before drying and without immersion] and for the future time. The results obtained showed that degradation rate of the pesticide in immersed samples is higher than those of not immersed.

However, the second part of the study includes the analysis of pesticide degradation rates that prepared at 3 different concentrations (2, 4 ve 6 mg/L) using water and K_2CO_3 solutions buffered at 5 different pH (pH=7, 8, 9, 10, 11) with boscalid standart, during 30 days to investigate the relationship between the high degradation rate of the pesticide in immersed media and the effect of alkalinity provided by K_2CO_3 . Correlation coefficients of the calibration curves obtained ranging from 0.9947 to 0.9999 in linearity studies with prepared boscalid standart solutions (1, 2, 4, 6 ve 7 mg/L) for this purpose. Changes in the amount of pesticide was calculated with measuring the absorptions of the prepared solutions ranging from at 234.66 nm to 244.99 nm wavelenghts for the different media using UV-Vis spectrophotometer in preparation day (first day), 3nd day, 7th day, 15th day and 30th day. The results showed that boscalid degradation rate is higher in buffer media. Decreases in the amount of pesticide occured higher especially at pH=8, 9 and 10 buffers than pH=7 and 11.

1. GİRİŞ

Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) tarafından, “İnsan ve Açlık” adıyla yayınlanan makalede, dünya nüfusunun yarısından fazlasının açlık sınırında olduğu bildirilmiştir (Man and Hunger, 1961). Bu durum, nüfus artışı ile birlikte paralellik gösteren gıda sıkıntısının en yüksek olduğu ülkelerde daha da önemli hale gelmiştir. Nüfusun giderek artması, yeni yerleşim yerlerinin kurulması, sanayi bölgelerinin yanı sıra yeni yollara olan ihtiyacı beraberinde getirmiş, dolayısıyla pek çok tarım alanı bu tip ihtiyaçlar doğrultusunda azalmıştır. Bu durumda ihtiyacı karşılayabilmek için, birim alandan elde edilecek ürün miktarında artış sağlamak birincil öncelik haline gelmiştir. Günümüzde bu hedefe yönelik çalışmalar için kimyasal mücadele, yani üretim aşamasında pestisitlerin kullanılması söz konusu olmuştur. Bu mücadele, bölgelerin coğrafi koşulları doğrultusunda, yetiştirilen tarım ürünlerine göre farklılıklar göstermektedir.

Türkiye, bağcılık için uygun iklim koşullarına sahip olduğundan; ülke çok köklü bir bağcılık kültürüne ve yaş-kuru üzüm üreticiliğinde dünya pazarında önemli bir yere sahiptir. Türkiye'nin dünya ticaretine konu olan, ihracatta en fazla öneme sahip, çekirdeksiz ve özellikle “Sultani” tip kuru üzümlerinin üretimi, Ege Bölgesinde özellikle Manisa, Turgutlu, Salihli, Alaşehir ve Akhisar'da yoğunlaşmıştır. Söz konusu üzümlerin yetiştirilmesi sırasında tarım ilacı kullanılmaması, ürün miktarında büyük kayıplara yol açabilmektedir. Bu durum ise tüm tarım ürünleri açısından daha genel olarak düşünüldüğünde, dünyada yeterli beslenme olgusuna zarar vermektedir. Dolayısıyla tarım ilaçları, dünyada kullanılması zorunlu olan maddeler olarak kabul edilmektedir (Öztürk, 1990).

Diğer taraftan, üreticilerin ürünlerini zararlılardan korumak için, pestisitleri, bitkinin fenolojik dönemlerine göre rastgele kullanmaları, bekleme sürelerine ve tavsiye edilen dozlara uymamaları, üründe pestisit kalıntılarının oluşmasına neden olmaktadır (Anonymous, 1998) ki diğer tüm kimyasallar gibi tarım ilaçlarının da insan ve çevre sağlığına pek çok olumsuz etkileri olduğu bilinen bir gerçektir (Sternberg, 1997).

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Üzüm ve Kuru Üzüm

Üzüm, yüksek şeker içeriğinden dolayı, besin ve kalori değeri yüksek bir meyvedir. Mineral maddelerden kalsiyum, potasyum, sodyum ve demir yönünden zengin olduğu gibi bazı vitaminler (A, B1, B2, Niacin ve C vitaminleri) yönünden de önemli bir kaynak olarak kabul edilmektedir. Yapılan bir çalışmada, Türkiye’de yetişen bazı çekirdekli üzüm türlerinin çekirdeklerindeki E-vitamini (tokoferol) miktarının, kırmızı et, tavuk ve teryağından çok daha fazla olduğu ortaya konmuştur. (Şeker ve diğerleri, 2012). Ancak üzümün besleyici değeri, taze veya kurutma sonucunda dönüştüğü ürüne bağlı olarak değişmektedir. Yaş üzüm ile karşılaştırıldığında, kuru üzüm, daha az su ihtiva ettiğinden daha yüksek kaloriye sahip olup; demir ve kalsiyum mineralleri bakımından da daha zengindir. Kurutma işlemi sırasında, özellikle A ve C vitaminlerinde önemli kayıplar meydana gelmektedir.

Üzüm, bazı karaciğer hastalıkları ile kansızlığın tedavisinde etkilidir. Yüksek tansiyonu kontrol altında tutar. Ayrıca, içerdiği meyve asitleri ve lifli yapısı ile mideye zarar vermeden, böbrek ve bağırsak sisteminin çalışmasını düzenler, kanın temizlenmesine yardımcı olur. Yüksek kalori içeriğine karşın, çok düşük miktarlarda yağ ve protein içerdiğinden dolayı ideal bir diyet besinidir (Anonymous, 2007a).

2.1.1. Türkiye’de Bağcılık

Bağcılık için yerkürenin en elverişli iklim kuşağı üzerinde bulunan ülkemiz, asmanın gen merkezi olmasının yanı sıra son derece eski ve köklü bir bağcılık kültürüne de sahiptir. Dünya bağcılığı içerisinde çeşit ve tip zenginliği ile ülkemiz önemli bir üretici durumundadır. Türkiye’de üzüm üretimi hemen her bölgede yapılabilir. Ege bölgesi çekirdeksiz kuru üzüm üretiminde gelişme göstermiş ve modern yetiştirme tekniğine ulaşmıştır. Akdeniz bölgesi ilk turfanda ve sofralık, Marmara bölgesi sofralık ve şaraplık, Orta Anadolu ve Güney Doğu Anadolu Bölgesi şıralık, şaraplık, sofralık ve çekirdekli kurutmalık üzüm yetiştiriciliğinde öne çıkmaktadır. Ülkemizde üretilen üzümlerin %42’si kurutmalık, %35’i sofralık, %5’i şaraplık ve %18’i pekmez, pestil gibi diğer ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Çekirdeksiz kuru üzüm ihracatında yıllardır dünya birincisi olan ülkemiz, ürettiği çekirdeksiz kuru üzümün %85-90’ını ihraç etmekte ve yaklaşık 180 milyon dolar gibi yüksek bir gelir elde etmektedir. Ülkede yetiştirilen üzümlerin büyük bir çoğunluğu kuru ve yaş olarak tüketilmektedir. Geri kalan az miktardaki üzüm ise

şarap, pekmez, bulama, pestil, lokum ve şıra gibi alternatif tüketim yöntemleriyle değerlendirilmektedir (Taşkaya, 2003).

Dünya çekirdeksiz kuru üzüm pazarında iki tip ürün vardır. Biri hiçbir işleme tabi tutulmadan doğrudan kurutulan, koyu kahverengi-gri renkli, kuru ve sert yüzeyli doğal çekirdeksiz kuru üzümdür. Bu üzüm çerezlik olarak kullanılır. Ülkemizde bu tip üzüm üretimi çok azdır. Diğer ise; daldırma çözeltisine daldırılarak elde edilen açık sarı renkli yumuşak dokulu, ince kabuklu çekirdeksiz kuru üzümdür. Bu tip üzümler çerezlik olmasının yanı sıra pasta ve kek sanayinde kullanılabilir. Ülkemizde üretilen bu tip üzümdür ve tamamına yakını, özellikle Manisa yöresinde olmak üzere, Ege Bölgesinde sultani çekirdeksiz üzüm çeşitinden üretilir. Çekirdekli kuru üzümler ise çerezlik olarak kullanılmasının yanı sıra, bir kısmı da alkollü içki üretiminde kullanılan suma yapımında değerlendirilir (Anonymous, 2007b).

2.1.2. Çekirdeksiz Yaş Üzümden Çekirdeksiz Kuru Üzüme (Bağbozumu)

Üzümler istenilen olgunluğa eriştiğinde hasat edilirler. Bağbozumu, üzümlerin olgunlaştıktan sonra toplanması işlemine verilen isimdir.

Aşağıda çekirdeksiz üzümün asmadan kesilip tüccara/kooperatife teslim edilene kadar olan yolculuğu, yani çekirdeksiz kuru üzüm üretimi açıklanmıştır.

2.1.2.1. Sergi Yeri Hazırlama

Çekirdeksiz kuru üzüm üretiminde hasada başlanmadan önce üzümlerin kurutulacağı yerin hazırlanması gerekir. Üzümler yaygın olarak yer sergilerine serilerek güneş altında kurutulurlar. Sergi yerleri tozlu yollardan uzakta, devamlı güneş gören yerlerde ve bağdaki üzümlerin serilmesine yetecek büyüklükte olmalıdır. Bağ alanının yaklaşık %5'i sergi yeri olarak ayrılır. Sergi yerleri eskiden hasattan birkaç gün önce toprak-saman karışımıyla hazırlanan çamur ile sıvanır ve üzümler bu sergilerde kurutulurdu. Sonraki yıllarda açılmış sergi yerlerine serilen kâğıtlar üzerinde üzümler kurutuldu. Uzunca bir süredir de beton sergilerde kurutma işlemi yapılmaktadır. Son zamanlarda, daha kaliteli kuru üzüm elde edilmesi için, özellikle Manisa Bağcılık Enstitüsü tarafından, raf sergilerde kurutma işleminin yapılması önerilmekte ve bu yol teşvik edilmektedir. Ancak ızgaralı raf sergiler hem pahalı olduğu hem de tarım alanındaki teşviklerin yeterli olmaması nedeniyle çekirdeksiz üzümlerin kurutulmasında henüz yaygın olarak kullanılmamaktadır (İmer, 2007).

2.1.2.2. Hasat

Çekirdeksiz üzümlerde, diğer üzüm çeşitlerinde de olduğu gibi, hasat zamanı önemlidir. Üzümün kesilmesine karar vermek için şırada şeker miktarı saptanır. Şıradaki şeker miktarı % 22-23'e ulaştınca hasat zamanı gelmiş demektir. Üzümler olgunlaşmadan kesilirse tanede henüz yeteri kadar şeker birikmesi olmadığından kuru üzüm randımanı düşük olur. Şıradaki şeker miktarı, bağın farklı yerlerinde bulunan asmalardaki salkımlardan çeşitli örnekler alınarak refraktometre ile tayin edilir. Üzümler ucu sivri olmayan bıçak veya makaslarla kesici adı verilen bağ işçileri tarafından kesilir ve 15-20 kg' lık adına kelter denen büyük sepetlere doldurulur. Büyük sepetlerdeki üzümler kelterci adı verilen bağ işçileri tarafından daldırma yerine taşınır.

2.1.2.3. Daldırma

Bağ içinden taşınan üzümler daldırma yerinde daldırmacı adı verilen bağ işçisi tarafından önceden hazırlanmış daldırma suyu denilen bir çözeltiye 10-12 defa batırılarak daldırılır.

Daldırma suyu, yaklaşık 150 litre hacminde galvanizli metalden yapılmış daldırma kazanı içine konmuş olan kireç oranı düşük su içine %5'lik (a/a) olacak şekilde potasyum karbonat (K_2CO_3) ve belirli oranda 2-4 asitli zeytinyağı eklenerek hazırlanır.

Daldırmada amaç üzüm tanesi üzerindeki mumsu pus tabakasının uzaklaştırılıp ve bir miktar çatlama sağlayarak tanenin su kaybını hızlandırmak suretiyle kurumanın çabuklaştırılması ve iyi bir renk elde edilmesidir. Böylece kuruma 3 kat daha hızlı olarak gerçekleşir.

Daldırılan üzümler, süzülmesi için 2 metre boyunda ve yaklaşık 40-50 cm eninde ve kenarları 5 cm yükseklikte hazırlanmış olan süzgeç tahtasına alınır. Bu tahta, süzülen daldırma suyu yeniden daldırma kazanına akacak şekilde eğimli olarak daldırma sehpaları üzerine yerleştirilmiştir. Daldırma tahtası üzerinde iyice süzüldükten sonra üzümler sergi yerine taşınır.

Son yıllarda daldırılmadan da kuru üzüm elde edilmeye başlandığı; 1,5-2 metre yükseklikteki ızgaralı demir askılara üzümlerin asılması ve kuruyanların önceden yere serilmiş naylon örtülere düşmesiyle daha temiz üzüm elde edilebildiği belirtilmektedir. Bu yol ile 15-20 günde kuruyan üzümlerin renginin mor-siyah olduğu ve karamel bir tadı bulunduğu da verilen bilgiler arasındadır. Daldırılarak kurutulan üzüm ise kırmızı-kahverengiye yakın sarı renktedir (İmer, 2007).

2.1.2.4. Serme

Üzümler sergi yerine sergiciler tarafından serilir. Serme sırasında tanelerin sapından kopmamasına dikkat edilmelidir. Tanenin sapından ayrılması halinde kopma yerinde kuruma sırasında kararma olur ve bu da kaliteyi düşürür.

Büyük sergi yerlerinde üzümler dikdörtgen bloklar halinde serilir ve bloklar arasında yaklaşık 15-20 cm eninde yürüme yolu bırakılır; böylece toplama, şerbet verme gibi işler yapılırken üzümlerin üzerine basılmamış olur.

2.1.2.5. Toplama

Serilen üzümler normal koşullarda 7-10 gün içerisinde kurur. Kuruyan üzümler önce kaba iskeletinden ayrılır ve daha sonra çöpleri ayıklanır.

Bu aşamadan sonra sergi yerindeki tüm üzümler belli bir yerde toplanarak savrulmaya hazır hale getirilir. Son aşama üzümün savrulması ya da savurma makinesinden geçirilmesidir.

2.1.2.6. Savurma

Savurma, kuruyan üzümlerin hafif esintide yüksekçe bir yerden yavaş yavaş aşağı doğru boşaltılması şeklinde yapılır. Bu işlem sonucu ince çöpler ile boş ve olgunlaşmamış taneler de üzümde ayrılmış olur. Bu aşamada savurma makinesinden de yararlanılabilir.

Savrulmuş ve temizlenmiş üzümler kendir/naylon çuvallara doldurulup basılır. Üzüm basma; çuvalın içine konulan üzümlerin çuvalın içindeki kişi tarafından ayakla sıkıştırılması anlamına gelmektedir. Basma işlemi tamamlandıktan sonra kendir çuvalların ağızları kınnap ve çuvaldız ile dikilir.

Çuvallara basılmış üzümler, tüccarlarda ya da kooperatiflerde toplanır ve bu araçlar tarafından işlenip ambalajlanacak yerlere aktarılır (İmer, 2007).

2.1.2.7. Depolama

Çekirdeksiz kuru üzümün saklandığı depoların saklama şartları, üzümün kalitesini de belirleyen unsurlardandır. Firmaların kullandıkları depoların büyük bir kısmı, herhangi bir özel donanım gerekmeden çekirdeksiz kuru üzüm saklamaya uygun depo tipini kullanmaktadır. Bunun yanında bazı firmalar normal depo ve soğuk hava deposunu bir arada kullanmaktadır

2.1.3. Dünyada ve Türkiye’de Çekirdeksiz Kuru Üzüm Üretimi ve Dış Ticareti

2.1.3.1. Dünya Üretimi

Dünyada, önde gelen üretici ülkeler tarafından üretilen üzümlerin belirli bir kısmı her yıl kurutularak 1,2 milyon tona yakın miktarda kurutulmuş üzüm elde edilmektedir. Türkiye, A.B.D, Yunanistan, Şili, İran, Arjantin, Avustralya ve Güney Afrika dünyanın en önemli çekirdeksiz kuru üzüm üreticisi ülkeleridir. Çizelge 2.1.’de ülkelerin kuru üzüm üretim miktarları verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi, çekirdeksiz kuru üzüm üretiminde ülkemiz, ABD ile çeşitli yıllarda ilk sırayı paylaşmıştır. İran ise yıllık ortalama 100 bin tonluk üretimi ile üçüncü sırada yer almaktadır.

Çizelge 2.1. Dünya çekirdeksiz kuru üzüm üretimi (kuş üzümü ve diğer türler dahil, bin ton)
(Türkiye Cumhuriyeti Ekonomi Bakanlığı, Kuru Üzüm Sektör Raporları, 2012).

Yıllar	Türkiye	Avustralya	İran	Yunanistan	ABD	Güney Afrika	Şili	Arjantin	Toplam
2001	255	25	112	35	350	29	32	-	838
2002	200	25	102	39,8	350	35	30	-	781,8
2003	210	29	107	20	318,8	33	34	-	751,8
2004	200	30	95	15	239,2	27,4	47,8	-	654,4
2005	250	24	90	35	175	37	44	-	655
2006	220	25	80	20	231	21,5	44	-	641,5
2007	274	23	-	25	208	31,5	44	-	605,5
2008	240	12	120	25	317,5	40	60	23	837,5
2009	310	10	60	32	325	42,3	55	27	861,3
2010	273	14	125	28	275	32	70	28	845
2011	248	18	155	20	268	40	55	25	829

2.1.3.2. Türkiye Üretimi

Ülkemizde, 1200'ün üzerinde üzüm çeşidinin varlığı saptanmıştır. Üretilen üzüm miktarının, yıllar itibariyle değişmekle birlikte, ortalama % 40-45'inin kurutulduğu tahmin edilmektedir. Türkiye'nin dünya ticaretine konu olan ve ihracatta en fazla öneme sahip kuru üzümler, çekirdeksiz ve özellikle "Sultani" tip kuru üzümlerdir. Ülkemizin sultani veya diğer bir adıyla sultaniye çekirdeksiz üzümü dünyaca tanınmaktadır. Nefaset yönüyle sultanlara layık görüldüğünden sultan sofralarını süslemesi nedeniyle sultaniye adını almıştır.

Ülkemizde çekirdeksiz kuru üzüm üretimi, Ege bölgesinde özellikle Manisa, Turgutlu, Salihli, Alaşehir, Akhisar, Menemen, Kemalpaşa, Çal ve Çivril'de yoğunlaşmıştır.

Türkiye'de üretilen üzümler, çoğunlukla kuru ve yaş olarak tüketilmekle birlikte, bir miktar üzüm de pekmez, bulama, pestil, lokum gibi formlarda doğrudan veya sirke ile içki yapımında olduğu gibi dolaylı olarak sanayi tarafından değerlendirilmektedir. Türkiye'deki üzüm tüketimi, üretimin, sofralık, şaraplık veya kurutmalık olmasına göre farklılık göstermektedir. Sofralık ve şaraplık yaş üzüm üretiminin yurt içi talebi ancak karşılıyor olması sebebiyle,

tüketimin büyük bölümü yurt içinde gerçekleştirilmekte ve ancak küçük bir bölümü ihracata konu olmaktadır. Kuru üzümde ise ağırlık ihracattadır.

2.1.3.3. Dünya İhracatı

Dünyada üretilen 60 milyon tondan fazla taze üzümün bir kısmı kurutmalık olarak ayrılmakta ve önde gelen ülkeler tarafından her yıl yaklaşık 1 milyon ton civarında kuru üzüm elde edilmektedir. Üretilen bu miktar üzümün ise her yıl 600-700 bin ton arasındaki miktarı dünya ticaretine konu olmakta, ortalama 200-250 bin tonluk kısmı ise üretici ülkeler tarafından kendi iç piyasalarında tüketime sunulmaktadır.

Çizelge 2.2. Dünya çekirdeksiz kuru üzüm ihracatı (bin \$) (Türkiye Cumhuriyeti Ekonomi Bakanlığı, Kuru Üzüm Sektör Raporları, 2012).

Ülkeler	2009	2010	Pay (%)	Değişim (%)
Türkiye	407.512	417.598	24,6	2,5
ABD	290.698	331.814	19,6	14,1
İran	-	318.879	18,8	-
Şili	118.568	141.392	8,3	19,2
Güney Afrika	45.757	79.902	4,7	74,6
Çin Halk Cumhuriyeti	65.311	69.960	4,1	7,1
Yunanistan	56.302	55.623	3,3	-1,2
Afganistan	53.359	52.527	3,1	-1,6
Arjantin	32.382	46.962	2,8	45,0
Özbekistan	26.079	26.629	1,6	2,1
Genel Toplam	1.318.407	1.695.681	100,0	28,6

2.1.3.4. Dünya İthalatı

Dünya çekirdeksiz kuru üzüm ithalatı Çizelge 2.3.'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Dünya çekirdeksiz kuru üzüm ithalatı (ton) (Türkiye Cumhuriyeti Ekonomi Bakanlığı, Kuru Üzüm Sektör Raporları, 2012).

Ülkeler	2009	2010	Pay (%)	Değişim (%)
İngiltere	116.658	121.928	14,5	4,5
Almanya	71.855	79.551	9,5	10,7
Rusya Federasyonu	68.954	66.960	8,0	-2,9
Hollanda	47.249	54.288	6,5	14,9
Kanada	30.721	33.429	4,0	8,8
Japonya	27.252	30.470	3,6	11,8
Fransa	24.407	26.323	3,1	7,9
Brezilya	22.656	25.919	3,1	14,4
Avustralya	26.534	22.651	2,7	-14,6
Birleşik Arap Emirlikleri	5.876	22.199	2,6	277,8
Genel Toplam	774.460	839.955	100,0	8,5

2.1.3.5. Türkiye'nin Çekirdeksiz Kuru Üzüm İhracatı

Türkiye'nin kuru üzüm ihracatının hemen hemen tamamını çekirdeksiz kuru üzümler oluşturmaktadır. Türkiye'nin 2010 yılı kuru üzüm ihracatı 417 milyon dolar olarak gerçekleşmiş olup, 2011 yılında ise bir önceki yıla oranla %21'lik artış ile bu rakam 506 milyon dolara yükselmiştir.

Ülkeler itibariyle Türkiye'nin çekirdeksiz kuru üzüm ihracatına bakıldığında, en önemli ihraç pazarlarımızın, başta İngiltere, Almanya, Hollanda ve İtalya olmak üzere AB ülkeleri olduğu görülmektedir (Çizelge 2.4.).

Çizelge 2.4. Türkiye'nin çekirdeksiz kuru üzüm ihracatı (Türkiye Cumhuriyeti Ekonomi Bakanlığı, Kuru Üzüm Sektör Raporları, 2012).

Ülke Adı	2010		2011		% Değişim	% Pay
	Miktar (Ton)	Değer (Bin \$)	Miktar (Ton)	Değer (Bin \$)		
İngiltere	57.968	113.001	59.550	141.398	25,1	27,9
Almanya	36.381	72.677	38.827	92.344	27,1	18,2
Hollanda	27.898	54.868	24.442	57.568	4,9	11,4
İtalya	16.944	33.866	16.701	39.105	15,5	7,7
Fransa	15.119	29.911	14.251	33.963	13,5	6,7
Avustralya	8.733	17.079	13.233	30.404	78,0	6,0
Belçika	10.361	19.978	10.404	24.386	22,1	4,8
Kanada	4.954	9.205	5.982	13.764	49,5	2,7
İspanya	3.398	6.320	3.941	9.405	48,8	1,9
İrlanda	4.620	8.668	4.122	9.146	5,5	1,8
Genel Toplam	212.628	417.546	214.108	506.493	21,3	100,0

2.1.4. Bağ Hastalıkları ve Mücadelesi

2.1.4.1. Bağ Küllemesi

Etmeni: (Uncinula necator). Fungal bir hastalık olup, kışı bitki üzerinde geçirir.

Belirtileri: Sürgünlerin uzamaya başladığı ilk andan itibaren faaliyete başlar ve tüm yeşil aksam üzerinde belirtiler gösterir. Yaprak, sürgün, çiçek ve taneler ilk olarak gri renkli kül serpilmiş gibi tozlu bir hal alır. Hastalığın gelişiminde nemden çok, sıcaklık daha önemlidir. Kurak koşullarda bile gelişebilen bir mantardır. Hastalık, havalanmayan gölge ve yarı ışıklı yerlerde daha hızlı gelişir. Zamanla şiddetini arttırarak siyahlaşır ve yapraklarda kıvrımlara, tanelerde ise çatlayıp çürümelere ve tüm salkımın deforme olmasına yol açar. Bu hastalık önemli ölçüde ürün kayıplarına neden olur.

Asmalarda mercimek büyüklüğündeki ve koruk halindeki taneler, hastalığa yakalanınca kararır ve kururlar. Taneler biraz daha büyük ise çatlar ve çekirdekleri gözüktür. Taneler özellikle %8 kuru madde oluştuncaya kadar külemeye hassastır. Bu nedenle erken dönemde yapılan ilaçlar çok önemlidir. Bağda hastalık varsa %12-15 kuru madde birikimine kadar spor oluşumu devam eder. Bundan sonra ise tanelerde hastalık oluşmaz. Yalnız, çeşitlerin değişik dönemlerindeki kuru madde değerleri farklı olabileceğinden, bir genelleme yapmak gerekirse, üzüm taneleri ben düşme döneminden sonra hastalığa yakalanmazlar. Kışın çubuklar üzerinde görülen kahverengi lekeler külemeye aittir (Uzun, 2003).



Şekil 2.1. Yaprakta ve salkımda bağ küllemesi hastalığı

Mücadelesi:

Kültürel Önlemler:

- Budama artıkları bağdan uzaklaştırılmalı.
- Toprak işleme iyi yapılmalı. (Derin sürüm)
- Yaprakların direk güneş ışığı görmesi, hastalık gelişimini önleyeceğinden, yaprak alma işlemleri dikkatli yapılmalı ve iyi bir havalandırma sağlanmalı.

Kimyasal Mücadele:

-Hastalık kontrolünde toz veya ıslanabilir kükürt preparatları kullanılır. Hastalık durumuna ve şiddetine göre genelde çiçekten önce 1-2 ilaçlama yapmak gerekir. Sürgünler 20-25 cm olunca ilk ilaçlama yapılır. Tane tutumundan ben düşme dönemine kadar ise 2-3 hafta arayla yapılan birkaç ilaçlama yeterli olmaktadır.

-Külemeye karşı aşağıdaki etkin maddeye sahip bazı fungusitler de kullanılabilir: Azoxystrobin, Bakır tuzları + Folpet, Boscalid, Brumoconazole, Buprimate, Carbendazim, Cyproconazole, Diniconazole, Dinocap, Fenarimol, Fenbuconazole, Flusilazol, Hexaconazole,

Miclobutanil, Nuarimol, Penconazole, Pyrazophos, Quinomethionate, Tebuconazole, Triadimefon, Triadimenol, Triforine, Triflumizole (Uzun, 2003).

2.1.4.2. Bağ Mildiyösü

Etmeni: (*Plasmopara viticola*). Fungal bir hastalık olup kışı, yere düşen yapraklarda geçirir.

Belirtileri: Hastalık asmanın tüm yeşil kısımlarında görülebilir. Yapraklardaki belirtiler daha belirgindir. Yaprak üst kısmında sarımtırak yağ lekeleri görülür. Bu lekelerin alt kısımlarında beyaz misel örtüsü oluşur. Zamanla bu lekeler büyür, ortası kızarır ve kuruyarak dökülür. Hastalıklı sürgünlerde kurumalara, salkımlarda ise tanelerin buruşmasına neden olur. Önemli ölçüde ekonomik zarara yol açar.



Şekil 2.2. Yaprak üst ve alt yüzeyinde mildiyö

Mücadelesi:

Kültürel Önlemler:

-Hastalıklı sürgünler dipten kesilip uzaklaştırılmalıdır.

-Yabancı ot mücadelesi yapılmalı.

-Aşırı sulamadan kaçınılmalı.

Kimyasal Mücadele:

-Hastalığın kontrolünde bakırlı preparatlar kullanılır.

-İlk ilaçlama, sürgünler 20-25 cm'e ulaştığında yapılmalı.

-Diğer ilaçlamalar ise; çiçek sonrası dönemden başlamak üzere havaların yağışlı geçtiği, nemin yüksek olduğu dönemlerde tekrar edilmelidir.

-Mildiyö ye karşı kullanabilecek etkili maddeye göre diğer bazı fungusitler:Azoxystrobin, Bakıroksiklorür, Bakıroksit, Bakırhidroksit, Bakırsulfat, Benalaxyl + Mancozeb, Captan, Cymoxanil + mancozeb, Cymoxanil + Metalik bakır, Cymoxanil + Propineb, Dichlofluamid, Dimethomorph + Mancozeb, Dithianon, Folpet, Mancozeb, Mancozeb + Cymoxanil, Mancozeb + Metalaxyl, Methyl zineb, Metiram, Oxadixyl +Mancozeb, Oxadixyl + Propineb, Propineb, Zineb (Uzun, 2003).

2.1.4.3. Bağlarda Kurşuni Küf

Etmeni: (Botrytis cinerea Pers). Fungal bir hastalık olup kışı yere düşen bitki artıkları arasında geçirir.

Belirtileri: Yapraklardaki hastalık belirtileri çok yaygın değildir. Yapraklarda kenarları sarı olan, açık kahverengi ve kuru lekeler şeklinde görülür. Sürgünlerde ise hastalıklı kısımların rengi açık kahverengiye döner. Hastalık şiddetini arttırdığında bu lekeler büyümeye ve koyulaşmaya başlar, zamanla üzeri gri renkli küf tabakasıyla kaplanır. Tanelere hastalığın bulaşması çiçeklenme döneminde olur. Fakat hastalık üzümler olgunlaşınca kadar gizli kalır. Tanelerin olgunlaşma döneminde hastalık sporları su bulursa çimlenir ve gri renkte küf oluştururlar. Bu nedenle olgunlaşma dönemi kurak geçen yerlerde bu hastalığa pek rastlanmaz. Ekonomik kayıplara yol açan bir hastalıktır.



Şekil 2.3. Salkımda ve yaprakta kurşuni küf

Mücadelesi:

Kültürel Önlemler:

-Aşırı sulama ve gübrelemeden kaçınılmalı.

-Asmanın iyi havalandırılması sağlanmalı.

-Budama artıkları ve hastalıklı kurumuş salkımlar bağdan uzaklaştırılmalı ve yakılmalı.

-Hasat zamanında yapılmalı, geciktirilmemeli.

Kimyasal Mücadele:

-İlk ilaçlama tanelere ben düşme döneminde yapılmalıdır.

-İlacın etki süresine ve yağış durumuna göre 1-2 ilaçlama yapılmalıdır.

-Üzümler olgunluk dönemine yaklaştığı için etki süresi kısa olan ilaçlar kullanılmalıdır.

-Bu hastalık ile mücadelede Cyprodinil + Fludioxonil, Dichlofluanid, İmazalil, İprodione, Procymidone, Pyrimethanil, Tolyfluanid, Trichoderma harzianum, Vinclozolin, Boscalid, Fenhexamid gibi etki maddeli ilaçlar kullanılır (Uzun, 2003).

2.1.4.4. Bağlarda Ölü Kol Hastalığı

Etmeni: (*Phomopsis viticola* Sacc.). Fungal bir hastalık olup, kışı hasta dokular üzerinde geçirir.

Belirtileri: Genellikle sürgün, salkım sapları ve yaprak saplarında belirtiler görülür. Yapraklarda ilk olarak kenarları sarı olan siyah noktacıklar halinde görülür. ve zamanla bu lekeler belirginleşerek kabukta çatlamalara neden olur. Sürgünlerin dip kısımlarında yapraklardakine benzer noktacıklar görülür. Eğer noktacıklar birkaç milimetre olacak şekilde gelişirse, sürgünlerin kabuğu çatlar. Hastalık şiddetli seyrederse sürgün gelişimi durur. Böyle sürgünler 30-60 cm boya ulaşınca, rüzgardan dolayı kırılır. Sürgündeki yaralar havalar ısınınca inaktif hale geçer ve ilerlemesi durur. Bu nedenle hastalık belirtileri sürgünlerin dip kısmında ve 5-6.boğuma kadar aranmalıdır. Kışın sürgünler beyazlaşır ve siyah noktacıklar daha belirgin hale gelir.



Şekil 2.4. Sürgünde ve yaprakta ölü kol

Mücadelesi:

Kültürel Önlemler:

-Hastalıklı sürgünler budanmalı ve budama artıkları araziden uzaklaştırılmalı.

Kimyasal Mücadele:

-İlk ilaçlama sürgünler 1-2 cm iken, ikinci ilaçlama ise 12-15 cm iken yapılmalıdır.

-Bu hastalık ile mücadelede Captan, Folpet, Mancozeb, Maneb, Metiram, Propineb gibi etki maddeli ilaçlar kullanılabilir (Uzun, 2003).

2.1.4.5. Bağlarda Kısa Boğum

Etmeni: Viral bir hastalık olup nematodlarla taşınır.

Belirtileri: Yaprakların deforme olarak çınar yaprağı gibi yelpaze şeklini almasına neden olur. Yaprak üzerlerinde haleli lekeler oluşur. Sürgünlerde boğum aralarında kısaltmalar, yassılaşımlar, çalılaşmalar ve zigzag gelişim görülür. Küçük yaprak ve salkım oluşumu görülür. Salkımlarda tane dökümleri görülür.



Şekil 2.5. Kısa boğum virüsü

Mücadelesi:

Kültürel Önlemler:

-Virüsten ari fidan kullanılmalı

Kimyasal Mücadele:

-Kimyasal mücadelesi yoktur. Sadece hastalığın yayılmasına neden olan nematodlara karşı mücadele yapılabilir.

2.1.4.6. Bağlarda Kav Hastalığı

Etmeni: (Fomes, Cephalosporium ve Stereum.). Fungal bir hastalık olup, hasta bitkilerin köklerinde, bitki artıklarında ve toprakta kışı geçirir.

Belirtileri: Öncelikle tek bir sürgünde kurumalar görülür ve zamanla tüm bitkiyi kaplar ve asmanın yok olmasına neden olur. Yaprak damar aralarında renk açılmaları şeklinde başlar ve tüm yaprağı daha sonrada sürgünleri enfekte ederek ekonomik kayıplara yol açar.



Şekil 2.6. Kav hastalığı

Mücadelesi:

Kültürel Önlemler:

- Bağ yaşlı ise ve asmaların çoğunda bu hastalık görülüyorsa bağın sökülmesi gerekir.
- Bağda sadece birkaç asma bu hastalığa yakalanmış ise, bunlar sökülerek yerlerine sönmemiş toz kireç serpilir.

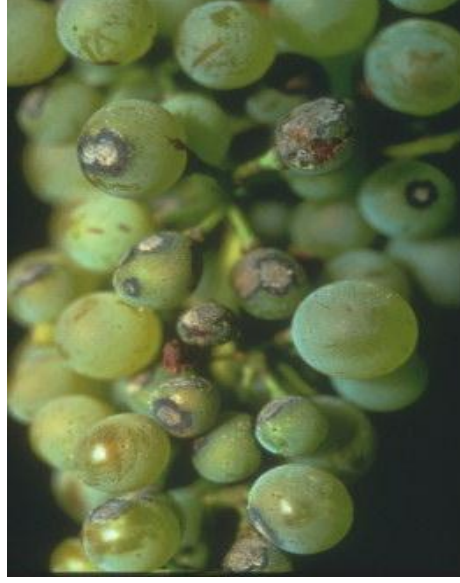
Kimyasal Mücadele:

- İlaçlı mücadelesinde sodyum arsenat önerilmekteyse de bu ilaç yurdumuzda satılmamaktadır (Uzun, 2003).

2.1.4.7. Bağlarda Antraknoz

Etmeni: (Elsinoe ampelina.). Fungal bir hastalık olup, tüm yeşil aksamda ve en çok yeni sürgün ve meyvelerde görülür.

Belirtileri: Hastalık daha çok ilkbahar ve yaz ayları yağışlı geçen veya devamlı nemli olan bağlarda görülür. Sporlarını çimlenebilmesi için havanın nemli olması yetmez, yaprak veya taneler üzerinde su damlasına ihtiyaç vardır. Bu nedenle hastalık kurak havalarda pek görülmez. Hastalık, asmanın tüm yeşil aksamında; sürgün, yaprak, salkım ve tanelerde gözlenebilir. Zarar daha çok genç kısımlarda ve ilkbaharda meydana gelir. Yapraklarda önce küçük lekeler oluşur, daha sonra bunların ortası gri, kenarları kırmızımsı-kahverengi veya mor bir renk alır. Zamanla bu lekeler kurur ve yapraklar delinir. Hastalık şiddetli olursa yapraklar tamamen kurur. Taneler üzerindeki lekeler başlangıçta siyahtır. Bu lekeler zamanla büyür ve ortası gri bir renk alır. Bu görünüş nedeniyle hastalığa "kuş gözü çürüklüğü" adı da verilir. Hastalık çelik marazı adıyla da bilinir.



Şekil 2.7. Antraknoz hastalığı

Mücadelesi:

Kimyasal Mücadele:

-Kış ve yaz ilaçlamaları şeklinde uygulanır. Kış ilaçlamalarında kışlık yağlar(DNOC, DNBP) ve bordo bulamacı (%4) kullanılabilir. Yaz ilaçlamaları sürgünler 5-10 cm iken başlar ve iki hafta arayla üç ilaçlama şeklinde yapılır. Yaz ilaçlamalarında bordo bulamacı ilk ilaçlamada %0.5, daha sonra %1 ve %1.5 dozunda kullanılır. Dolu zararından sonra ilaçlama yapmak hastalıkla mücadelede yararlı olur (Uzun, 2003).

2.1.5. Bağ Zararlıları ve Mücadelesi

2.1.5.1. Salkım Güvesi (*Lobesia botrana*)

Tanımı ve Yaşayışı: Yurdumuzun her bölgesinde görülebilen en önemli bağ zararlısıdır. Erginlerin kanat açıklığı 10-12 mm, boyu 6 mm kadardır. Olgun larva ise 9-10 mm boyundadır. Larvanın vücut rengi genellikle sarımsı yeşildir. İlbaharda uygun orantılı nem ve sıcaklıkta kelekler görülür. Dişiler yumurtalarını çiçek tomurcuklarına, çiçeklere ve çiçek saplarına, koruk ve meyvelere bırakır. Yeni çıkan larva bir süre dolaştıktan sonra çiçek kılıflarını delip, tomurcuk veya çiçek içine girer ve beslenir.

Zarar Şekli:

-Tomurcuk ve çiçek devresinde; larva, tomurcuk ve çiçek içinde beslenir ve bu anda salgıladığı ipliklerle tomurcuk ve çiçekleri birbirine bağlayarak çilkimleri küme haline getirir.

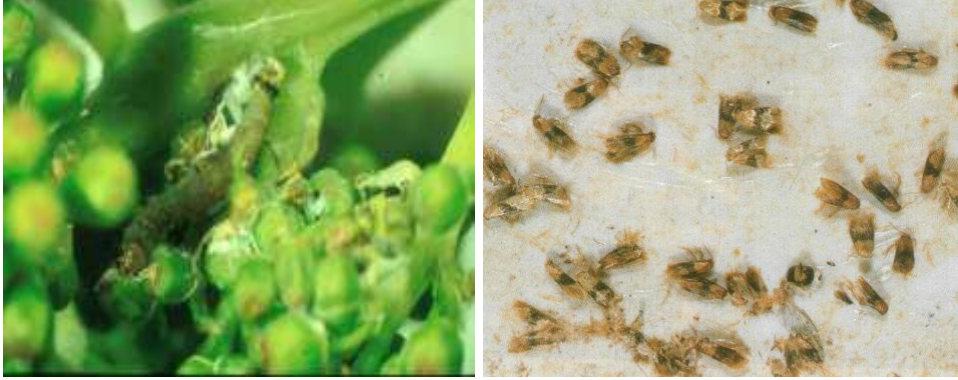
-Zarara uğrayan tomurcuk ve çiçekler dökülür.

-Seyrek taneli salkımlar oluşur.

-Koruk ve olgunlaşma döneminde larva tanenin içinde beslenir. Bu beslenme bir tane içinde olmayıp, birden fazla tanede larvanın yer değiştirmesiyle olur.

-Olgun tanede beslenmede yer değiştirme daha sık olduğundan bir larvanın zarar verdiği tane sayısı bu devrede daha fazladır.

-Ayrıca olgun tanelerden akan şekerli su saprofit mantarların çoğalmasına da neden olur ve meydana gelen zarar kolaylıkla görülür.



Şekil 2.8. Salkım güvesi

Mücadelesi:

Kültürel Önlemler:

Salkım güvesi larvalarının faaliyeti için sıcaklık ve orantılı nem bakımından asmanın iç ve alt kısımları daha uygundur. Bu nedenle asmayı askıya almak, budama ve aralamayı asmanın iç kısmını havadar tutacak şekilde yapmak, bağı otlı bırakmamak, kış temizliğine önem vermek zararının faaliyetini azaltmak bakımından yararlıdır.

Kimyasal Mücadele:

Salkım güvesi ilaçlama zamanına karar vermede Tarım İl ve İlçe Müdürlükleri tarafından yürütülen Tahmin-Uyarı Sistemi'nden yararlanılmaktadır. Buna göre Tahmin-Uyarı istasyonlarının hitap ettiği bağ alanı içerisinde beklenen ilk yumurta ve ilk larva çıkışı Tarım

Kuruluşları tarafından saptanır ve üreticinin bağda ilaçlama yapması gereken günler ilan edilir. İlaçlamada düşük basınçlı sırt veya motorlu pülverizatör kullanılır. Kullanılan ilaçların özellikle salkımları kaplayacak şekilde uygulanmasına özen gösterilmelidir. Mücadelede etkili maddesi Azinphos Methyl, Bacillus thuringiensis, Bifenthrin, Bromophos, Carbaryl, Chlorpyrifos, Endosulfan, Ethion, Delthamethrin, Fenitrothion, Flufenoxuron, İndoxacarp, Lambda-Cyhalothrin, Medhidation, Methomyl, Parathion Methyl, Phosalone, Quinalphos, Tebufenozide, Trichlorfon, Triazophos, Zetacypermethrin, olan ilaçlar kullanılabilir (Uzun, 2003).

2.1.5.2. Bağ Maymuncukları (Otiorynchus scitus Gyll.)

(Otiorynchus sulcatus F.)

(Megamechus shevketi M.)

Tanımı ve Yaşayışı: Genel olarak siyah ve koyu kahve renkli, türlere göre değişmekte olup, 5-15 mm boyundadırlar. Ağız parçaları kısa ve geniş, hortum şeklinde olup uçları ikiye ayrılmış gibi görüldüğünden üçgene benzer. Rahatsız edildiklerinde kendilerini sırt üstü yere atıp hareketsiz durarak ölü taklidi yaptıklarından “Maymuncuk” adını almışlardır. İlkbaharda gözler uyanmaya başlarken asmalara tırmanarak zarara başlar. Gündüzleri asmaların dibinde, toprakta, yarık ve çatlaklarda, kabuk altlarında gizlenip, geceleri faaliyete geçerler. İlk iki tür siyah, sonuncusu ise kahverengi renktedir.

Zarar Şekli:

-Erginler ilkbaharda bağlarda kabarmakta olan gözleri, aşı gözlerini, filizleri daha sonraları yaprakları yemek suretiyle zarar meydana getirir.

-Maymuncukların zararına uğrayan bir bağ uzaktan bakıldığında, don vurmuş gibi görünür.

-Yapraklardaki zararı, kenarlarını yarım yuvarlak, damar aralarını sadece yaprak damarları kalacak şekilde yemek suretiyle olur.

-Yaprak tipik bir dantel görünümü alır. Larvalar asmaların kökleri ile beslenirler.

-Yoğun larva hücumuna uğrayan asmalar cılız kalıp verimden düşebilir.

-Özellikle yeni kurulmuş bağlardaki zararı önemlidir.



Şekil 2.9. Bağ maymuncuğu ergini

Mücadelesi:

Kültürel Önlemler:

- Kış döneminde derin sürüm yapılarak kışlayan zararlılar yok edilir.
- Yabancı ot temizliğine önem verilmelidir.
- Omcaların üzerine yapışkan şeritler çekilerek erginlerin yakalanıp imha edilmesi de diğer bir yöntemdir.

Kimyasal Mücadele:

Erken ilkbaharda, zararlının çıkış döneminde zararlı ile bulaşık olduğu bilinen bağlara haftanın iki günü gidilerek, bağın dört köşesinden ve bir de ortasından olmak üzere beş yerinden seçilen toplam 25 asmanın 10'unda zararlı veya zararı saptanırsa kimyasal mücadele önerilir. Asmaların tümüyle ilaçlanmasına özen gösterilmelidir. Özellikle gözlerin ve kök boğazlarının da ilaçla kaplanmış olması gerekir. Zararlının gece faaliyet göstermesi dolayısıyla, ilaçlamanın akşamüstü yapılması daha uygundur. İlaçlamalarda Alphacypermethrin, Carbaryl, Lambda Cyhalothrin v.b. etki maddeli ilaçlar tercih edilmelidir.

2.1.5.3. Bağ Yaprak Uyuzu [Colomerus (Eriophyes) vitis]

Tanımı ve Yaşayışı: Çok küçük boyutlarda olup, gözle görülemezler. Vücudu uzunca olup 80 kadar halkadan meydana gelmiştir. Vücudun üzerinde seyrek bir şekilde sert kıllar bulunur. İki çift bacağı vardır. Zararlı, kışı gözlerde tüylerin arasında, kalın ve ince dalların çatlaklarında ergin olarak geçirir. İlkbaharda havaların ısınması ile birlikte yeni oluşan

yapraklara geçerek beslenmeye başlar. Erginler yumurtalarını yaprağın alt yüzünde beslendikleri yerlerde meydana gelen tüyler arasına bırakırlar.

Zarar Şekli:

-Zararlı, asma yapraklarını alt yüzünden emer. Emgi yerlerinde önce gümüş renginde küfümsü görünümde alanlar oluşur. Bu grimsi renk daha sonra kahverengine dönüşür ve yaprağın üst yüzüne doğru kabartılar meydana gelir.

-Yaprağın altında oluşan girintide tüyler oluşur. Ender olmakla beraber çok ağır bulaşmalarda yaprağın üst yüzünde de beslenir.

-Zararlı genellikle asmanın yapraklarında bulunur. Bazen çiçek tomurcuklarında ve çiçeklerde de beslendiği görülmüştür.

-Yapraklardaki beslenme ilkbaharda gözler açılırken başlar, geç sonbahara kadar devam eder. Zarara uğrayan yapraklar fotosentezi tam olarak yapamazlar ve dolayısıyla Bağ yaprak uyuzunun yoğunluğu oranında ürün miktarı etkilenir.



Şekil 2.10. Yaprak üst ve alt yüzeyinde bağ yaprak uyuzu

Mücadelesi:

Kültürel Önlemler:

-Tüm bakım işlemleri (toprak işleme, yabancı ot temizliği ve budama gibi) uygun bir şekilde yapılmalı.

Kimyasal Mücadele:

Genellikle Bağ yaprakuyuzu'na karşı özel bir ilaçlama gerekmez. Çünkü Bağ küllemesi'ne karşı kullanılan kükürt bu zararlıyı da kontrol altında tutar.

2.1.5.4. Filoksera (*Viteus vitifolli*)

Tanımı ve Yaşayışı: Kök formu oval veya armut şeklinde, sarımsı yeşil, esmer, kırmızı ve kahverengine kadar değişen renklindedir. Kök filokserası kışı nimf halinde asma köklerinde geçirir. İlkbaharda beslenip yeni dölleri vermeye başlar. Beslenen ve gelişen larvalar ergin olarak yaz süresince bir kökten diğerine veya toprağın yarık ve çatlaklarından çıkarak diğer asmalara geçerler

Zarar Şekli:

-Filoksera'yla bulaşık olan bağlarda zamanla sürgünlerde genel bir durgunluk, asmada zayıflık, yapraklarda küçülme ve sararmalar görülür. Boğum araları daralır, çubuklar odunlaşmadıklarından kışın soğuktan etkilenirler. Ayrıca salkımlarda tanelerin seyrekleştiği, normal tatlanma ve renklenmenin olmadığı görülür.

-Asmalar bir kaç yıl içinde ağır bir durgunluk göstererek kururlar. Bu tip asmalar bağın içinde kümeler halindedir.

-Kök filokserasının köklerde beslendiği yerlerde emgi sonucu meydana gelen şişkinlikler görülür. Bu şişkinliklerin çürüyüp dağılması ve bu durumun devamlı tekrarı, asmanın toprak altı organlarının kaybolmasına dolayısıyla asmanın kurumasına neden olur.

-Yaprak formları yeni açılan tomurcuklara girerek taze tomurcuk ve yaprakları sokup emerler. Yaprak altındaki emgi noktalarında, bitin çevresinde yaprak dokusu yükselerek galleri oluşturur.



Şekil 2.11. Filoksera

Mücadelesi:

Kültürel Önlemler:

- Amerikan asma anacı üzerine aşılı çeşitler kullanılmalı.
- Filokseralı bölgelerden anaç ve kalem gibi üretim materyali alınmamalı.
- Filoksera'nın bulunduğu bölgelerden temiz bölgelere topraklı veya topraksız asma fidan ve çubuk taşınmamalıdır.

-Kumlu topraklarda filoksera hareketsizleştikten yeni kurulacak bağların bu tip topraklarda kurulmasına özen gösterilmelidir.

Kimyasal Mücadele:

Filoksera'nın ekonomik ilaçlı mücadelesi yoktur. Pratikte uygulanan yöntem, dayanıklı asma anaçlarının kullanılmasıdır. Asmaların dinlenme döneminde filokseralı bağları 50-60 gün süreyle su altında tutmak etkili bir mücadele sağlayabilir (Uzun, 2003).

2.1.5.5. Unlubit (*Planococcus citri*, *P. ficus*)

Tanımı ve Yaşayışı: Ergin dişi oval ve yassı biçimde, vücut rengi sarı veya sarımsı turuncudur. Ancak, üzeri un görünümünde beyaz mumsu tabaka ile örtülü olduğu için beyaz renkte görünür. Mayıs sonunda kışlağı terkeden ergin ve larvalar, beslenmek üzere asmanın yeşil kısımlarına tırmanır. Yaz ortalarında, taneler sulanmaya başlayınca salkımlara geçiş başlar. Unlubit sıcak ve nemli yerleri seven bir zararlıdır.

Zarar Şekli:

- Unlubit asmanın her tarafına yayılarak, yaprak, sürgün, salkım ve gövdede zarar yapar.
- Bitki özsuynunu emerek asmanın zayıflamasına, verimden düşmesine ve sonunda kurumasına neden olur.
- Unlubit'in salgıladığı tatlımsı maddeler saprofit mantarların gelişmesi için iyi bir ortam sağlar.
- Meydana gelen akıntı, asmaların her tarafını kaplayarak siyahlık yapar, özümlemeye engel olur.
- Bitki özsuynunun emilmesi, solunumu ve fotosentezi engelleyen akıntı oluşumu sonucu ürün azalır, kalite düşer ve sonunda bitki tamamen kurur.



Şekil 2.12. Unlubit

Mücadelesi:

Kültürel Önlemler:

- Çok su tutan taban arazilerde ve gölgelik yerlerde bağ kurulmamalı.
- Seyrek dikim yapılmalı.
- Asmalarda iyi bir havalandırma sağlanmalı.
- Kışın budama yapılırken kabuklar soyulup yakılarak zararlı yoğunluğunun azalması sağlanmalıdır.

Kimyasal Mücadele:

Bu zararlı için kimyasal mücadele koruk döneminde ve ben düşme dönemlerinde yapılmalıdır. İlaçlamada tüm yeşil aksam iyice ilaçla kaplama şeklinde olmalıdır. Mücadelede Diazinon, Dichlorvos, Malathion, Omethoate, Parathion methyl v.b. etkili maddeli ilaçlar kullanılmalıdır.

2.1.5.6. Thrips (*Anaphothrips vitis* Priesner)

(*Drepanothrips reuteri* Uzel)

(*Haplothrips globiceps* Bagnall)

Tanımı ve Yaşayışı: Asmalarda zarar yapan çok sayıda thrips türü mevcuttur. Oldukça küçüktürler. 0.5-1 mm boyunda açık sarıda renktedir. Erginlerin bir çift dar yapılı kanatları vardır. Ön ve arka kanatlar basit damarlıdır. Kanatların etrafı saçak şeklinde kıllarla çevrilidir. İlkbaharda gözler uyanmaya başlarken yeni oluşan yapraklara geçerler. Erginler yumurtalarını

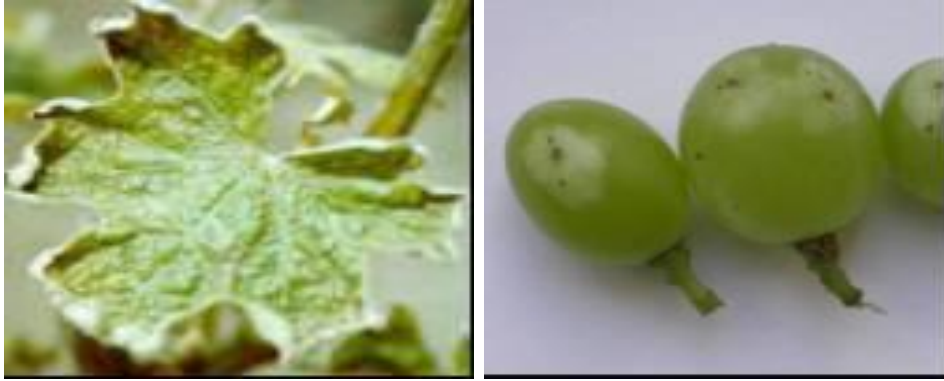
yapraklara ve tomurcukların içine gömer veya üzerine bırakır. Yeni çıkan larvalar da ergin gibi beslenir.

Zarar Şekli:

-Thripsler bağda sürgün, yaprak, tomurcuk, çiçek gibi genç dokulara yumurta koymak ve özellikle beslenmek suretiyle zararlı olurlar.

-Gözlerin uyanmaya başlaması ile birlikte sürgünün içine giren erginler, genç yaprakların genellikle alt yüzünde beslenir ve buraların suyunu emerek boşaltırlar. Bunun sonucu genç yapraklar kıvrılır, kurur ve sürgünlerin büyümesi duraklar. Emilen yerler başlangıçta beyazdır, zamanla koyulaşır ve esmer bir renk alır. Emgi yerleri zamanla kurur ve yaprağın genel büyümesinden dolayı yırtılır, yaprak delik deşik olur ve düşer.

-Çiçek tomurcuğu saplarını da emerek çiçeklerin dökülmesine neden olurlar. Taneler saçma iriliğine ulaştığında beslenmesi durumunda ileriki dönemlerde kabuk üzerinde deformasyonlar oluşur ve ürünün pazar değeri düşer.



Şekil 2.13. Thrips

Mücadelesi:

Kimyasal Mücadele:

İlkbaharda bağın büyüklüğüne göre 20-50 asma kontrol edilir, gözlerde ve yeni açılmakta olan yapraklarda göz veya yaprak başına 2-3 adet thrips saptandığında ilaçlama önerilir. İlaçların uygulanmasında asmanın yeşil aksamının tümünün ilaçlamasına özen gösterilmelidir. Tanelerin saçma iriliğinde olduğu dönemden itibaren zararlının popülasyonu takip edilmeli ve ilaçlama gerekiyorsa Salkım güvesi mücadelesi ile birleştirilmelidir. Bu zararlıya karşı mücadelede Carbaryl, Endosulfan, Fenitrothion ve Malathion etkili maddeye sahip ilaçlardan herhangi biri kullanılabilir (Uzun, 2003).

2.2. Pestisitler

2.2.1. Pestisitlerin Genel Özellikleri ve Tarihçesi

Pestisit, insan ve hayvan vücudu ile bitkiler üzerinde veya çevresinde yaşayan, besin kaynaklarının üretim, depolanma ve tüketimi sırasında besin değerini düşüren ya da zarara uğratan böcek, kemirici, yabancı ot, mantar gibi canlı formlarının yıkıcı etkilerini azaltmak için kullanılan tüm kimyasal maddelerin ortak adıdır (Meister, 1999). Pestisit yabancı kaynaklı bir kelime olup pest=zararlı, cide = öldürücü anlamına gelir.

Pestisitlerin kullanımı çok eski tarihlere dayanmaktadır. M.Ö. 1500'lere ait bir papirüs üzerinde bit, pire ve eşek arılarına karşı insektisitlerin hazırlanışına dair kayıtlar bulunmuştur.

Çinliler tarafından M.Ö. 1000 yıllarında fumigant olarak kullanılan sülfürün, 1800'lü yıllarda Avrupa'da fungusit olarak kullanıldığı, günümüzde de önemli bir pestisit olarak kullanılmaya devam edildiği bilinmektedir. Onaltıncı yüzyılda, Japonlar tarafından balina yağı ve sirke karışımı ve Çinliler tarafından arsenik içeren bileşikler, onyedinci yüzyıl sonlarında, tütün yapraklarından elde edilen sıvı, ondokuzuncu yüzyılda, bakır sülfat, kireç gibi maddeler pestisit olarak kullanılmıştır (Dağlıoğlu,2004; Yıldız ve diğerleri, 2005).

1938'li yıllara kadar zararlı böceklerin kontrolünde kullanılan doğal bileşikler daha sonra kararsız olmaları ve pahalı üretimleri nedeniyle yerini yapay bileşiklere bırakmıştır. 1938'lerden sonra pestisit üretiminde organik kimyadan faydalanılmış, bu sırada İsviçreli kimyacı Paul Mueller, 1939 yılında, diklordifenil trikloroetan yani DDT'nin pestisit özelliklerini belirlemiş ve bu buluşu ile Nobel Bilim Ödülü'nü almaya hak kazanmıştır.

DDT daha sonraları, II. Dünya Savaşı sırasında, askerlerde bit ve pire gibi parazitlere karşı kullanılmış, savaş sonrasında ise tarımsal zararlılara karşı kullanılmaya başlanmış ve büyük başarı elde edilmiştir. Ardından DDT analogu olan metoksiklorun da çok sayıda insekte karşı etkili olduğu bulunmuştur (Güler ve diğerleri, 1997; Kuş, 2007).

Pestisit kullanımının çevrede oluşturabileceği risklerle ilgili ilk endişeler ve araştırmalar, sentetik pestisitlerin keşfiyle beraber başlamıştır. Örneğin, Cottam ve Higgins 1946 yılında DDT'nin balıklara, kuşlara ve yaban hayatına olan doğrudan ve dolaylı etkisini çalışmıştır. Ancak, pestisit kullanımının çevrede oluşturduğu riskleri 1962 yılında yayınlanan "Sessiz Bahar (Silent Spring)" adlı yapıtında ele alan Amerikalı yazar Rachel Carson kamuoyunda geniş bir ilgi uyandırmıştır. Carson kitabında; sınırsız pestisit kullanımına ilk kez tüm boyutlarıyla dikkatleri çekerken özellikle DDT, dieldrin ve aldrin gibi organoklorlu pestisitlerin kuşlar ve balıklar üzerindeki olumsuz etkilerini vurgulamıştır. DDT'ye karşı direnç gelişimi, hedef olmayan türler

üzerinde olumsuz etkileri, canlıların yağ dokularında birikimi gibi konulara değinilmiştir (Cottam et al., 1946; Carson, 1962).

Bu gelişmeler üzerine; takip eden yıllarda bazı ülkelerde pestisitlerin kullanımlarına kısıtlamalar getirilmiş, bazı ülkelerde ise tamamen yasaklanmıştır. ABD’de DDT’nin kullanımı 1971 yılında yasaklanmış, 1974-1984 yılları arasında İngiltere’de gönüllü olarak terk edilmesi yoluna gidilmiş, günümüzde tümüyle yasaklanmıştır. Ülkemizde ise dieldrin 1971, aldrin, klordan ve heptaklor, 1979 yılında tamamen yasaklanmış, DDT ve BHC’nin kullanımına 1978 yılında kısıtlama getirilmiş ve 1985 yılında ise tamamen yasaklanmıştır (Güler ve diğerleri, 1997; Yıldız ve diğerleri, 2005).

Günümüzde ise özellikle gelişmiş ülkeler pestisitleri daha bilinçli ve kontrollü kullanmaktadır. Bunu sağlayabilmek için, AB ülkelerinde ve ABD’inde birçok yasa çıkarılmış, resmi örgütler kadar, sivil toplum örgütleri de bu yönde söz sahibi duruma gelmişlerdir. Modern pestisit uygulamasında, çevreye zarar vermeyecek düzeyde ve gerçekten gerekli olduğunda kullanım prensibi benimsenmiştir. Bunun bir sonucu olarak, başta ABD olmak üzere, gelişmiş ülkelerde “düşük risk” ya da “doğa dostu” pestisitler tercih edilir olmuştur. Örneğin, ABD Çevre Koruma Örgütü (EPA), böyle pestisitlerin hem ruhsatlandırmasını kolaylaştırmış ve hem de kullanılmalarını teşvik etmeye başlamıştır (Tarakçı ve diğerleri, 2009).

Bugüne kadar 6000 kadar sentetik bileşik patent almasına karşın, bunlardan 600 kadarı ticari kullanım olanağı bulmuştur.

2.2.2. Pestisitlerin Genel Etkileri

Tarımsal faaliyetlerde kullanılan pestisitlerin özellikle bilinçsiz tüketimleri, sağlığa ve ekosisteme olumsuz etkilerini de beraberinde getirmektedir. Pestisitlerin sahip oldukları toksisite düzeyi LD₅₀ (bir hayvan popülasyonunun yarısının ölümüyle sonuçlanan miktar) olarak ifade edilmektedir ki bu değer ne denli düşükse risk oranı o derece yüksektir. Kısa süreli muamele sonucunda dahi bir grup pestisitin çok düşük miktarlarda olsalar bile ölümle sonuçlanabilecek semptomlara yol açtığı bilinmektedir; ki bu durum *akut toksisite* olarak ifade edilmektedir. Bunun dışında ilgili pestisit ile uzun vadeli ya da düşük dozajlarda belirli bir süre boyunca muamele durumunda *kronik toksisite*’den bahsedilmektedir. Karsinojenite, mutajenite, tetrajenite, onkojenite, karaciğer hasarı, üreme bozuklukları, sinirsel hasar ve alerjik semptomlar kronik etkilerinin sonucu oluşan sorunlar olarak sıralanabilir (Sternberg, 1997).

Pestisitlerin her düzeyde canlılar üzerine etkileri incelenmiştir. Bu etkiler global ya da lokal, geçici veya kalıcı, ayrıca akut yada kronik olabilirler. Bu durum ekosistem dengesinin

bozulmasıyla sonuçlanmaktadır ki bu da ekonomik açıdan değerli pek çok türün yok olmasına neden olur.

Öncelikle ormanların yok olması, dolayısıyla hava kirliliği ve asit birikimi; bakırlı bileşiklerin balıkları yok etmesi; civalı bileşiklerin topraktaki canlılara toksik etkileri; DDT vb. maddelerin kuş türleri üzerine etkileri, pestisitlerin ekolojik dengenin bozulmasına yönelik en önemli tehditleri olmaktadır (Öztürk, 1990).

2.2.3. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Sayıları ve formülasyonları çok olmasına rağmen, pestisitler; kimyasal formüllerine veya kullanım amaçlarına göre birkaç ana gruba ayrılır (Gündüz, 1994). Bunlar formülasyon şekillerine göre, kullanıma tekniğine göre, kullanıldıkları zararlı gruplarına göre, zararlının biyolojik dönemine göre, etki şekillerine göre, toksikolojik özelliklerine göre ve zararlılara karşı kullanılan ilaçların bileşimindeki etkili madde grubuna göre de gruplandırılmaktadır. Pestisitler; üstte ifade edildiği gibi çeşitli şekillerde sınıflandırılabilmelerine rağmen en önemli sınıflandırma, etki alanlarına ve kimyasal yapılarına göre yapılan sınıflandırmalardır.

Pestisitlerin etki ettiği gruplara göre adlandırılması Çizelge 2.5.'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.5. Pestisitler ve bunların etkili olduğu gruplar

Pestisit	Etkili olduğu grup
İnsektisit	Böcekler
Afisit	Yaprak bitkileri
Akarisit	Akarlar
Mollussisit	Yumuşakçalar
Nematosit	Nematodlar
Rodentisit	Kemiriciler
Avisit	Kuşlar
Bakterisit	Bakteriler
Fungusit	Mantarlar
Algisit	Algler
Herbisit	Yabancı otlar
Repellent	Zararlı türleri kaçıran
Atraktan	Zararlıları cezbeden
Feromon	Zararlıları cezbeden
Antifiding	Böceklerde beslenmeye mani olan
Kemosterilizan	Zararlıları kısırılaştıran
Defoliant	Yaprak döken
Dessikant	Bitkileri kurutan

En yaygın şekilde kullanılan sentetik organik pestisitleri kendi içlerinde kimyasal yapılarına göre sınıflandırmak da mümkündür.

Organoklorlu pestisitler (klorlu hidrokarbonlar); yapılarında karbon, hidrojen ve klor bulunduran ve kullanımları oldukça eskiye dayanan kimyasallardır. Bu grup kendi içerisinde; difenilalfatikler, heksaklorosikloheksan (HCH), siklodienler, polikloroterpenler olarak da sınıflandırılabilirler. Etki mekanizmalarına bakıldığında, DDT'yi de kapsayan difenilalfatiklerin sodyum/potasyum iyon dengelerini bozarak, sinir duyu iletimlerinin bozunumuna neden oldukları bilinmektedir ki aynı zamanda bu grup heksaklorosikloheksan ile benzer bir etkiye

sahiptir. Siklodienlerin ise etki mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır, ancak GABA (aminobütirik asit) reseptörlerine inhibitör olarak etki gösterdikleri bilinmektedir. Polikloroterpenlerin ise çevresel kalıcılıkları diğerlerine göre daha düşük olup, etkileri siklodienler ile benzerdir.

Organofosfatlar (organik fosfatlar, sinir gazı bileşikler, fosforik asit esterler); vertabatlara (omurgalı) karşı en toksik pestisit sınıfını oluşturmaktadır. Kimyasal olarak kararlı olmayan, ve çevresel kalıcılıkları oldukça düşük maddelerdir. Tüm organofosfatlar oksijen, karbon, sülfür ve azot bileşiklerinin farklı kombinasyonlarını içeren fosfat esterleridir. Temel olarak alifatik, fenil ve heterosiklik türevler olarak üç gruba ayrılırlar.

Organosülfür bileşikler; böceklerle karşı oldukça düşük toksisiteye sahip olan sadece akarisit olarak kullanılan maddelerdir.

Karbamatlılar; karbamik asit türevi olup, ChE inhibitörü olarak da etkinlik gösterirler.

Formamidinler; diğer insektisitlerden farklı olarak, norepinefrin, serotonin gibi nörotransmitterleri bozunduran monoamin oksidaz enziminin inhibasyonuna neden olarak biyojen amin olarak bilinen bu maddelerin birikime yol açarlar.

Dinitrofenoller; oksidatif fosforilasyonu inhibe ederek yüksek enerjili fosfat molekülü olan ATP oluşumuna engel olurlar.

Organotinler; dinitrofenoller ile aynı etkiye sahiptirler.

Piretroidler; hem periferel hem de merkezi sinir sisteminde etkin bir grup olup, DDT ile benzer etkilere sahiptirler.

Spinosinler; sentezlenen en yeni insektisit grubu olup, oldukça etkin yapıdadırlar ve nikotinoidler ile benzer özelliklere sahiptirler.

Pirazoller; NADH-CoQ redüktaz sisteminde yer alan mitakondrial elektron transportunu inhibe ederek, ATP molekülünün oluşmasına engel olurlar.

Pridazinonlar ve Kuinazolinler; her ikisi de pirazoller ile benzer etki mekanizmasına sahiptirler.

Benzonitriller; elektron transferinde görev alan enzimleri inhibe eden etkin bir gruptur. Karsinojenik ve teratojenik etkileri tanımlanmıştır.

Fenoksi türevleri; bitkilerde sentetik büyüme hormonu üzerine etkisi olup, hayvanlar üzerindeki etkisi henüz bilinmemektedir. Karsinojenik ve teratojenik etkileri bulunur ve fetotoksiktir.

Triazinler; vitamin metabolizmasını etkiler ve fenoksi türevleri ile benzer etkilere sahiptir.

Amidler; mekanizmaları tam olarak aydınlatılamamış olmakla birlikte, immüno toksik ve kardiyovasküler etkileri bilinmektedir.

Dinitroanilinler; hücre respirasyonunu engelleyici etkilere sahip, teratojenik ve karsinojenik bileşiklerdir.

Tiyokarbamatlar; asetaldehit dehidrogenaz enzimini inhibe ederek aldehitin asetik asite dönüşümüne engel olan etkin bir herbisit grubudur.

2.2.4. Pestisitlerin Çevre ve Canlılar Üzerine Etkileri

2.2.4.1. Hedef Olamayan Canlılar Üzerine Etkileri

Hemen hemen tüm pestisitler spesifik olmadıkları için yalnızca hedef organizmaları öldürmezler, omurgalı ve omurgasız diğer canlıları da etkilerler. Zararlı etkilerin şiddeti, pestisit ve formülasyonunun tipine, uygulama şekline ve tarımsal arazinin tipine bağlı olarak değişmektedir.

Ülkemizde ve dünyada gerçekleştirilen araştırmaların çoğu pestisitlerden en çok etkilenen böcek türünün bal arıları olduğunu göstermektedir. Bitkilerin çiçeklenme döneminde uygulanan ilaçlar arılar tarafından hem bünyelerine alınmakta hem de hedef olmayan organizmalara dolaylı yoldan taşınımları sağlanmaktadır. Ayrıca bu yolla kullanılan pestisitlerin besin zincirine girmesi de kolaylıkla mümkün olabilmektedir. Pestisit kaynaklı arı ölümlerine sıklıkla rastlandığı bilinmektedir (Yıldız ve diğerleri, 2005).

Pestisitlerde önemli derecede etkilenen canlılardan biri de kuşlardır. Özellikle topraktan beslenen kuşların pestisitlere maruz kaldığı ve dokularında biriken ilaç kalıntılarının seviyelerine bağlı olarak öldürücü etki yanında, karaciger, böbrek, üreme ve diğer organların işlevlerinin bozulmasına yol açtığı, yaşama yeteneklerini ve çoğalma potansiyellerini azalttığı bilinmektedir.

Balıklarla beslenen martı, balıkkartalı gibi avcı kuşların da su ortamına karışan pestisitlerin balıklarda birikmesi nedeni ile pestisitlere maruz kaldığı saptanmıştır. Pestisitler; bu kuşların bünyelerinde birikerek, kalsiyum metabolizmalarını etkilemekte ve yumurtalarının kabuklarının incilmesi gibi etkilere yol açmaktadırlar. Bu durum da kuşların çoğalmalarını doğrudan etkilemektedir (Balkaya, 2000).

Pestisitlerin balıklara etkisi ise değişiklik göstermektedir. Pestisitler doğrudan balık ölümlerine neden olabildiği gibi suda oksijenin azalması yolu ile dolaylı yoldan da balıkları etkileyebilmektedir. Ayrıca pestisitler nedeniyle etkilenen balıkların düşmanları tarafından daha

kolay avlanabildiği, diğer balıklarla daha az rekabet edebildiği, mevsimlik ısı değişimleri, geçici açlık gibi durumlara daha az dayanıklılık gösterebildikleri belirtilmektedir (Balkaya, 2000).

İnsanların pestisitleri bilinçsiz kullanması bazen de çiftlik hayvanlarının zehirlenmesi ile sonuçlanır. Sığır, köpek, kedi ve atlar bu yolla en fazla zehirlenen hayvanlardır (Sunding et al., 2000).

Hiç pestisit uygulaması yapılmayan kutuplardaki penguen, ayı balığı ve Eskimolarda DDT'nin varlığının saptanması, bazı tarım ilaçlarının dünyadaki sirkülasyonunun ne kadar güçlü olduğunu göstermesi bakımından önemlidir (Arı, 2006).

2.2.4.2. İnsanlar Üzerine Etkileri

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

Pestisitlerin kullanımının getirdiği çevresel sorunları ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri, yapılan çalışmalar ile belirtmek konunun önemini kavramak açısından oldukça önemlidir (Delen ve diğerleri, 2005). Sumasanduram ve Coats (1991)'in bildirdiğine göre, methamidophos, chlorpyrifos-ethyl, parathion-methyl, diclorvos ve endosulfan gibi insektisitler zehirli grubuna girmekte ve yer altı sularına bulaşma riski olan pestisitlerdir. Parathion-methyl, diclorvos, carbaryl ise soluduğumuz havayı kirletme potansiyelindedir. Ayrıca Parathion-methyl ve diclorvos insanlarda kanser yapıcı özellikleri vardır. Parathion-methyl, chlorpyrifos-ethyl ve endosulfan insanların endokrin (iç salgı bezlerini) etkileme özelliğindedirler (Delen ve diğerleri, 2005; Bucker et al, 1998; Colborn, 1998). Methamidophos'un kromozomlar üzerine etkisinin de olabileceği belirtilmektedir (Delen ve diğerleri, 2005; Karabay, 2000). İnsektisitlerin aksine fungusitlerin akut toksisite yönünden ciddi bir tehlikeleri bulunmamalarına rağmen kronik toksisite yönünden oldukça önemlidir. Özellikle dithiocarbamate 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 (Delen ve diğerleri, 2005; FAO, 1993; Bucker et al., 1998; Colborn, 1998; Karabay, 2000). Herbisitlerde fungusitler gibi akut toksisitelere oranla kronik toksisite önemli pestisitlerdir (Delen ve diğerleri, 2005; Anonymous, 1987). Ülkemizde en çok tüketilen herbisitlerden biri 2,4-Diklorofenoksiasetik asittir. Bu etkili maddenin sentezlenmesi aşamasında dioksinlerle bulaşma riski bulunmaktadır. Bilindiği gibi dioksinlerin hem çok zehirlilik etkisi hem de kanser yapıcılık etkisi bulunmaktadır (Delen ve diğerleri, 2005). Bu nedenle birçok

ülke tüketilecek 2,4-D'li preparatların dioksinde arındırılmış olması koşulu getirmişlerdir (Delen ve diğerleri, 2005; Ware, 1994). Ancak ülkemizde böyle bir koşul yoktur. Bu nedenle tüketilen 2,4-D'li preparatların dioksinle kirlenmiş olabileceği şüphesi ortaya çıkmaktadır (Delen ve diğerleri, 2005; Alpöz ve diğerleri, 2001).

Pestisitlerin insanlar sağlığı üzerine iki tür etkisi vardır:

Akut etkileri; irritasyondan, dermatite, sistematik emilişe bağlı olarak ölüme kadar değişmektedir.

Kronik etkileri ise; kanser, doğum defektleri, nörolojik etkiler, epilepsi ve parkinsonizm artışı, hipertansiyon, fertilité azalması ve kısırlık olarak sıralanabilir (Tuncer ve diğerleri, 1991).

Dünya Sağlık Örgütü (WHO), pestisitleri LD₅₀ (lethal dose 50%, semilethal dose) değerlerini kullanarak akut toksisitelerine göre sınıflandırmıştır (Çizelge 2.6.). Herbir ürün için Oral LD₅₀ ve Dermal LD₅₀ değerleri olmak üzere iki farklı değer bulunmaktadır.

Çizelge 2.6. Akut toksisitelerine göre pestisitlerin sınıflandırılması (mg/kg)

WHO Kategorisi	Oral LD ₅₀		Dermal LD ₅₀	
	Katı	Sıvı	Katı	Sıvı
Ia (aşırı tehlikeli)	< 5	< 20	< 10	< 40
Ib (oldukça tehlikeli)	5-50	20-200	10-100	40-400
II (kısmen tehlikeli)	50-500	20-2000	10-1000	40-4000
III (az tehlikeli)	>500	>2000	>1000	>4000

İlaçların besin maddelerindeki kalıntılarının insanlar için kronik toksisitesi ise iki şekilde ele alınmaktadır:

Kabul edilebilir günlük alım (Acceptable Daily Intake-ADI); Bir kişinin bir günde alabileceği kabul edilebilir günlük ilaç miktarını mg/kg olarak ifade eden değerdir.

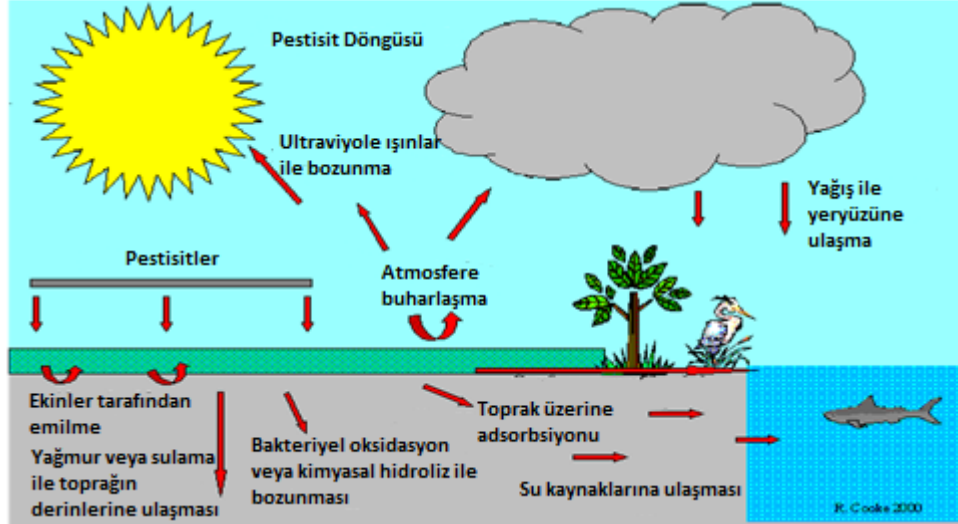
Maksimum kalıntı limitleri (Maximum Residue Limits-MRL); Gıda maddelerinde bulunmasına izin verilen en fazla ilaç miktarını (mg/kg) ifade eden değerdir.

“Codex Alimentarius”, USEPA (Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Örgütü) gibi kuruluşların bu değerleri içeren listeleri mevcuttur. Bu miktarlar tarımsal ürünlerimizin dış pazarlarda yer bulabilmesi bakımından da önemlidir. Tolerans miktarını aşan değerlerde pestisit kalıntısı tespit edilen tarımsal ürünler alıcı ülkeler tarafından geri çevrililmektedir.

2.2.4.3. Çevre Üzerine Etkileri

Toksikologlara göre bugün insanlar “kimyasal maddelerin oluşturduğu bir okyanus içinde yaşamak” zorunda kalmışlardır. Zira 1986 yılında pestisitler de dahil olmak üzere bilinen kimyasal maddelerin sayısı 2 milyonu aşmıştır.

Pestisitlerin büyük bir kısmı uygulandıkları bitki, toprak ve su ortamında uzun süre bozulmadan kalabilen, canlıların bünyesinde birikebilen zehirlerdir. Pestisitlerin püskürtülerek uygulanması sırasında bir kısmı buharlaşma ve dağılma nedeniyle kaybolurken, diğer kısmı bitki üzerinde ve toprak yüzeyinde kalmaktadır. Havaya karışan pestisit rüzgarlarla taşınabilir; yağmur, sis veya kar yağışıyla tekrar yeryüzüne dönebilir. Bu yolla pestisitler toprak partiküllerine yapışabildiği gibi sulama veya yağmur suyuna karışabilir, yıkanma ile toprağın derinliklerine veya yeraltı su tabakasına ulaşabilirler (Şekil 2.14.).



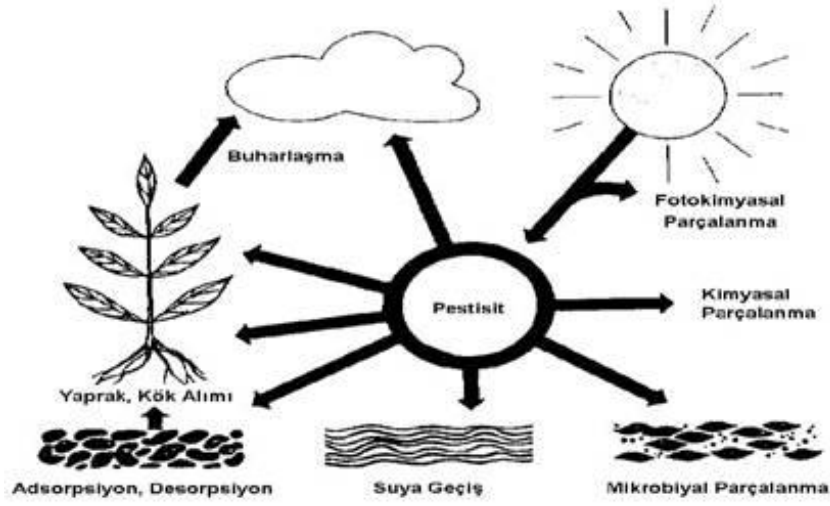
Şekil 2.14. Pestisitlerin çevre ve canlılar üzerine etkisi

Pestisitlerin kirliliğe neden olma yolları; yüzey ve yer altı sularına doğrudan bulaşma, toprağa bulaşma, hedef dışı organizmalara doğrudan bulaşma, kalıntılar yada kalıcı bileşikler nedeniyle hedef dışı organizmalara ulaşmalarını içermektedir. Pestisit uygulamalarında kullanılan miktarın %0,1'den az bir bölümü hedef organizmaya ulaşırken diğer bölümü ekosisteme karışmakta ve ekosistemde süregelen dengelerin bozulmasına neden olmaktadır (Yıldız ve diğerleri, 2005).

Suya dayalı ekosistemlere ulaşan pestisitlerin absorplanarak bir organizma tarafından biriktirilen miktarı biyokonsantrasyon olarak ifade edilmektedir. Suya dayalı sistemlerde biyokonsantrasyon mekanizmasının ilk basamağını planktonlar oluşturmaktadır. Daha sonra

planktonların doğrudan yenilmesi ile pestisitler omurgalılara ve balıklara geçmektedir. Bunu; balık, deniz memelileri, kuşlar ve insanlar gibi daha yüksek yapılı etoburların bu balıkları ve omurgasızları tüketmesi izlemektedir. Yapılan çalışmalar planktonları tüketen organizmalarda, genellikle bu planktonlardan daha yüksek seviyelerde pestisite rastlandığını göstermektedir.

Şekil 2.15.'de pestisitlerin toprak- bitki sistemindeki davranışları gösterilmiştir. Toprağa geçen pestisitler güneş ışınlarının etkisiyle fotokimyasal parçalanmaya; bitki ve toprak mikroorganizmalarının etkisiyle biyolojik parçalanmaya uğramaktadırlar. Toprak içine geçmiş pestisitler su vasıtasıyla toprak yüzeyine taşınmakta ve buradan havaya karışabilmektedir. Pestisitinin kendisinin ya da zehirli parçalanma ürünlerinin hedef olmayan yerleri ve organizmaları kirletmesi istenmediğinden tüm bu olayın bilinmesi ve incelenmesi önem taşımaktadır (Fuhr, 1991).



Şekil 2.15. Pestisitlerin toprak-bitki-çevre sistemindeki davranışları

2.2.5. Türkiye ve Dünyada Pestisit Kullanımı

Ülkelere göre kullanılan pestisit türleri coğrafi koşullara göre değişiklik göstermektedir. İnsanları kimyasal kalıntıların zararlı etkilerinden korumak için gıda maddelerinin üretimden tüketime kadar geçirdiği her safhada pestisitlerin kontrol altına alınması gerekmektedir. Tüketicinin risk altında olup olmadığı alınabilecek günlük miktar ile gıda tüketme alışkanlıklarına bağlıdır (Gürcan, 2001).

Tarım ilaçlarının üretimini ve kullanımını etkileyen etmenler Türkiye'nin coğrafi konumu ve iklim koşullarıdır. Ayrıca ekonomik durumu, hastalık ve zararlıların epidemiyası yapmasına göre üretim ve kullanımı da bazı iniş ve çıkışlar göstermektedir. 2009 yılında tarım ilacı üretimi

yaklaşık 28 bin ton olup, kullanımı ise 41 bin tondur. 2010 yılında ise üretim 35 bin civarında gerçekleşmiştir (Çizelge 2.7.). Ülkemizde tarımsal ilaçların üretimi yetersiz olduğundan, ihtiyacın karşılanabilmesi için önemli bir miktar da ithal edilmektedir.

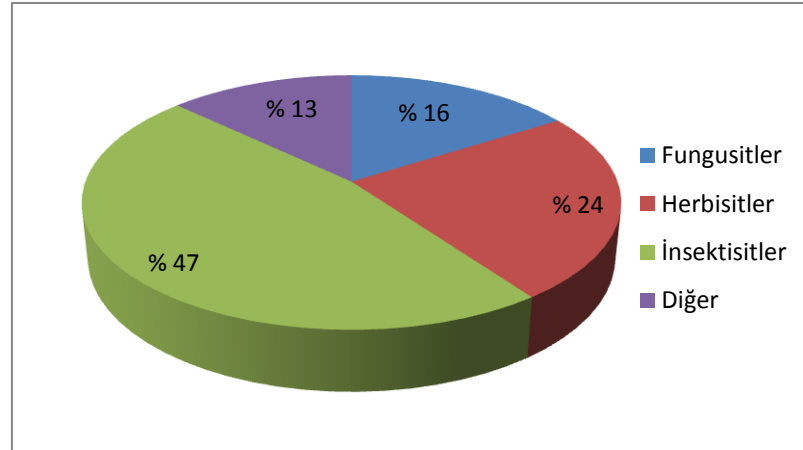
Çizelge 2.7. Türkiye’de tarım ilaçları üretim ve kullanım miktarları (ton)

Yıllar	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Üretim (ton)	28.639	26.480	33.958	36.155	29.545	32.500	27.794	35.330
Kullanım (ton)	34.782	35.573	44.566	53.841	48.141	54.475	40.854	-

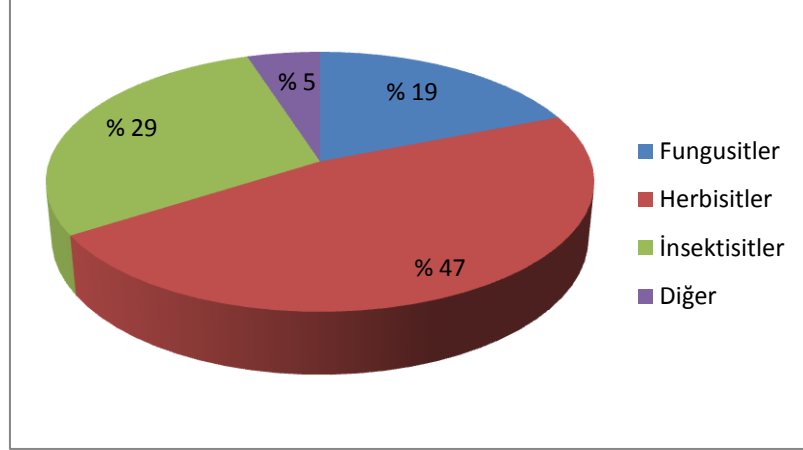
Kaynak: Delen ve diğerleri, 2005

Türkiye’de %47’si insektisit, %24’u herbisit, %16’ sı fungusit ve %13’ u diğerleri olan (Şekil 2.16.), pestisit üretimi ise 33.000 ton olup maddi değeri 230-250 milyon \$’dır

Dünyadaki toplam pestisit üretimi yıllık 3 milyon ton civarında olup (Delen, 2008), pestisitlerin yıllık satış tutarı ise 25-30 milyar \$ arasında değişmektedir. Herbisitler, tarım ilaçları içinde % 47’lik bir payla birinci sırayı almaktadır. Bunu % 29 ile insektisitler izlemekte, fungusitlerin ise % 19’luk bir payı bulunmaktadır. Herbisitler ve insektisitler, kullanımın % 70’den fazla bir bölümünü kapsamaktadır. Diğer pestisit grupları ise % 5’lik bir paya sahiptir (Şekil 2.17.). Maddi olarak değerlendirildiğinde tüketimin % 31’ ini insektisitler, % 26’sını herbisitler, % 20’sini de fungusitler oluşturmaktadır (Tiryaki ve diğerleri., 2010; Öztürk,1997).



Şekil 2.16. Pestisit gruplarına göre Türkiye’de tarım ilacı kullanımı



Şekil 2.17. Pestisit gruplarına göre dünyada tarım ilacı kullanımı

2.2.6. Pestisit Kalıntı Analizleri

Pestisit kalıntı analizi; ekstraksiyon, temizleme ve bunu takip eden kromatografik tayin basamağı gibi çoklu yöntem yardımıyla yapılır. Ekstraksiyon, tüm pestisit kalıntılarının her gıda matriksinden organik faza transferini başarmalıdır.

Temizleme basamağı, kromatografik sistem için seçilen dedektörün hassasiyetini ve kromatografik ayırma performansına etki eden gıda içeriklerinden koruyabilecek şekilde tasarlanmalıdır (Stan, 2000).

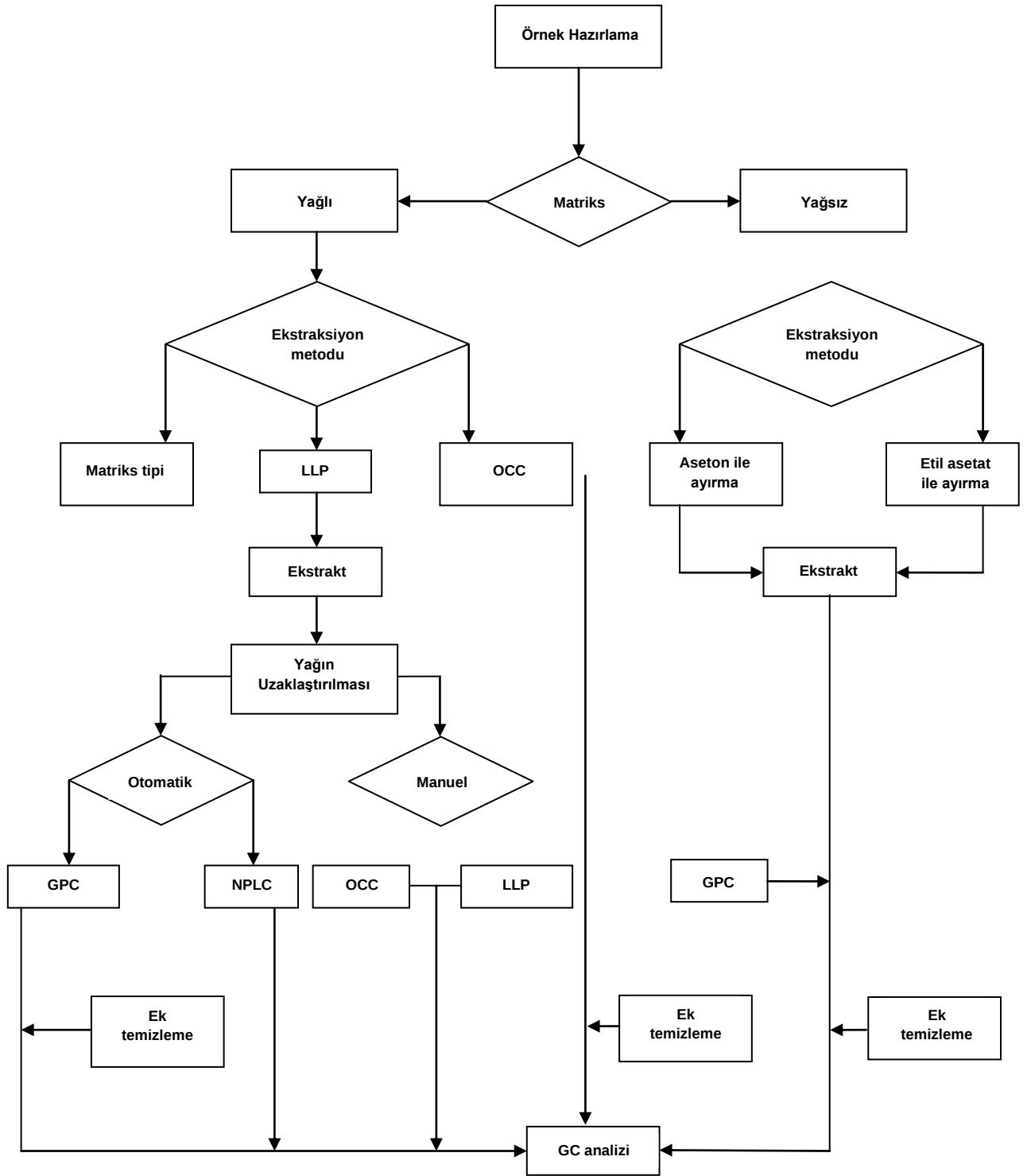
Pestisit kalıntı analizi ilk olarak kolorimetrik yöntemlerle yapılmıştır (Schechter et al., 1944; Amsden et al., 1954). Fakat bu yöntemle aynı anda birden fazla pestisitini tayini mümkün değildir. Çoklu kalıntı tayini ilk olarak ince tabaka kromatografisi (TLC) ile gerçekleştirilmiştir (Mendoza et al., 1968; Ernst et al., 1970). Bu yöntem ile bir plaka üzerinde, fungusit sporlar veya kolinesteraz inhibasyonu gibi biyolojik aktiviteye bağlı olarak tayin yapılmıştır (Weltzeim, 1968; Homans et al., 1970). Bunun dışında fluorometrik, infrared spektrometresi (Elinn et al., 1963), polarografi (Gajan, 1964) gibi yöntemlerle de pestisit tayinleri gerçekleştirilmiştir.

Pestisitlerin tayini için günümüzdeki analitik yöntemler; Gaz Kromatografisi (GC) ve Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC) gibi kompleks enstrümental laboratuvar teknikleridir (Lacassie et al., 1990). Alev Fotometrik Dedektör (FPD) (Agüera et al., 1993), Azot Fosfor Dedektörü (NPD) (De la Colina et al., 1993) ve Elektron Yakalama Dedektörü (ECD) gibi duyarlı dedektörler ve kapiler kolonlarla birlikte gaz kromatografisi yöntemi farklı sınıftaki pestisit kalıntı analizi için kullanılan kromatografik yöntemlerdir (Tekel, 1993).

Son zamanlarda birçok laboratuvar, organofosfor (OP) (Paoli et al., 1992) ve fungusit (Di Muccio et al., 1993) kalıntıları gibi gıdalardaki pestisitlerin tayini için kendi çoklu kalıntı yöntemlerini tanımlamışlardır. Fakat bu yöntemlerin çoğu pestisitlerin sınırlı bir aralığını kapsamaktadır. Çoklu kalıntı metodolojisindeki modern akım mümkün olduğunca çok pestisit daha güvenilir ve kesin bir şekilde tayinine olanak sağlayan prosedürlerin keşfine doğru kaymaktadır. GC-ECD başlıca pestisitlerin tayini için çok popüler bir tekniktir. Pestisit kalıntılarının kimlik doğrulaması GC'nin kütle spektrometresi (MS) ile birleştirilmesiyle gerçekleştirilebilmektedir (Fernandez et al., 1994).

Gıdalarda pestisit kalıntı analizi oldukça eski bir yöntemdir ve bu sebepten dolayı örnek ekstraksiyonunda genel bir yaklaşım vardır. Bunlardan biri aseton ekstraksiyonu ile başlayan ve bunu takip eden diklorometan ve petrolüym eter karışımı ile ayırmayı sağlayan Luke metodudur. Diğer i se sodyum sülfat varlığında etil asetat ile yapılan ekstraksiyondur (Lancaster, 1985). Fakat günümüzde uluslar arası standartların ortaya çıkmasıyla tek bir analitik yöntemle tayin yapılacağına dair bir anlaşma kalmamıştır (CEN, 1990).

Bununla birlikte bir çok alternatif ekstraksiyon modülleri, temizleme ve enstrümental adımları olan yeni yöntemler ortaya çıkmıştır. Analizlenecek örneğin türüne ve örnekteki spesifik probleme göre alternatif adımlar birleştirilmektedir. Çeşitli laboratuvarlar da uygulanan modüllere bir örnek Şekil 2.18. 'de verilmiştir.



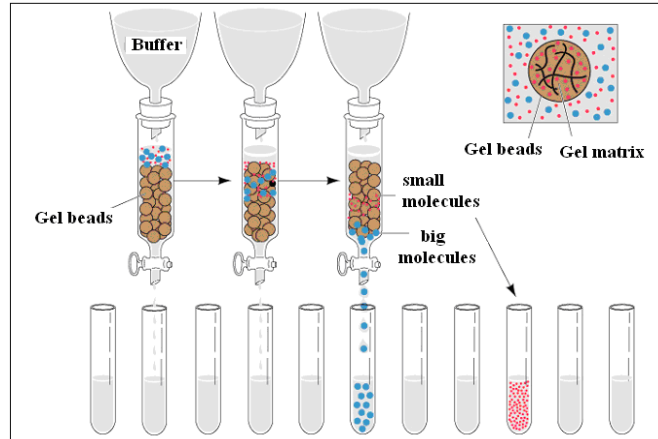
Şekil 2.18. Örnek hazırlama sırasında uygulanan modül çizelgesi.

GPC: Jel geçirgenlik kromatografisi, LLP: Sıvı-sıvı ekstraksiyon, OCC: Açık kolon kromatografisi, NPLC: Normal faz sıvı kromatografisi (Van der Hoff and Van Zoonen, 1999).

Düşük seviyedeki pestisit kirlilikleri içeren kompleks matrisler çevresel örneklerdeki tayinleri zorlaştırır. Sebze örneklerindeki pestisit tayini için yayınlanan teknikler kromatografik analizden önce örnek temizleme amacı ile Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) (Norman, 1996), Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE) (Luke, 1988; Allender, 1989) ve Süper Kritik Sıvı Ekstraksiyonu (SFE) (McEachern et al., 1993) teknikleri uygulanabilir.

Bu yöntemler arasında jel geçirgenlik kromatografisinin çoklu kalıntı analizi için daha geniş bir uygulamaya sahip olduğu görülmüştür. Bu yöntem tamamen otomatik sistemde aynı enjeksiyondaki hem polar hem de polar olmayan pestisitlerin temizlenmesine olanak sağlamaktadır. Jel geçirgenlik kromatografisi ilk olarak Tinde ve Stalling (1972) tarafından balık lipidlerinden pestisitleri ayırmak için kullanılmıştır. Daha sonraları jel geçirgenlik kromatografisi, 1980 yılında Tillkes ve Specht tarafından geliştirilen DFG-S19 prosedürü ile kombine olarak evrensel bir temizleme yöntemi olarak kabul edilmiştir (Specht et al., 1980).

Jel geçirgenlik kromatografisi büyük molekülleri ve sülfürik asidi örnekten rahatlıkla ayırabilmektedir. Fakat girişimde bulunabilecek küçük moleküller büyüklüklerinden çok polariteye bağlı olarak GPC sonrası mini silikajel kolonları kullanılarak ayrılabilir (Specht et al., 1985). Diğer taraftan uygulama kolaylığı bakımından tek bir temizleme basamağı olan florasil (Schrenck et al., 1996) veya silika, adsorbsiyon kromatografisinde kullanılmaktadır (Rosenboom et al., 1980).



Şekil 2.19. GPC ile ayırma mekanizmasının prensibi (David, 2000)

2003 yılında ise ABD bilim adamları, gıda örneklerinde kalıntı pestisit analizini zaman ve paradan tasarruf amacıyla basitleştirmişler ve çığır açan yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Yönteme de bu amaçla Quick (Hızlı), Easy (Kolay), Cheap (Ucuz), Rugged (Sağlam); Safe (Güvenli) kelimelerinden oluşan QuEChERS adını vermişlerdir. Bu yöntem ile gıdalardaki pestisit

kalıntıları kısa süreli ve zahmetsiz bir ekstraksiyon ile organik faza alınarak, kromatografik analize hazır hale gelebilmektedir.

Kimyasal analizde matriks etkisinin önemi Avrupa Birliği direktiflerinde açıklanmıştır. Örnek matriks etkisi; örnekten gelen bir veya daha fazla bileşenin analit konsantrasyonu ölçümü üzerine olan etkisidir. Bu etkiler, çözücüdeki analitin pikleri ile karşılaştırıldığında, artan veya azalan pik alanları olarak gözlemlenir. Bu sebepten dolayı son zamanlarda matriks etkisi de metod validasyonlarında önemli bir nokta olarak incelenmeye başlanmıştır (Hill et al., 1999). Bu etkilerin varlığı yada yokluğu, çözücü içindeki analitin piki ile aynı miktar analitin örnek ekstraktı içinde elde edilen pikinin karşılaştırılması ile görülebilir.

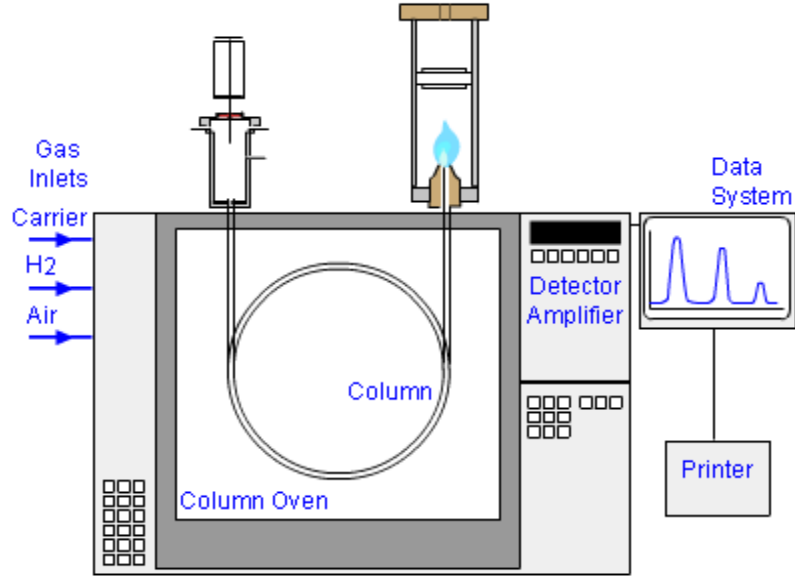
Kimi analitlerin ısı bozunmasına ya da adsorbsiyonuna neden olan GC sistemindeki özellikle “*enjeksiyon liner’ı (enjeksiyon bloğu)*”, matriks etkisinin artmasının başlıca kaynağıdır (Erney et al., 1993).

2.3. Gaz Kromatografisi

Gaz-sıvı kromatografisi ilk kez 1941 yılında Martin ve Synge tarafından geliştirilmiştir. Fakat gaz-sıvı kromatografisinin deneysel uygulanabilmesi on yıldan fazla sürmüştür (Henden, 2000) ve ilk ticari cihaz 1955 yılında piyasaya çıkmıştır. Bu tarihten sonra kromatografik uygulamalar üzerine çok büyük gelişmeler sağlanmıştır (Wiley, 1987).

Gaz kromatografisi, hareketli fazın bir gaz olduğu tüm kromatografik metotları tarif eder. Ayırma gücü, seçiciliği ve duyarlılığı yüksek olduğu için endüstriyel ve akademik laboratuvarlarda sıklıkla kullanılan bir tekniktir. Gaz kromatografisi, 1950’li yıllardan, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) tekniğinin gelişmesine kadar olan süreçte ayırma yöntemlerine öncülük etmiştir.

Gaz kromatografisinin ilk geliştirildiği yıllarda katı adsorbanlar kullanılmıştır (GSC). Ancak bu teknik gerçek atılımını daha tekrarlanabilir sonuçların alındığı, sıvı durgun fazların kullanıldığı uygulamalarla yapmıştır. Bu teknik, gaz-sıvı kromatografisi (GLC) olup, GC denilince tek başına bu yöntem anlaşılacak kadar bu alana egemen olmuştur. Bu yöntemde örnek bileşenleri, büyük yüzey alanına sahip durgun faz ile, onun üzerinden geçen hareketli gaz fazı arasında dağılıma uğrar. Analitler bağıl buhar basınçları ve durgun fazla etkileşim düzeyine göre dedektöre değişik zamanlarda ulaşırlar, sonuç olarak ulaşım sırasına göre kromatogramda ayrı pikler biçiminde gözlenir.



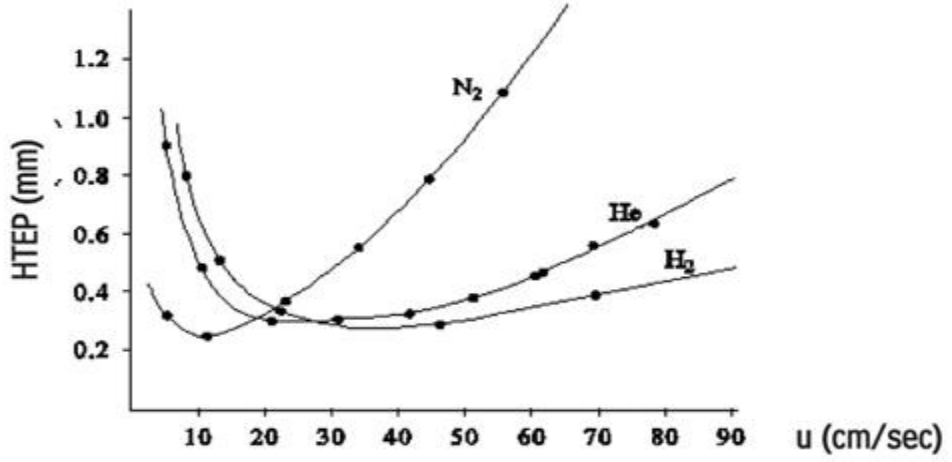
Şekil 2.20. Bir gaz kromatografi cihazının şeması (LC/GC's Chromacademy)

2.3.1. Cihazın Bileşenleri

2.3.1.1. Taşıyıcı Gaz Kaynağı

Kimyaca inert olması gereken taşıyıcı gaz, genelde helyum, hidrojen veya azottur. Gaz seçimi kullanılan dedektöre göre yapılır. ECD gibi yüksek duyarlıktaki dedektörler özellikle taşıyıcı gaz içerisindeki safsızlıklara karşı duyarlıdır. FID ise küçük safsızlıklara karşı daha az hassastır. Fakat FID' de kullanılan hidrojen ve hava ile taşıyıcı gaz gerektiği kadar saf olmazsa, temel hat (base-line) çizgisinin sabit ve kararlı kalmasında sorunlar çıkabilir.

Kullanılan gazların lineer akış hızlarının, teorik plaka yüksekliğine etkileri de söz konusudur. Bu etkiler Şekil 2.21.' de gösterilmiştir.



Şekil 2.21. Taşıyıcı gazların Van Deemter eğrisine etkisi

Taşıyıcı gazın molekül kütlesi arttıkça analitleri sürüklenme gücü de artar. Yüksek molekül kütlesi özelliği ile azot gazı, taşıyıcı gaz seçimi için ideal gibi gözükmesine karşın; düşük teorik plaka yüksekliğini ancak çok düşük akış hızlarında sağlamaktadır. Dolayısıyla daha yüksek akış hızına olanak sağlayan ve mol tartısı hidrojen gazına göre büyük olan helyum gazı, taşıyıcı gaz olarak üstünlük göstermekte ve sıklıkla kullanılmaktadır.

Tekrarlanabilir kromatogramlar elde edebilmek için taşıyıcı gaz hızının gaz silindirlerine bağlı iki basamaklı basınç ayarlayıcıları ile kontrol edilmesi gerekir. Gaz basıncı genellikle kolon girişinde oda basıncının 1-5 atmosfer üzerindedir. Taşıyıcı gaz hızı genellikle dolgu kolonlar için 20-150 mL/dk ve açık boru tipi kapiler kolonlarda 1-25 mL/dk kadardır. Gaz hızı kolon girişi gaz basıncı ayarlanarak kontrol edilir ve bilyeli rotametreler veya kolon çıkışında bir sabun köpüğü büreti ile ölçülür. Modern ticari kromatografi cihazları ise akış hızını istenilen değerlere ayarlayabilen ve kontrol eden elektronik cihazlarla donatılmıştır.

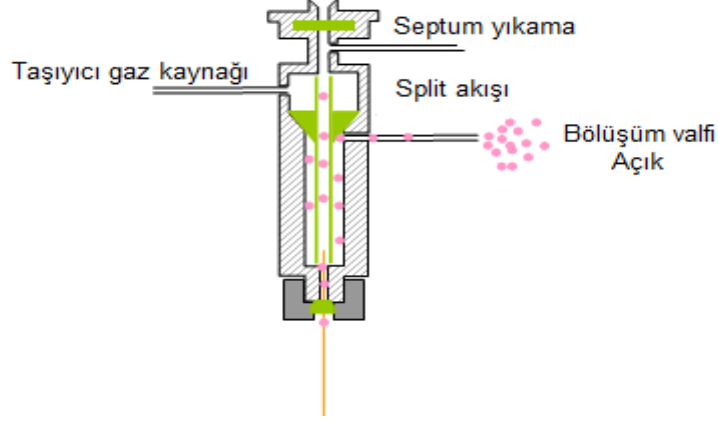
2.3.1.2. Örnek Enjeksiyon Sistemleri

Kolon verimi, numunenin uygun miktarda ve buhar halinde verilmesini gerektirir. Yavaş enjeksiyon veya fazla miktarda numune verilmesi, pik genişlemesine ve düşük ayırma gücüne neden olur. Analitik amaçlar için enjeksiyon hacmi, 0.1-20 μ L arasında olabilir.

Günümüzde sıklıkla kullanılmakta olan dört adet örnek enjeksiyon sistemi vardır.

Split inlet, iki ana problemi çözmek için dizayn edilmiştir. Bunlardan birincisi; kolon içerisinde oluşabilecek olası aşırı yüklemenin önüne geçmektir. Çözölmeye çalışılan ikinci

problem ise örnek enjekte etmekte kullanılan şırıngaların, kapiler kolonun içine girmesinin mümkün olmamasından dolayı, örneği kolona aktaracak sisteme ihtiyaç duyulmasıdır.



Şekil 2.22. Split inlet ve bileşenleri

Bir split inlet, enjekte edilen örneğin sadece belirli bir oranının kolona gitmesine ve bu oranın operatörce belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Örnek çözeltisinin istenilen oranı kapiler kolona gönderilirken, geri kalan kısmı da enjeksiyon sırasında açık olan bölüşüm valfinden dışarı atılmaktadır.

Splitless inlet, split inlet ile aynı enstrümantasyona sahip olup, enjekte edilen örnek çözeltinin hemen hemen tamamını kapiler kolona göndererek, yüksek bir duyarlık sağlar. Bu özelliği ile eser analizlerde sıklıkla kullanılır.

Splitless modu, enjeksiyon sırasında bölüşüm valfinin kapalı olması dışında, genel olarak split modu ile aynı şekilde çalışır. Bölüşüm valfinin kapalı olmasından dolayı, örnek buharları kapiler kolon yolu dışında gidecek bir yol bulamaz. Bu sayede örnek buharının yaklaşık %95'i kolona gönderilmiş olur. Bölüşüm valfi açıldığı zaman ise inlet içindeki buharlar hızla inletı terk ederek valften dışarı çıkarlar. Bu sayede bir sonraki enjeksiyon için inlet bloğu temizlenmiş olur.

On-Column inlet, örnek çözeltisini bir buharlaştırma işlemine tabi tutmadan, doğrudan kapiler kolona göndermek üzere tasarlanmıştır. Bu tip inletlerde örnek çözeltisini kolona göndermek için özel şırıngalar kullanılmaktadır.

On column inletlerde örnek çözelti, buharlaştırmaya tabi tutulmadığı için kolona ulaştığında sıvı fazdadır. Kromatografik fırın ile sıcaklık programı ayarlanarak, sıvı fazdaki örnek çözeltisinden bileşenler, buhar basınçlarına göre sırasıyla dedektöre ulaşır. Fakat bu inlet

kullanıldığında örnek çözelti bütünüyle sisteme gönderildiğinden, kirli örnekler kolon ömrü için bir sorun kaynağı oluşturur.

PTV inlet, yukarıda sözü edilen üç tekniğin bir karışımıdır. Enjeksiyonun soğuk olarak yapılabilmesi yönüyle on-column, enjekte edilen örneğin bir buharlaşma odasına tabi tutulması yönüyle de split/splitless inlet tipine benzer.

On column inlet sisteminin en büyük dezavantajı yukarıda da bahsedildiği gibi örneğin doğrudan tamamının enjekte edilmesidir. Fakat PTV inletlerde buharlaşma odası henüz soğukken enjekte edilen örnek, sistemin çok hızlı bir şekilde ısıtılmasıyla (10-20 s içinde 400 °C'ye kadar) kolona gönderilir. Aynı zamanda bu özellik kullanılarak, örneğin sisteme enjekte edildikten sonra başlangıçta sadece çözgen moleküllerinin kolona gönderilmesi (uygun bir sıcaklık seçilerek) ve analitlerin sistemde tuzaklanması sağlanabilir. Bu sayede yüzlerce mikrolitrelik enjeksiyon yapılabilir ve duyarlık muazzam şekilde artırılabilir. Daha sonra sistemin sıcaklığı artırılarak analitler de kolona gönderilir.

2.3.1.3. Kromatografik Fırın

Bir maddenin kolonda alıkonması, kolon sıcaklığına bağlıdır. En az hata ile çalışabilmek için fırın içerisindeki sıcaklık homojen olarak dağılmalı ve ± 0.1 °C ile sabit tutulmalıdır. Bu nedenle kolon, sıcaklığı kontrol edilebilen bir bölmeye yerleştirilir. Optimum kolon sıcaklığı numunenin kaynama sıcaklığına ve istenen ayırma verimine bağlıdır.

Fırınlr elektriksel olarak oda sıcaklığı ile 400 °C arasında ısıtılabilir. Isıtılmış bir kolonun zamandan kazanabilmek için kısa sürede soğutulabilmesi ve seçilen programa göre hızla ısıtılabilmesi gerekir. Sıcaklık programlayarak yapılan kromatografik ayırmalarda programlama koşullarının ± 0.2 °C veya daha iyi tekrarlanabilir olması gerekir.

2.3.1.4. Kromatografik Kolonlar

Gaz kromatografide dolgulu ve kapiler (açık boru) kolonlar olmak üzere iki tür kolon kullanılır. Başlangıçta gaz kromatografik çalışmalar toz şeklindeki inert katı destek üzerine kaplanmış sıvı fazla doldurulan dolgulu kolonlarla yapılmaktaydı. Daha sonra, dolgusuz boru şeklindeki kapiler kolonlarla da başarılı ayırmaların yapılabileceği görüldü. Günümüzde ise;

daha büyük ayırma gücü, daha kısa analiz süresi ve daha büyük seçiciliği gibi avantajları ile sıklıkla açık borusal kolonlar kullanılmaktadır. Kapiler kolon türlerinden;

WCOT (Çeperi Kaplı Açık Borusal Kolonlar), sabit sıvı faz kapiler kolonun iç çeperlerine ince bir tabaka halinde kaplanır.

SCOT (Destek Kaplı Açık Borusal Kolonlar), sıvı faz kapiler borunun iç çeperlerine tutturulmuş katı destek üzerine kaplanır.

PLOT (Gözenekli Tabaka Kaplanmış Açık Borusal Kolonlar), katı sabit faz kolonun iç çeperlerine kaplanır.

Kolonlarda sabit fazlar ayrılacak analitlerin yapısına göre seçilirler. Apolar maddeleri ayırmak için apolar kolonlar, polar maddeleri ayırmak için ise polar kolonlar kullanılır.

2.3.1.5. Dedektörler

Örnek karışımının bileşenleri kolonda ayrıldıktan sonra kolon çıkışında uygun bir dedektörle belirlenmesi gerekmektedir. Gaz kromatografi ile birlikte en yaygın şekilde kullanılan dedektörler; Alev İyonizasyon Dedektörü (FID), Azot-Fosfor Dedektörü (NPD), Elektron Yakalama Dedektörü (ECD), Termal İletkenlik Dedektörü (TCD) ve Kütle Spektrometresi (MS) dir.

Alev İyonizasyon Dedektörü (FID), gaz kromatografide en çok kullanılan dedektördür. Kolondan gelen gaz, hidrojen ve hava ile karıştırılıp elektrik çakmağı ile tutuşturularak alev meydana getirilir. Hidrojen/hava alevinde yakılan organik bileşiklerin çoğu iyon ve elektronlar meydana getirir. Bunlar alevden elektrik akımının geçmesine yardımcı olur. Anot ile katot arasına birkaç yüz voltluk gerilim uygulanır. Bu gerilim sonucu oluşan akım alev ortamına ulaşan madde miktarı ile doğru orantılıdır. Bu akım bir katlandırıcı yardımıyla ölçülebilir.

Azot-Fosfor Dedektörü (NPD), FID ile benzer şekilde bek ve kolektör kullanır. Ancak bu dedektör azot ve fosfor içeren bileşikler için seçicilidir. Çünkü bir alkali tuz kaynağı bekin üzerine yerleştirilir. Bu termoiyonik kaynak N ve P içeren organik molekülleri etkili bir biçimde iyonize eder. İyonlar toplanır ve elde edilen akım kromatogram için kullanılır.

Elektron Yakalama Dedektörü (ECD), X-ışınlarının ölçümünde kullanılan orantılı sayaçlara benzer biçimde çalışır. Taşıyıcı gaz olarak kullanılan N₂ gazı, Ni-63 üzerinden geçirilir. Organik maddelerin yokluğunda dedektörde bulunan bir çift elektrot arasında belli bir akım meydana gelir. Kolondan elektron yakalama özelliği olan organik madde gelmesi halinde elektronların bir kısmı tutulur ve akım düşmesi gözlenir. Halojen içeren maddelerin seçimli

dedeksiyonuna imkan verdiği için elektron yakalama dedektörü çevre numunelerin tayininde çok yaygın kullanılan dedektör durumundadır.

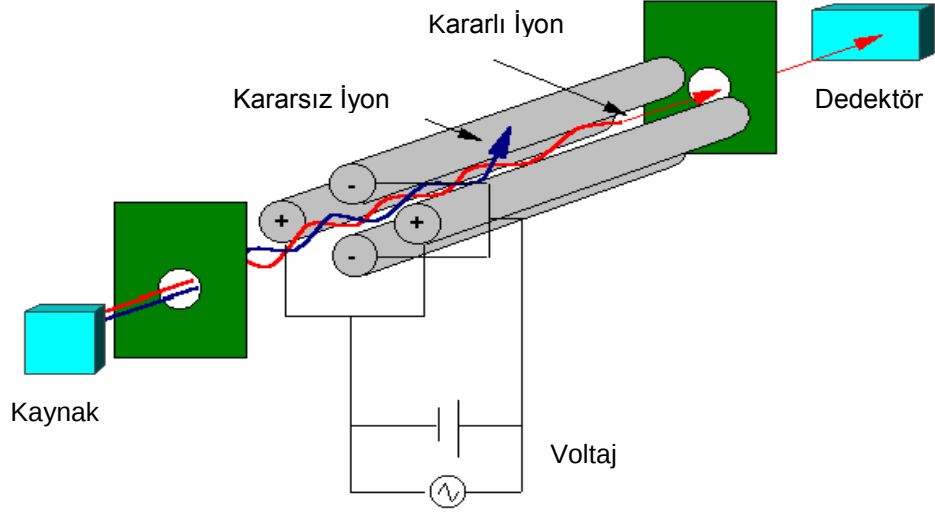
Termal İletkenlik Dedektörü (TCD), gaz kromatografide ilk kullanılan ve halen kullanılmaya devam eden dedektördür. TCD her analite duyardır. Anorganik bileşiklerin de tayinine izin verir. Çalışma ilkesi, kolondan çıkan taşıyıcı gazın içinde analit molekülleri bulunması halinde ısı iletkenliğindeki değişime dayanır (Winston Köprüsü).

Kütle Spektrometresi (MS), karmaşık yapılı örneklerin analizinde kullanılan günümüz tekniklerindendir. Düşük molekül kütleli yüzlerce bileşiğın analizi için ideal bir tekniktir.

Kütle spektrometrik analizin ilk basamağı, analitin gaz halinde iyonlarını elde etmektir. Analitler kolon çıkışında arayüz (interface) 'den geçerek filament denilen bir yapıya gelir ve burada iyonlarına parçalanır. İyon oluşumunda başlıca iki yöntem vardır: sıklıkla kullanılanı Elektron Borbardımanı (EI) ve Kimyasal İyonlaşma (CI)' dir. EI tekniğinde elektron demeti örnekle etkileşerek bir elektron koparır. Oluşan iyon moleküler iyon denir ve $[M^+]$ ile gösterilir. Bu iyonun kromatogramda gözlenen sinyali analitin mol kütesine karşılık gelir. Bu moleküler iyon genellikle yüksek enerjili olduğundan daha küçük kütleli parçalara ayrılır ve bu parçaların karakteristik verilerine dayanarak molekülün parmak izi çıkarılır. Bu sayede bilinmeyen bileşiklerin yapısı aydınlatılabilir. CI ise CH_4 veya uygun bir gazın iyonlaşması ile oluşan radikallerin örnek molekülleri ile etkileşime dayanır. Bu yolla $[M+H^+]$ moleküler iyonu oluşur ve analitin molekül kütesi bulunabilir. Bu iyonlaşma tekniğı daha az enerji ister ve parçalanma daha az olduğundan yapı aydınlatmada kullanılan küçük parçalar oluşmaz.

Analizin ikinci basamağı kütle analizörü ile gerçekleşmektedir. Kütle analizörleri; iyon tuzaklı, kuadrupol, manyetik sensör, uçuz zamanlı, çift odaklanmalı gibi farklı türlerdedir. En yaygın kullanılanları ise kuadrupol ve iyon tuzaklı analizörlerdir. Kuadrupol kütle analizörü Şekil 2.23.' de gösterilmiştir.

Kuadrupolde birbirine eş uzaklıkta dizilmiş dört çubuk, doğru akım voltajıyla ve belirli bir rdayofrekansta çalışır. Kütle analizöründe iyonlar kütle ve yüklerine göre ayrılırlar. Kuadrupolden yalnızca rezonansa uğramış (kararlı) iyonlar geçebilir, diğeri iyonlar ise bu çubuklara yapışır ve uzaklaşırlar. Analizörden geçen iyonlar dedektörde tespit edilir. Bilgisayarda veri şeklinde okunur.



Şekil 2.23. Kütle spektrometresi

2.4. UV-Vis Spektrofotometresi

Mor ötesi ve görünür bölgedeki ışınların kullanıldığı soğurma ölçümleri nitel ve nicel analizde geniş bir uygulama alanı bulur. Bu bölgedeki ışınların soğurulması ile genelde bağ elektronları uyarılır. Elde edilen soğurma spektrumlarındaki piklerin maksimumlarına karşılık gelen dalga boyları, moleküldeki bağ tipleri ile ilgilidir.

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi b cm ışın yoluna sahip ışık geçirgen bir kaptaki bulunan bir çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Normal olarak absorbans, absorpsiyon yapan analitin derişimi ile aşağıdaki eşitlikte belirtildiği gibi, doğrusal olarak değişir:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (2.1)$$

Bu eşitlikteki bütün değişkenler Çizelge 2.8.'de tanımlanmıştır. Bu eşitlik Lambert-Beer yasasının matematiksel gösterimidir.

Çizelge 2.8. Absorpsiyon ölçümlerinde kullanılan önemli terimler ve semboller

Terim ve Sembol	Tanımı	Diğer İsmi ve Sembolü
Işın gücü P, P_0	Dedektörün 1 cm^2 'lik alanına bir saniyede düşen ışının enerjisi (erg)	Işın şiddeti I, I_0
Absorbans A	$\text{Log } \frac{P_0}{P}$	Optik yoğunluk D; ekstinksiyon E
Geçirgenlik T	$\frac{P}{P_0}$	Transmittans T
* Işın yolu b	Çözelti kalınlığı	l, d
* Absorptivite a	$\frac{A}{bc}$	Absorpsiyon katsayısı k
** Molar absorptivite ϵ	$\frac{A}{bc}$	Molar absorpsiyon katsayısı

* c : g/L veya diğer derişim birimleri cinsinden verilebilir; b cm veya diğer uzunluk birimleri cinsinden verilebilir.

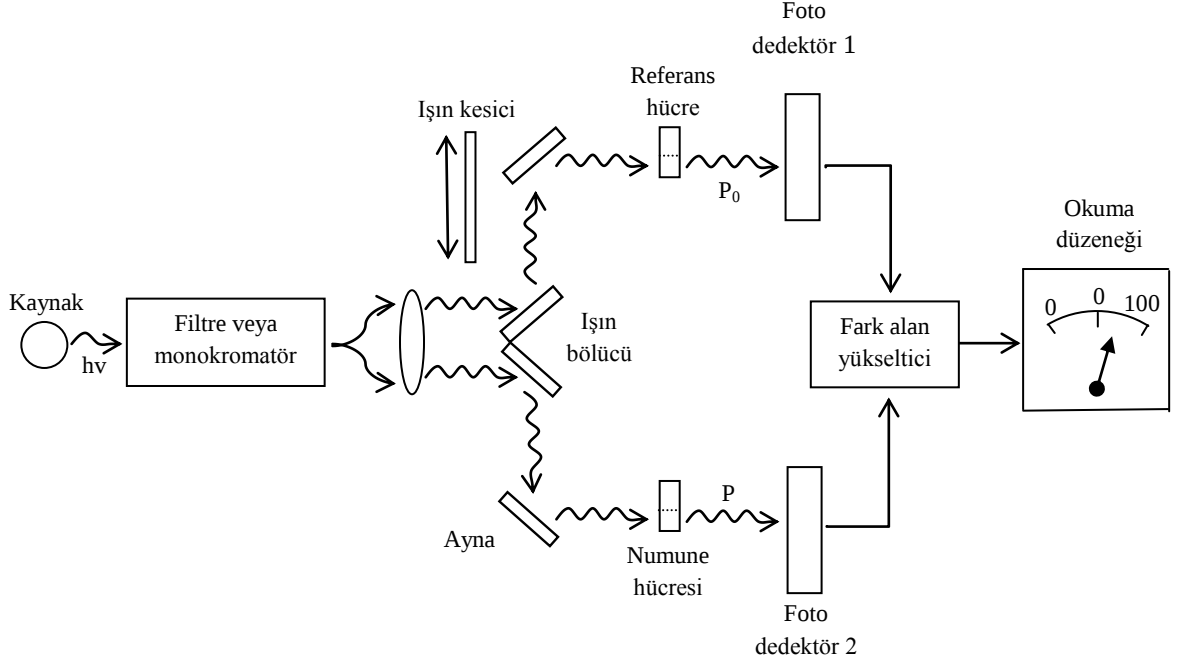
** c : mol/L cinsinden verilir; b cm cinsinden verilir.

2.4.1. Cihazın Bileşenleri

Bir ışının çözelti tarafından ne kadar soğurulduğunun deneysel olarak ölçülmesi:

- Kararlı bir ışın kaynağı,
- Dalga boyu seçicisi,
- Örnek kabı,
- Geçen ışınları sinyale dönüştüren düzenek,
- Sinyali katlandıran ve gösteren okuyucu sistem gibi beş temel bileşeni içeren düzeneklerle gerçekleştirilir.

Şekil 2.24.'de bu bileşenler gösterilmiştir.



Şekil 2.24. Uzayda birbirinden ayrılan çift-ışın yollu UV-Vis cihazı

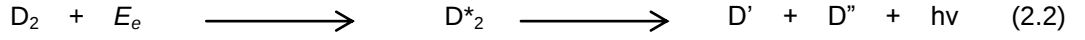
2.4.1.1. Işın Kaynakları

Soğurma cihazlarında, oldukça geniş bir dalga boyu aralığında çalışan, ölçüm için yeterli güçte, gücü ani olarak değişmeyen sürekli ışın kaynakları kullanılır. Kaynak kararlı olmalı, ölçüm sırasında ışınların gücü değişmemelidir. Ultraviyole ve görünür bölgede kullanılan lambalar, özellikle tek ışın yollu cihazlarda ışınlarının şiddetinin değişmemesi için, çok kararlı voltaj kaynakları ile beslenmelidir. Işınların şiddeti uygun diyaframlar ve yarıklar (slitler) kullanılarak ayarlanır.

Görünür bölge ışın kaynakları için; genelde ~3000 K'e kadar ısıtıldığında akkor haline gelerek siyah cisim ışıması yapan W-lambalardan yararlanılır. W-lambasının içerisine az miktarda I_2 konulduğuna ise W-halojen lambalar elde edilir. Lambanın yüksek kullanma sıcaklığı (~3500 K) nedeni ile kuvars kullanılır. Ömürleri, W-lambalara göre daha uzundur. Ömrünün uzun olmasının nedeni, lambanın gaz fazına geçen ve lambanın ömrünü azaltan tungstenin iyotla reaksiyon vermesidir; ürün uçucu WI_2 'dir. Bu bileşiğin molekülleri tele çarptığında, bozunur ve tungsten yeniden ortaya çıkar. Tungsten/halojen lambaları belirgin olarak daha yüksek verimlidir ve spektrumu ultraviyole bölgelere kadar gider. Bu nedenle, bu lambalar bir çok modern spektroskopik cihazda bulunmaktadır.

Mor ötesi ışın kaynakları için ise; düşük basınçlı hidrojen ya da döteryum boşalım lambaları kullanılır. Bunlar 180-375 nm aralığında sürekli spektrum verirler. Daha uzun dalga boylarında (>400 nm), bu lambalar sürekli spektrumun üstüne binmiş atomik çizgiler oluştururlar. Birçok uygulamada, bu çizgiler sorun çıkarırlar; ancak bu çizgiler absorpsiyon cihazının dalga boyu ayarı için kullanılabilirler.

Hidrojen ve döteryum lambalarındaki mor ötesi bölgede sürekli spektrum oluşum mekanizması aşağıdaki gibi verilebilir.



Bu reaksiyonda E_e molekül tarafından absorplanmış elektrik enerjisidir ve D_2^* uyarılmış döteryum molekülüdür. Toplam reaksiyon;

$$E_e = E_{D_2^*} = E_{D'} + E_{D''} + h\nu \quad (2.3)$$

şeklinde gösterilebilir. Burada $E_{D_2^*}$ iki döteryum atomunun kinetik enerjileridir. Son iki enerjinin toplamı sıfırdan başlayarak sürekli artan şekilde $E_{D_2^*}$ 'a kadar değişir. Böylece, oluşan fotonun enerjisi ve frekansı da sürekli şekilde değişir. İki taneciğin kinetik enerjisi düşük olduğunda, foton için $h\nu$ büyük, aksi durumda ise küçük olacaktır. Bunun sonucu olarak 160 nm'den başlayıp görünür bölge sınırına kadar uzanan sürekli spektrum elde edilir.

Cam 350 nm'nin altında şiddetli absorpsiyon yaptığı için döteryum ve hidrojen lambalarda kuvars pencereler kullanılmalıdır.

Bunların yanında, çalışmaları sıralarında çok fazla ısındıklarından dolayı cihazın diğer bölümlerinden izole edilerek, daha yüksek ışın şiddetleri için kullanılan Xe-ark lambaları da mevcuttur. Bu lambalarda, ksenon atmosferinden geçen elektrik akımı şiddetli akım oluşturur. Spektrum 200 ile 1000 nm arasında sürekli ve 500 nm civarında en yüksek şiddete ulaşır.

2.4.1.2. Dalga Boyu Seçicileri

Nicel analizde belirli dalga boyu aralığında çalışılarak,

- Beer-Lambert yasasına uyum sağlanmış olur,
- Bu aralık maksimum soğurmanın olduğu aralık ise, duyarlık artırılmış olur,
- Diğer dalga boylarında soğurma yapan maddelerin girişimi engellenerek,

seçimlilik artırılmış olur.

Filtreler, belli dalga boyundaki ışınları elde etmek için en kolay ve en ucuz yolu sağlarlar. Bunlar genelde, belli bölgedeki ışınları geçirirken, diğer bölgedekileri geçirmeyen maddelerdir.

Soğurma filtreleri, genellikle görünür bölgede kullanılırlar. Bunlar spektrumun belli bölgelerindeki ışınlarını soğurarak geçen ışınları sınırlandırır. Bu amaçla renkli camlar ve iki cam plaka arasında, içinde boyar madde dağıtılmış jelatin sıkıştırılarak kullanılır.

Monokromatörler, ışınları dalga boylarına göre ayıran ve spektrumun istenilen bölgesindeki ışınları elde etmek için kullanılan düzeneklerdir. Monokromatör düzeneği başlıca; yarık, mercekle ve dağıtıcı bir elemandan (prizmalar ve optik ağırlar) oluşturulur.

2.4.1.3. Örnek Kapları

Çözelti için kullanılan kaplara sel ya da küvet denir. Bunlar çalışılan bölgedeki ışınları soğurmaya geçirgen maddelerden yapılmış olmalıdır. Böylece, ultraviyole bölgede (350 nm'nin altında) kuvars veya erimiş silis kullanılır; bu iki madde hem görünür bölgede hem de infrared bölgede yaklaşık 3 μm 'ye kadar ışını geçirir.

Absorbans ölçüm sonuçlarının kalitesi, hücrelerin kullanım şekli ve bakımına göre değişir. Yüzeylerdeki parmak izleri, yağ ve diğer birikintiler, hücrelerin geçirgenliğini önemli oranda etkilerler. Böylece, kullanmaya başlamadan önce ve sonra hücreleri yıkamak zorunludur; kullanırken, hücrelerin pencere yüzeyine dokunulmamalıdır, hücreler etüvde kurutulmamalıdır.

2.4.1.4. Dedektörler

Dedektörler genelde foton dedektörleri ve termal dedektörler şeklindedir. Mor ötesi ve görünür bölgede ise en çok kullanılanları foton dedektörleridir. Foton dedektörleri, ışın enerjisini elektrik enerjisine çevirip ölçüm yaparlar.

Fotovoltaik piller, bir Cu ya da Fe levhanın üzeri, Se ya da Cu_2O gibi bir yarı iletkenle kaplanıp, bu kaplamanın üzeri de Ag, Au ve Pb gibi ince bir metalik film ile örtülerek yapılır. Bu pillerin sakıncalı yanı, uzun süreli ışınlandırmalarda yorgunluk etkisi göstermeleridir. Bunun sonucu olarak uzun süreli okumalarda verdiği sinyal azalır, duyarlılık düşer.

Fototüpler, çukur bir katot ile tel şeklinde bir anotun, havası boşaltılmış bir düzeneğe yerleştirilmesi ile elde edilirler. Fototüplerin spektral yanıtları katodun kaplandığı fotoduyar maddeye bağlıdır. Örneğin, Ag-O-Cs ile kaplanmış (burada yüzey Ag, Ag_2O , Cs ve Cs_2O içerir) bir fototüp 600-1000 nm arasındaki ışınlara duyarlıdır. Sb-Cs ile kaplanmış olanlar ise mor ötesi ve görünür bölge için duyarlıdır. Fototüplerin duyarlılığı tüpün penceresinin cam, quartz ve ergitilmiş silika olması ile de değişir.

Fotokatlandırıcılar, düşük şiddetli ışınların ölçülmesinde kullanılan bir fototüptür. Bunlar çukur yüzeyleri karşı karşıya gelen ve dynot denilen bir seri katot içerir ve her katot arasına gittikçe daha pozitifleşen gerilim uygulanır. Katoda çarpan fotonlar buradan elektron koparırlar, kopan bu elektronlar ilk dynoda hızlanarak çarparlar. Olay yinelenerek devam eder ve sonuçta anota çok sayıda elektron ulaşmış olur. Böylece zayıf bir ışın, ölçülebilir bir akım oluşturmuş olur.

Foto iletken piller, ışınların bir yarı iletken tarafından soğurulduğunda, yarı iletkenin iletkenliğinin değişmesi ilkesine dayalı olarak çalışan dedektörlerdir. Bunlar genelde yakın kırmızı ötesi bölgesinde, 750-3500 nm aralığında kullanılırlar.

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Amaç

Türkiye yaş ve kuru üzüm üreticiliğinde dünya pazarında önemli bir yere sahiptir. Ülkede çekirdeksiz kuru üzüm üretimi, Ege bölgesinde özellikle Manisa ve ilçeleri, Turgutlu, Salihli, Alaşehir ve Akhisar'da yoğunlaşmıştır. Türkiye'nin Dünya ticaretine konu olan ve ihracatta en fazla öneme sahip kuru üzümler, çekirdeksiz ve özellikle 'Sultani' tip kuru üzümlerdir. Ülkemizin sultani veya diğer bir adıyla sultaniye çekirdeksiz üzümü dünyaca tanınmaktadır.

Pestisit kalıntılarının sofralık, kuru üzüm, üzüm suyu veya şaraplık üzümlerde izin verilen MRL değerinin üzerinde uzun süre alınmasıyla, özellikle başta bünyesi hassas olan çocuklar da olmak üzere insanlarda ciddi sağlık sorunlarına sebep olabilmektedir (Turgut 2005). Bunun yanında ihracat yaptığımız ülkelerde kalıntı sorunu nedeniyle ürünlerimiz geri dönerek, hem ülkemizin prestijini düşürmekte hem de büyük ekonomik kayıplar ortaya çıkabilmektedir. Bu nedenle üzüm ve kuru üzümlerdeki pestisit kalıntılarının izlenmesi önemli hale gelmiştir.

Bu çalışmanın ilk bölümünde Manisa ili ve ilçelerinde tarımı yapılan bağlarda yaygın olarak kullanılan pestisitlerin, yaş üzüm örneklerinde GC-MS ve LC-MS/MS cihazları ile nitel analizleri yapılarak kimlikleri belirlenmiştir. Nitel analiz sonrası örneklerde rastlanan GC grubu pestisitlerinden boscalid kalıntısının, kurutma öncesi uygulanan işleme (kurutma öncesi K_2CO_3 çözeltisine daldırma yapıldıktan sonra güneş altında kurutma veya K_2CO_3 (%5 a/a) çözeltisine daldırma yapılmadan kurutma) ve bekleme süresine (3., 7., 10. Gün, 6. Ay) bağlı olarak nicel tayini GC-MS cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışmasının ikinci bölümünde ise, çalışmanın ilk bölümünde, üzümlerde varlığı tespit edilen boscalidin, çeşitli pH'larda tamponlanmış ortamlarda bozunma hızlarının incelenmesi yer almaktadır.

3.2. Meteryal

Çalışmada kullanılan örnekler Manisa Bağcılık Araştırma İstasyonundan temin edilmiş, üzümlerin kurutma işlemleri ise yine söz konusu kurumun sergilerinde gerçekleştirilmiştir.

3.3. Metot

Üzümlerdeki pestisitlerin ekstraksiyonu için QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntem meyve ve sebzelerde çoklu kalıntı tayini için kullanılan bir dispersif katı faza ekstraksiyon (SPE) tekniğidir.

Yöntem;

Quick (Hızlı) – Yüksek hızda örnekleme, yaklaşık 8 örnek 30 dakikadan kısa bir sürede hazırlanabilir.

Easy (Kolay) – Diğer yöntemlere göre daha az işlem ve yorucu basamak gerektirir.

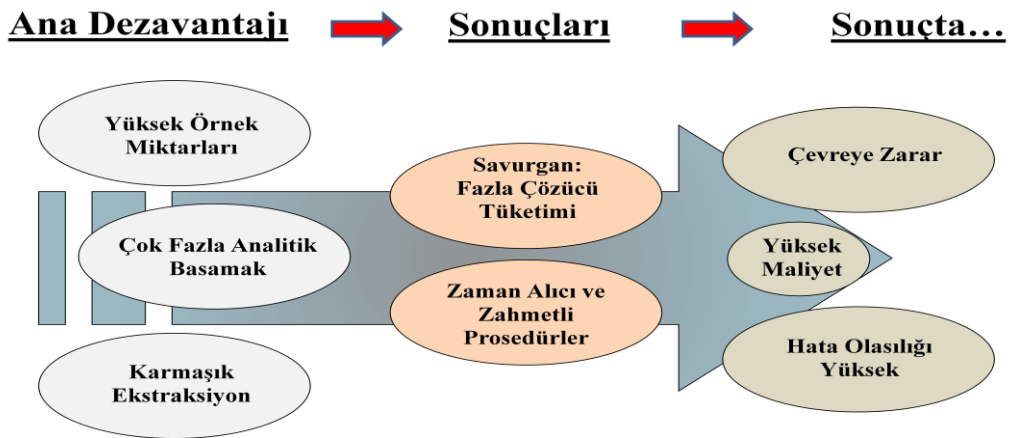
Cheap (Ucuz) – Diğer yöntemlere göre daha az sorbent materyal ve örnek hazırlamak için daha az zaman gerektirir.

Effective (Etkin) – Yöntem çeşitli bileşen türleri için yüksek ve doğru geri kazanım değerleri verir.

Rugged (Sağlam) – Yöntem, polar ve pH'a bağımlı pestisitleri de içeren geniş bir tayin aralığı sunar.

Safe (Güvenli) – Diğer yöntemlerin aksine, QuEChERS tekniği klorlanmış çözücüler gerektirmez, ekstraksiyon işlemi genellikle GC ve LC yöntemlerinin her ikisi için de uygun olan asetonitril ile gerçekleştirilir.

Yukarıda sıralanan özellikleri, QuEChERS yönteminin diğer geleneksel katı faza ekstraksiyon yöntemlerine göre üstünlüklerini oluşturmaktadır. Geleneksel çoklu kalıntı tayin yöntemlerini verimsiz yapan nedenler Şekil 3.1.' de verilmiştir.



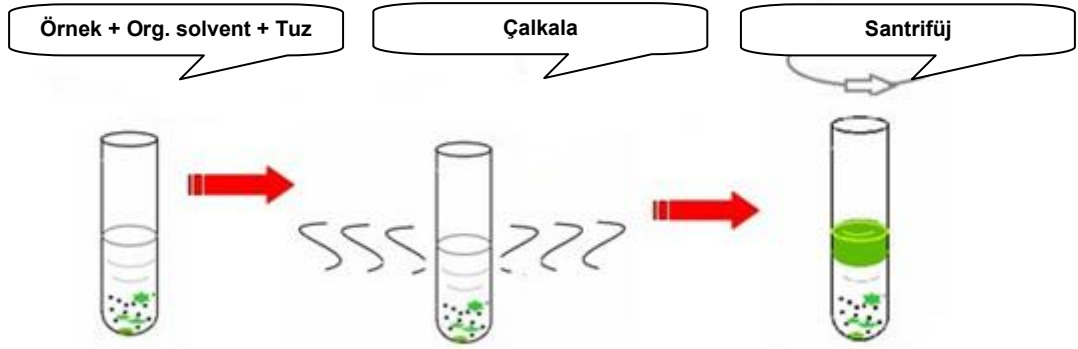
Şekil 3.1. Geleneksel çoklu kalıntı tayin yöntemlerini verimsiz yapan nedenler

Bu yöntem, genellikle örnek ekstraksiyonu ve onu takip eden dispersif katı faza ekstraksiyon olmak üzere iki adımda uygulanır. Örnek ekstraksiyonu adımı, daha etkin bir ekstraksiyon amacıyla yüzey alanının artırılması için örnek homojenize edilerek parçalanır. Homojenize olmuş örnek, içerisinde magnezyum sülfat ve sodyum klorür içeren ekstraksiyon tüpüne alınır. Pestisitlerin organik faza olan ilgileri göz önünde bulundurulduğunda, magnezyum sülfat; ortama asetonitril eklenmesi ile birlikte, pestisitlerin, organik faza transferini kolaylaştırarak bir faz ayrımı oluşturur. Homojenize olmuş örneği içeren ekstraksiyon tüpüne asetonitril eklendiği zaman, magnezyum sülfat ve su arasında, düşük pestisit geri kazanımlarına neden olabilecek ekzotermik bir reaksiyon oluşur. Bu etki ortama bir miktar tuz eklenmesi ile düşürülebilir. Daha sonra tüpün ağzı sıkıca kapatılır, tüp hızlıca çalkalanır ve santrifüjlenir. QuEChERS yönteminin ikinci basamağı ise; istenmeyen örnek bileşenlerinin uzaklaştırılması için, organik fazın bir kısmının sorbent kombinasyonu içeren temizleme tüpüne aktarılmasıdır.

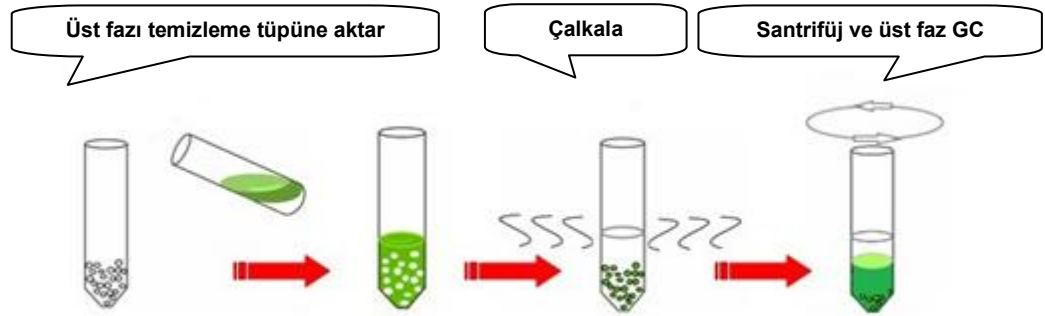
Prosedür:

Yaş ve kuru üzümün ekstraksiyonunu için sırasıyla aşağıda belirtilen yol izlenmiştir:

- ✓ 15 g numune tartılır (kuru üzüm örneklerinde pestisitlerin organik faza geçişini kolaylaştırmak amacıyla 10 g numune tartılarak üzerine 5 g su eklenmiştir.).
- ✓ Tartılan numune 50 mL'lik teflon tüpe konulur, üzerine 15 mL %1 (v/v) asetik asit ile asitlendirilmiş asetonitril ilave edilir. Tüpün ağzı sıkıca kapatılıp yaklaşık 1 dk. el ile çalkalanır (Şekil 3.2.).
- ✓ Örneğe sıra ile 4 g magnezyum sülfat ve 1 g sodyum klorür ilave edilir. Tüpün ağzı sıkıca kapatılıp yaklaşık 1 dk. el ile çalkalanır (Şekil 3.2.).
- ✓ 3000 rpm de 5 dk. santrifüjlenir.
- ✓ Sıvı ekstraktan (üst faz) 6 mL alınarak 10 mL'lik santrifüj tüpüne aktarılır. Üzerine ekstraktın mL'si başına 25 mg PSA (primer - sekonder amin) ve 150 mg magnezyum sülfat ilave edilir (Çalışmada üst fazdan 6 mL alındığı için bu rakamlar PSA ve magnezyum sülfat için sırasıyla 150 ve 900 mg dır.). Tüpün ağzı sıkıca kapatılıp yaklaşık 1 dk. el ile çalkalanır (Şekil 3.3.).
- ✓ 3000 rpm de 5 dk. santrifüjlenir (Şekil 3.3.).
- ✓ Üst faz, GC veya LC analizleri ile pestisitleri tayin etmek için kullanılır.



Şekil 3.2. QuEChERS - Örnek ekstraksiyonu



Şekil 3.3. QuEChERS – Dispersif katı faza ekstraksiyon

3.3.1. GC-MS ve LC-MS/MS ile Yapılan Ölçümler

Deneyler Shimadzu marka GC-MS (Şekil 3.4.) ve ABSCIEX API 4000-Shimadzu UFLC marka LC-MS/MS (Şekil 3.5.) cihazlarında yapılmıştır.



Şekil 3.4. Shimadzu GCMS-QP2010 Plus GC-MS

GC-MS cihazının kullanıldığı çalışmalarda kromatografik koşullar aşağıdaki gibidir:

Kromatografik kolon; Restek, Rtx-CLPesticides2, 20m, id: 0.10 mm, df: 0.14 μm marka kapiler kolon

Kromatografik kolon akış hızı; Sabit akış, 1.4 mL/dk.

Inlet türü; PTV (Programmable Temperature Vaporization) inlet

Enjeksiyon hacmi; 1 μL

Fırın sıcaklık programı;

Çizelge 3.1. GC fırın sıcaklık programı

Artış Oranı ($^{\circ}\text{C}/\text{dk.}$)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Bekleme Süresi (dk.)
	115	2
25	250	0
12	300	0



Şekil 3.5. ABSCIEX API 4000 – Shimadzu UFLC LC-MS/MS

LC-MS/MS cihazının kullanıldığı çalışmalarda kromatografik koşullar aşağıdaki gibidir:

Kromatografik kolon; Zorbax Eclipse XDB-C18 (50 mm x 4.6 mm x 1.8 μm) kolon

Hareketli faz; %0.01 formik asit içeren amonyum asetat (10mmol.L⁻¹) / metanol

Kromatografik kolon akış hızı; 0.4 mL/dk.

Enjeksiyon hacmi; 20 μL

3.3.2. UV-Vis Spektrofotometre ile Yapılan Ölçümler

Deneyler Şekil 3.6.'da yer alan Perkin Elmer UV-Vis Spektrofotometresinde yapılmıştır.



Şekil 3.6. Perkin Elmer Precisely Lambda 35 UV-Vis Spektrofotometre

UV-Vis spektrofotometresi ile yapılan çalışmalarda ise, absorpsiyonlar kullanılan tamponlara göre 234.66 ile 244.99 nm arasında ölçülmüştür.

3.4. Kullanılan Cihazlar ve Diğer Malzemeler

Deneysel kısımda kullanılan cihazlar ve malzemeler aşağıda verilmiştir.

- ❖ Shimadzu GCMS-QP2010 Plus Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi (Şekil 3.4.)
- ❖ ABSCIEX API 4000 – Shimadzu UFLC LC-MS/MS sistemi (Şekil 3.5.)
- ❖ Perkin Elmer Precisely Lambda 35 UV-Vis Spektrofotometre (Şekil 3.6.)
- ❖ Restek, Rtx-CLPesticides2, 20m, id: 0.10 mm, df: 0.14 µm marka kapiler kolon
- ❖ Zorbax Eclipse XDB-C18 (50 mm x 4.6 mm x 1.8 µm) kolon
- ❖ Thermo Orion 720 A+ marka pH metre
- ❖ Nüve CN 180 marka santrifüj

3.5. Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup, boscalid pestisiti Ehrenstorfer, QuEChERS ekstraksiyon kitleri Agilent, K₂CO₃ Riedel, CH₃COOH ve KSCN Sigma, HCl, asetonitril, aseton ve metanol ise Merck firmalarından temin edilmiştir. Kullanılan saf su ise Tip I (HPLC) saflıkta Millipore Elix 5 cihazı ile üretilmiştir.

3.6. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

3.6.1. %1 (v/v) Asetik Asit İçeren Asetonitril Çözeltisi

Glacial asetik asitten 1 mL alınarak 100 mL'ye asetonitril ile tamamlanmıştır.

3.6.2. 500 mg/L Stok Boscalid Çözeltisi

0.0125 g boscalid metanolde çözüldükten sonra 25 mL'ye metanol ile tamamlanmıştır.

3.6.3. 50 mg/L Ara Stok Boscalid Çözeltisi

500 mg/L stok boscalid çözeltisinden 2.5 mL alınarak 25 mL'ye metanol ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.6.4. % 5'lik (m/v) K_2CO_3 Çözeltisi

Susuz K_2CO_3 katısından 25.0 g tartılarak saf suda çözüldü ve 500 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır.

3.6.5. 6 M HCl Çözeltisi

Derişik HCl'den ($d=1.19 \text{ g.cm}^{-3}$, % 37'lik) 4.97 mL alınarak 10 mL'ye saf suyla tamamlanmıştır.

3.6.6. Çeşitli pH'lerde Hazırlanan Tampon Çözeltiler

% 5'lik (m/v) K_2CO_3 çözeltisinden 100'er mL alınarak, 6 M HCl yardımıyla ve pH ları 7, 8, 9, 10 ve 11 olan çözeltiler pH metre ile izlenerek hazırlanmıştır.

3.6.7. 1, 2, 4, 6 ve 7 mg/L Boscalid Çözeltileri

1, 2, 4, 6 ve 7 mg/L Boscalid çözeltisi hazırlamak için sırasıyla 100, 200, 400, 600 ve 700 μL , 50 mg/L arastok çözeltisinden alınarak, her bir derişim yukarıda hazırlanışı anlatılan tampon çözeltiler ve saf su ile 5 mL'ye tamamlanmıştır.

3.6.8. 1 g/L KSCN Çözeltisi

0.01 g KSCN saf suda çözüldükten sonra 10 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır.

3.6.9. 10 mg/L KSCN Çözeltisi

1 g/L KSCN çözeltisinden 100 µL alınarak 10 mL'ye saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.7. Deneyin Yapılışı ve Sonuçlar

3.7.1. Üzüm Örneklerindeki Pestisitlerin GC-MS ve LC-MS/MS Cihazları ile Nitel Analizi

Manisa Bağcılık Araştırma İstasyonunda araştırma amaçlı kullanılan parsellerden hasat edilen üzümlerde ilk olarak hangi tür pestisitlerin bulunduğu, bu üzümlerin QuEChERS ekstraksiyonunu takiben GC-MS ve LC-MS/MS cihazları ile tespit edilmiştir. Analiz koşulları Bölüm 3.3.1. de verildiği gibidir. GC-MS ve LC-MS/MS cihazları ile tayin edilebilen pestisitlerin listeleri ve LOQ değerleri Çizelge 3.2. ve Çizelge 3.3 de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Üzümlerde aranan GC grubu pestisitleri

No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)	No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)	No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)
1	2,3,5,6-Tetrachloroaniline	0.005	2	2,4' DDE	0.005	3	2,4-D-1- Butyl ester	0.010
4	2-4' DDT	0.005	5	2-4-5- T Butoxyether ester	0.010	6	S 421	0.005
7	4,4' DDD	0.010	8	4,4' DDE	0.005	9	4-4' DDT	0.010
10	Acephate	0.010	11	Acetochlor	0.005	12	Acrinathrin	0.005
13	Alachlor	0.010	14	Aldrin (HHDN)	0.005	15	Allethrin	0.005
16	Alpha Cypermethrin	0.010	17	Alpha Endosulfan	0.010	18	Alpha HCH	0.010
19	Amitraz	0.010	20	Anthraquinone	0.010	21	Aramite	0.005
22	Atrazine	0.010	23	Azaconazole	0.005	24	Azinphos ethyl	0.010

Çizelge 3.2. Üzümlerde aranan GC grubu pestisitleri (devamı)

No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)	No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)	No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)
25	Azinphos methyl	0.010	26	Azobenzene	0.010	27	Azoxystrobin	0.010
28	Benalaxyl	0.010	29	Benfluralin	0.005	30	Benfuracarb	0.010
31	Beta Cyfluthrin	0.010	32	Beta Endosulfan	0.005	33	Beta HCH	0.010
34	Bifenthrin	0.005	35	Binapacryl	0.010	36	Bioresmethrin	0.005
37	Bitertanol	0.005	38	Boscalid	0.005	39	Bromacil	0.010
40	Bromophos ethyl	0.005	41	Bromophos methyl	0.005	42	Brompropylate	0.005
43	Buprimate	0.010	44	Buprofezin	0.010	45	Butralin	0.010
46	Butylat	0.005	47	Cadusafos	0.010	48	Captafol	0.010
49	Captan	0.010	50	Carbaryl	0.005	51	Carbofuran	0.010
52	Carbosulfan	0.010	53	Carboxin	0.010	54	Chiomethionate	0.005
55	Chlorbenside	0.005	56	Chlorbufam	0.010	57	Chlorfenapyr	0.005
58	Chlorfenprop methyl	0.005	59	Chlorfenson	0.010	60	Chlorfenvinphos	0.005
61	Chloridazon	0.005	62	Chlormephos	0.010	63	Chlorobenzilate	0.010
64	Chloroneb	0.010	65	Chlorothal-dimethyl	0.005	66	Chlorothalonil	0.010
67	Chlorphoxim	0.005	68	Chlorpropham	0.010	69	Chlorpyrifos	0.005
70	Chlorpyrifos methyl	0.005	71	Chlozolinate	0.010	72	Cis-chlordane (alpha)	0.005
73	Cis-Permethrin	0.005	74	Climbazole	0.010	75	Clomazone	0.010
76	Coumaphos	0.005	77	Cyanazine	0.005	78	Cyanofenphos	0.005
79	Cyanophos	0.005	80	Cyfluthrin	0.010	81	Cypermethrin	0.005
82	Cyproconazole	0.010	83	Cyprodinil	0.010	84	Delta HCH	0.005
85	Deltamethrin	0.005	86	Demeton S Methyl	0.010	87	Demeton-S	0.010
88	Desmetryne	0.005	89	Dialifos	0.005	90	Diallate	0.010
91	Diazinon	0.010	92	Dichlofluanid	0.005	93	Dichloran	0.005
94	Dichlorvos	0.010	95	Diclofop methyl	0.005	96	Dicofol	0.010
97	Dieldrin	0.010	98	Diflubenzuron	0.010	99	Dimethenamide	0.005
100	Dimethoate	0.010	101	Diniconazole	0.005	102	Dinocab	0.010
103	Dioxathion	0.010	104	Diphenamid	0.005	105	Diphenylamine	0.010
106	Dipropetryn	0.005	107	Disulfoton	0.010	108	Disulfoton sulfoxide	0.005
109	Dithalimphos	0.005	110	Diuron	0.005	111	Endosulfan sulfate	0.005

Çizelge 3.2. Üzümlerde aranan GC grubu pestisitleri (devamı)

No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)	No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)	No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)
112	Endrin	0.005	113	Epoxiconazole	0.005	114	EPTC	0.010
115	Esfenvalerate	0.005	116	Etaconazole	0.010	117	Ethalfuralin	0.010
118	Ethiofencarb	0.010	119	Ethion	0.005	120	Ethoprophos	0.010
121	Etoxazole	0.010	122	Etridiazole	0.005	123	Etrifos	0.010
124	Fenamiphos	0.010	125	Fenarimol	0.005	126	Fenazaquin	0.010
127	Fenbuconazole	0.010	128	Fenchlorphos	0.005	129	Fenchlorphos oxon	0.005
130	Fenitrothion	0.005	131	Fenoxaprop ethyl	0.010	132	Fenoxycarb	0.010
133	Fenpropathrin	0.005	134	Fenson	0.010	135	Fenthion oxon	0.010
136	Fensulfothion	0.010	137	Fenthion	0.010	138	Fenvalerate	0.005
139	Fipronil	0.010	140	Flamprop methyl	0.005	141	Flonicamid	0.010
142	Fluazifop-P-butyl	0.005	143	Flucythrinate	0.005	144	Fludioxinil	0.010
145	Flufenoxuron	0.010	146	Fluomethuron	0.010	147	Fluquinconazole	0.005
148	Flusilazole	0.010	149	Flutriafol	0.005	150	Folpet	0.010
151	Fonofos	0.010	152	Formothion	0.010	153	Gama HCH (BHC) - Lindane	0.005
154	Gamma Cyhalothrin	0.005	155	Haloxypop ethoxyethyl	0.005	156	Haloxypop methyl	0.005
157	Heptachlor	0.005	158	Heptachlor-endo-epoxide	0.005	159	Heptachlor-exo-epoxide	0.005
160	Heptenophos	0.010	161	Hexachlorobenzene	0.005	162	Hexaconazole	0.005
163	Imazalil	0.010	164	Indoxacarb	0.010	165	Iodofenphos	0.005
166	Iprodione	0.010	167	Isazofos	0.005	168	Isofenphos	0.005
169	Isofenphos methyl	0.010	170	Isopropalin	0.005	171	Isoxaflutol	0.005
172	Kresoxim methyl	0.005	173	Lambda cyhalothrin	0.005	174	Leptophos	0.005
175	Linuron	0.010	176	Lufenuron	0.005	177	Malathion	0.010
178	Mecarbam	0.010	179	Mefanpyr diethyl	0.005	180	Mephosfolan	0.005
181	Metalaxyl	0.010	182	Metalaxyl-m	0.010	183	Metazochlor	0.010
184	Methacrifos	0.010	185	Methidathion	0.005	186	Methoxychlor	0.005
187	Metolachlor	0.010	188	Metoxuron	0.005	189	Metrafenone	0.005
190	Metribuzin	0.005	191	Mevinphos	0.010	192	Mirex	0.005
193	Monocrotophos	0.010	194	Monolinuron	0.010	195	MPCPS	0.005
196	Musk Ketone	0.010	197	Myclobutanil	0.010	198	Naled	0.010

Çizelge 3.2. Üzümlerde aranan GC grubu pestisitleri (devamı)

No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)	No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)	No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)
199	Napropamid	0.005	200	Neburon	0.005	201	Nitralin	0.005
202	Nitrofen	0.010	203	Nitrothal isopropyl	0.010	204	Norflurazon	0.005
205	Nuarimol	0.005	206	Ofurace	0.005	207	Oxadiazon	0.005
208	Oxadixyl	0.010	209	Oxyfluorfen	0.005	210	Paraoxon ethyl	0.010
211	Paraoxon methyl	0.005	212	Parathion ethyl	0.010	213	Parathion methyl	0.010
214	Pebulat	0.005	215	Penconazole	0.005	216	Pendimethalin	0.005
217	Pentachloroaniline	0.005	218	Pentachloroanisole	0.005	219	Pentachlor	0.010
220	Permethrin	0.010	221	Perthane	0.010	222	Phenmedipham	0.010
223	Phenthoate	0.010	224	Phorate	0.010	225	Phosalone	0.005
226	Phosfolan	0.005	227	Phosmet	0.010	228	Phosphamidon	0.010
229	Picloram	0.005	230	Pirimicarb	0.010	231	Pirimiphos ethyl	0.010
232	Pirimiphos methyl	0.010	233	Prochloraz	0.005	234	Procymidone	0.005
235	Profenofos	0.010	236	Profluralin	0.010	237	Prometryn	0.010
238	Propachlor	0.005	239	Propanil	0.005	240	Propargite	0.010
241	Propazine	0.005	242	Propham	0.010	243	Propiconazole	0.005
244	Propoxur	0.010	245	Propyzamide	0.005	246	Prosulfuron	0.005
247	Prothiophos	0.005	248	Pyrazophos	0.010	249	Pyrethrins	0.010
250	Pyridalyl	0.005	251	Pyridaphenthion	0.010	252	Pyridimifen	0.005
253	Pyrimethanil	0.010	254	Pyriproxyfen	0.010	255	Quinalphos	0.010
256	Quinonamid	0.010	257	Quinoxifen	0.010	258	Quintozene	0.005
259	Quizalofop ethyl	0.010	260	Resmethrin	0.005	261	Spirodiclofen	0.005
262	Spiromesifen	0.005	263	Spiroxamine	0.010	264	Sulprofos	0.005
265	Tau Fluvalinate	0.005	266	Tebuconazole	0.010	267	Tebufenpyrate	0.010
268	Tecnazene	0.005	269	Teflubenzuron	0.005	270	Terbacil	0.005
271	Terbufos	0.005	272	Terbufos sulfon	0.010	273	Terbumeton	0.005
274	Terbutol	0.010	275	Terbutryn	0.010	276	Tetrachlorvinphos	0.010
277	Tetraconazole	0.005	278	Tetradifon	0.005	279	Tetramethrin	0.010
280	Tetrasul	0.005	281	Thiabendazole	0.010	282	Thiamethoxam	0.005
283	Thiobencarb	0.010	284	Thiometon	0.010	285	Tolclofos methyl	0.005

Çizelge 3.2. Üzümlerde aranan GC grubu pestisitleri (devamı)

No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)	No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)	No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)
286	Tolyfluanid	0.010	287	Tralomethrin	0.010	288	Trans-Chlordane	0.005
289	Trans-Permethrin	0.005	290	Triadimefon	0.005	291	Triadimenol	0.010
292	Tri-allate	0.010	293	Triazophos	0.010	294	Trichlorphon	0.010
295	Trifloxystrobin	0.005	296	Triflumizole	0.005	297	Triflumuron	0.005
298	Trifluralin	0.005	299	Triforine	0.010	300	Triphenylphosphate	0.005
301	Tris ethyl phosphate	0.005	302	Vinclozolin	0.005	303	Zeta-Cypermethrin	0.010
304	Zoxamide	0.005						

Çizelge 3.3. Üzümlerde aranan LC-MS/MS grubu pestisitleri

No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)	No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)	No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)
1	2, 4 Dimethylaniline	0.010	2	Ametryn	0.005	3	Aminocarb	0.005
4	Bendiocarb	0.005	5	Bifenazete	0.005	6	Bromfevinphos-ethyl	0.005
7	Butafenacil	0.005	8	Buturon	0.005	9	Carbofuran 3 keto	0.005
10	Carbophenothion	0.005	11	Chlorotoluron	0.005	12	Cloquintocet-mexyl	0.005
13	Crimidine	0.005	14	Cymoxanil	0.005	15	Desmethylformamido-pirimicarb	0.005
16	Desmethyl-pirimicarb	0.005	17	Dichlofenthion	0.005	18	Diflufenican	0.005
19	Dimethachlor	0.005	20	Dimoxystrobin	0.005	21	Diphenamid	0.005
22	Emomectin Benzoate	0.005	23	Famphur	0.005	24	Fenpropidin	0.005
25	Fenpropimoph	0.005	26	Fenthion-sulfoxide	0.005	27	Flufenacet	0.005
28	Fluopicolide	0.005	29	Forchlorfenuron	0.005	30	Formethanate Hydrochloride	0.005
31	Fuberidazole	0.005	32	Furalaxyl	0.005	33	Halfenprox	0.005
34	Iodosulfuron-Methyl-Sodium	0.005	35	Isoxathion	0.005	36	Mepronil	0.005
37	Methoprotryne	0.005	38	Metolcarb	0.005	39	Molinate	0.005
40	Monuron	0.005	41	N-2,4 DMP-formamide	0.005	42	N-Desethyl-pirimiphos-methyl	0.005
43	O-O Tepp	0.005	44	Propamocarb Free Base	0.005	45	Propamocarb hydrochloride	0.005

Çizelge 3.3. Üzümlerde aranan LC-MS/MS grubu pestisitleri (devamı)

No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)	No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)	No	Pestisit Adı	LOQ (mg/kg)
46	Proquinazid	0.005	47	Prothoate	0.005	48	Pyridat	0.005
49	Quinoclamine	0.005	50	Sebuthylazin	0.005	51	Spinosad	0.005
52	Tebutam	0.005	53	Thiodicarb	0.005	54	Thionazin	0.005
55	Tralkoxydim	0.005	56	Triamiphos	0.005	57	Triazamate	0.005

Söz konusu örneklerin nitel analizleri gerçekleştirilmiş ve çalışmada kullanılan üzümlerde, sadece GC grubu pestisitlerinden olan boscalid'e rastlanmıştır. Üzümlerde boscalid kalıntısı dışında yöntemin dedeksiyon limitleri çerçevesinde herhangi bir pestisit kalıntısı görülmemiştir.

3.7.2. Üzüm Örneklerindeki Boscalid Kalıntısının GC-MS ile Nicel Analizi

Boscalid'in söz konusu üzümlerde kullanıldığı nitel olarak tespit edildikten sonra, bu pestisitın kurutma öncesi uygulanan işleme (kurutma öncesi K₂CO₃ çözeltisine daldırma yapıldıktan sonra güneş altında kurutma veya K₂CO₃ (%5, a/a) çözeltisine daldırma yapılmadan kurutma) ve bekleme süresine (3., 7., 10. Gün, 6. Ay) bağlı olarak nicel tayini gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla hasat zamanı toplanan üzüm örneklerinin bir kısmı daldırma çözeltisine daldırılarak (daha sonraları bu grup hep *daldırmalı* olarak anılacaktır), geri kalan kısmı ise bu çözeltiye daldırılmadan (daha sonraları bu grup hep *daldırmasız* olarak anılacaktır) güneş altında (her iki gruptan da 3'er paralel olmak üzere) kurumaya bırakılmıştır. Kuruma süresince 3. ve 7. günlerde üzümlerden QuEChERS ekstraksiyonu için yeterli miktarda örnek alınmış, geri kalan üzümler ise kuruma sürecinin devam etmesi için aynen bırakılmıştır. 10. günde, kuruma işlemi tamamlandıktan sonra üzüm örneklerinin hepsi toplanarak, bir kısmı söz konusu gündeki nicel tayin için ekstrakte edilmiş, geri kalanı ise depolanmak üzere bu amaçla kullanılan çuvallara yerleştirilmiştir. Depo örneği olarak adlandırılan bu son kısmın ekstraksiyonu ise 6. ayın sonunda gerçekleştirilmiş ve boscalid kalıntısının nicel tayini tamamlanmıştır.

Üzümlerde kg başına bulunan mg cinsinden kalıntı miktarı;

$$C \text{ (mg/kg)} = 0.1 \times \frac{\text{Örnek Alanı}}{0.1 \text{ mg/L Standart Alanı}} \times \frac{\text{Organik Solvent Hacmi (mL)}}{\text{Örnek Miktarı (g)}} \quad (3.1)$$

formülü ile hesaplanmıştır. Hasat zamanı ve 3. gün örneklerinde örnek miktarı 15 g alınırken, 7., 10. gün ve 6. ay örneklerinde miktar 10 g'a düşürülerek, üzerine 5 g su eklenmiştir. Bu işlem ile kuruma sırasında bir hayli su kaybeden üzümlerin ekstraksiyonu sırasında yeterince su fazı oluşturmak ve pestisitlerin organik faza geçişini kolaylaştırmak amaçlanmıştır.

Denklem 3.1'de verilen eşitliğin 15 g (örneğin; daldırılmamış üzüm örneklerinin hasat zamanına ait 1. paraleli) ve 10 g (örneğin; daldırılmış üzüm örneklerinin 10. gününe ait 3. paraleli) olarak iki farklı şekilde tartılan örneklerle uygulanması aşağıda gösterilmiştir.

Daldırılmamış üzüm örneklerinin hasat zamanına ait 1. paraleli için;

Örnek Alanı: 24394,

0.1 mg/L Boscalid Standart Alanı: 179381,

Tartılan Örnek Miktarı: 15 g,

Organik Solvent Hacmi: 15 mL asetonitril olduğundan;

$$C \text{ (mg/L)} = 0.1 \times \frac{24394 \text{ (Örnek Alanı)}}{179381 \text{ (0.1mg/L Standart Alanı)}} = 0.014 \text{ mg/L}$$

$$0.014 \text{ mg/L} = 0.210 \text{ } \mu\text{g}/15 \text{ mL} = 0.210 \text{ } \mu\text{g}/15 \text{ g örnek} = 0.014 \text{ mg/kg örnek ya da,}$$

$$0.014 \text{ mg/L} \times \frac{15 \text{ mL (Solvent Hacmi)}}{15 \text{ g (Örnek Miktarı)}} = 0.014 \text{ mg/kg örnek olarak hesaplanır.}$$

Daldırılmış üzüm örneklerinin 10. gününe ait 3. paraleli için;

Örnek Alanı: 21526,

0.1 mg/L Boscalid Standart Alanı: 179381,

Tartılan Örnek Miktarı: 10 g,

Organik Solvent Hacmi: 15 mL asetonitril olduğundan;

$$C \text{ (mg/L)} = 0.1 \times \frac{21526 \text{ (Örnek Alanı)}}{179381 \text{ (0.1mg/L Standart Alanı)}} = 0.012 \text{ mg/L}$$

$$0.012 \text{ mg/L} = 0.180 \text{ } \mu\text{g}/15 \text{ mL} = 0.180 \text{ } \mu\text{g}/10 \text{ g örnek} = 0.018 \text{ mg/kg örnek ya da,}$$

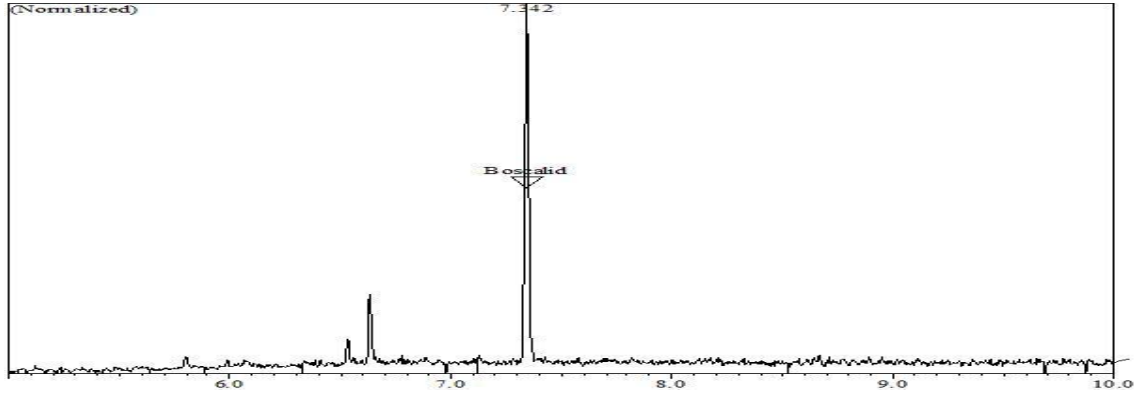
$$0.012 \text{ mg/L} \times \frac{15 \text{ mL (Solvent Hacmi)}}{10 \text{ g (Örnek Miktarı)}} = 0.018 \text{ mg/kg örnek olarak hesaplanır.}$$

Tüm ekstraktlardaki boscalid kalıntı miktarı GC-MS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yöntemin, söz konusu pestisit için hesaplanan bazı validasyon değerleri Çizelge 3.4.' de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Boscalid için hesaplanmış bazı validasyon değerleri

Doğrusallık		0.998
Kesinlik	Enjeksiyon Tekrarlanabilirliği (%RSD) (Düşük, Orta, Yüksek)	0.7, 1.2, 1.7
	Ölçüm Belirsizliği	100 ± 40 µg/kg
Doğruluk	Geri Kazanım (Düşük, Orta, Yüksek)	86.1, 74.8, 100.8
Belirtme Sınırı		0.766 µg/kg
Tayin Sınırı		2.553 µg/kg

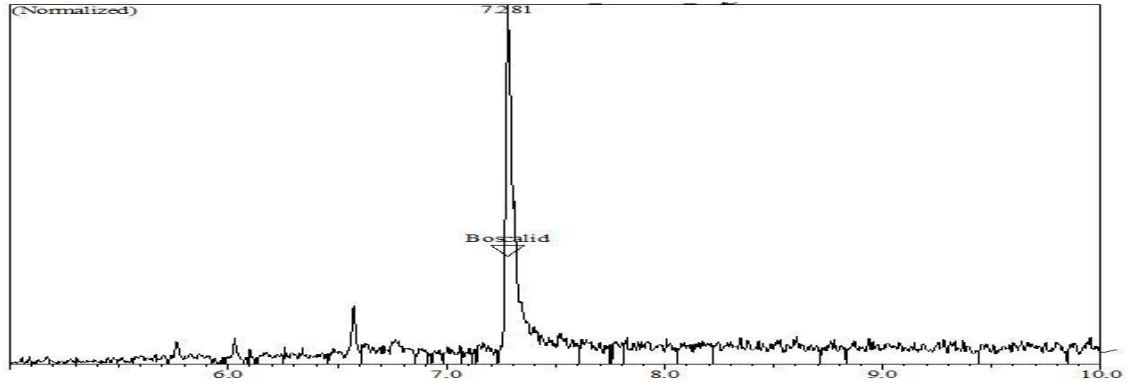
Gün içerisi paralel örnekler ve standartlara ait kromatogramlar aşağıda birlikte verilmiştir.



Şekil 3.7. 0.1 mg/L Boscalid standart çözeltisi (hasat, 1., 3., 7. ve 10. günler için) kromatogramı

Çizelge 3.5. 0.1 mg/L Boscalid standart çözeltisine (hasat, 1., 3., 7. ve 10. günler için) ait sayısal değerler

Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/L)
7.342	179381	150016	0.100

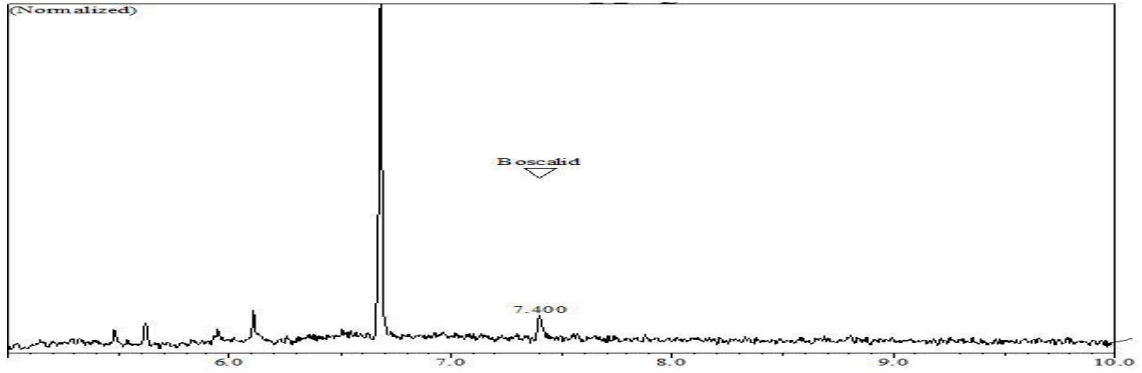


Şekil 3.8. 0.1 mg/L Boscalid standart çözeltisi (6. ay örnekleri için) kromatogramı

Çizelge 3.6. 0.1 mg/L Boscalid standart çözeltisine (6. ay örnekleri için) ait sayısal değerler

Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/L)
7.281	85796	36349	0.100

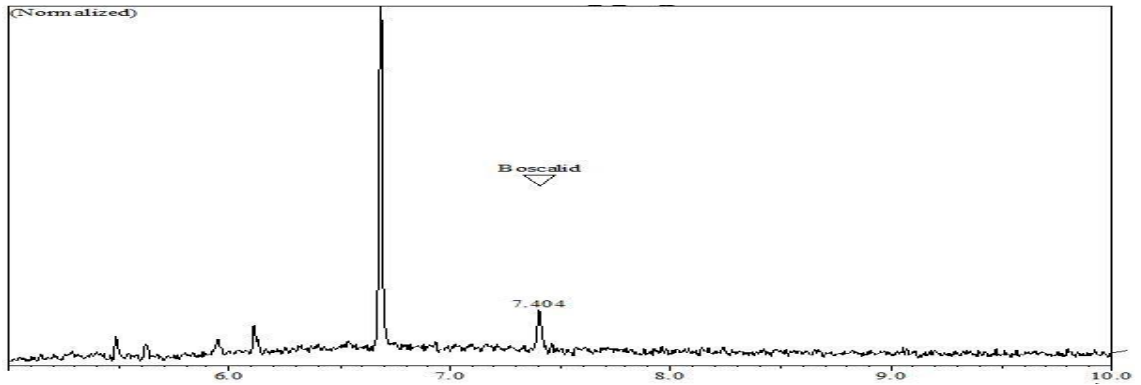
3.7.2.1. Daldırılmamış Üzüm Örneklerine Ait Kromatogramlar ve Sayısal Değerler



Şekil 3.9. Daldırılmamış üzüm örneklerinin hasat zamanı kromatogramı (1. paralel)

Çizelge 3.7. Daldırılmamış üzüm örneklerinin hasat zamanına (1. paralel) ait sayısal değerler

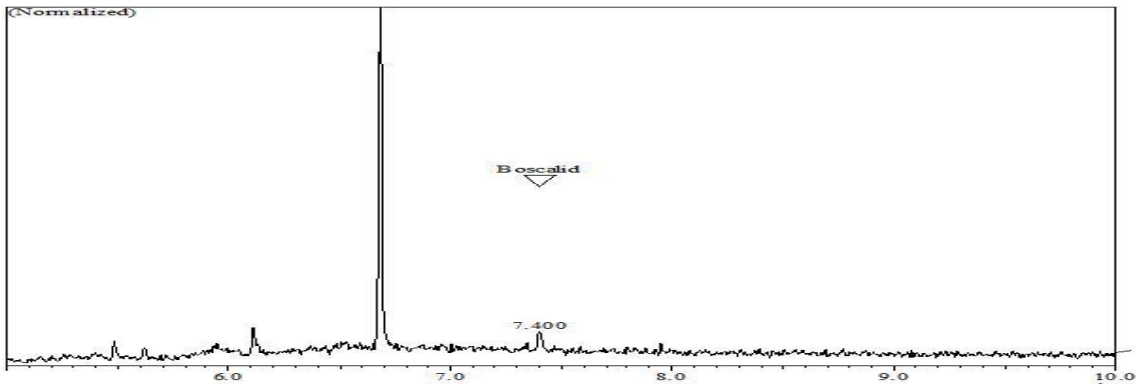
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.400	24394	15241	0.014



Şekil 3.10. Daldırılmamış üzüm örneklerinin hasat zamanı kromatogramı (2. paralel)

Çizelge 3.8. Daldırılmamış üzüm örneklerinin hasat zamanına (2. paralel) ait sayısal değerler

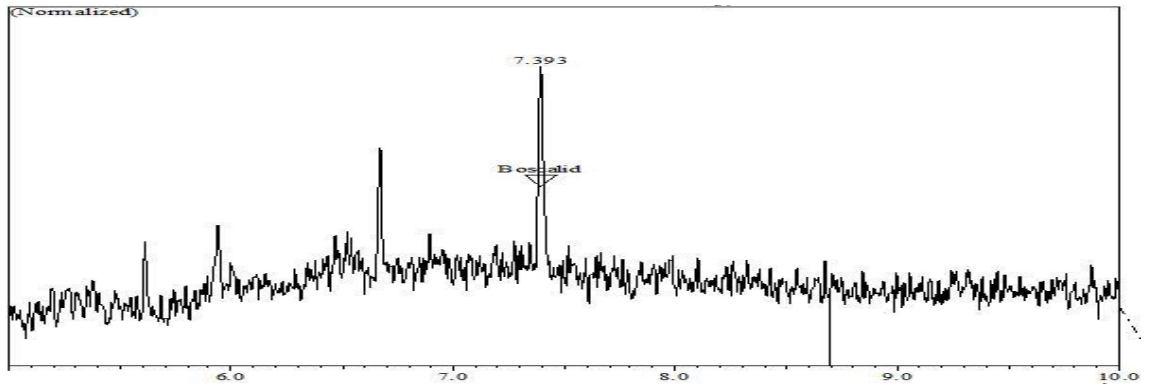
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.404	40387	27607	0.023



Şekil 3.11. Daldırılmamış üzüm örneklerinin hasat zamanı kromatogramı (3. paralel)

Çizelge 3.9. Daldırılmamış üzüm örneklerinin hasat zamanına (3. paralel) ait sayısal değerler

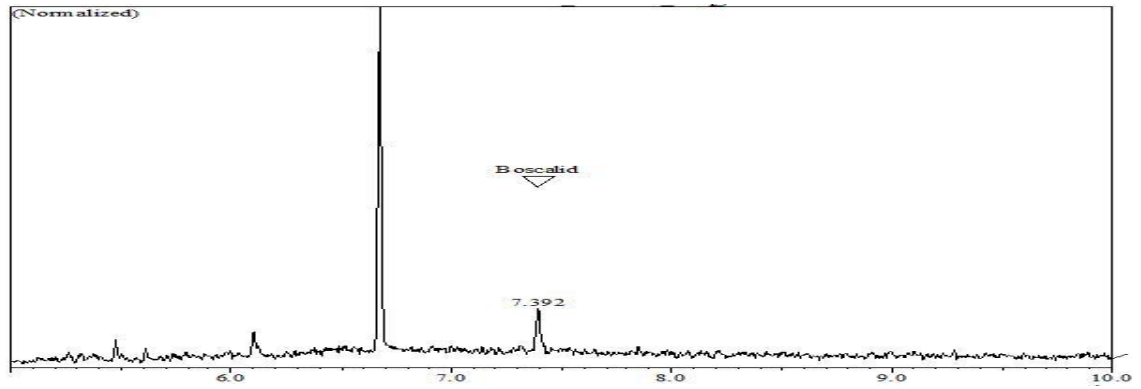
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.400	18307	13040	0.010



Şekil 3.12. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 3. gün kromatogramı (1. paralel)

Çizelge 3.10. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 3. gününe (1. paralel) ait sayısal değerler

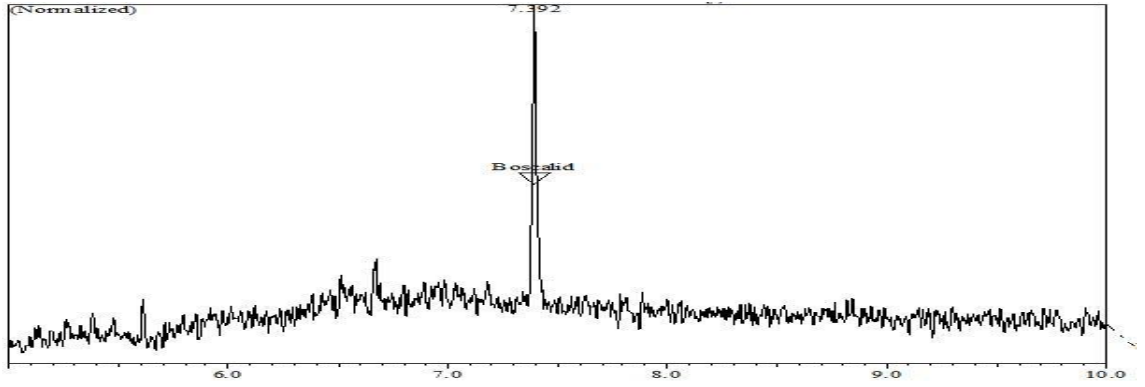
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.393	50227	38488	0.028



Şekil 3.13. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 3. gün kromatogramı (2. paralel)

Çizelge 3.11. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 3. gününe (2. paralel) ait sayısal değerler

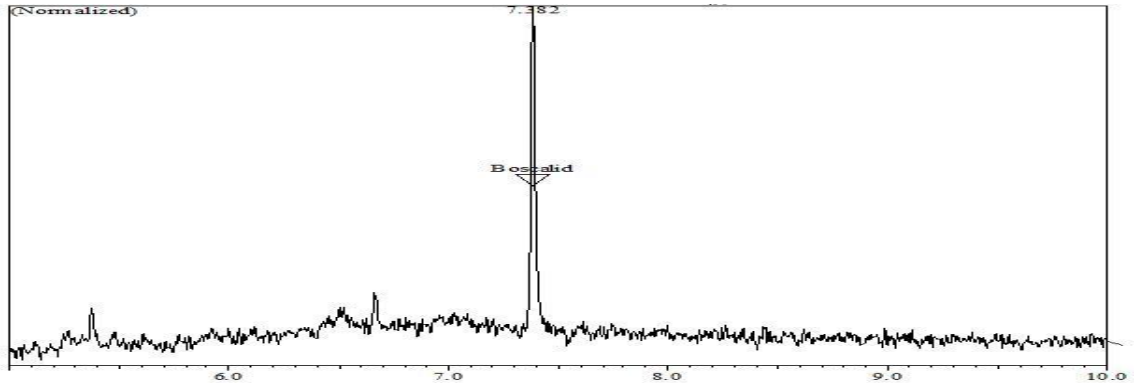
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.392	48433	31286	0.027



Şekil 3.14. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 3. gün kromatogramı (3. paralel)

Çizelge 3.12. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 3. gününe (3. paralel) ait sayısal değerler

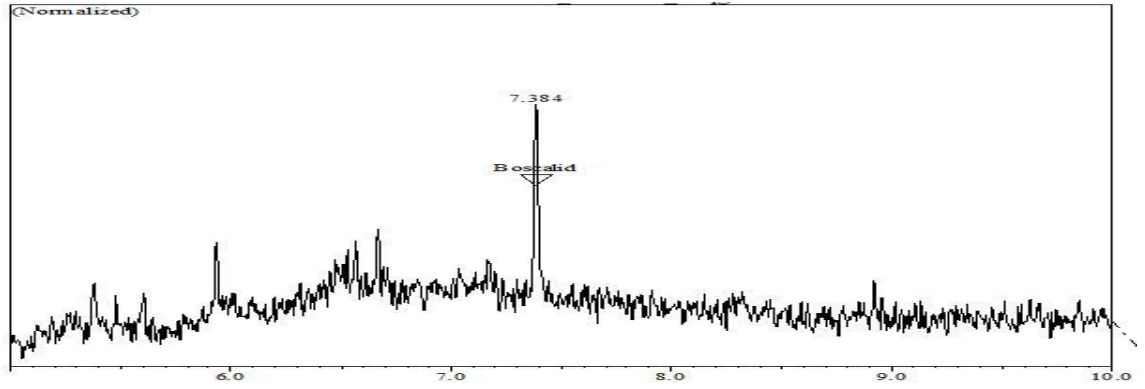
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.392	78928	56630	0.044



Şekil 3.15. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 7. gün kromatogramı (1. paralel)

Çizelge 3.13. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 7. gününe (1. paralel) ait sayısal değerler

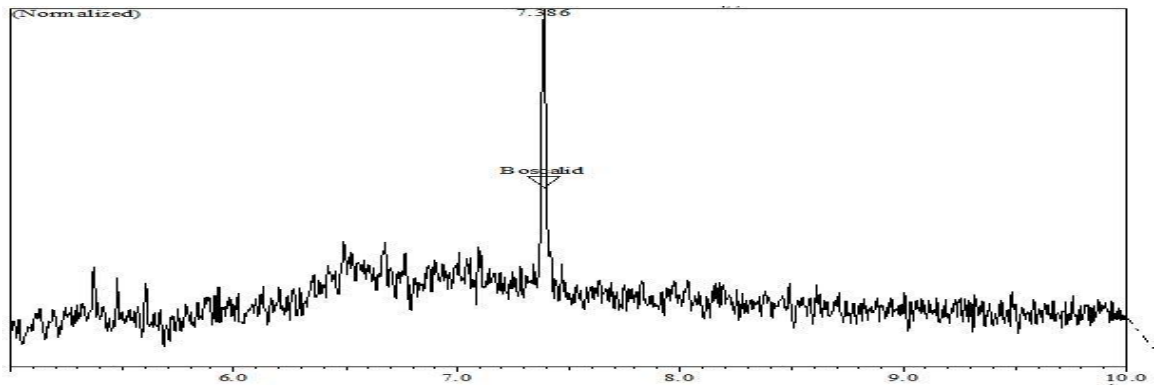
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.382	101649	105179	0.085



Şekil 3.16. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 7. gün kromatogramı (2. paralel)

Çizelge 3.14. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 7. gününe (2. paralel) ait sayısal değerler

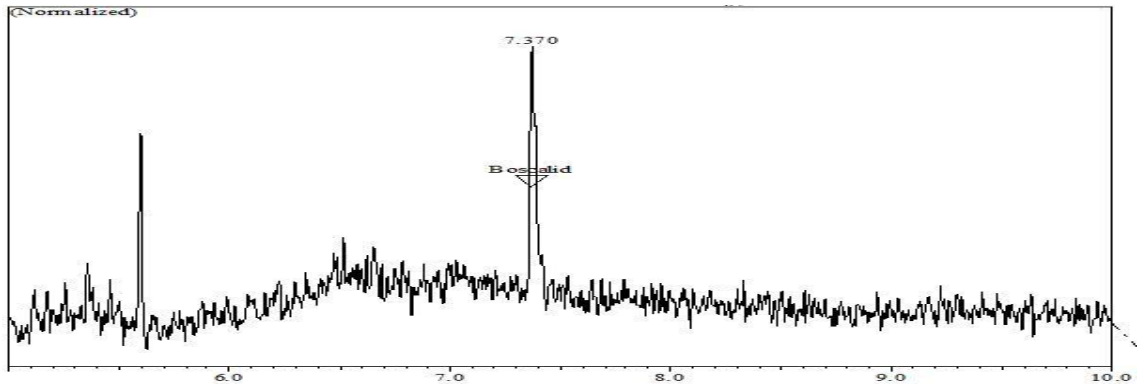
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.384	46639	33485	0.039



Şekil 3.17. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 7. gün kromatogramı (3. paralel)

Çizelge 3.15. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 7. gününe (3. paralel) ait sayısal değerler

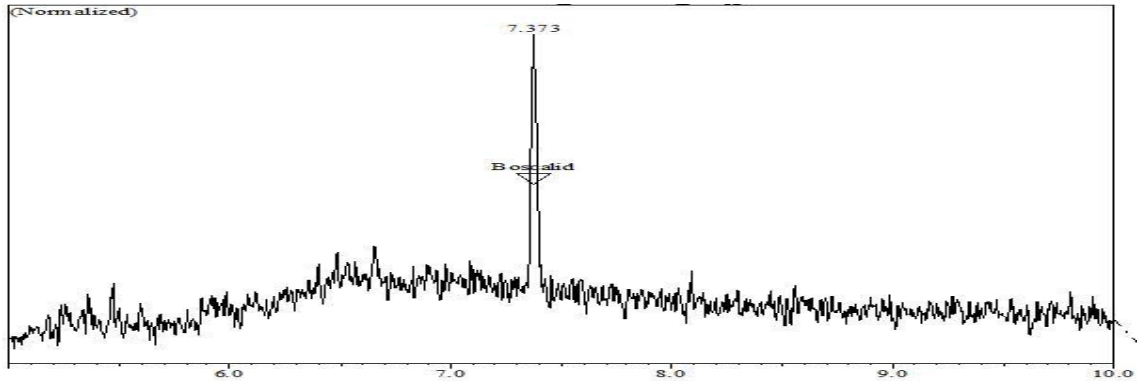
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.386	75340	47194	0.063



Şekil 3.18. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 10. gün kromatogramı (1. paralel)

Çizelge 3.16. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 10. gününe (1. paralel) ait sayısal değerler

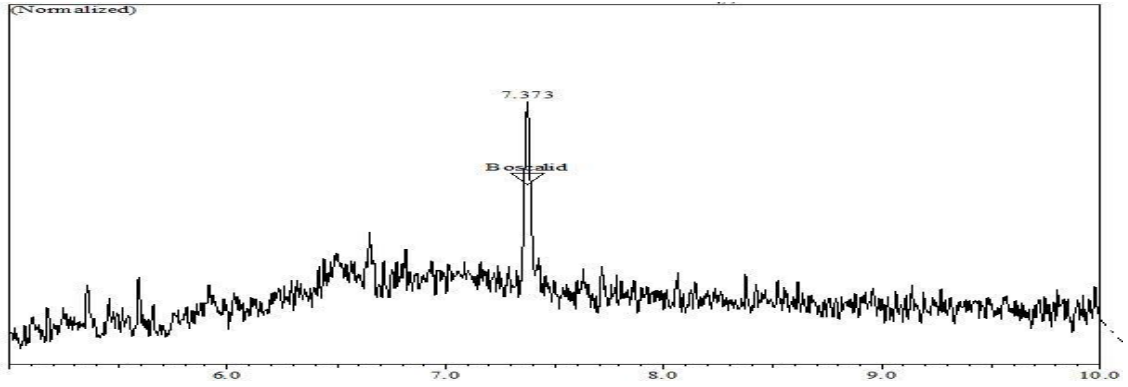
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.370	83710	39048	0.070



Şekil 3.19. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 10. gün kromatogramı (2. paralel)

Çizelge 3.17. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 10. gününe (2. paralel) ait sayısal değerler

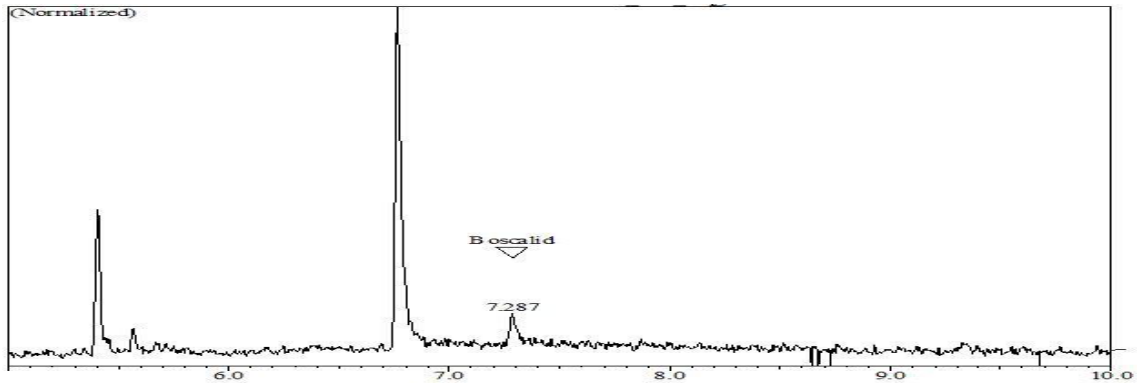
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.373	87299	46379	0.073



Şekil 3.20. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 10. gün kromatogramı (3. paralel)

Çizelge 3.18. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 10. gününe (3. paralel) ait sayısal değerler

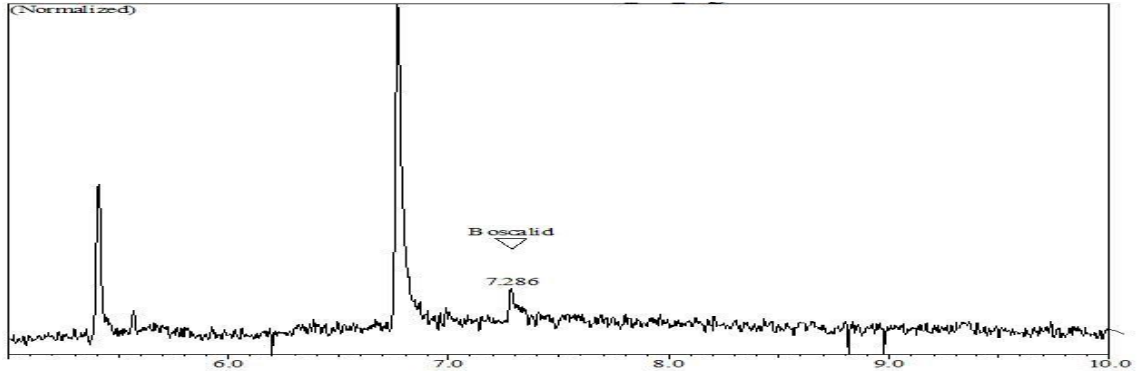
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.373	65773	34212	0.055



Şekil 3.21. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 6. ay kromatogramı (1. paralel)

Çizelge 3.19. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 6. ayına (1. paralel) ait sayısal değerler

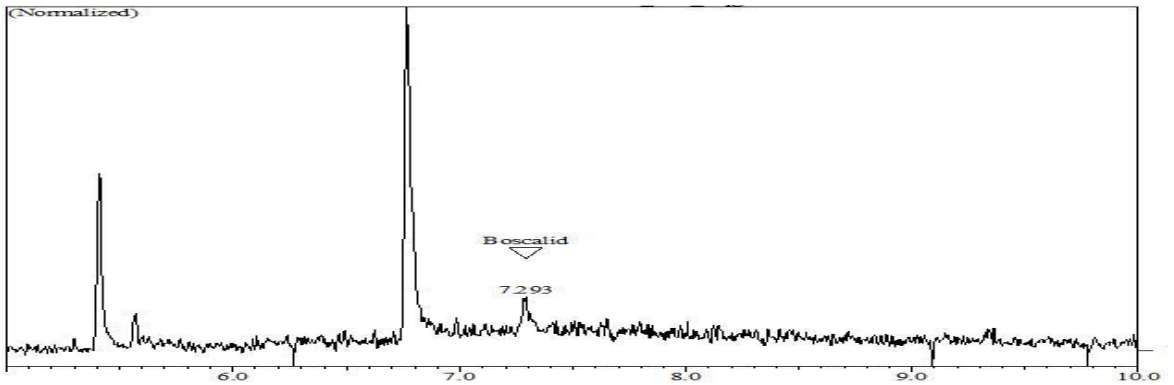
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.287	10867	5512	0.019



Şekil 3.22. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 6. ay kromatogramı (2. paralel)

Çizelge 3.20. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 6. ayına (2. paralel) ait sayısal değerler

Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.286	5720	4186	0.010

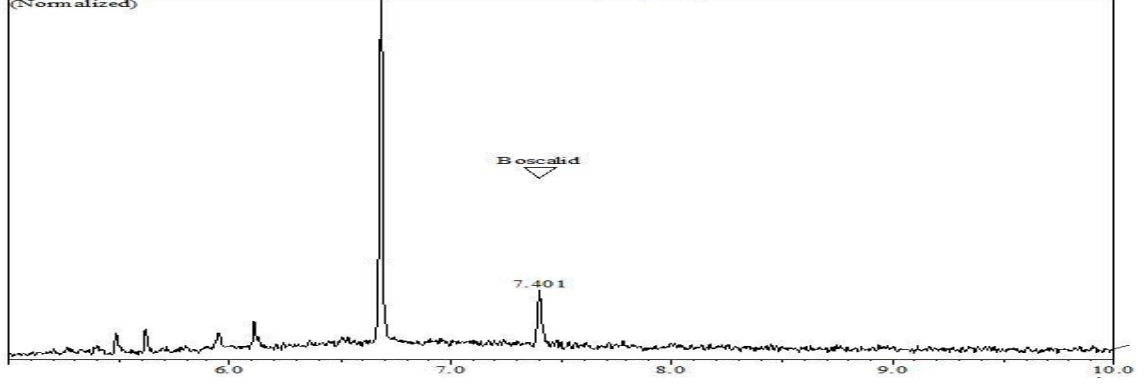


Şekil 3.23. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 6. ay kromatogramı (3. paralel)

Çizelge 3.21. Daldırılmamış üzüm örneklerinin 6. ayına (3. paralel) ait sayısal değerler

Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.293	5148	3761	0.009

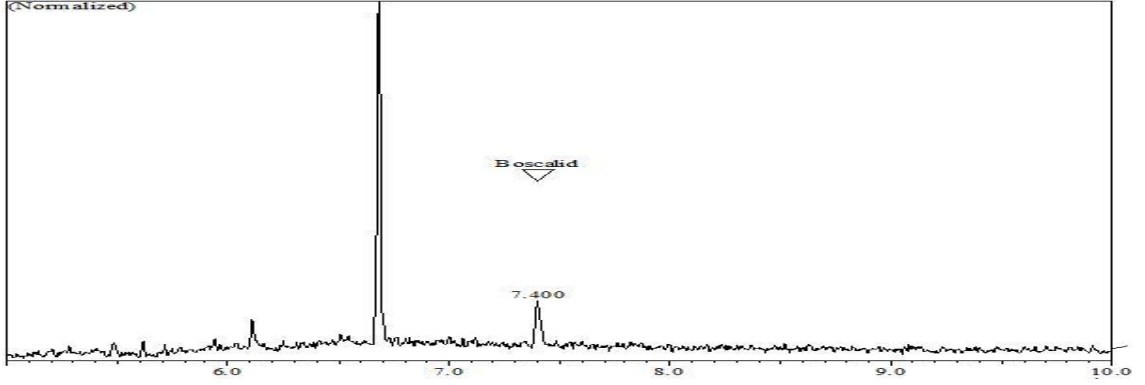
3.7.2.2. Daldırılmış Üzüm Örneklerine Ait Kromatogramlar ve Sayısal Değerler



Şekil 3.24. Daldırılmış üzüm örneklerinin hasat zamanı kromatogramı (1. paralel)

Çizelge 3.22. Daldırılmış üzüm örneklerinin hasat zamanına (1. paralel) ait sayısal değerler

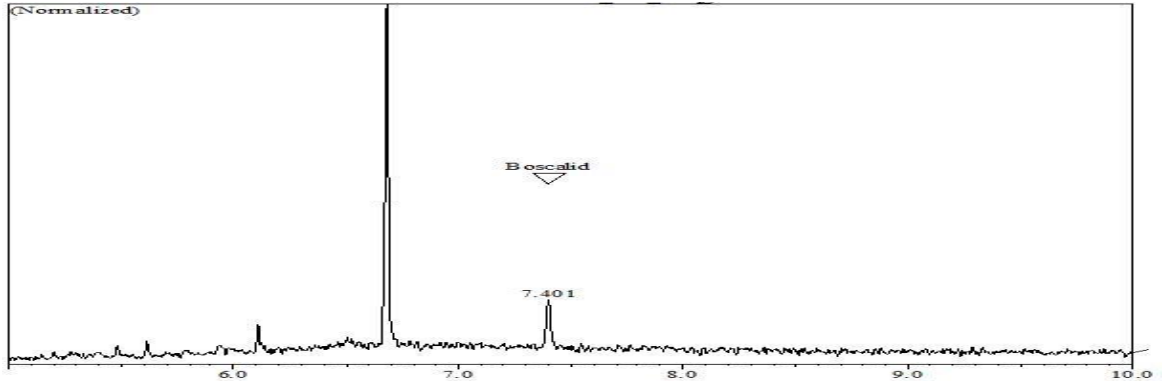
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.401	65089	42636	0.036



Şekil 3.25. Daldırılmış üzüm örneklerinin hasat zamanı kromatogramı (2. paralel)

Çizelge 3.23. Daldırılmış üzüm örneklerinin hasat zamanına (2. paralel) ait sayısal değerler

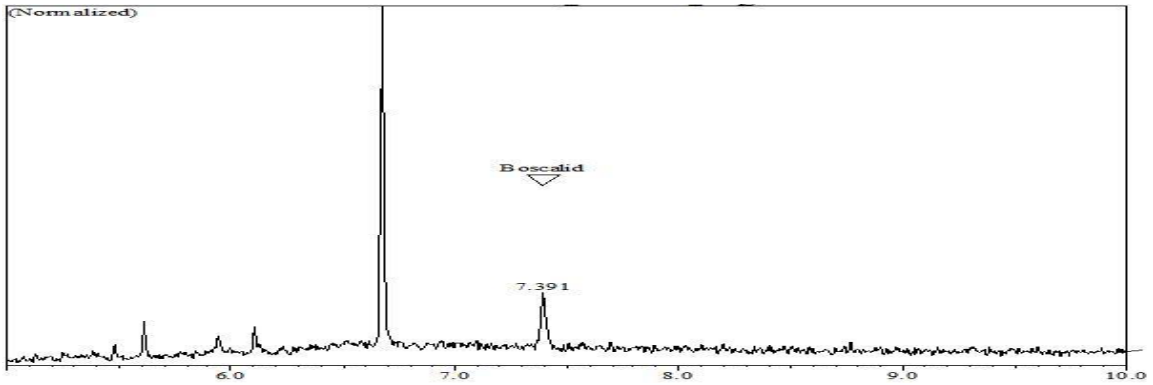
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.400	54462	30901	0.030



Şekil 3.26. Daldırılmış üzüm örneklerinin hasat zamanı kromatogramı (3. paralel)

Çizelge 3.24. Daldırılmış üzüm örneklerinin hasat zamanına (3. paralel) ait sayısal değerler

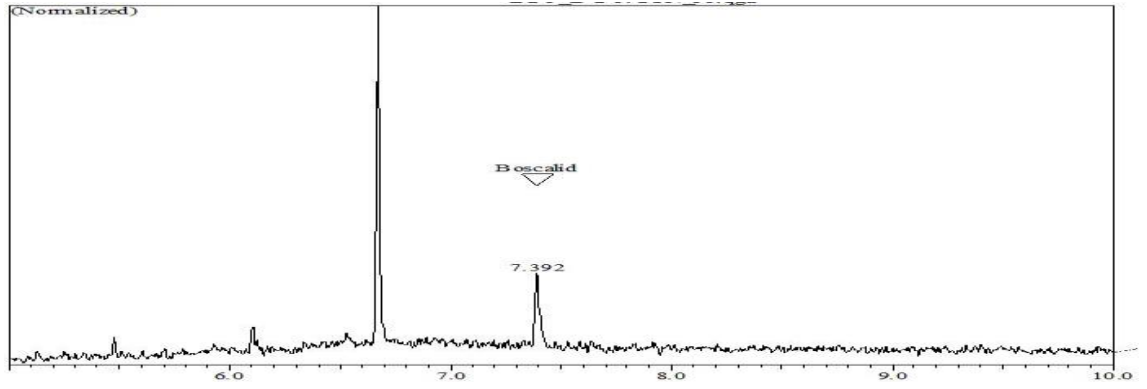
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.401	55608	35500	0.031



Şekil 3.27. Daldırılmış üzüm örneklerinin 3. gün kromatogramı (1. paralel)

Çizelge 3.25. Daldırılmış üzüm örneklerinin 3. gününe (1. paralel) ait sayısal değerler

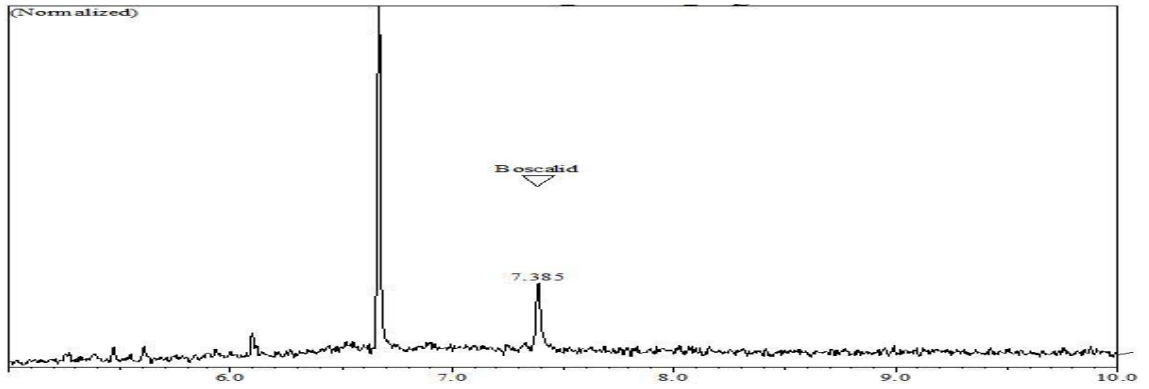
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.391	62783	35162	0.035



Şekil 3.28. Daldırılmış üzüm örneklerinin 3. gün kromatogramı (2. paralel)

Çizelge 3.26. Daldırılmış üzüm örneklerinin 3. gününe (2. paralel) ait sayısal değerler

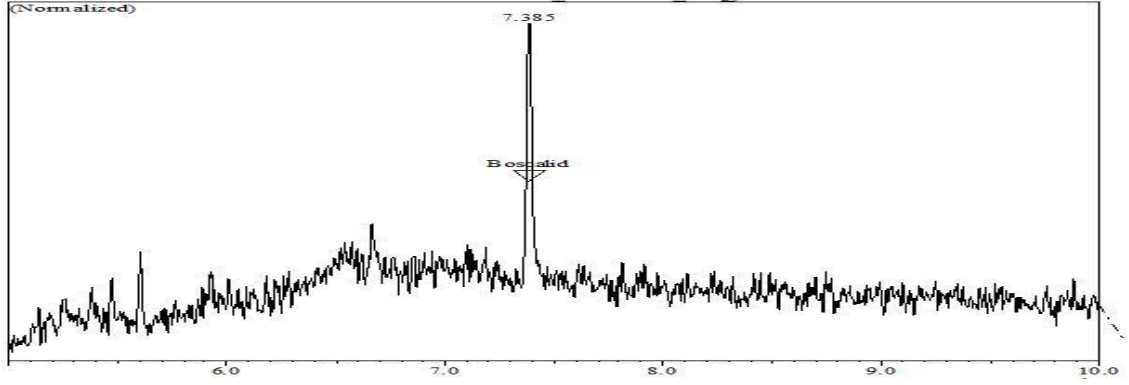
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.392	66371	43193	0.037



Şekil 3.29. Daldırılmış üzüm örneklerinin 3. gün kromatogramı (3. paralel)

Çizelge 3.27. Daldırılmış üzüm örneklerinin 3. gününe (3. paralel) ait sayısal değerler

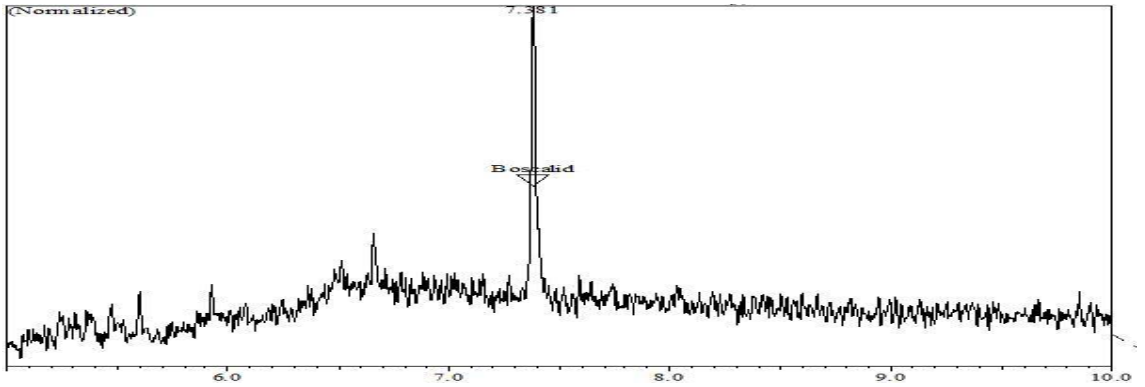
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.385	69959	40631	0.039



Şekil 3.30. Daldırılmış üzüm örneklerinin 7. gün kromatogramı (1. paralel)

Çizelge 3.28. Daldırılmış üzüm örneklerinin 7. gününe (1. paralel) ait sayısal değerler

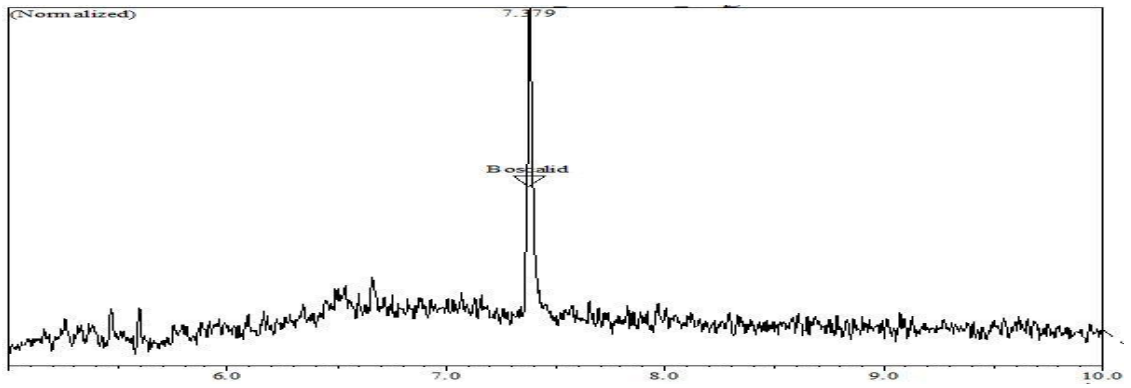
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.385	76536	41101	0.064



Şekil 3.31. Daldırılmış üzüm örneklerinin 7. gün kromatogramı (2. paralel)

Çizelge 3.29. Daldırılmış üzüm örneklerinin 7. gününe (2. paralel) ait sayısal değerler

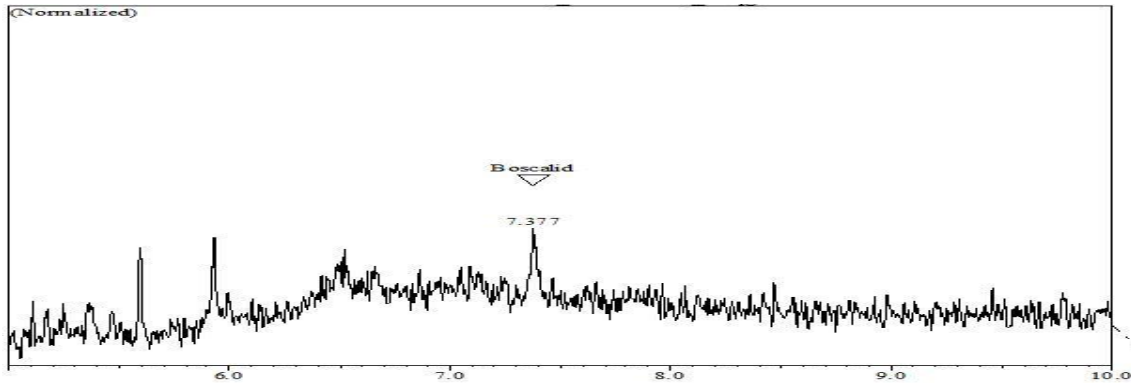
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.381	83711	54046	0.070



Şekil 3.32. Daldırılmış üzüm örneklerinin 7. gün kromatogramı (3. paralel)

Çizelge 3.30. Daldırılmış üzüm örneklerinin 7. gününe (3. paralel) ait sayısal değerler

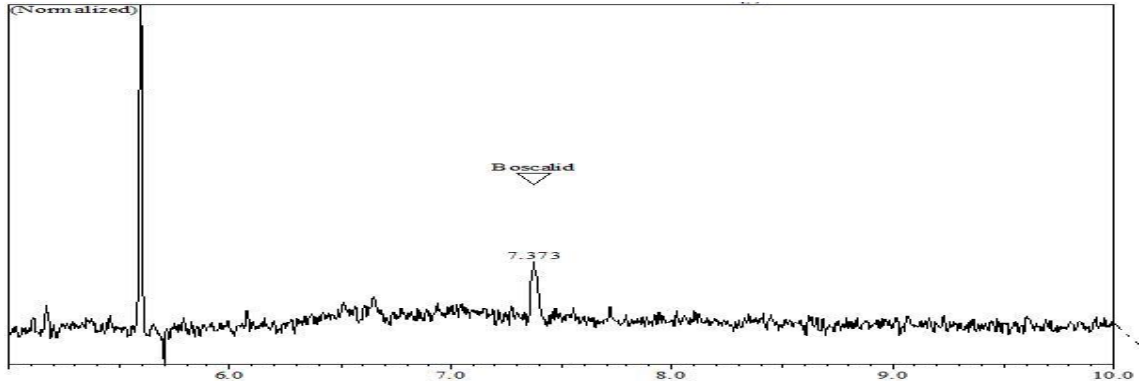
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.379	123175	76822	0.103



Şekil 3.33. Daldırılmış üzüm örneklerinin 10. gün kromatogramı (1. paralel)

Çizelge 3.31. Daldırılmış üzüm örneklerinin 10. gününe (1. paralel) ait sayısal değerler

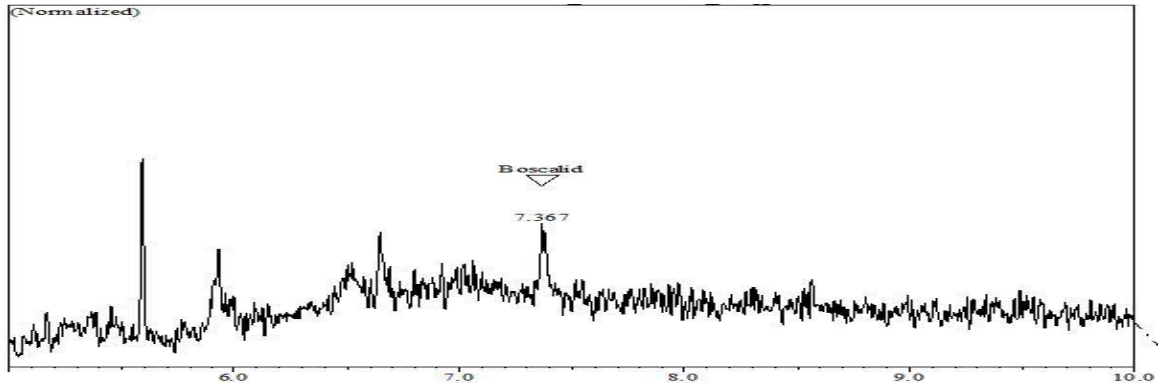
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.377	33484	15564	0.028



Şekil 3.34. Daldırılmış üzüm örneklerinin 10. gün kromatogramı (2. paralel)

Çizelge 3.32. Daldırılmış üzüm örneklerinin 10. gününe (2. paralel) ait sayısal değerler

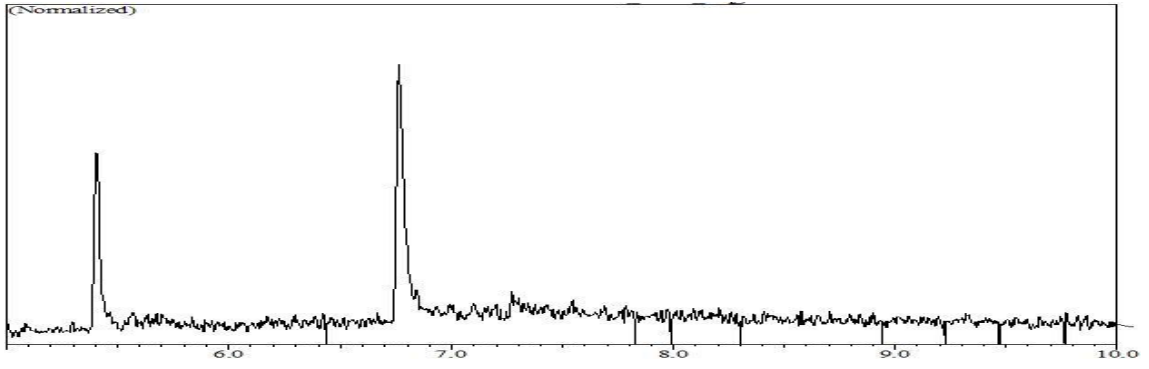
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.373	47835	22056	0.040



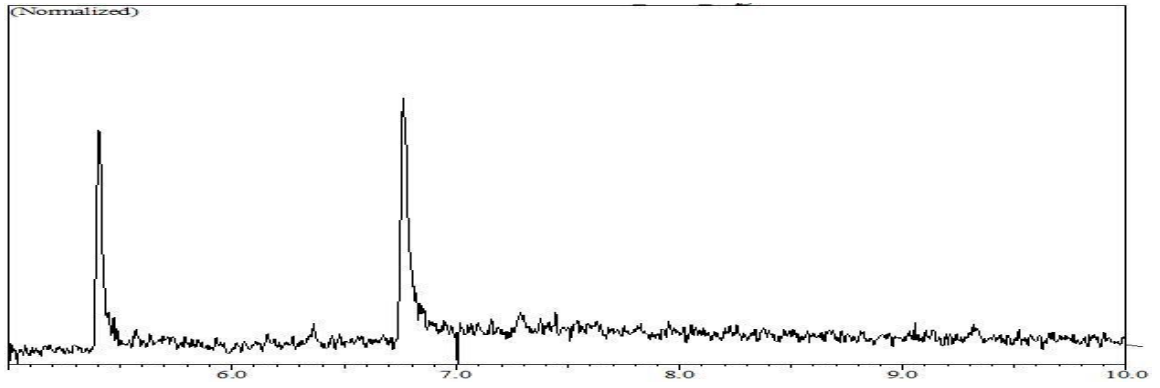
Şekil 3.35. Daldırılmış üzüm örneklerinin 10. gün kromatogramı (3. paralel)

Çizelge 3.33. Daldırılmış üzüm örneklerinin 10. gününe (3. paralel) ait sayısal değerler

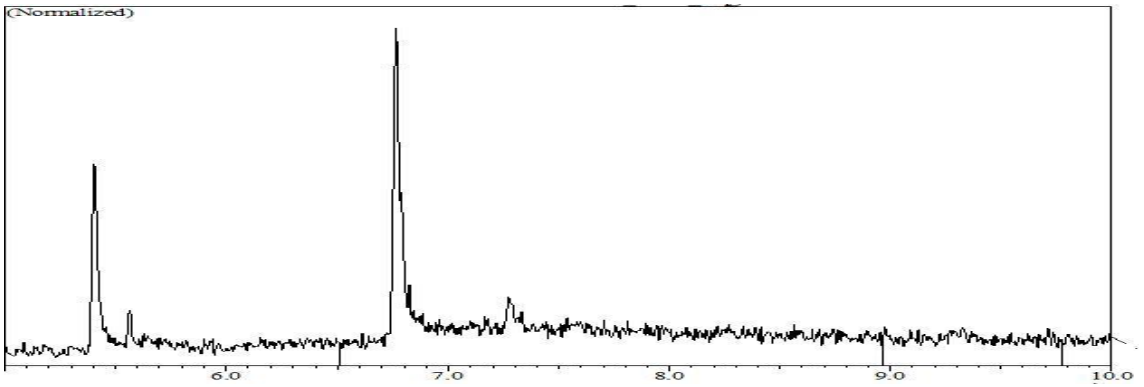
Alıkonma Zamanı (dk.)	Alan	Yükseklik	Derişim (mg/kg)
7.367	21526	14099	0.018



Şekil 3.36. Daldırılmış üzüm örneklerinin 6. ay kromatogramı (1. paralel)



Şekil 3.37. Daldırılmış üzüm örneklerinin 6. ay kromatogramı (2. paralel)



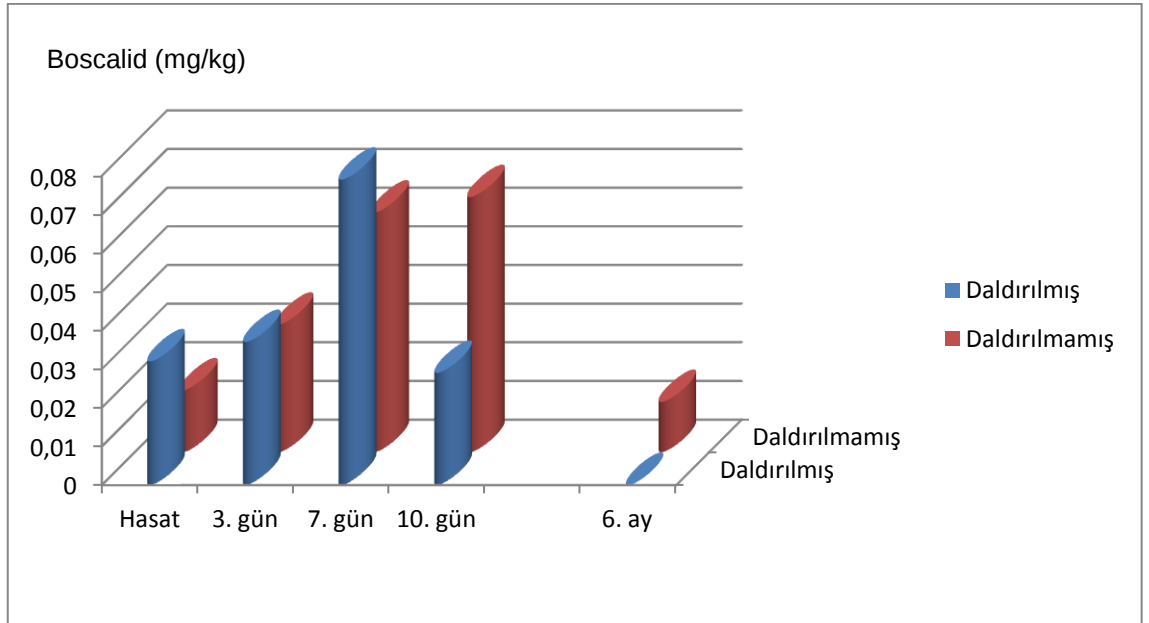
Şekil 3.38. Daldırılmış üzüm örneklerinin 6. ay kromatogramı (3. paralel)

3.7.2.3. Daldırılmamış ve Daldırılmış Üzüm Örneklerindeki Boscalid Kalıntı Miktarlarının Karşılaştırılması

Analizi yapılan üzüm örneklerinde boscalid'in izin verilen limit değerini (5 mg/kg) (Türk Gıda Kodeksi, 2011) çok altında olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar, paralellerin ortalama değerleri alınarak, yöntemin ölçüm belirsizlikleri ile birlikte Çizelge 3.34.'de, sonuçlarla ilgili değişimi gösteren grafik ise Şekil 3.39.'da verilmiştir.

Çizelge 3.34. Üzümlerdeki boscalid kalıntısının daldırma çözeltisine ve zamana göre değişim miktarları

	Hasattan sonra (mg/kg)	Hasadın 3. günü (mg/kg)	Hasadın 7. günü (mg/kg)	Hasadın 10. günü (mg/kg)	Hasadın 6. ayı (mg/kg)
Daldırılmamış (Ort.), n=3	0.016±0.006	0.033±0.013	0.062±0.025	0.066±0.026	0.013±0.005
Daldırılmış (Ort.), n=3	0.032±0.013	0.037±0.015	0.079±0.032	0.029±0.012	<LOD



Şekil 3.39. Üzümlerdeki boscalid kalıntısının daldırma çözeltisine ve zamana göre değişim miktarları

Hasattan hemen sonra daldırma işlemi yapılan üzüm örneklerindeki boscalid düzeyi daha yüksek bulunmuştur. Bu duruma, daldırma yapılan çözeltinin daha önce defalarca kullanılması sonucu, çözeltide söz konusu pestisit birikmesi ve daldırma işlemi sırasında üzüm yüzeyine adsorplanmasının yol açtığı düşünülmektedir.

Daldırılmamış üzüm örneklerinde boscalid düzeyi, su kaybı nedeniyle, 7. güne kadar artarken, daha sonra sabit kalmış ve 6. ayın sonunda miktarının önemli oranda azaldığı görülmüştür.

Daldırılmış ve kurumaya bırakılmış üzüm örneklerinde ise 7. güne kadar su kaybı nedeniyle boscalid düzeyinde artma gözlenmiş, 10. günde ise azalma ortaya çıkmış ve 6. ayın sonunda yöntemin belirtme sınırının altına düştüğü saptanmıştır.

Daldırılmış üzüm örneklerinde gözlenen yüksek bozunma hızına, söz konusu pestisit K_2CO_3 'ün sağladığı bazlık etkisinin yol açtığı düşünülmüş ve bu tezin ikinci bölümünü oluşturan, boscalid'in, farklı pH lerde tamponlanan çözeltiler içerisinde bozunma hızlarının incelenmesi kararlaştırılmıştır.

3.7.3. Boscalid'in Bozunma Hızına Ortam pH'inin Etkisi

Tezin bu bölümünde, 3 farklı derişimde (2, 4 ve 6 mg/L), sudaki ve K_2CO_3 ile tamponlanmış 5 farklı pH'deki (pH=7, 8, 9, 10, 11) boscalidin, 30 gün boyunca bozunma hızları UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla pestisit çözeltilerinin tampon ortamına göre absorpsiyonları 234.66 ile 244.99 nm arasında değişen dalga boylarında, pestisitlerin hazırlandığı gün (ilk gün), 3. gün, 7. gün, 15. gün ve 30. günlerde ölçülmüştür.

Boscalidin, aseton, toluen ve metanol gibi organik çözücüler içerisinde çözünürlüğü yüksektir. Bu çözücülerin her birinin UV bölgenin çeşitli dalga boylarındaki ışınları absorpladığı bilinmektedir. Bu çözücülerin $\lambda_{max}(nm)$ değerleri Çizelge 3.35.'de verilmiştir.

Çizelge 3.35. Bazı çözücülerin absorpsiyon karakteristikleri

Çözücü	$\lambda_{max}(nm)$
Metanol	184
Aseton	272
Toluen	207 (E ₂ bandı), 261 (B Bandı)

500 mg/L stok boscalid çözeltisi hazırlanırken, çözücü seçiminde bu çözgenlerin absorpsiyon karakteristikleri göz önünde bulundurulmuş ve çözücüden kaynaklı absorpsiyon girişimlerini engellemek için söz konusu stok çözeltinin metanol ile hazırlanması kararlaştırılmıştır.

Bunun yanı sıra daldırma amacıyla kullanılan çözeltiler, içerisinde %5 (a/a) K_2CO_3 ihtiva edecek şekilde hazırlandığından, deney ortamını üzümün kuruması sırasındaki doğal ortama benzetmek amacıyla, söz konusu tamponlar; %5'lik (a/a) K_2CO_3 çözeltisi ve 6M HCl yardımıyla pH metre ile kontrol edilerek, istenilen pH'larda hazırlanmışlardır.

Yöntemde, kalibrasyon eğrilerini oluşturmak için kullanılan çözeltiler, 500 mg/L stok boscalid çözeltisinin, su ve 5 farklı pH'de tamponlanan çözeltiler ile uygun şekillerde seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Yapılan kalibrasyon çalışmalarında 1 - 7 mg/L derişim aralığında iyi bir doğrusallığa sahip, dar bir çalışma aralığı elde edilmiştir. Dar çalışma aralığına, seyreltme sırasında ortamdaki metanolün eser düzeye inmesi ve söz konusu pestisit su ortamında çözünürlüğünün az olması sonucu, su ortamında daha yüksek pestisit derişimlerinde çökmelerin meydana gelmesi neden olmuştur.

Bu çalışmada, çözeltinin pH'ına ve zamana bağlı olarak, boscalid derişiminde meydana gelen değişimi incelemek amaçlanmıştır. Bu amaçla boscalid derişimi 1 - 7 mg/L arasında değişen beş noktalı kalibrasyon eğrileri (500 mg/L stok boscalid çözeltisinin, su ve söz konusu 5 farklı pH'de tamponlanan çözeltiler ile uygun şekillerde seyreltilmeleri ile hazırlanmıştır.) hazırlanarak UV-Vis cihazı ile absorpsiyonları okunmuş ve kaydedilmiştir. Daha sonra pestisit derişimindeki değişimlerin inceleneceği bu çözeltiler (kalibrasyon eğrisi oluşturmak amacıyla hazırlanan çözeltiler hariç), 3., 7., 15. ve 30. günlerde, içerisinde bozunmadan kalan pestisit düzeylerini tayin etmek üzere saklanmıştır. 30 gün boyunca sürdürülen çalışmalar sırasında, pestisit derişimindeki değişimleri inceleyebilmek ve cihazın değişen günlerde verebileceği farklı ışın şiddetinden gelen yanılgıları giderebilmek için UV bölgede absorpsiyon yapan KSCN çözeltisi (10 mg/L), iç standart olarak kullanılmıştır. KSCN çözeltisi çalışma boyunca +4 °C'de saklanmıştır. Tüm boscalid miktarları *örnek absorpsiyon değeri/ISTD absorpsiyon değeri* hesaplanarak yapıldığından, 3., 7., 15. ve 30. günlerdeki bozunmadan kalan pestisit düzeyleri, çözeltilerin söz konusu günlerde verdiği absorpsiyon değerleri ile ilk gün oluşturulan kalibrasyon eğrileri kullanılarak belirlenebilmiştir.

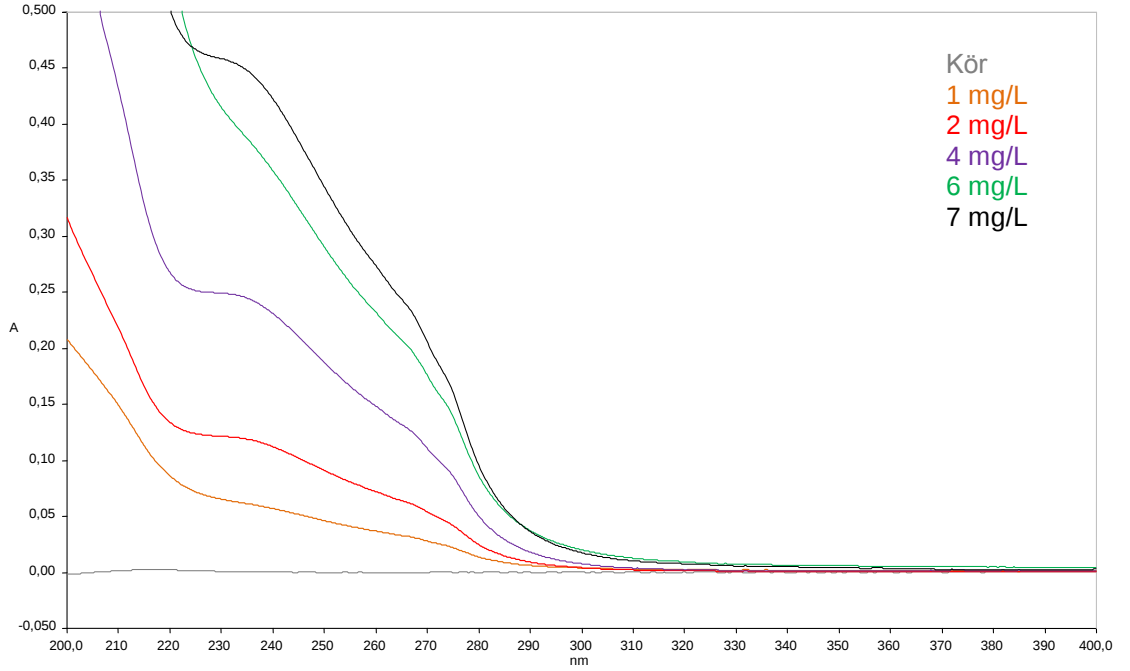
Hazırlanan boscalid standart ve örnek çözeltilerine ait veriler ilgili grafik ve çizelgelerde verilmiştir. Örnek çözeltilere ait absorpsiyon grafiklerinde 2 paralelden yalnızca bir tanesi, her bir ortamdaki pik şekillerinin görülebilmesi için verilmiş, hesaplamalar ise bu iki paralelin ortalaması alınarak yapılmıştır.

İç standart KSCN çözeltisinin 230.14 nm dalga boyunda, günlere göre okunan absorbens değerleri Çizelge 3.36.' da verilmiştir.

Çizelge 3.36. İç standart KSCN çözeltisinin günlere göre okunan absorbens değerleri

Gün	A (230.14 nm)
İlk Gün	0.1657
3. Gün	0.1753
7. Gün	0.1833
15. Gün	0.1765
30. Gün	0.1703

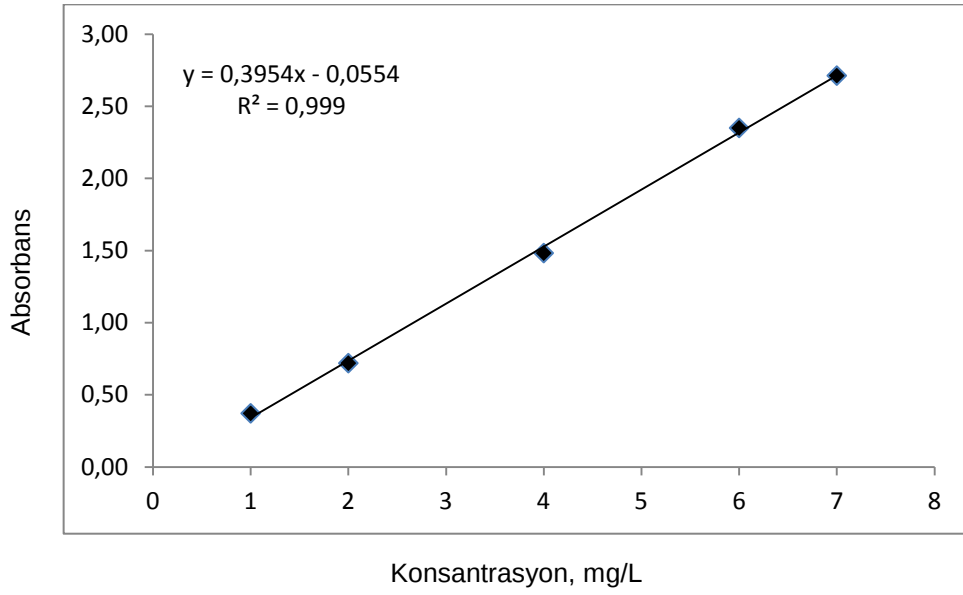
3.7.3.1. Boscalid'in Bozunma Hızının Su Ortamında İncelenmesi



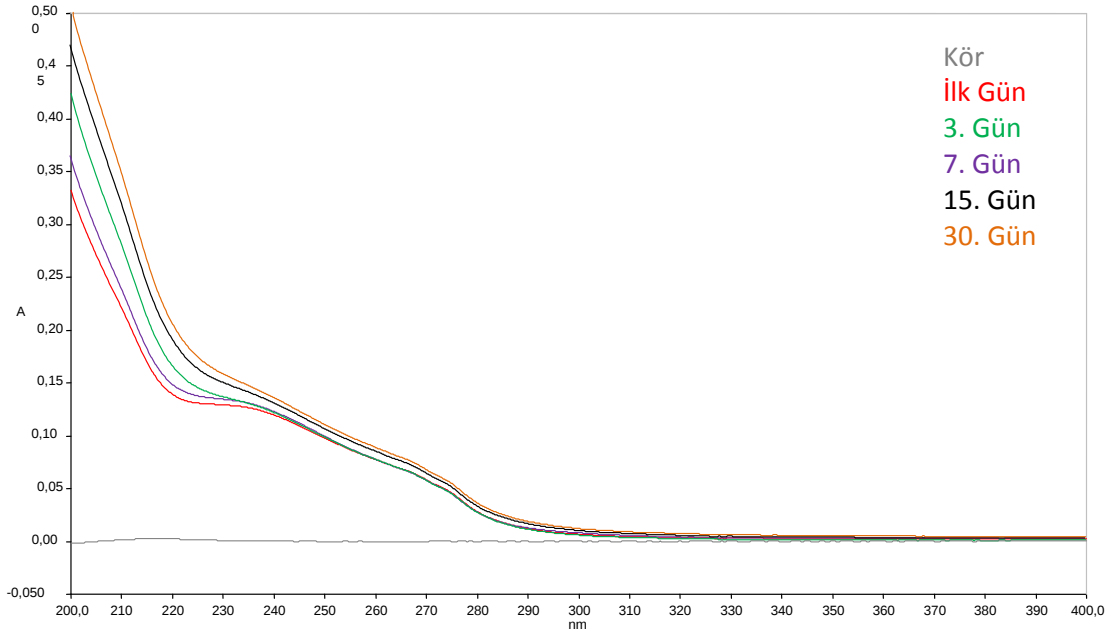
Şekil 3.40. Su ortamında boscalid standart çözeltilerine ait absorpsiyon grafikleri

Çizelge 3.37. Su ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon değerleri

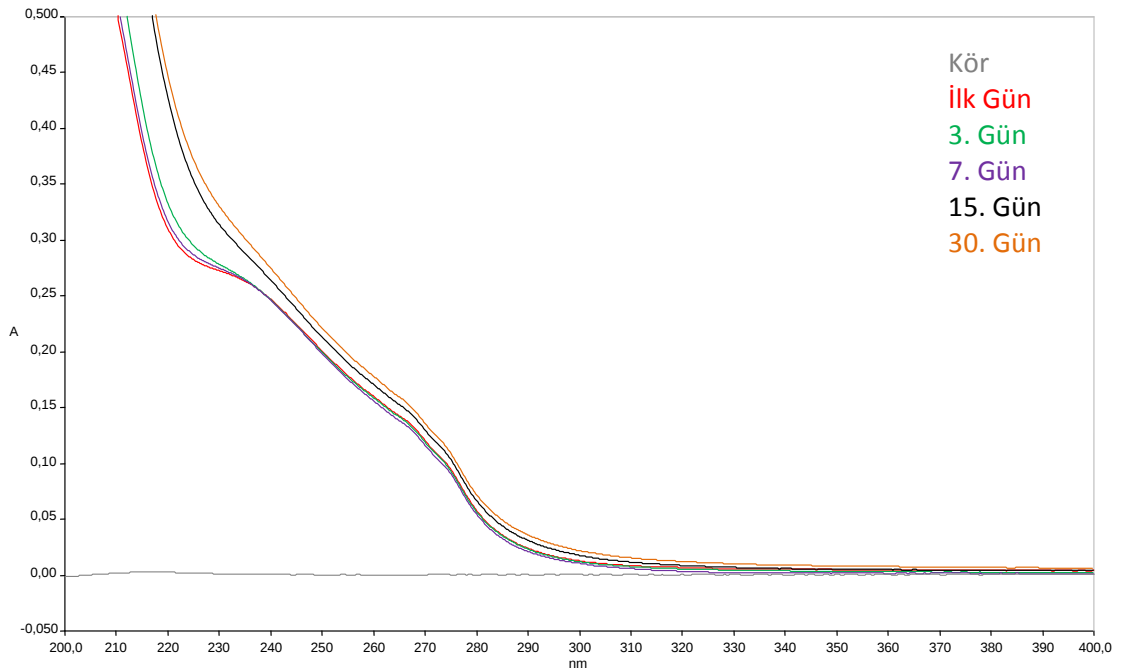
Derişim (mg/L)	Absorbans (A) (234.66 nm)	ISTD Absorbansı (A)	STD/ISTD
1	0.0615	0.1657	0.3712
2	0.1191		0.7188
4	0.2455		1.4816
6	0.3892		2.3488
7	0.4493		2.7115



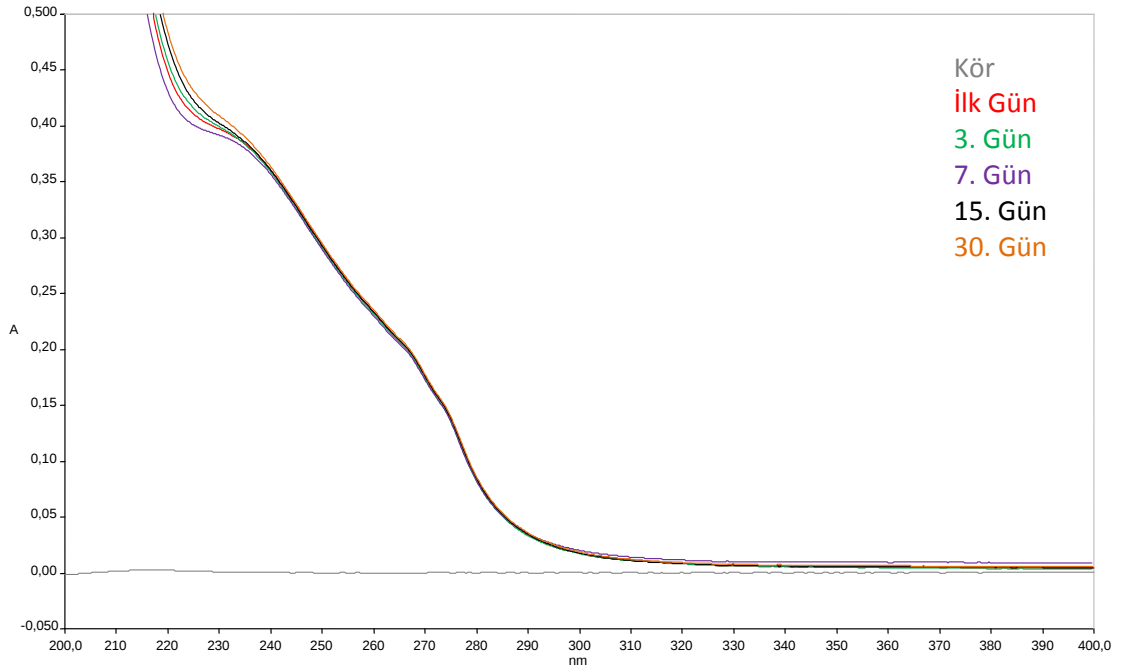
Şekil 3.41. Su ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon grafiği



Şekil 3.42. Su ortamında başlangıç derişimi 2 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri



Şekil 3.43. Su ortamında başlangıç derişimi 4 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri



Şekil 3.44. Su ortamında başlangıç derişimi 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri

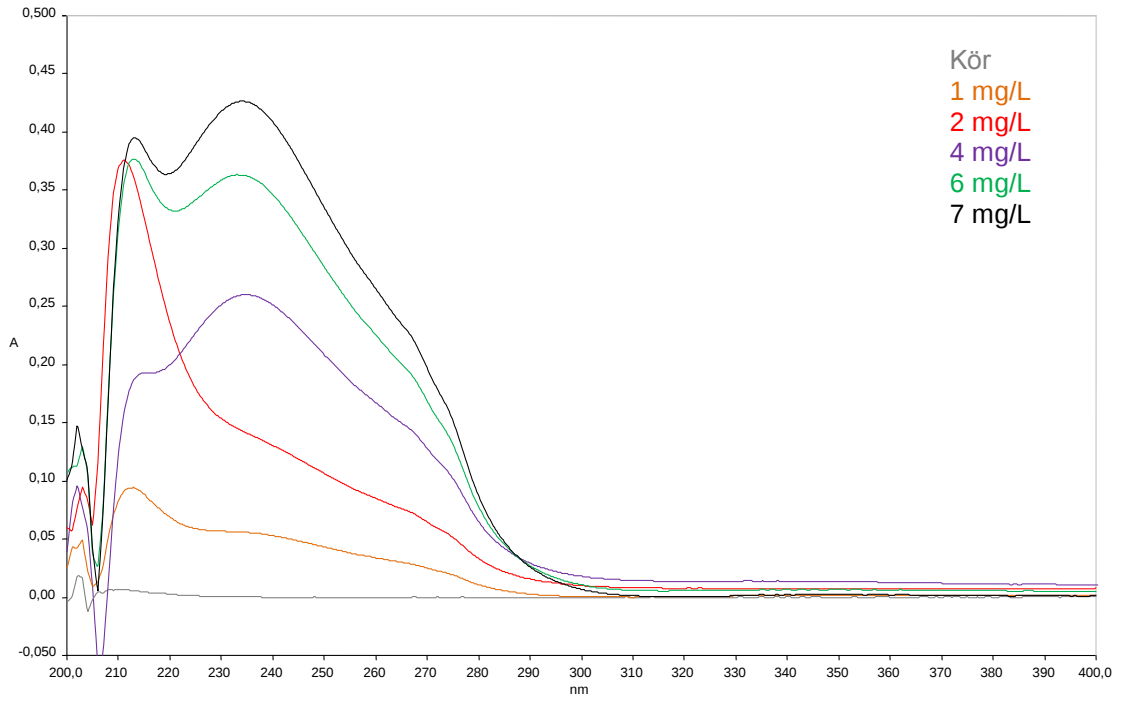
Çizelge 3.38. Su ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait absorpsiyon değerleri

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Absorbans (A) (234.66 nm) (Ort., n=2)					Absorbans/ISTD Absorbans				
	İlk Gün	3. Gün	7. Gün	15. Gün	30. Gün	İlk Gün	3. Gün	7. Gün	15. Gün	30. Gün
2	0.1227	0.1250	0.1248	0.1371	0.1448	0.7405	0.7131	0.6809	0.7768	0.8503
4	0.2639	0.2673	0.2661	0.2902	0.3036	1.5926	1.5248	1.4517	1.6442	1.7827
6	0.3850	0.3872	0.3826	0.3883	0.3915	2.3235	2.2088	2.0873	2.2000	2.2989

Çizelge 3.39. Su ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait hesaplanan derişim miktarları

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Hesaplanan Derişim (mg/L) (Ort., n=2)				
	İlk Gün	3. Gün	7. Gün	15. Gün	30. Gün
2	2.01±0.09	1.94±0.09	1.86±0.09	2.10±0.09	2.29±0.09
4	4.17±0.10	4.00±0.10	3.81±0.10	4.30±0.10	4.65±0.10
6	6.02±0.11	5.73±0.11	5.42±0.11	5.70±0.11	5.95±0.11

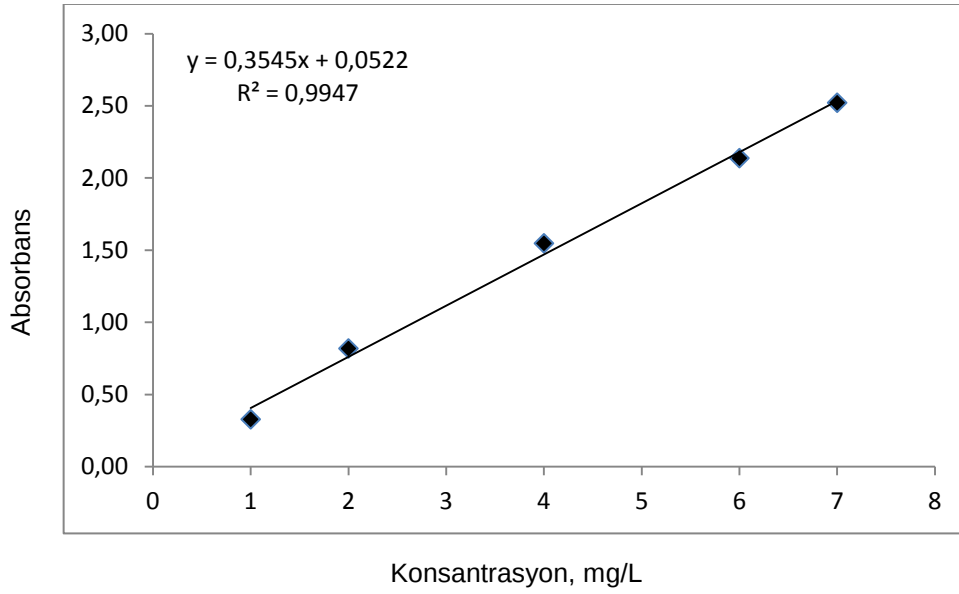
3.7.3.2. Boscalid'in Bozunma Hızının pH=7 Ortamında İncelenmesi



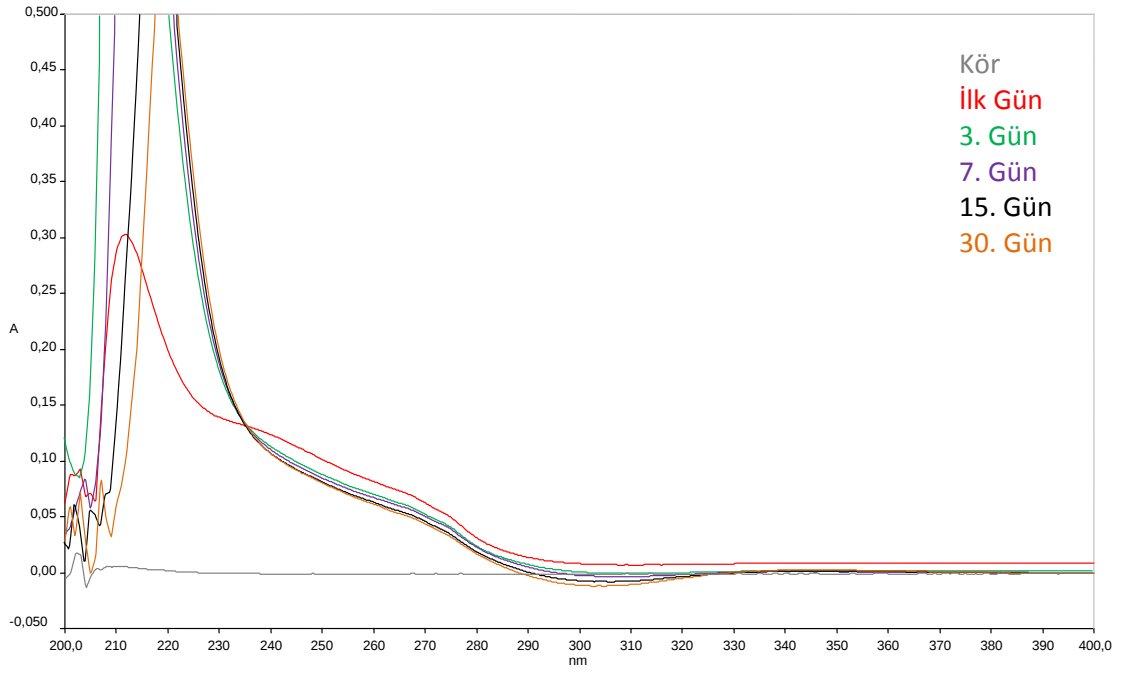
Şekil 3.45. pH=7 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait absorpsiyon grafikleri

Çizelge 3.40. pH=7 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon değerleri

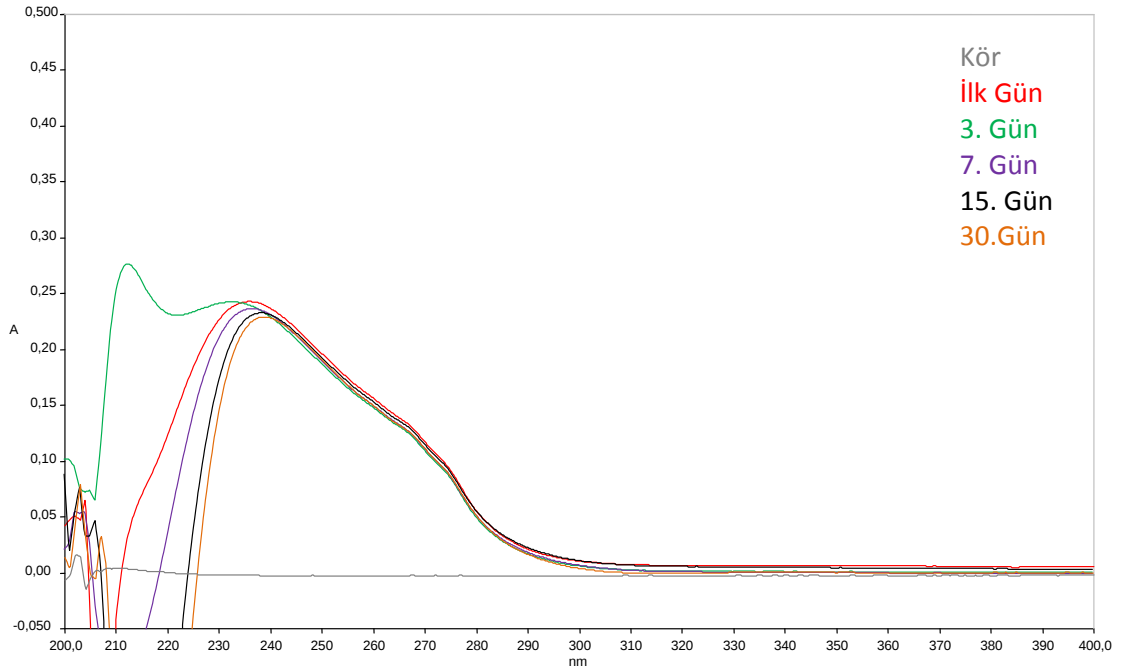
Derişim (mg/L)	Absorbans (A) (238.11 nm)	ISTD Absorbansı (A)	STD/ISTD
1	0.0543	0.1657	0.3277
2	0.1356		0.8183
4	0.2563		1.5648
6	0.3541		2.1370
7	0.4177		2.5208



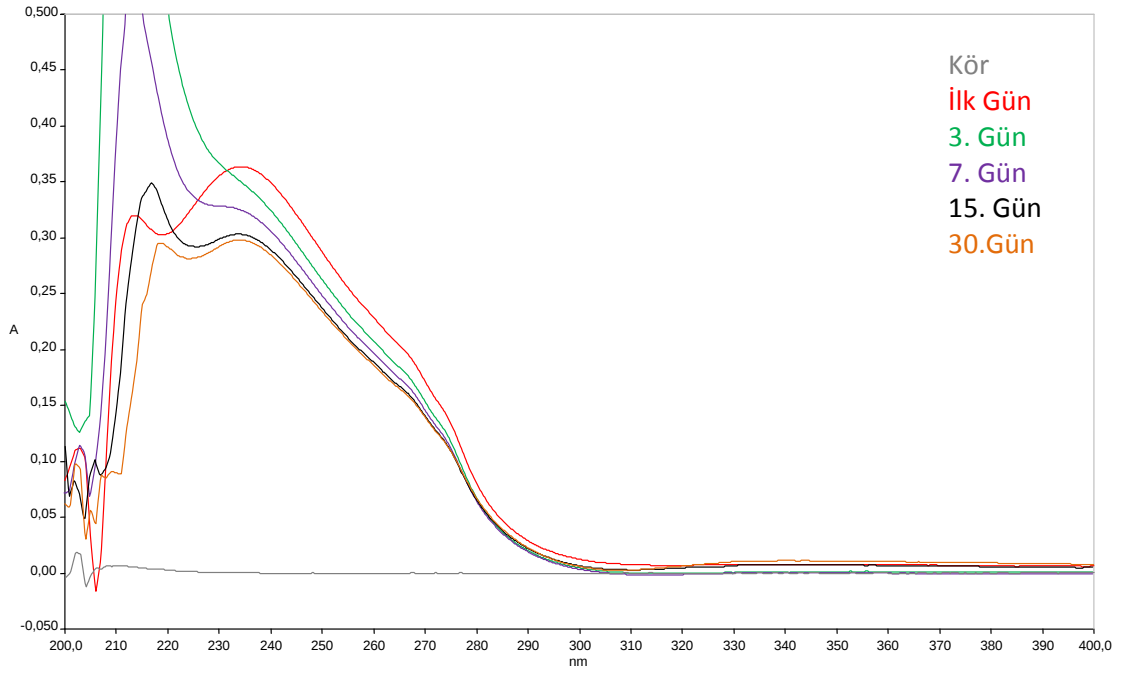
Şekil 3.46. pH=7 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon grafiği



Şekil 3.47. pH=7 ortamında başlangıç derişimi 2 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri



Şekil 3.48. pH=7 ortamında başlangıç derişimi 4 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri



Şekil 3.49. pH=7 ortamında başlangıç derişimi 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri

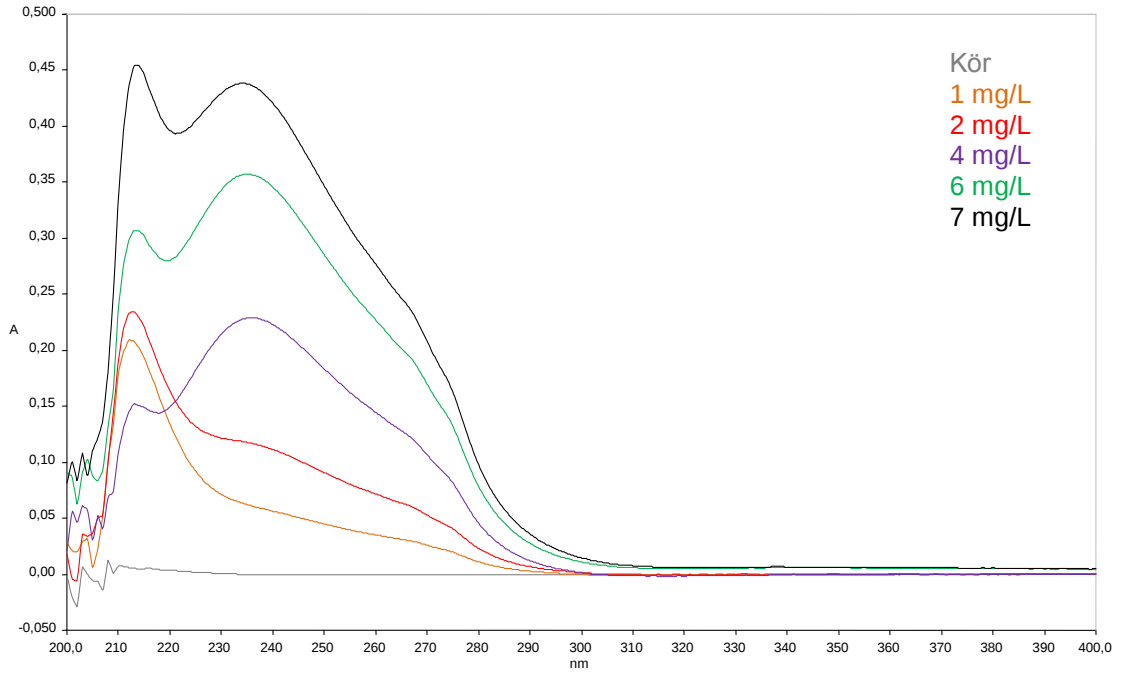
Çizelge 3.41. pH=7 ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait absorpsiyon değerleri

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Absorbans (A) (238.11 nm) (Ort., n=2)					Absorbans/ISTD Absorbans				
	İlk Gün	3. Gün	7. Gün	15. Gün	30. Gün	İlk Gün	3. Gün	7. Gün	15. Gün	30. Gün
2	0.1320	0.1261	0.1216	0.1186	0.1202	0.7966	0.7191	0.6634	0.6720	0.7058
4	0.2413	0.2283	0.2264	0.2194	0.2189	1.4559	1.3021	1.2351	1.2431	1.2854
6	0.3581	0.3469	0.3375	0.3280	0.3234	2.1611	1.9786	1.8410	1.8584	1.8990

Çizelge 3.42. pH=7 ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait hesaplanan derişim miktarları

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Hesaplanan Derişim (mg/L) (Ort., n=2)				
	İlk Gün	3. Gün	7. Gün	15. Gün	30. Gün
2	2.10±0.20	1.88±0.20	1.72±0.20	1.75±0.20	1.84±0.20
4	3.96±0.18	3.53±0.18	3.34±0.18	3.36±0.18	3.48±0.18
6	5.95±0.20	5.43±0.19	5.05±0.18	5.09±0.19	5.21±0.19

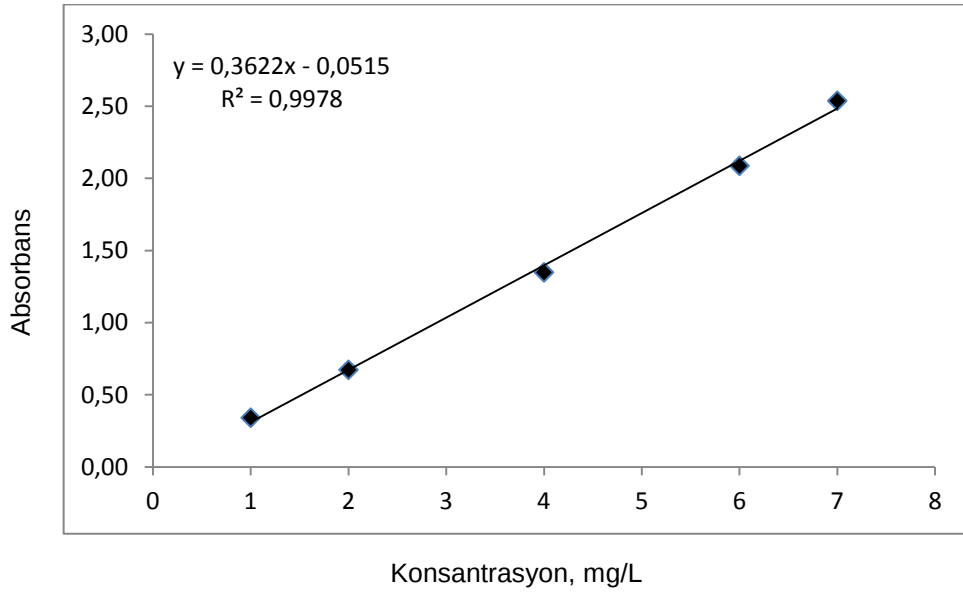
3.7.3.3. Boscalid'in Bozunma Hızının pH=8 Ortamında İncelenmesi



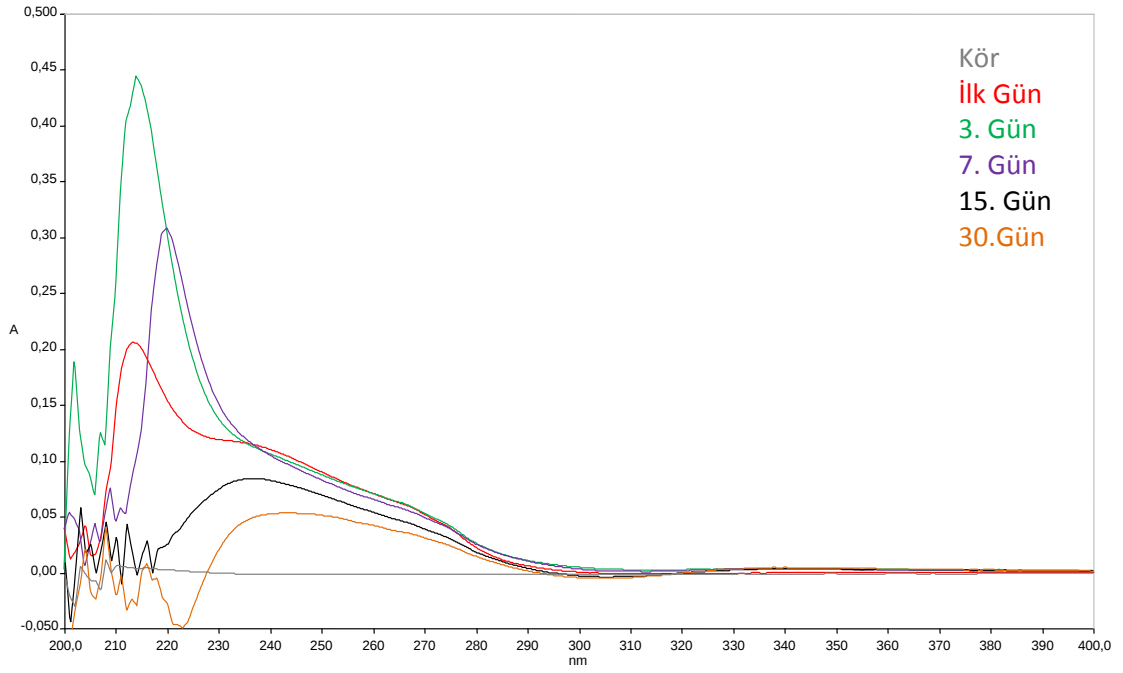
Şekil 3.50. pH=8 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait absorpsiyon grafikleri

Çizelge 3.43. pH=8 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon değerleri

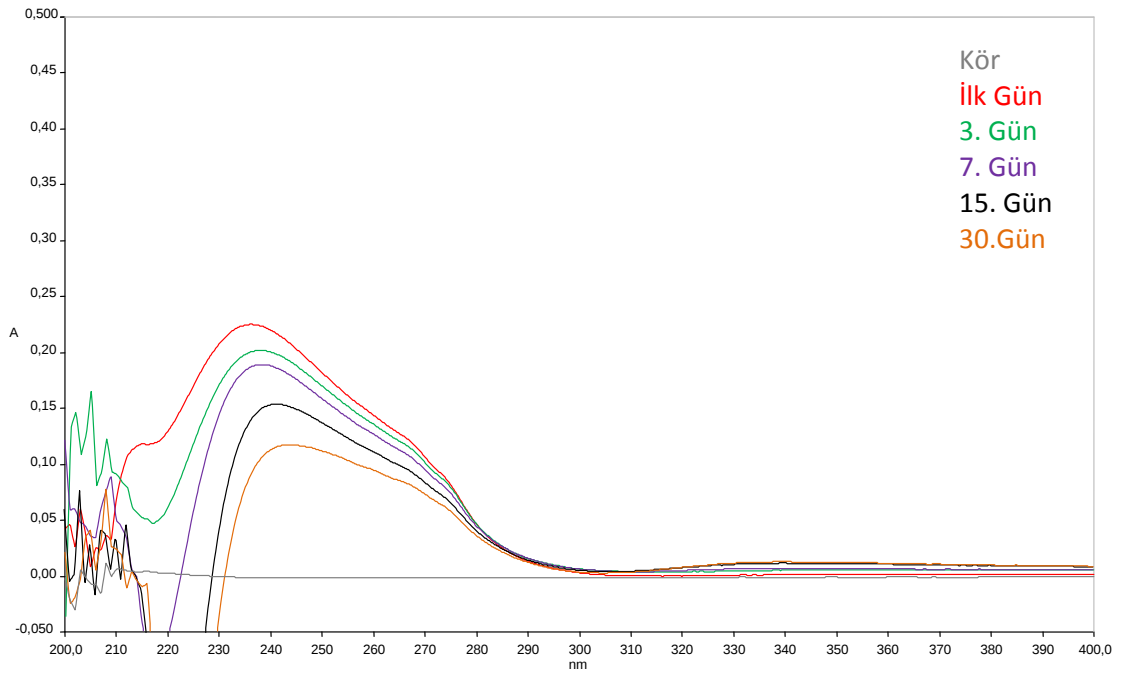
Derişim (mg/L)	Absorbans (A) (240.04 nm)	ISTD Absorbansı (A)	STD/ISTD
1	0.0565	0.1657	0.3410
2	0.1115		0.6729
4	0.2234		1.3482
6	0.3458		2.0869
7	0.4204		2.5371



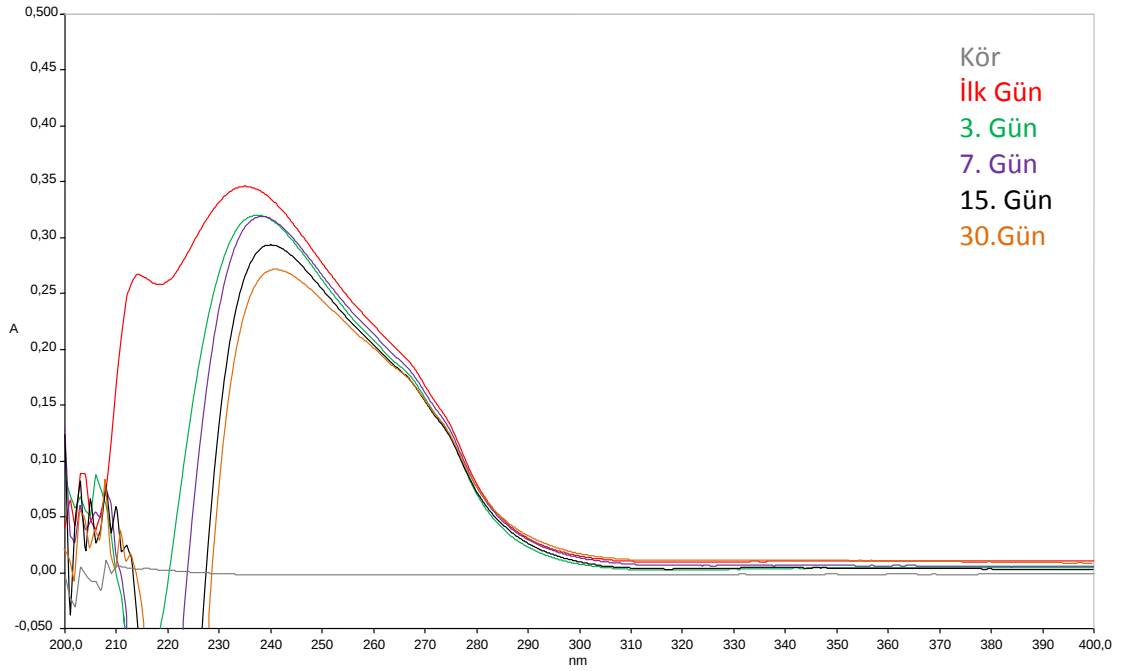
Şekil 3.51. pH=8 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon grafiği



Şekil 3.52. pH=8 ortamında başlangıç derişimi 2 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri



Şekil 3.53. pH=8 ortamında başlangıç derişimi 4 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri



Şekil 3.54. pH=8 ortamında başlangıç derişimi 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri

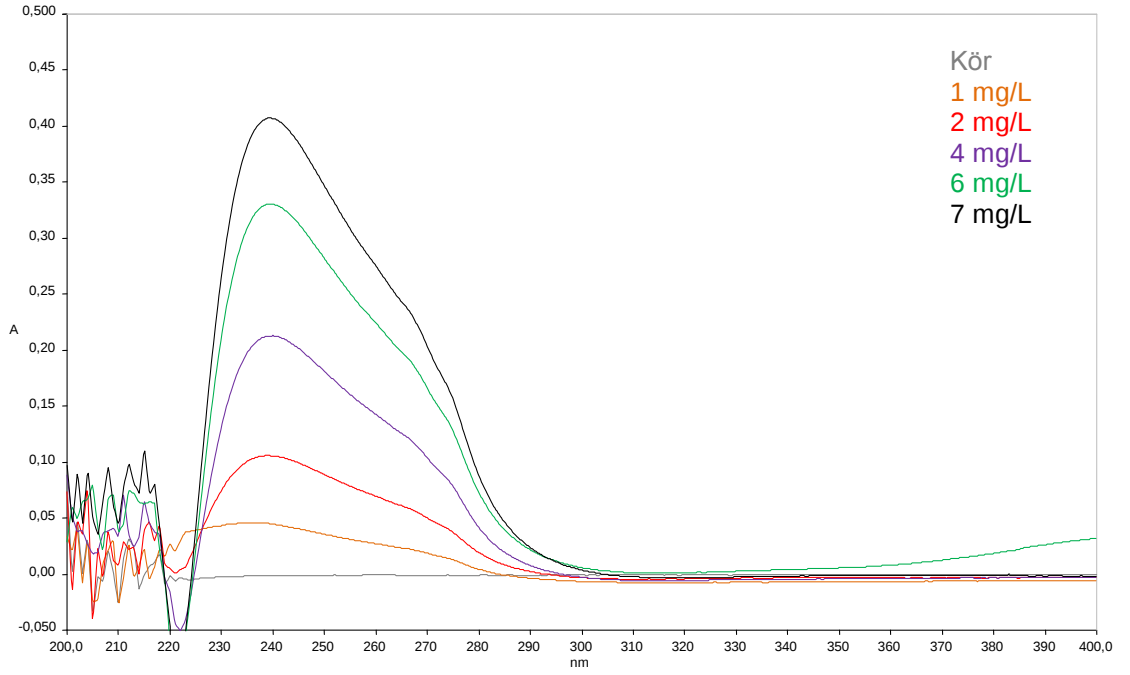
Çizelge 3.44. pH=8 ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait absorpsiyon değerleri

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Absorbans (A) (240.04 nm) (Ort., n=2)					Absorbans/ISTD Absorbans				
	İlk Gün	3. Gün	7. Gün	15. Gün	30. Gün	İlk Gün	3. Gün	7. Gün	15. Gün	30. Gün
2	0.1116	0.1074	0.1110	0.0914	0.0600	0.6735	0.6124	0.6056	0.5178	0.3523
4	0.2250	0.2112	0.2145	0.1940	0.1633	1.3576	1.2048	1.1699	1.0989	0.9586
6	0.3368	0.3073	0.3139	0.3004	0.2865	2.0323	1.7530	1.7125	1.7020	1.6820

Çizelge 3.45. pH=8 ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait hesaplanan derişim miktarları

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Hesaplanan Derişim (mg/L) (Ort., n=2)				
	İlk Gün	3. Gün	7. Gün	15. Gün	30. Gün
2	2.00±0.13	1.83±0.13	1.81±0.13	1.57±0.13	1.11±0.14
4	3.89±0.11	3.47±0.12	3.37±0.12	3.18±0.12	2.79±0.12
6	5.75±0.12	4.98±0.12	4.87±0.12	4.84±0.12	4.79±0.12

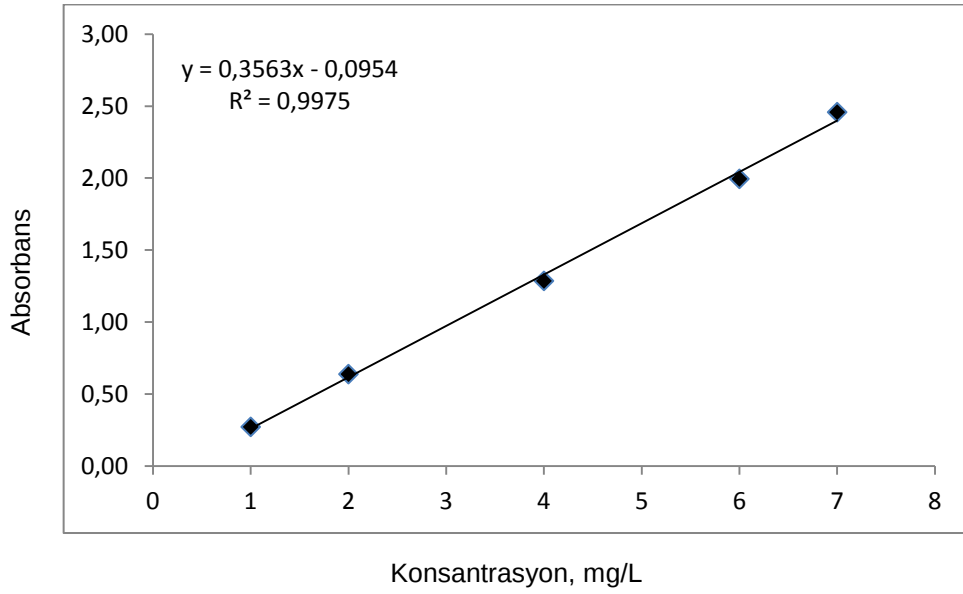
3.7.3.4. Boscalid'in Bozunma Hızının pH=9 Ortamında İncelenmesi



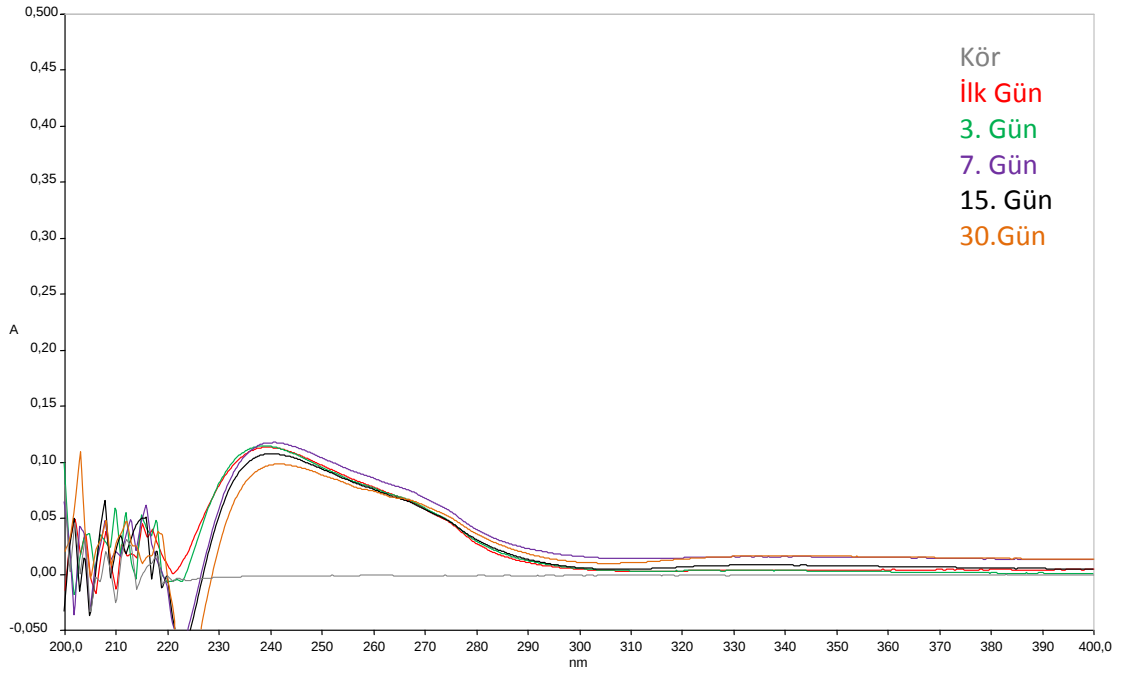
Şekil 3.55. pH=9 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait absorpsiyon grafikleri

Çizelge 3.46. pH=9 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon değerleri

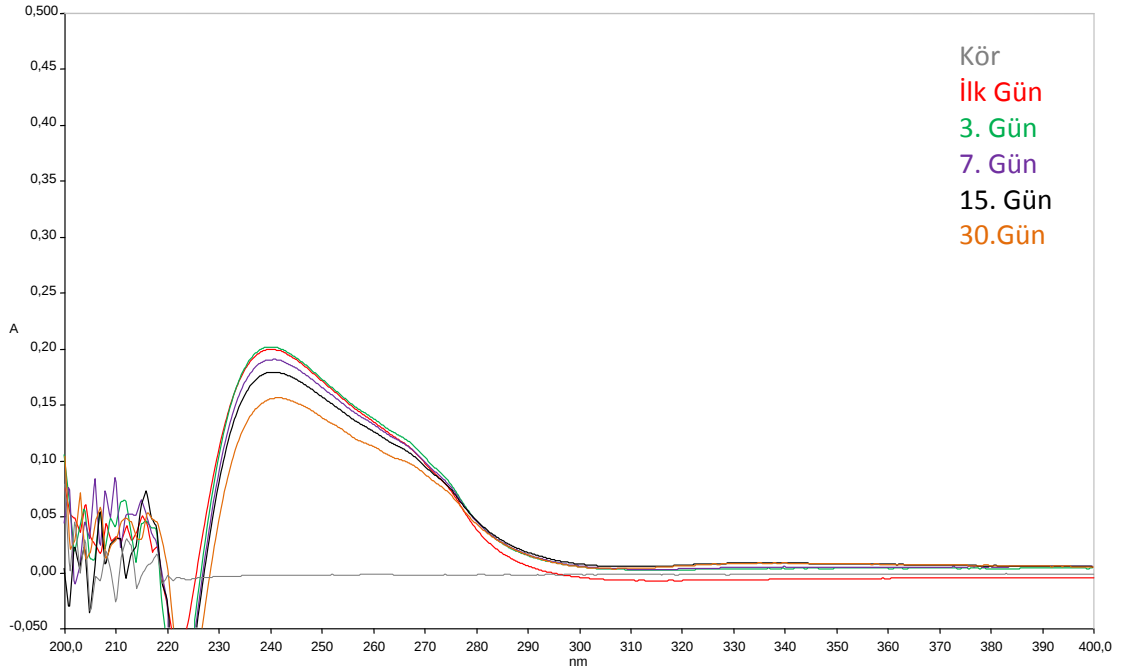
Derişim (mg/L)	Absorbans (A) (240.04 nm)	ISTD Absorbansı (A)	STD/ISTD
1	0.0452	0.1657	0.2728
2	0.1059		0.6391
4	0.2131		1.2861
6	0.3305		1.9946
7	0.4072		2.4575



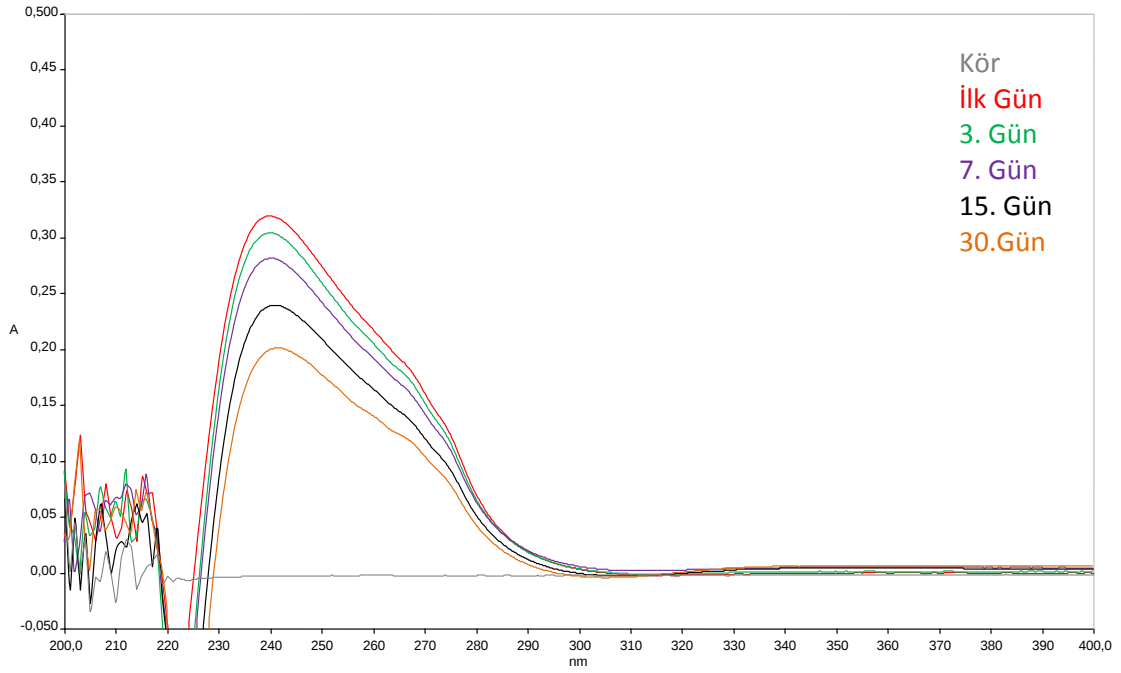
Şekil 3.56. pH=9 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon grafiği



Şekil 3.57. pH=9 ortamında başlangıç derişimi 2 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri



Şekil 3.58. pH=9 ortamında başlangıç derişimi 4 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri



Şekil 3.59. pH=9 ortamında başlangıç derişimi 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri

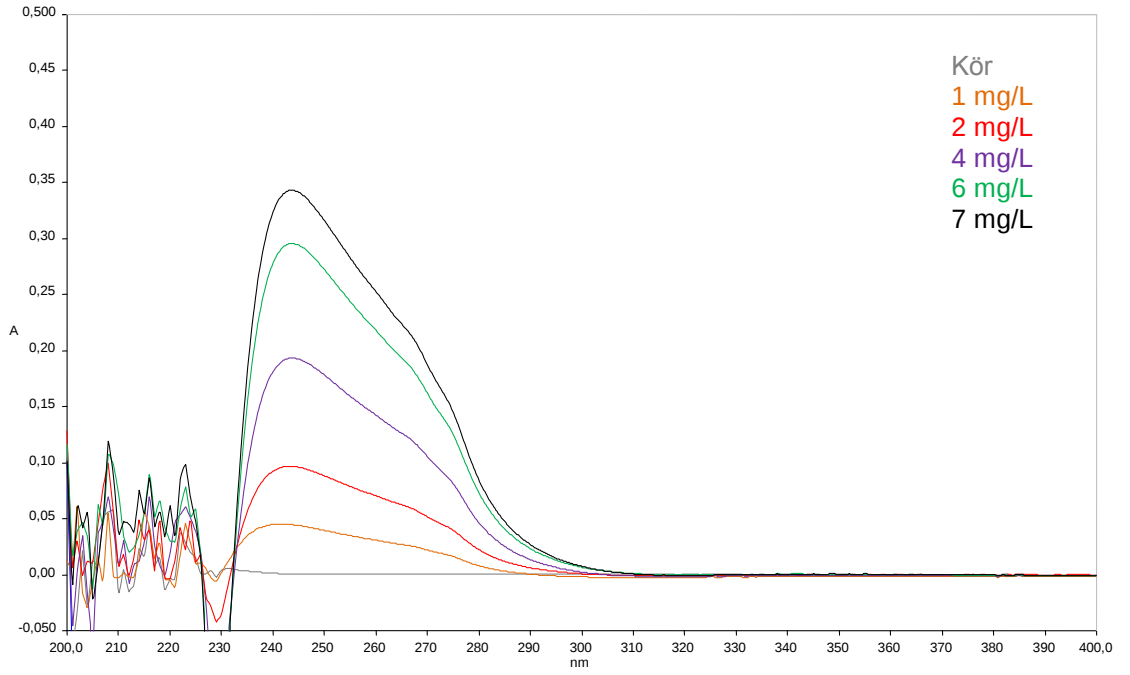
Çizelge 3.47. pH=9 ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait absorpsiyon değerleri

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Absorbans (A) (240.04 nm) (Ort., n=2)					Absorbans/ISTD Absorbans				
	İlk Gün	3. Gün	7. Gün	15. Gün	30. Gün	İlk Gün	3. Gün	7. Gün	15. Gün	30. Gün
2	0.1132	0.1143	0.1159	0.1079	0.0968	0.6832	0.6520	0.6323	0.6113	0.5684
4	0.2009	0.2053	0.2009	0.1959	0.1792	1.2124	1.1711	1.0960	1.1096	1.0520
6	0.3297	0.3193	0.3049	0.2821	0.2573	1.9897	1.8214	1.6634	1.5980	1.5106

Çizelge 3.48. pH=9 ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait hesaplanan derişim miktarları

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Hesaplanan Derişim (mg/L) (Ort., n=2)				
	İlk Gün	3. Gün	7. Gün	15. Gün	30. Gün
2	2.19±0.17	2.10±0.17	2.04±0.17	1.98±0.17	1.86±0.17
4	3.67±0.12	3.55±0.12	3.34±0.12	3.38±0.12	3.22±0.13
6	5.85±0.13	5.38±0.13	4.94±0.13	4.75±0.13	4.51±0.12

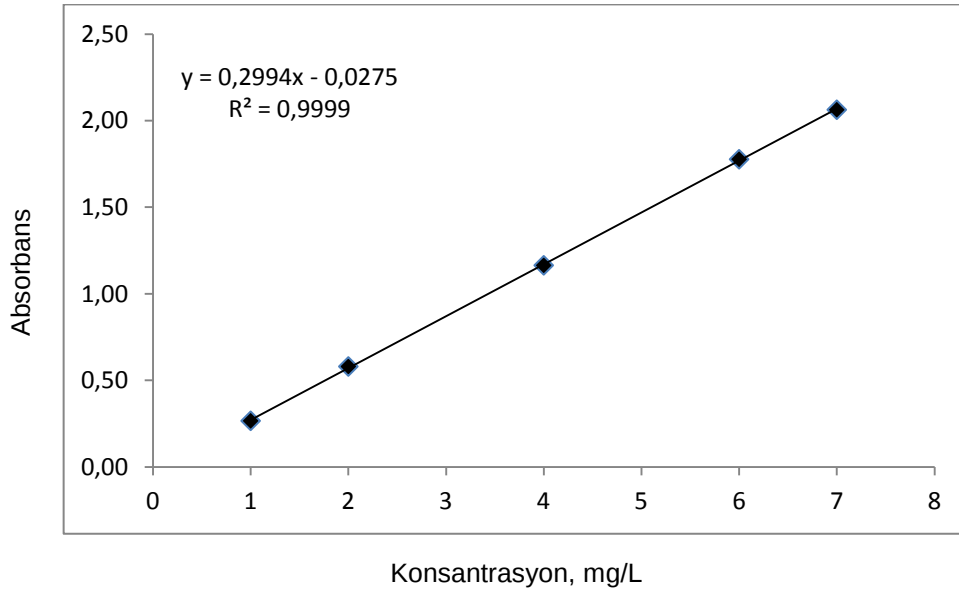
3.7.3.5. Boscalid'in Bozunma Hızının pH=10 Ortamında İncelenmesi



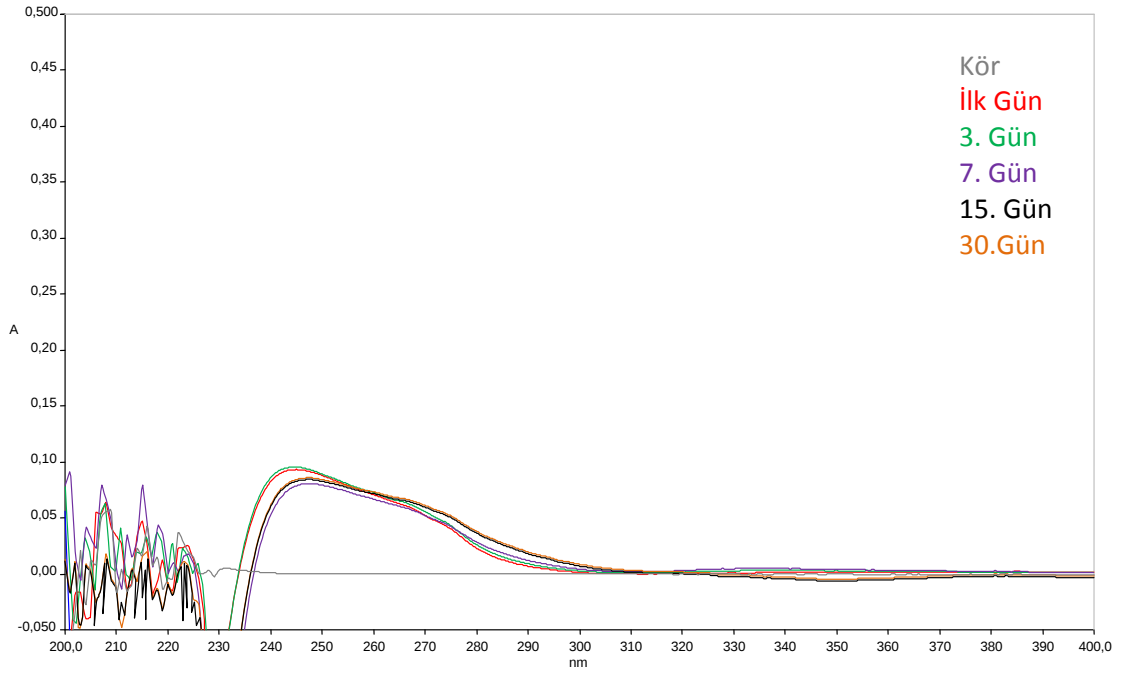
Şekil 3.60. pH=10 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait absorpsiyon grafikleri

Çizelge 3.49. pH=10 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon değerleri

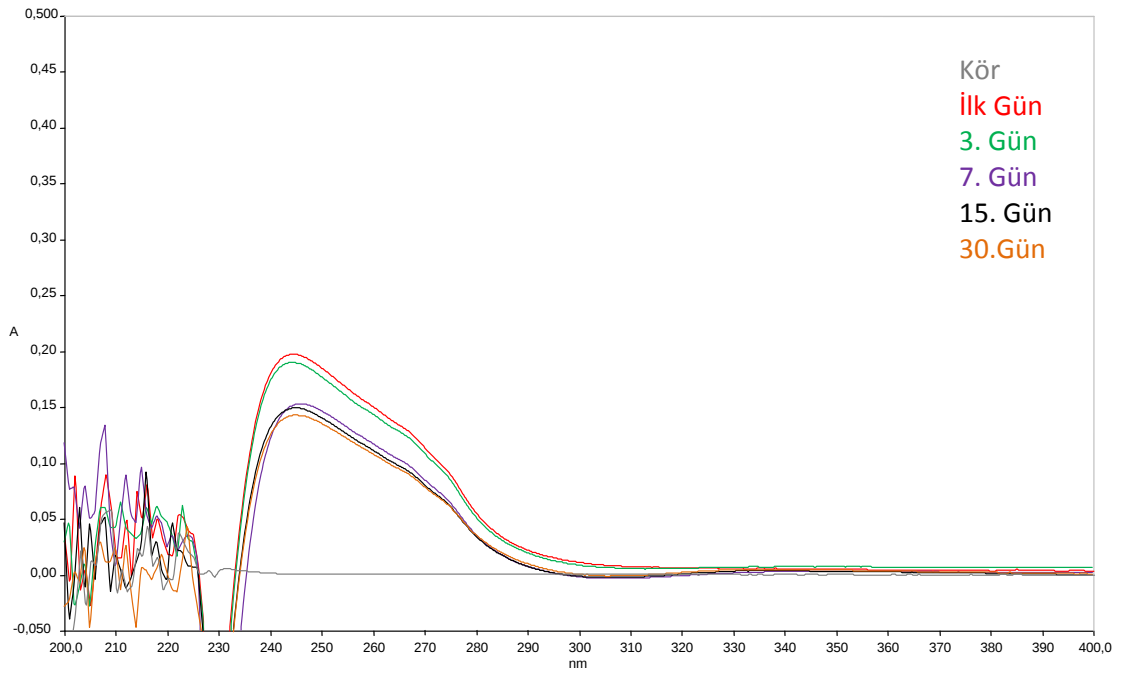
Derişim (mg/L)	Absorbans (A) (244.99 nm)	ISTD Absorbansı (A)	STD/ISTD
1	0.0441	0.1657	0.2661
2	0.0961		0.5800
4	0.1929		1.1642
6	0.2944		1.7767
7	0.3418		2.0628



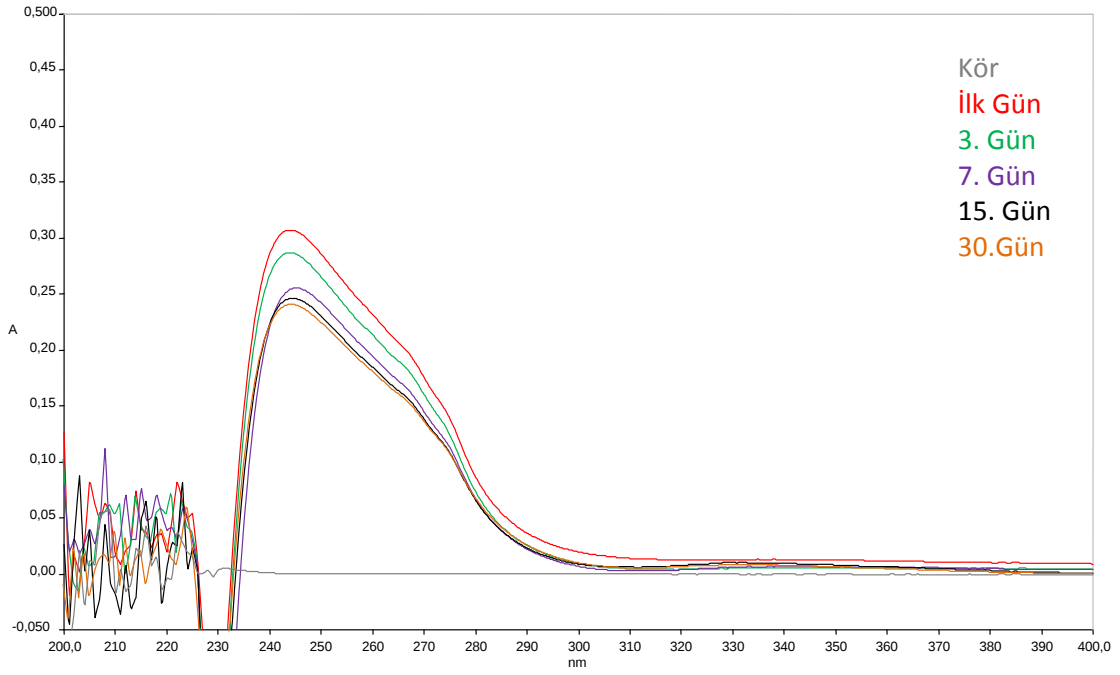
Şekil 3.61. pH=10 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon grafiği



Şekil 3.62. pH=10 ortamında başlangıç derişimi 2 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri



Şekil 3.63. pH=10 ortamında başlangıç derişimi 4 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri



Şekil 3.64. pH=10 ortamında başlangıç derişimi 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri

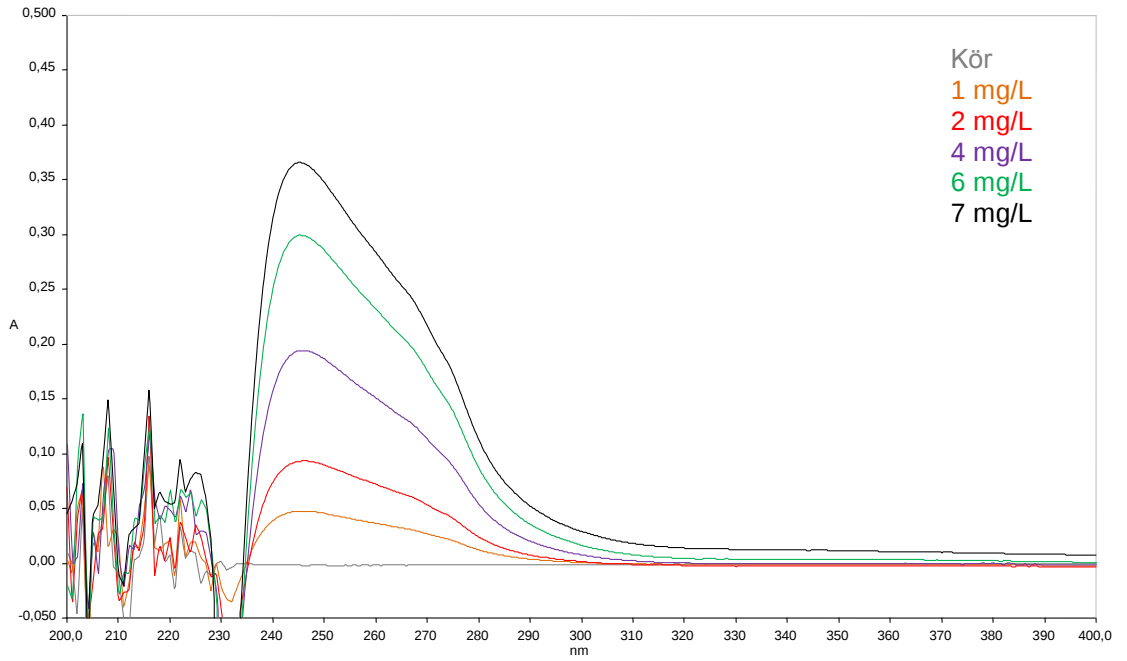
Çizelge 3.50. pH=10 ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait absorpsiyon değerleri

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Absorbans (A) (244.99 nm) (Ort., n=2)					Absorbans/ISTD Absorbans				
	İlk Gün	3. Gün	7. Gün	15. Gün	30. Gün	İlk Gün	3. Gün	7. Gün	15. Gün	30. Gün
2	0.0932	0.0957	0.0786	0.0834	0.0831	0.5625	0.5459	0.4288	0.4725	0.4880
4	0.1977	0.1895	0.1518	0.1493	0.1434	1.1931	1.0810	0.8282	0.8459	0.8420
6	0.3063	0.2941	0.2752	0.2468	0.2259	1.8482	1.6777	1.5014	1.3983	1.3262

Çizelge 3.51. pH=10 ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait hesaplanan derişim miktarları

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Hesaplanan Derişim (mg/L) (Ort., n=2)				
	İlk Gün	3. Gün	7. Gün	15. Gün	30. Gün
2	1.97±0.03	1.92±0.03	1.52±0.04	1.67±0.04	1.72±0.03
4	4.08±0.03	3.70±0.03	2.86±0.03	2.92±0.03	2.90±0.03
6	6.26±0.03	5.70±0.03	5.11±0.03	4.76±0.03	4.52±0.02

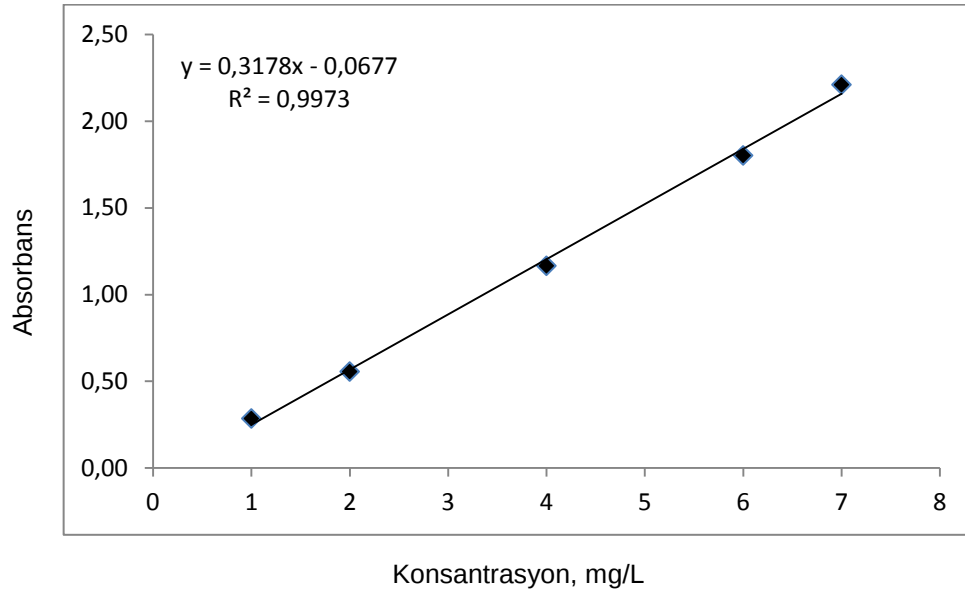
3.7.3.6. Boscalid'in Bozunma Hızının pH=11 Ortamında İncelenmesi



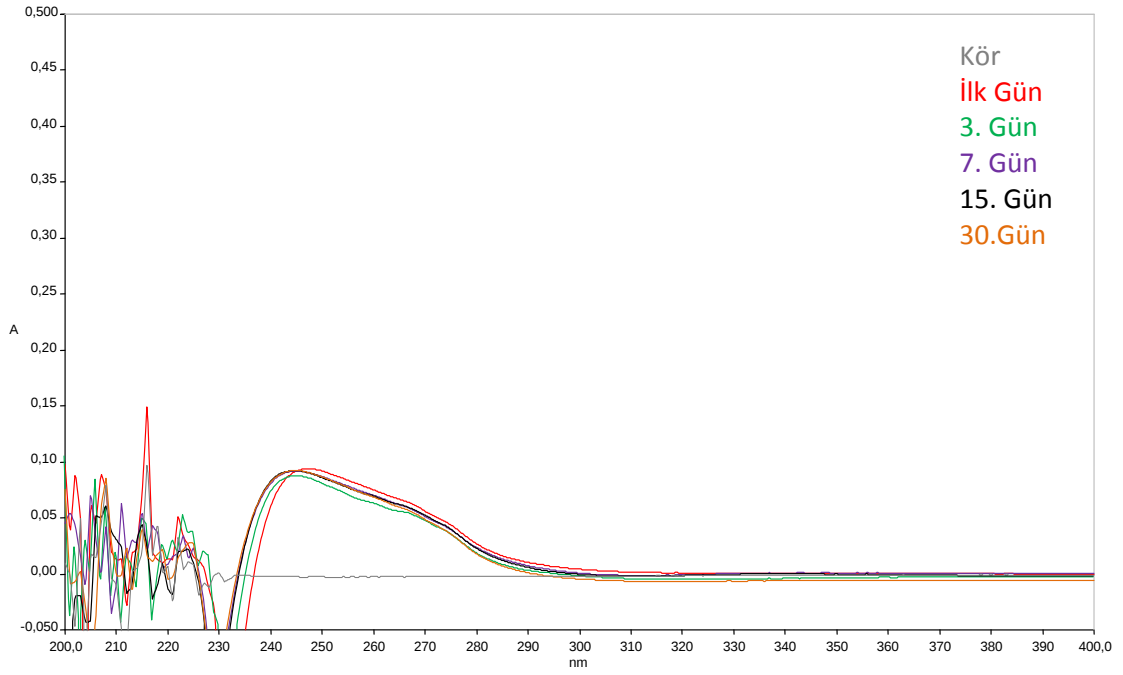
Şekil 3.65. pH=11 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait absorpsiyon grafikleri

Çizelge 3.52. pH=11 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon değerleri

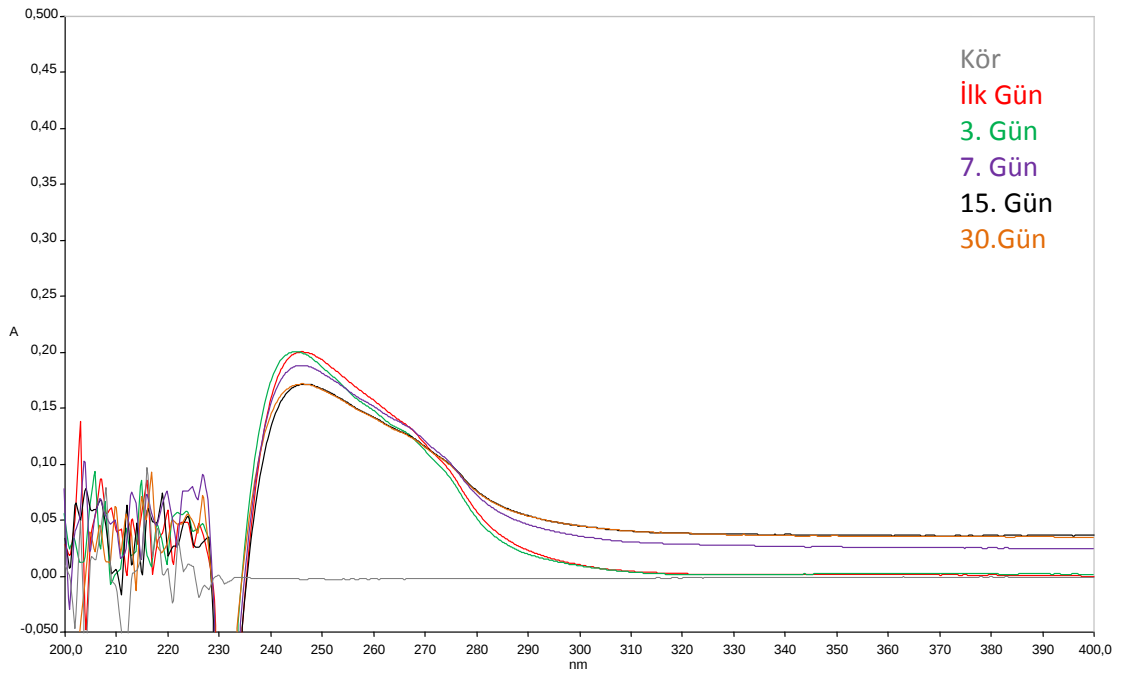
Derişim (mg/L)	Absorbans (A) (244.99 nm)	ISTD Absorbansı (A)	STD/ISTD
1	0.0473	0.1657	0.2855
2	0.0921		0.5558
4	0.1931		1.1654
6	0.2985		1.8014
7	0.3661		2.2094



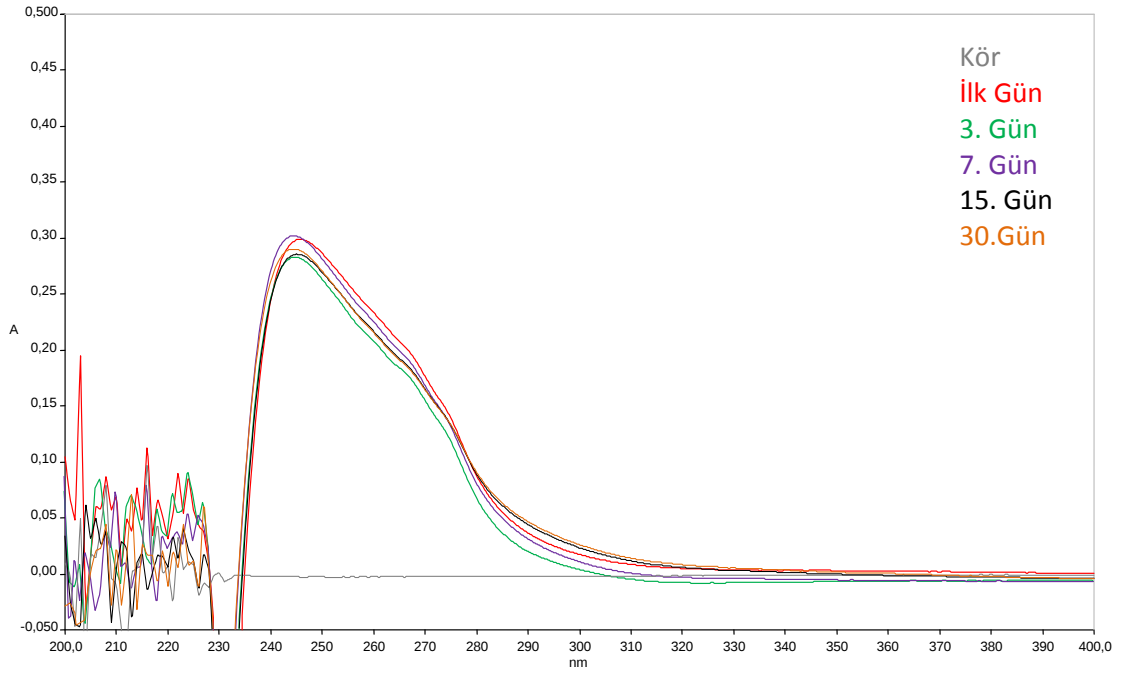
Şekil 3.66. pH=11 ortamında boscalid standart çözeltilerine ait kalibrasyon grafiği



Şekil 3.67. pH=11 ortamında başlangıç derişimi 2 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri



Şekil 3.68. pH=11 ortamında başlangıç derişimi 4 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri



Şekil 3.69. pH=11 ortamında başlangıç derişimi 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltisinin günlere ait absorpsiyon grafikleri

Çizelge 3.53. pH=11 ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait absorpsiyon değerleri

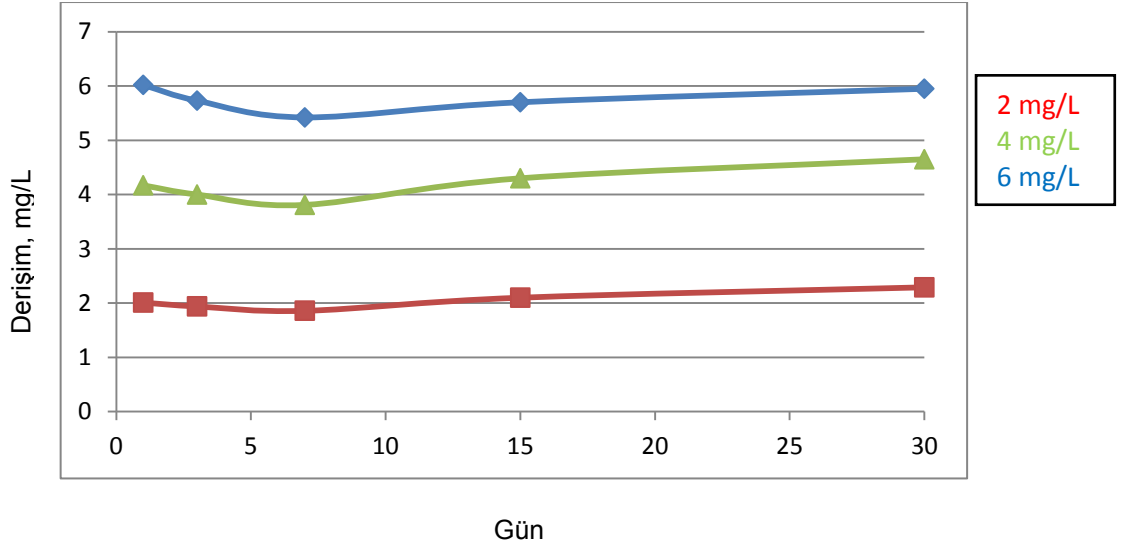
Başlangıç Derişimi (mg/L)	Absorbans (A) (244.99 nm) (Ort., n=2)					Absorbans/ISTD Absorbans				
	İlk Gün	3. Gün	7. Gün	15. Gün	30. Gün	İlk Gün	3. Gün	7. Gün	15. Gün	30. Gün
2	0.0918	0.0869	0.0910	0.0921	0.0920	0.5540	0.4957	0.4965	0.5218	0.5402
4	0.1972	0.1966	0.1943	0.1835	0.1828	1.1898	1.1212	1.0600	1.0397	1.0731
6	0.2985	0.2825	0.3014	0.2857	0.2900	1.8014	1.6115	1.6443	1.6187	1.7029

Çizelge 3.54. pH=11 ortamında başlangıç derişimleri 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid örnek çözeltilerinin günlere ait hesaplanan derişim miktarları

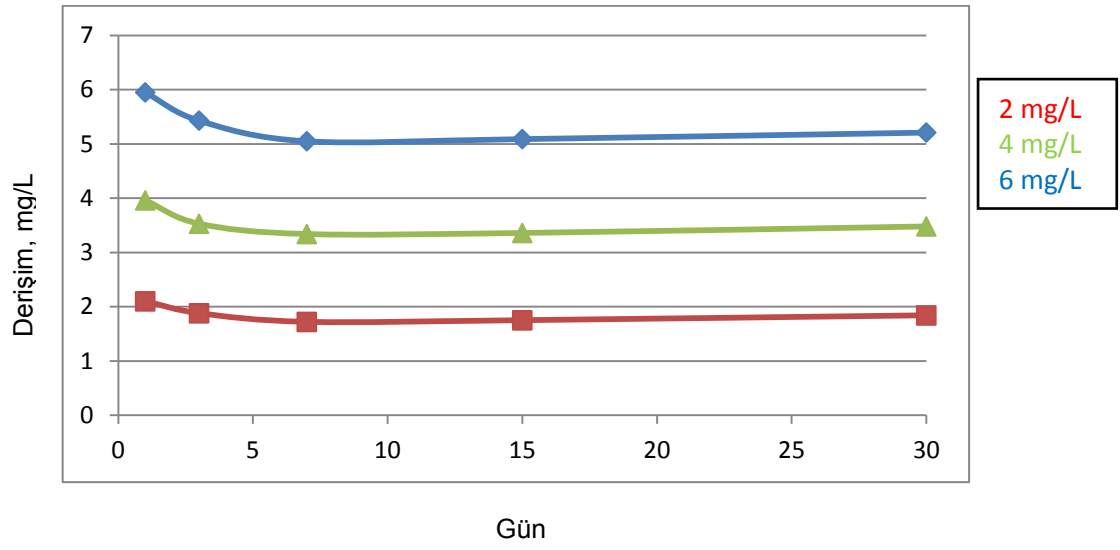
Başlangıç Derişimi (mg/L)	Hesaplanan Derişim (mg/L) (Ort., n=2)				
	İlk Gün	3. Gün	7. Gün	15. Gün	30. Gün
2	1.96±0.18	1.77±0.18	1.78±0.18	1.85±0.18	1.91±0.18
4	3.96±0.13	3.74±0.13	3.55±0.13	3.48±0.13	3.59±0.13
6	5.88±0.18	5.28±0.17	5.39±0.17	5.31±0.17	5.57±0.17

3.7.3.7. Boscalid'in Bozunma Hızına Tüm Ortamlarda Toplu Bir Bakış

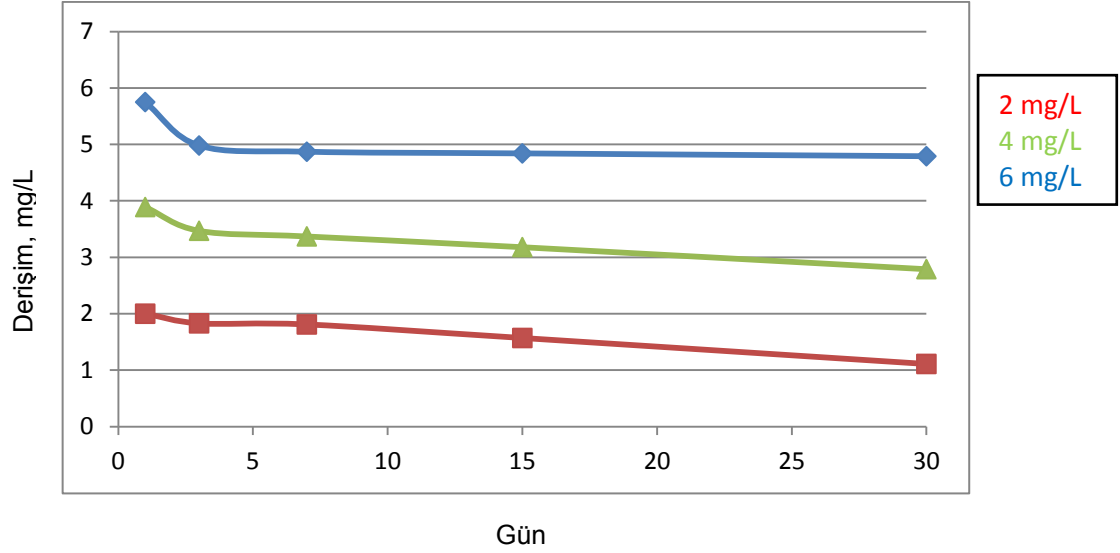
30 günlük çalışma sonucunda pestisit in her bir ortamda başlangıç derişimlerine göre değişim grafikleri şekillerde, % değişim miktarları ise çizelgede verilmiştir.



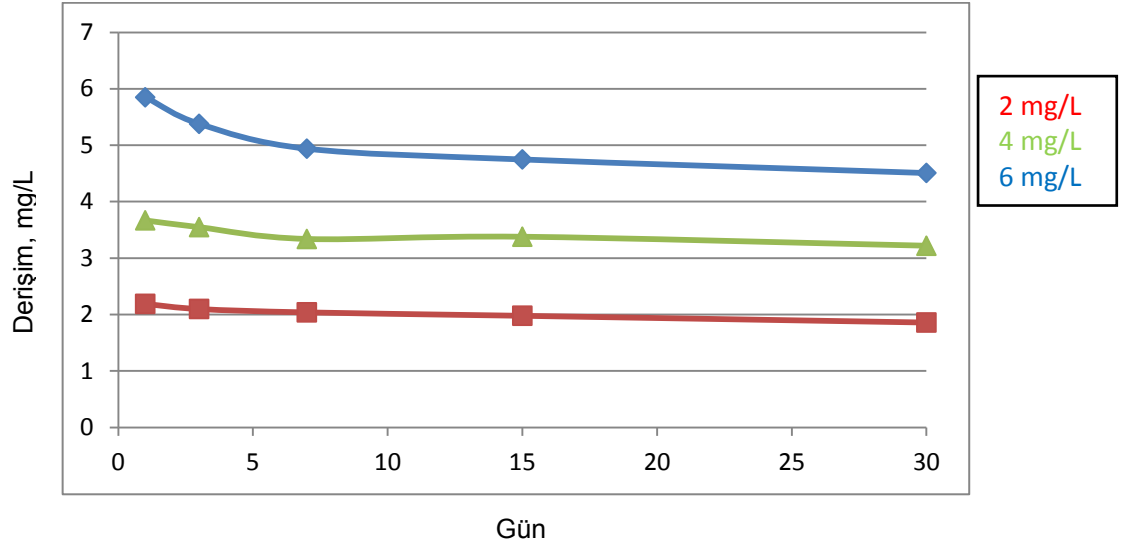
Şekil 3.70. Su ortamında başlangıçta 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid derişimlerinin zamanla değişimleri



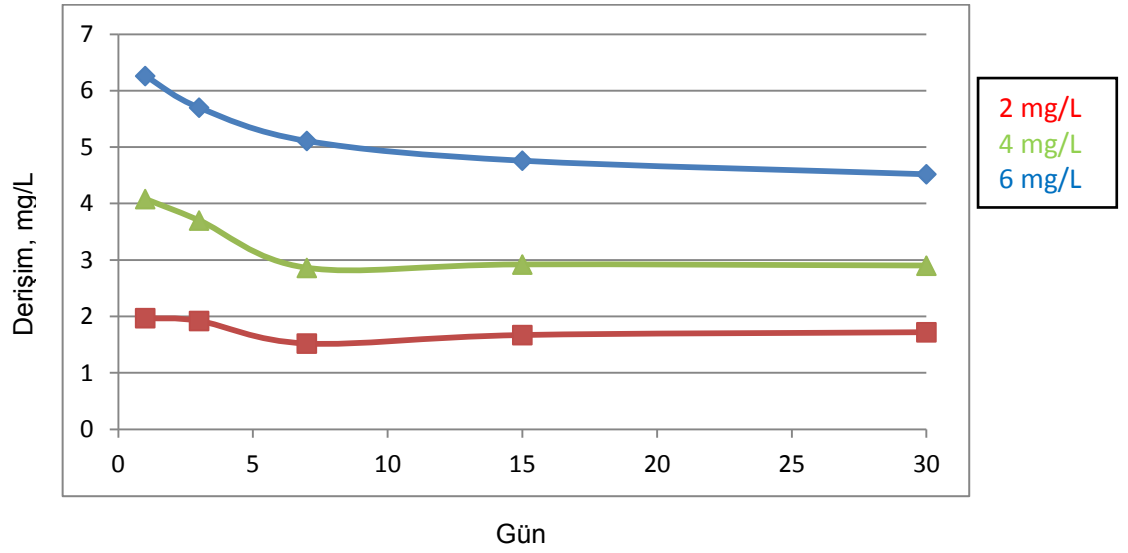
Şekil 3.71. pH=7 ortamında başlangıçta 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid derişimlerinin zamanla değışimleri



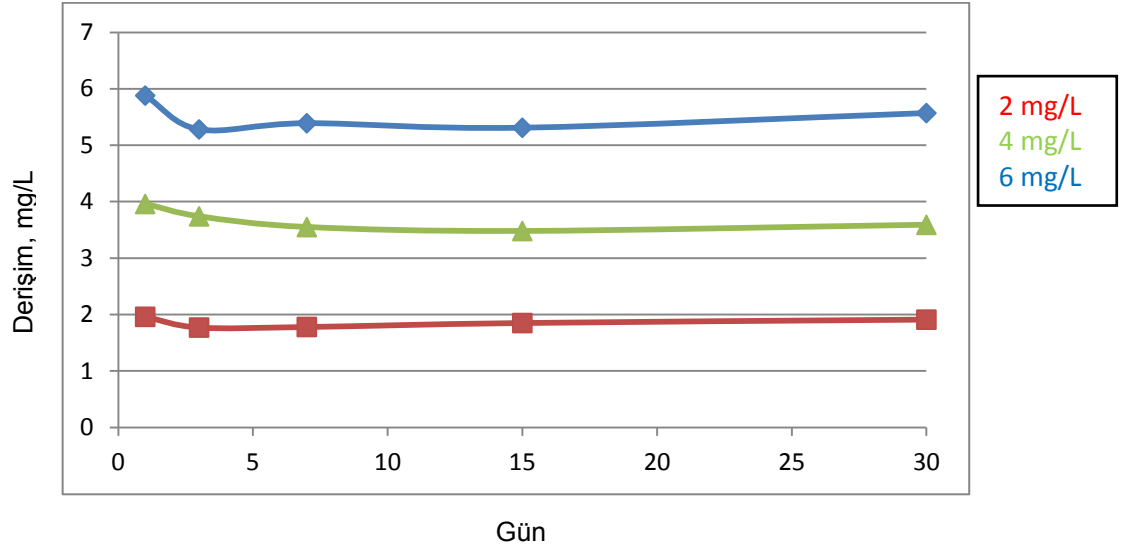
Şekil 3.72. pH=8 ortamında başlangıçta 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid derişimlerinin zamanla değışimleri



Şekil 3.73. pH=9 ortamında başlangıçta 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid derişimlerinin zamanla değışimleri



Şekil 3.74. pH=10 ortamında başlangıçta 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid derişimlerinin zamanla değışimleri



Şekil 3.75. pH=11 ortamında başlangıçta 2, 4 ve 6 mg/L olarak hazırlanan boscalid derişimlerinin zamanla değışimleri

Çizelge 3.55. Boscalid'in pH=7, 8, 9, 10, 11 tamponlarında ve suda başlangıç derişimlerine göre yüzde değişim miktarları

Ortam	Hazırlanmak İstenen Derişim (mg/L)	Hesaplanan Derişim Değerleri ve % Değişim Miktarları									
		İlk Gün		3. Gün		7. Gün		15. Gün		30. Gün	
		C (mg/L)		C (mg/L)	% deę.	C (mg/L)	% deę.	C (mg/L)	% deę.	C (mg/L)	% deę.
Su	2	2.01		1.94	-3.45	1.86	-7.49	2.10	4.56	2.29	13.84
	4	4.17		4.00	-4.12	3.81	-8.55	4.30	3.13	4.65	11.53
	6	6.02		5.73	-4.82	5.42	-9.93	5.70	-5.19	5.95	-1.03
pH=7 Tamponu	2	2.10		1.88	-10.42	1.72	-17.90	1.75	-16.75	1.84	-12.20
	4	3.96		3.53	-10.96	3.34	-15.73	3.36	-15.17	3.48	-12.15
	6	5.95		5.43	-8.65	5.05	-15.18	5.09	-14.36	5.21	-12.43
pH=8 Tamponu	2	2.00		1.83	-8.43	1.81	-9.37	1.57	-21.47	1.11	-44.30
	4	3.89		3.47	-10.84	3.37	-13.32	3.18	-18.36	2.79	-28.31
	6	5.75		4.98	-13.40	4.87	-15.35	4.84	-15.85	4.79	-16.81
pH=9 Tamponu	2	2.19		2.10	-4.00	2.04	-6.53	1.98	-9.23	1.86	-14.74
	4	3.67		3.55	-3.16	3.34	-8.90	3.38	-7.86	3.22	-12.27
	6	5.85		5.38	-8.07	4.94	-15.65	4.75	-18.79	4.51	-22.98
pH=10 Tamponu	2	1.97		1.92	-2.80	1.52	-22.66	1.67	-15.25	1.72	-12.63
	4	4.08		3.70	-9.19	2.86	-29.90	2.92	-28.45	2.90	-28.76
	6	6.26		5.70	-9.09	5.11	-18.49	4.76	-23.99	4.52	-27.83
pH=11 Tamponu	2	1.96		1.77	-9.38	1.78	-9.26	1.85	-5.18	1.91	-2.22
	4	3.96		3.74	-5.45	3.55	-10.32	3.48	-11.94	3.59	-9.28
	6	5.88		5.28	-10.16	5.39	-8.41	5.31	-9.78	5.57	-5.27

Sonuçlar, boscalid'in bozunma hızının K_2CO_3 ile hazırlanan tampon ortamlarında daha yüksek olduğunu göstermektedir. Özellikle pH=8, 9 ve 10 tamponlarında pestisit miktarındaki azalma daha yüksek oranda gerçekleşmiştir. Bunun yanı sıra pH=7 ortamındaki azalma 30 günün sonunda % 12 civarında iken, bu azalmanın pH=11 ortamında düşerek, ortalama % 5.5-6.0 seviyelerinde olduğu saptanmıştır.

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada öncelikle, Manisa Bağcılık Araştırma İstasyonundan temin edilen yaş ve kuru üzüm örneklerinde pestisit kalıntı düzeylerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla yaş üzüm örneklerinde QuEChERS ekstraksiyonunu takiben 360 adet pestisit nitel olarak izlenmiş ve GC grubu pestisitlerinden olan boscalidin, söz konusu üzümlerde, zararlılarla mücadele sırasında kullanıldığı tespit edilmiştir. Üzüm örneklerinde boscalid kalıntısı dışında, yöntemin dedeksiyon limitleri içerisinde, herhangi bir pestisit kalıntısına rastlanmamıştır.

Boscalid'in söz konusu üzümlerde kullanıldığı nitel olarak tespit edildikten sonra, bu pestisitın kurutma öncesi uygulanan işleme (kurutma öncesi K_2CO_3 çözeltisine daldırma yapıldıktan sonra güneş altında kurutma veya K_2CO_3 (%5, a/a) çözeltisine daldırma yapılmadan kurutma) ve bekleme süresine (3., 7., 10. Gün, 6. Ay) bağlı olarak nicel tayini GC-MS cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Analizi yapılan üzüm örneklerinde boscalid'in izin verilen limit değerin (5 mg/kg) (Türk Gıda Kodeksi, 2011) çok altında olduğu tespit edilmiştir. Hasattan hemen sonra daldırma işlemi yapılan üzüm örneklerindeki boscalid düzeyi, daldırma yapılmamış üzüm örneklerine göre daha yüksek bulunmuştur. Bu duruma, daldırma yapılan çözeltinin daha önce defalarca kullanılması sonucu, çözeltide söz konusu pestisitın birikmesi ve daldırma işlemi sırasında üzüm yüzeyine adsorplanmasının yol açtığı düşünülmüştür.

Daldırılmamış üzüm örneklerinde boscalid düzeyi, su kaybı nedeniyle, 7. güne kadar artarken, daha sonra sabit kalmış ve 6. ayın sonunda miktarının önemli oranda azaldığı görülmüştür.

Daldırılmış ve kurumaya bırakılmış üzüm örneklerinde ise 7. güne kadar su kaybı nedeniyle boscalid düzeyinde artma gözlenmiş, 10. günde ise azalma ortaya çıkmış ve 6. ayın sonunda yöntemin belirtme sınırının altına düştüğü saptanmıştır.

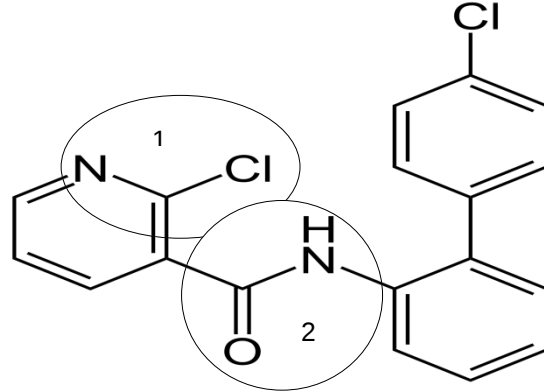
Daldırılmış üzüm örneklerinde gözlenen yüksek bozunma hızına, söz konusu pestisitın K_2CO_3 'ın sağladığı bazlık etkisinin yol açtığı düşünülmüş ve bu tezin ikinci bölümünü oluşturan, boscalid'in, farklı pH lerde tamponlanan çözeltiler içerisinde bozunma hızlarının incelenmesi kararlaştırılmıştır.

Tezin ikinci bölümünde, 3 farklı derişimde (2, 4 ve 6 mg/L), sudaki ve K_2CO_3 ile tamponlanmış 5 farklı pH'deki (pH=7, 8, 9, 10, 11) boscalidin, 30 gün boyunca bozunma hızları UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla pestisit çözeltilerinin tampon ortamına göre absorpsiyonları 234.66 ile 244.99 nm arasında değişen dalga boylarında, hazırlandığı gün (ilk gün), 3. gün, 7. gün, 15. gün ve 30. günlerde ölçülmüştür. Daldırma

amacıyla kullanılan çözeltiler %5 (a/a) K_2CO_3 ihtiva edecek şekilde hazırlanmıştır. Deney ortamını üzümlerin kuruması sırasındaki doğal ortama benzetmek amacıyla söz konusu tamponlar; %5'lik (a/a) K_2CO_3 çözeltisi ve 6M HCl yardımıyla pH metre ile kontrol edilerek, istenilen pH'larda hazırlanmışlardır.

Kalibrasyon eğrilerini oluşturmak için kullanılan çözeltiler, 500 mg/L stok boscalid çözeltisinin, su ve 5 farklı pH'de tamponlanan çözeltiler ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Yapılan kalibrasyon çalışmalarında 1 - 7 mg/L derişim aralığında, korelasyon katsayıları 0.9947 ile 0.9999 arasında değişen çalışma aralığı elde edilmiştir. 30 gün boyunca sürdürülen çalışmalar sırasında, pestisit derişimindeki derişimleri inceleyebilmek ve cihazın değişen günlerde verebileceği farklı ışın şiddetinden kaynaklanan yanılgıları giderebilmek için UV bölgede absorpsiyon yapan KSCN çözeltisi (10 mg/L), iç standart olarak kullanılmıştır.

Sonuç olarak boscalid'in bozunma hızının, özellikle pH=8, 9 ve 10 olacak şekilde K_2CO_3 ile hazırlanan tampon ortamlarında daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. K_2CO_3 ile hazırlanan tampon ortamlarındaki yüksek bozunma hızı, çalışmanın ilk bölümünden elde edilen sonuçlar (Çizelge 3.34.) ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.1. Boscalid'in kimyasal yapısı

Boscalid pestisitinin kimyasal yapısı Şekil 4.1. 'de gösterilmiştir. Pestisitteki söz konusu bozulmaların molekülün içerdiği,

a) 1 numara ile gösterilen kloropiridin grubuna OH^- 'in katılma reaksiyonu (Reinheimer et al.,1980),

b) 2 numara ile gösterilen amid grubunun bazik hidrolizi (Gassman et al., 1976) gibi reaksiyonlar ile muhtemel olduğu düşünülmektedir.

5. KAYNAKLAR

Agüera, A., Contreras, M., Fernandez-Alba, A.R., 1993. Gas chromatographic analysis of organophosphorus pesticides of horticultural concern. *Journal of Chromatography A*, 655: 293.

Allender, W.J., 1989. Determination of Chlorophenoxy Herbicides in Plant Material Exposed to Spray Drift. *J. Chromatogr. Sci.*, 27: 193-196.

Alpöz, A.R., Tosun, N., Eronat, C., Delen, N., Şen, B.H., 2001. Effects of 2,4 dichlorophenoxy acetic acid dimethyl amine salt on dental hard tissue formation in rats. *Environmental International*, 27: 137–142.

Amsden, R.C., Walbridge, D.J., 1954. Insecticide Residues, A Simplified Method of Estimating DDT Residues. *J. Agric. Food Chem.*, 26(2): 1323-1324.

Anonymous, 1987. Regulation pesticides in food. The Delaney Paradox National Academy Press., Washington DC, 272.

Anonymous, 2007a. <http://www.obaforum.com/uzumsu-meyvelerin-insan-beslenmesindeki-onemi-t36727.html?s=e695edbd19300f1debc42b75fdc6ce06&> (Erişim Tarihi: 07.11.2012)

Anonymous, 2007b. <http://www.tarimtv.gov.tr> (Erişim Tarihi: 09.10.2007).

Baklaya, N., 2000. Pestisitlerin Canlılar Üzerindeki Toksik Etkileri. 2000 GAP Çevre Kongresi, 16-18 Ekim 2000, Şanlıurfa.

Bucker, F., Davis, F., 1998. Effect of environmental synthetic chemicals on thyroid function. *Thyroid*, 8: 827–856.

Calborn, T., 1998. Endocrine disruption from environmental toxicants. In *Environmental and Occupational Medicine*. In: W.N. (Editör), Third Edition. Lippincott-Raven Publishes, Philadelphia.

Carson, R., 1962. *Silent Spring*. Mariner Books, New York, 1-275.

CEN, 1990, European Committee for Standardization, EN 122393-1.

Cottam, C., Higgins, E., 1946. DDT and its effect on fish and wildlife. *Journal of Economic Entomology*, 39: 44-52.

Dağlıoğlu, N., 2004. Akut organofosfatlı pestisit entoksikasyonlarının sıçanlarda deneysel olarak gösterilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Adana.

David, H., 2000. Modern Analytical Chemistry. The McGraw-Hill Companies.

De la Colina, C., Hears, A.P., Cancela, G.D., Rasero F.S., 1993. Determination of organophosphors and nitrogen-containing pesticides in water samples by solid phase extraction with gas chromatography and nitrogen-phosphorus detection, *Journal of Chromatography A*, 655: 127.

Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C., Burçak, A., 2005. Türkiye’ de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalış sorunları, TMMOB, Ziraat Mühendisleri Odası, Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongresi, 3–7 Ocak 2005. Cilt-2, s: 629 – 648.

Delen, N., 2008. Fungusitler. Nobel Yayın Dağıtım. Nobel Yayın No: 1360, Ankara.

Di Muccio, A., Dommarco, R., Attard Barbini, D., Santilio, A., Girolimetti, S., Ausili, A., Ventriglia, M., Generali, T., Vergori, T., 1993. Application of solid-phase partition cartridges in the determination of fungicide residues in vegetable samples, *Journal of Chromatography A*, 686: 263.

Elinn, R.C., Gunther, F.A., 1963. Residue Reviews, Vol. 2: 109-127, Springer Verlag, New York.

Erney, D.R., Gillespie, A.M., Gylvidis, D.M., Poole, C.F., 1993. Explanation of the matrix-included chromatographic response enhancement of organophosphorus pesticides during open tubular column gas chromatography with splitless or hot on-column injection and flame photometric detection. *J. Chromatogr.*, 638: 57-63.

Ernst, G.F., Schuring, A.F., 1970. Modified enzymatic detection method for thin-layer chromatograms of pesticide. *Journal of Chromatography A*, 49: 325.

FAO, 1993. Pesticide residues in food. 1993 FAO Plant Production Paper, 122.

Fernandez-Alba, A., Valverde, A., Agüera, A., Contreras, M., 1994. Gas chromatographic determination of organochlorine and pyrethroid pesticides of horticultural concern, *Journal of Chromatography A*, 686: 263.

Food and Agriculture Organization of the United Nations, Unesco, 1961. Man and Hunger 2. sayı/World food problems.

Fuhr, F., 1991. Radiotracers in Pesticide Studies, Advantages and Limitations. *Ciencia e Cultura*, 43: 211-216.

Gajan, R.J., 1964. Residue Reviews, Vol. 6: 80-99, Springer Verlag, New York.

Gassman, P.G., Hodgson, P.K.G., Balchunis, R.J., 1976. Base-promoted hydrolysis of amides at ambient temperatures. *J. Am. Chem. Soc.*, 98(5): 1275-1276.

Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., 1997. Pestisitler. T.C. Sağlık Bakanlığı, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, No:52, Ankara, 9-43.

Gündüz, T., 1994. Çevre sorunları. Bilge Yayıncılık, Ankara.

Gürçan, T., 2001. Tarımsal İlaç Kalıntıları ve Önemi, Dünya Gıda Dergisi, Mayıs, 67-72.

Hill, A.R.C., Reynolds, S.L., 1999. Guidelines for in-house validation of analytical methods for pesticide residues in food and animal feeds. Analyst, 124: 953.

Homans, A.L., Fuchs, A.J., 1970. Direct bioautography on thin-layer chromatograms as a method for detecting fungitoxic substances, Journal of Chromatography A, 51: 327.

İmer, K., 2007. Bağbozumu. Evde Şarap Grubu Ankara Toplantısı, 3-5.

Karabay, Ü., 2000. Bazı sinerjistik etkili pestisitlerin memeli sistemleri üzerine toksik etkisinin araştırılması. Doktora Tezi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Kuş, S.F., 2007. Afyonkarahisar ili içme suları ile eber ve karamık gölü sularındaki organoklorlu pestisit kalıntılarının belirlenmesi. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar, 4-5.

Lacassie, E., Dreyfuss, M.F., Vignaud, M., Marquet, P., Lach, G., 1990. Multiresidue determination of pesticides in apples and pears by gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 805: 319-326.

Lancaster, A., 1985. Manual on Analytical Methodes on Pesticide Residues in Foods, Health Protection Branch, Health and Welfare Canada, Ottawa.

Luke, M.A., Masumoto, H.T., Cairns, T., 1988. Levels and incidences of pesticide residues in various foods and animal feeds analyzed by the Luke multiresidue methodology for fiscal years 1982-1986. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 71: 415-420.

McEachern, P.R., Foster, G.D., 1993. Supercritical fluid extraction of synthetic organochlorine compounds in submerged aquatic plants, J. Chromatogr., 632: 119-125.

Mendoza, C.E., Wales, P.J., 1968. Procedure for semi-quantitative confirmation of some organophosphorus pesticide residues in plant extracts. Analyst, 93: 34.

Meister, R.T., 1999. Farm chemicals handbook 99. Meister Publishing Company, Willoughby, ABD, 1-990.

Norman, K.N.T., 1996. Electronic pressure control of gas chromatography-mass spectrometry for the confirmation of pesticide residues in cereals and related products. Chromatographia, 43: 177-180.

Öztürk, S., 1990. Tarım ilaçları. Hasad Yayıncılık, 515.

- Öztürk, S., 1997. Tarım ilaçları, Geliştirilmiş 2. baskı. AK basımevi. İstanbul, 551.
- Paoli, M., Taccheo, D., Barbina, M., Mondinsi, R., Pezzoni, A., Valentino, A., 1992. Determination of organophosphorus pesticides in fruits by online size-exclusion chromatography-liquid chromatography-gas chromatography-flame photometric detection, *Journal of Chromatography A*, 626: 145.
- Reinheimer, J.D., Mayle, L.L., Dolnikowski, G.G., 1980. Reaction of 2-Halo-5-nitropyridines with Hydroxide Ion in Dimethyl Sulfoxide. *J. Org. Chem.*, 45: 3097-3100.
- Rosenboom, H., Herbold, H., 1980. Determination of triazine herbicides in various crops by capillary gas chromatography with thermionic detection. *J. Chromatogr.*, 202: 431.
- Schechter, M.S., Haller, H.L., 1944. Colorimetric Tests for DDT and Related Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 66: 2129.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2007. Principles of instrumental analysis, 6th Ed., Belmont.
- Specht, W., Tilkes, M., 1980. Gas chromatographische bestimmung von rückständen an pflanzenbehandlungsmitteln nach clean-up über gel-chromatographie und mini-kieselgel-säulen-chromatographie. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 301: 300-307.
- Specht, W., Tilkes, M., 1985. Gas-chromatographische bestimmung von rückständen an pflanzenbehandlungsmitteln nach clean-up über gelchromatographie und mini-kieselgel säulen-chromatographie. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 322: 443-455.
- Stan, H.J., 2000. Pesticide residue analysis in foodstuffs applying capillary gas chromatography with mass spectrometric detection State-of-the-art use of modified DFG-multimethod S19 and automated data evaluation, *Journal of Chromatography A*, 892: 347-377.
- Sternberg, S.S., 1997. The carcinogenesis, mutagenesis and tetragenesis of insecticides: Review of studies in animals and man, *Pharmac. Ther.*, 6:147-166.
- Sumasanduram, L., Coats, R.J., 1991. Pesticide transformation products in the environment. ACS. Symposium Series, Washington D.C.
- Sunding, D., Zivin, J., 2000. Insect population dynamics, pesticide use and farmworker health. *American Journal of Agricultural Economics*, 82(3): 527- 540.
- Şeker, M.E., Çelik, A., Dost, K., 2012. Determination of Vitamin E Isomers of Grape Seeds By High-Performance Liquid Chromatography–UV Detection. *J Chromatogr Sci.*, 50(2): 97-101.

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

Taşkaya, B., 2003. Kuru Üzüm. Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü, T.E.A.E – Bakış, ISSN 1303-8346, 3:7.

Tekel, J., Kovacicova, J., 1993. Chromatographic methods in determination of herbicide residues in crops, food and environmental samples, Journal of Chromatography A, 643: 291.

Tiryaki, O., Canhilal, R., Horuz, S., 2010. Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 26(2): 154-169.

Tuncer, C., Ecevit, O., 1991. “Pestisit kullanımının dolaylı etkileri ve ekonomik önemi”, OMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi, Samsun, 6(1-2):141-151.

Turgut, C., 2005. Pestisitler. TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası. Aydın Şubesi 1, 2.

Türk Gıda Kodeksi, Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği, Resmi Gazete, Ek 2, Bölüm 2, 29 Aralık 2011.

Türkiye Cumhuriyeti Ekonomi Bakanlığı, 2012. Kuru Üzüm Sektör Raporları.

T.C. Tarım ve Köyşleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, 2011. Bağ Hastalık ve Zararlıları ile Mücadele, Ankara, 11-56.

Uzun, İ., 2003. Bağcılık, Antalya, 41-48.

Van der Hoff, G., Van Zoonen P., 1999. Trace analysis of pesticides by gas chromatography. Review of Journal of Chromatography A., 843: 301-322.

Ware, G.W., 1994. The pesticide book, 4th edition. In:Thomsan Publication (Editör), California, 386.

Weltzeim, H.C., 1968. Naturwissenschaften, 45: 288.

Wiley, 1987. Gas Chromatography, 70-150, New York.

Yıldız, M., Gürkan, M.O., Turgut, C., Kaya, Ü., Ünal, G., 2005. Tarımsal Savaşmada Kullanılan Pestisitlerin Yol Açtığı Çevre Sorunları. VI. Türkiye Ziraat Mühendisliği Teknik Kongresi, 3-7 Ocak 2005, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

AD-SOYAD : Mustafa CİTTAN

DOĞUM TARİHİ : 19.09.1987

DOĞUM YERİ : AYDIN

ADRES : C.B.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Manisa

MAIL : mustafa.cittan@cbu.edu.tr

EĞİTİM DURUMU : Cumhuriyet İlköğretim Okulu, Aydın 1993-2001
Aydın Lisesi (YDAL), Aydın 2001-2005
Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, İzmir 2005-2010