

**T.C.
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İKİ FARKLI pH ORTAMINDA YETİŞTİRİLEN AYÇİÇEĞİ BİTKİSİNDE
HERBİSİT OLARAK KULLANILAN İMAZAMOKS İLE AĞIR METAL
DÜZEYLERİ ARASINDAKİ İLİŞKİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cihan TORLAK

KİMYA ANABİLİM DALI

KİMYA PROGRAMI

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cemile ÖZCAN

HAZİRAN 2018

**T.C.
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İKİ FARKLI pH ORTAMINDA YETİŞTİRİLEN AYÇİÇEĞİ BİTKİSİNDE
HERBİSİT OLARAK KULLANILAN İMAZAMOKS İLE AĞIR METAL
DÜZEYLERİ ARASINDAKİ İLİŞKİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Cihan TORLAK
(1158205107)**

KİMYA ANABİLİM DALI

KİMYA PROGRAMI

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cemile ÖZCAN

HAZİRAN 2018



Kırklareli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 1158205107 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Cihan TORLAK**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“İKİ FARKLI pH ORTAMINDA YETİŞTİRİLEN AYÇİÇEĞİ BİTKİSİNDE HERBİSİT OLARAK KULLANILAN İMAZAMOKS İLE AĞIR METAL DÜZEYLERİ ARASINDAKİ İLİŞKİNİN ARAŞTIRILMASI”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Cemile ÖZCAN**
Kırklareli Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Doç. Dr. Nuray ÇAĞLAR**
İstanbul Üniversitesi

Doç. Dr. Meryem ÇAMUR
Kırklareli Üniversitesi

Doç. Dr. Cemile ÖZCAN
Kırklareli Üniversitesi

Teslim Tarihi : **30 Mayıs 2018**
Savunma Tarihi : **27 Haziran 2018**



ÖNSÖZ

Bu çalışmaya desteklerinden dolayı Kırklareli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (KLÜBAP-121) ve TÜBİTAK'a (NO: 113Y529) teşekkür ederim.

Bu çalışmanın her aşamasında ilmi fikirlerini, ilgilerini, tecrübelerini, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli bilim kadını ve saygıdeğer hocam Doç. Dr. Cemile ÖZCAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Kırklareli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde başta Bölüm Başkanı Sayın Doç. Dr. Meryem ÇAMUR hocama ve bölümdeki diğer hocalarıma teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışma boyunca olanaklarından fazlasıyla yararlanma imkanı bulduğum Atatürk Toprak, Su ve Tarımsal Meteoroloji Araştırma Enstitüsü, Tarımsal Sulama ve Arazi Islahı bölümü başkanı Sayın Dr. Ülviye KANBUROĞLU ÇEBİ'ye ve tüm personellerine teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Dr. Fatma KURŞUN hocama en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmaları süresince deneyimlerimizi pekiştirme imkanı bulduğum değerli arkadaşım Barış Can KÖRÜKÇÜ ve tezin yazım aşamasında yardımlarını esirgemeyen ve manevi desteğini her zaman hissettiğim kıymetli arkadaşım Nurullah GÖZCÜ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi bu çalışmamda da maddi ve manevi desteklerinden, gösterdikleri sabırdan ve her zaman yanımda olduklarını hissettirdiklerinden dolayı aileme sonsuz saygı ve sevgilerimi sunarım.

HAZİRAN 2018

Cihan TORLAK
(Kimyager)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Amacı.....	3
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 Ayçiçeği Bitkisinin Önemi.....	5
2.2 Dünyada Ayçiçeği Üretiminin Yeri	5
2.3 Türkiye’de Ayçiçeği Üretiminin Yeri.....	6
2.4 Ağır Metallerin Tanımı	8
2.4.1 Ağır metal kaynakları ve çevreye etkileri	8
2.4.2 Ağır metaller	10
2.4.2.1 Kadmiyum (Cd)	10
2.4.2.2 Kurşun (Pb).....	10
2.4.2.3 Nikel (Ni)	11
2.4.2.4 Bakır (Cu)	11
2.4.2.5 Kobalt (Co)	13
2.4.2.6 Civa (Hg).....	13
2.4.2.7 Arsenik (As).....	14
2.4.2.8 Selenyum (Se)	14
2.4.3 Ağır metallerin bitki metabolizmalarına etkileri.....	15
2.5 Pestisitler	16
2.5.1 Pestisitlerin sınıflandırılması.....	17
2.5.2 Pestisitlerin analizlerinde ekstraksiyon yöntemi (QuEChERS Metodu)....	18
2.5.3 Herbisitler.....	19
2.5.3.1 İmidazolinone familyasından bir herbisit olan İmazamoks	20
2.6 Bitki ve Toprak Örneklerinde Ağır Metal ve Pestisit Grubu Çalışmaları.....	22
2.7 Bitki ve Toprak Örneklerini Çözme Teknikleri.....	33
2.7.1 Yükseltgeyici proseslerle çözme.....	33
2.7.2 Kuru çözme (Dry-ashing)	33
2.7.3 Yaş çözme (Wet ashing)	33
2.7.4 Fotooksidasyonla çözme	34
2.7.5 Mikrodalga (kapalı sistemde) tekniği ile çözme	34
2.7.6 Mikrodalga çözünürleştirme sisteminin mekanizması ve klasik çözünürleştirme yöntemiyle karşılaştırılması	34
3. ANALİZ YÖNTEMLERİ	43

3.1 Kütle Spektrometresi.....	43
3.1.1 Elektron impakt kaynağı	45
3.1.1.1 Elektron impakt kaynaklarının özellikleri.....	46
3.1.2 Kütle spektrometrinin Uygulamaları	46
3.1.3 Gaz kromatografi/kütle spektrometresi (GC-MS).....	48
3.1.4 Kütle spektrometrinin kantitatif uygulamaları	49
3.1.5 Kesinlik ve doğruluk	50
3.2 Spektroskopinin Tanımı ve Sınıflandırılması	50
3.3 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	51
3.3.1 Işık kaynakları	51
3.3.1.1 Oyuk katot lambaları	51
3.3.2 Atomlaştırıcı.....	53
3.3.2.1 Alev atomlaştırma	53
3.3.2.2 Alev Tipleri	54
3.4 Özel atomlaştırma teknikleri	55
3.4.1 Hidrür atomlaştırma	55
3.4.1.2 Soğuk-Buhar atomlaştırma.....	55
3.4.1 Monokromatör (Dalga Boyu Seçicisi) ve dedektör.....	56
3.5 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler	56
3.5.1 Kimyasal girişimler	56
3.5.1.1 Az uçucu bileşiklerin oluşumu	57
3.5.1.2 Ayrışma dengeleri	57
3.5.1.3 İyonlaşma dengeleri	58
3.5.2 Spektral girişimler	60
3.5.3 Fiziksel girişim	61
3.5.4 İyonlaşma girişimi.....	62
3.6 AAS'de Nicel Analiz	62
3.6.1 Kalibrasyon eğrilerinin kullanılması.....	62
3.6.2 Standart ilave yönteminin kullanılması.....	62
3.6.2.1 Doğruluk.....	63
3.6.2.2 Kesinlik	63
3.6.2.3 Standart Sapma.....	63
3.6.2.4 Ortalama Değerin Güvenilirliği	63
3.6.2.5 Duyarlılık	64
3.6.2.6 Tayin sınırı ve dinamik aralık	64
3.6.2.7 Sinyal/Gürültü oranı	64
4. MATERYAL VE METOD	65
4.1 Materyal	65
4.1.1 Çalışma Sahası	65
4.1.2 İklim	66
4.1.3 Numune toplama	66
4.1.4 Çalışma arazilerinin toprak özellikleri	66
4.1.5 Çalışmada kullanılan İmazamoks herbisit' in özellikleri	67
4.1.6 Numune hazırlama	68
4.2 Metot	69
4.2.1 Mikrodalgada çözünürleştirme işlemleri.....	69
4.2.2 İmazamoks analizi için QuEChERS ekstraksiyon metodu	71
4.3 Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	72
4.3.1 Standart çözeltilerin ve reaktiflerin hazırlanması.....	72

4.4 Kullanılan Cihazlar	73
4.5 İmazamoks ve Analizi Yapılan Metallerin Kalibrasyon Grafikleri	77
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	85
5.1 Toprak ve Bitki Örneklerinde İmazamoks Kalıntı Miktarları.....	85
5.2 Toprak ve Bitki Örneklerinde Ağır Metal Derişimleri	87
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	99
KAYNAKLAR	103
EKLER.....	110
ÖZGEÇMİŞ.....	115





KISALTMALAR

AB	: Avrupa Birliği
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
FAO	: Birleşmiş Milletler Gıda Tarım Örgütü
USDA	: Amerika Birleşik Devleti Tarım Bakanlığı
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
LC/MS	: Sıvı Kromatografi/Kütle Spektrometresi
GC/MS	: Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometresi
ICP/MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma/Kütle Spektrometresi
CEN	: Avrupa Standardizasyon
IUPAC	: Uluslararası Temel Uygulamalı Kimya Birliği
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi
EI	: Elektron Etkisi
MRL	: Maksimum Kalıntı Limiti
TGK	: Türk Gıda Kodeksi
ASTM	: Amerikan Test Malzeme Derneği
AFNOR	: Fransa Standardizasyon Derneği
CRM	: Sertifikalı Referans Materyalleri
NIST	: Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü
BCR	: Avrupa Komisyonu Referans Materyalleri Bürosu
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
TOF	: Uçuş Zamanlı Kütle Spektrofotometresi
ESI	: Elektrosprey İyonlaşma
MS	: Kütle Spektrofotometresi
MALDI	: Matriks Yardımlı Desorpsiyon/İyonlaştırma
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyon
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektrofotometresi
IR	: Kızılötesi Spektrofotometresi
LOD	: Tespit Limiti
LOQ	: Tayin Limiti
RSD	: Relatif Standart Sapma



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Dünyada ayçiçeği ekim alanı, üretim ve verim durumunun yıllara göre dağılımı.	6
Çizelge 2.2 : Türkiye’de ayçiçeği ekim alanı, üretim ve verim durumunun yıllara göre dağılımı.	7
Çizelge 2.3 : Çevrede bulunan toksik olan ağır metal kaynakları.	9
Çizelge 2.4 : İmazamoks ile ilgili bilgiler.	21
Çizelge 2.5 : AB’ye üye bazı ülkelerde toprak için ağır metal sınır değerleri.	24
Çizelge 2.6 : FAO/WHO’nun bitkilerde kabul ettiği bazı ağır metal sınır değerleri.	24
Çizelge 2.7 : TGK’ya göre İmazamoks maksimum kalıntı limit değerleri (MRL). ..	32
Çizelge 2.8 : Kuru ve yaş çözme tekniklerinin karşılaştırılması.	34
Çizelge 3.1 : Moleküler kütle spektroskopide kullanılan iyon kaynakları.	44
Çizelge 3.2 : Atomik spektroskopinin sınıflandırılması.	51
Çizelge 3.3 : Alevin özellikleri.	54
Çizelge 3.4 : Alev sıcaklıklarında metallerin yoğunlaşma derecesi.	59
Çizelge 4.1 : Numune örnekleme planlaması ve toplanması zamanları.	66
Çizelge 4.2 : Çalışma alanlarına ait topraklarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.	67
Çizelge 4.3 : Bitki örnekleri için mikrodalga çözünürleştirme işlemi optimizasyon çalışmaları.	70
Çizelge 4.4: Toprak örnekleri için mikrodalga çözünürleştirme işlemi optimizasyon çalışmaları.	70
Çizelge 4.5 : Metaller için AAS ile ilgili parametreler.	74
Çizelge 4.6 : GC cihazı çalışma parametreleri.	75
Çizelge 4.7 : MS bilgileri ve hedef iyonlar.	75
Çizelge 4.8 : Kullanılan kimyasalların listesi.	76
Çizelge 4.9 : Kullanılan cihazların listesi.	77
Çizelge 5.1 : Bitki aksamlarındaki İmz kalıntı miktarları (ug/kg, n=6).	85
Çizelge 5.2 : Ayçiçeği bitkisinin yetiştiği topraklardaki ağır metal miktarları (mg/kg veya *ug/kg, n=6).	87
Çizelge 5.3 : Ayçiçeği bitkisinin kök kısımlarındaki ağır metal miktarları (mg/kg veya *ug/kg, n=6).	88
Çizelge 5.4 : Ayçiçeği bitkisinin gövde kısımlarındaki ağır metal miktarları (mg/kg veya *ug/kg, n=6).	88
Çizelge 5.5 : Ayçiçeği bitkisinin yaprak kısımlarındaki ağır metal miktarları (mg/kg veya *ug/kg, n=6).	89
Çizelge 5.6 : Ayçiçeği bitkisinin kafa ve çekirdek (tohum) kısımlarındaki ağır metal miktarları (mg/kg veya *ug/kg).	89



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : İmazamoks'un yapısı.....	20
Şekil 2.2 : Mikrodalga örneklerin bulunduğu çözünürleştirme kaplarının iç kısmında oluşan basınç ve sıcaklığın zamana bağlı olarak değişimi.....	38
Şekil 2.3 : Basınç ve sıcaklık kontrollü mikrodalga çözünürleştirme cihazı ile (a) HNO ₃ ile (b) HNO ₃ /H ₂ O ₂ karışımı kullanılarak yapılan çözünürleştirme işlemi sonucu değişen basınç ve sıcaklık eğrileri.....	41
Şekil 3.1 : Elektron-impakt kaynağının yapısı.....	45
Şekil 3.2 : Bir oyuk katot lambasının şematik yan kesiti.....	52
Şekil 3.3 : Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.....	53
Şekil 3.4 : AAS için hidrür oluşumu ve atomlaştırma sistemi.....	55
Şekil 3.5 : Sr kalibrasyon eğrisine K derişiminin etkisi.....	60
Şekil 4.1 : Çalışma sahası.....	65
Şekil 4.2 : Toplanan örneklerin numaralandırma işlemi.....	69
Şekil 4.3 : Örneklerin numaralandırma işleminden sonra analiz için bekletilmesi ..	69
Şekil 4.4 : Örneklerin çözünürleştirilmesi için kullanılan mikrodalga fırın (orjinal).	70
Şekil 4.5 : Evaporator ile örnekleri hazırlama aşaması (orijinal).....	72
Şekil 4.6 : Metal analizleri için kullanılan AAS cihazı (orijinal).....	73
Şekil 4.7 : Düşük miktardaki metal analizlerinde kullanılan hidrür sistemli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (orjinal).....	73
Şekil 4.8 : İmazamoks kantitatif analizi için kullanılan GC-MS (orjinal).....	74
Şekil 4.9 : GC-MS ile elde edilen İmazamoks kalibrasyon grafiği.....	77
Şekil 4.10 : İmazamoks standardının kromatogramı.....	78
Şekil 4.11 : FAAS ile elde edilen Cd kalibrasyon grafiği.....	78
Şekil 4.12 : FAAS ile elde edilen Cu kalibrasyon grafiği.....	79
Şekil 4.13 : FAAS ile elde edilen Co kalibrasyon grafiği.....	79
Şekil 4.14 : FAAS ile elde edilen Pb kalibrasyon grafiği.....	80
Şekil 4.15 : FAAS ile elde edilen Ni kalibrasyon grafiği.....	80
Şekil 4.16 : HGAAS ile elde edilen As kalibrasyon grafiği.....	81
Şekil 4.17 : CVAAS ile elde edilen Hg kalibrasyon grafiği.....	81
Şekil 4.18 : FAAS ile elde edilen Se kalibrasyon grafiği.....	82
Şekil 4.19 : 30-60 cm derinlikten alınan toprak örneğinin kromatogramı.....	82
Şekil 4.20 : Ayçiçeği bitkisi kök örneğinin kromatogramı.....	82
Şekil 4.21 : Ayçiçeği bitkisi gövde örneğinin kromatogramı.....	83
Şekil 4.22 : Ayçiçeği bitkisi yaprak örneğinin kromatogramı.....	83
Şekil 4.23 : Ayçiçeği bitkisi kafa örneğinin kromatogramı.....	83
Şekil 5.1 : KM bölgesi toprak ve bitki aksamlarındaki İmz kalıntı miktarları grafiksel dağılımı.....	86
Şekil 5.2 : KB bölgesi toprak ve bitki aksamlarındaki İmz kalıntı miktarları grafiksel dağılımı.....	87
Şekil 5.3 : KM bölgesi toprak ve bitki aksamları Pb derişimi grafiksel dağılımı.....	90

Şekil 5.4 : KB bölgesi toprak ve bitki aksamaları Pb derişimi grafiksel dağılımı.	90
Şekil 5.5 : KM bölgesi toprak ve bitki aksamaları Cu derişimi grafiksel dağılımı.	91
Şekil 5.6 : KB bölgesi toprak ve bitki aksamaları Cu derişimi grafiksel dağılımı.	91
Şekil 5.7 : KM bölgesi toprak ve bitki aksamaları Cd derişimi grafiksel dağılımı.	92
Şekil 5.8 : KB bölgesi toprak ve bitki aksamaları Cd derişimi grafiksel dağılımı.	92
Şekil 5.9 : KM bölgesi toprak ve bitki aksamaları Ni derişimi grafiksel dağılımı.	93
Şekil 5.10 : KB bölgesi toprak ve bitki aksamaları Ni derişimi grafiksel dağılımı.	93
Şekil 5.11 : KM bölgesi toprak ve bitki aksamaları Co derişimi grafiksel dağılımı. ..	94
Şekil 5.12 : KB bölgesi toprak ve bitki aksamaları Co derişimi grafiksel dağılımı. ...	94
Şekil 5.13 : KM bölgesi toprak ve bitki aksamaları Hg derişimi grafiksel dağılımı. ..	95
Şekil 5.14 : KB bölgesi toprak ve bitki aksamaları Hg derişimi grafiksel dağılımı. ...	95
Şekil 5.15 : KM bölgesi toprak ve bitki aksamaları As derişimi grafiksel dağılımı. ..	96
Şekil 5.16 : KB bölgesi toprak ve bitki aksamaları As derişimi grafiksel dağılımı. ...	96
Şekil 5.17 : KM bölgesi toprak ve bitki aksamaları Se derişimi grafiksel dağılımı. ...	97
Şekil 5.18 : KB bölgesi toprak ve bitki aksamaları Se derişimi grafiksel dağılımı.	97



İKİ FARKLI pH ORTAMINDA YETİŞTİRİLEN AYÇİÇEĞİ BİTKİSİNDE HERBİSİT OLARAK KULLANILAN İMAZAMOKS İLE AĞIR METAL DÜZEYLERİ ARASINDAKİ İLİŞKİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Bu çalışmada, Kırklareli ili içerisinde yer alan iki farklı pH ortamına sahip tarım arazilerinden toplanan ayçiçek bitki aksamaları ve yetiştiği toprak örneklerinde, herbisit olarak kullanılan İmazamoks kalıntı düzeyleri ve olası muhtemel ağır metallerin (Pb, Cd, Cu, Co, Ni, As, Hg ve Se) derişimleri arasındaki ilişkinin araştırılması amaçlandı.

Çalışma pH değerleri göze alınarak Kırklareli Merkez ve Kavaklı beldesinde yer alan çiftçi arazilerinden 3 farklı dönemde (bitkinin oluşmasından 1. hafta, 6. hafta ve hasat zamanında) toplanan bitki ve toprak örnekleri, laboratuvar ortamında analize hazır hale getirildi. Örneklerin metal analizleri için, öncelikle uygun çözünürleştirme yöntemi denemeleri yapılarak, örnekleri mikrodalga (MW) fırında çözünürleştirme işlemi yapıldı. Çözünürleştirilen örneklerin Kadmiyum (Cd), Bakır (Cu), Kobalt (Co), Kurşun (Pb), Nikel (Ni) ve Selenyum (Se) metallerinin derişimlerinin tayin edilebilmesi için alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre (FAAS) cihazında okuma işlemi gerçekleştirildi. Örneklerdeki Arsenik (As) derişiminin okuması için hidrür sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (HGAAS) ve Cıva (Hg) derişimleri için soğuk buhar uygulanarak atomik absorpsiyon cihazında okuma işlemi yapıldı. İmazamoks kalıntı miktarının tayini için öncelikle QuEChERS ekstraksiyon metodu ile ön işlemden geçirilip, gaz kromatografi/kütle spektrometresi cihazında okuma işlemi gerçekleştirildi.

Analiz sonucunda İmazamox kalıntı miktarları Kırklareli lokasyonunun toprak örneklerinde 6,68-61,4 ug/kg arasında, bitki aksamalarında ise kalıntı düzeyleri 11,4-68,8 ug/mg arasında bulundu. Kavaklı beldesi lokasyonun toprak örneklerinde İmazamoks kalıntı düzeyleri 4,38-50,9 ug/kg arasında, bitki aksamalarında ise kalıntı düzeyleri 11,9-19,1 ug/kg arasında olduğu saptandı.

Çalışmada, 1. bölge topraklardaki Pb, Cd, Cu, Co, Ni, As, Hg ve Se metallerinin derişimleri sırasıyla; 36,3-43,7 mg/kg, 0,59-0,79 mg/kg, 23,7-24,5 mg/kg, 11,1-12,2 mg/kg, 12,6-14,9 mg/kg, 3748-3778 ug/kg, 143-557 ug/kg, 49,1-118 ug/kg, 2. bölge topraklardaki derişimler sırasıyla 11,7-17,1 mg/kg, 0,09-0,24 mg/kg, 3,12-4,53 mg/kg, 7,89-11,2 mg/kg, 56,3-9,54 mg/kg, 616-1092 ug/kg, 165-219 ug/kg, toprakta selenyum içerikleri tespit edilemedi.

Çalışmada, 1. bölge bitki aksamalardaki Pb, Cd, Cu, Co, Ni, As, Hg ve Se metallerinin derişimleri sırasıyla; 1,93-12,1 mg/kg, 0,19-0,87 mg/kg, 3,45-36,4 mg/kg, 0,36-6,1 mg/kg, 0,56-11,8 mg/kg, 30,6-1362 ug/kg, 203-874 ug/kg, 49,1-228 ug/kg, 2. bölge bitki aksamalardaki sırasıyla 6,92-14,8 mg/kg, 0,09-0,91 mg/kg, 3,86-33,1 mg/kg, 0,35-2,62 mg/kg, 0,58-9,37 mg/kg, 79,8-3370 ug/kg, 76,9-727 ug/kg, 49,4-245 ug/kg olarak

saptandı. Metot NIST-1570a (Ispanak yaprağı) standart referans madde ve standart ekleme yöntemleri ile kontrol doğrulandı.



INVESTIGATION OF THE RELATIONSHIP BETWEEN IMAZAMOX AND HEAVY METAL LEVELS USED AS HERBICIDE IN SUNFLOWER PLANT AGRICULTURE TWO DIFFERENT pH ENVIRONMENTS

SUMMARY

In this study, in the soil samples collected from farmland with two different pH environments located in Kırklareli Province, the imazamox residue levels used as herbicides and possible heavy metals (Pb, Cd, Cu, Co, Ni, As, Hg and Se) were aimed to investigate the relationship between the concentration of heavy metals.

The working pH values are taken in 3 different periods (week of 1 and 6, after the formation of the plant, harvest time) from the farm land in the town of Kırklareli and Kavakli. The plant and soil samples collected were made ready for analysis in the laboratory environment. For the metal analyses of the samples, the samples were performed to dissolve the microwave oven by first experimenting with appropriate solubilization method. In order to determine the concentration of Cd, Cu, Co, Pb, Ni and Se metals, the reading process was performed on the Flame Atomic Absorption Spectrophotometer (FAAS) device. For determine the Arsenic (As) concentration of the samples, the Atomic Absorption Spectrometry (HGAAS) and Mercury (Hg) were applied to the atomic absorption device by applying a cold steam technique. In order to the determination of the residual amount of Imazamox, first the QuEChERS were pre-processed by the extraction method and the reading process was performed on the gas chromatography/mass spectrometry device.

As a result of the analysis, the residual quantities of Imazamox were found between 6,68-61,4 ug/kg in the soil samples of the Kırklareli location and the residue levels in plant parts were between 11,4-68,8 ug/mg. In the soil samples of the town of Kavakli, the residual levels of imazamox were between 4,38-50,9 ug/kg and the residue levels in plant parts were between 11,9-19,1 ug/kg.

The concentrations of Pb, Cd, Cu, Co, Ni, As, Hg and Se metals in soils in the first region were 36,3-43,7 mg/kg, 0,59-0,79 mg/kg, 23,7-24,5 mg/kg, 11,1-12,2 mg/kg, 12,6-14,9 mg/kg, 3748-3778 ug/kg, 143-557 ug/kg, 49,1-118 ug/kg, respectively region soil concentrations were 11,7-17,1 mg/kg, 0,09-0,24 mg/kg, 3,12-4,35 mg/kg, 7,89-11,2 mg/kg, 56,3-9,54 mg/kg, 616-1092 ug/kg, 165-219 ug/kg, selenium content in the soil was not determined.

The concentrations of Pb, Cd, Cu, Co, Ni, As, Hg and Se metals in first region plant components were 1,93-12,1 mg/kg, 0,19-0,87 mg/kg, 3,45-36,4 mg/kg, 0,36-6,1 mg/kg, 0,56-11,8 mg/kg, 30,6-1362 ug/kg, 203-8374 ug/kg, 49,1-228 ug/kg, the second region was 6,92-14,8 mg/kg, 0,09-0,91 mg/kg, 3,86-33,1 mg/kg, 0,35-2,62

mg/kg, 0,58-9,37 mg/kg, 79,8-3370 ug/kg, 76,9-727 ug/kg, 49,4-245 ug/kg, respectively.

The method was controlled by the standard reference material and standard insertion methods of the NIST-1570a (spinach leaves) and its accuracy and precision were determined.



1. GİRİŞ

Dünyada gün geçtikçe insan nüfusunun önemli derecede artış gösterdiği, bu artışla birlikte insanların temel ihtiyaçlarının karşılanması için teknolojiyle beraber sanayi ve endüstri alanlarında büyük bir ilerleme kaydedilmiştir. Bu ilerleme sonucunda çevre kirliliğine ciddi derecede sorun teşkil ettiği, kirliliğin özellikle tarım arazilerine, hava tabakasına ve sulama amaçlı kullanılan su kaynaklarına büyük zararlar verdiği göz ardı edilmemelidir. Bu bağlamda canlı türleri ve temel besin ürünlerinde büyük ölçüde azalma veya yok olma durumu söz konusudur.

Çevre kirliliği kapsamı hava, toprak ve su kirliliği olarak üçlü bir döngü içerisinde doğada oluşmakta ve sonuç olarak canlılarında içerisinde barındırdığı ekosistemi etkilemektedir. Bu üçlü içerisinde toprak toksisitesi, doğada giderilemeyen ve geri dönüşü olmayan kirlilik çeşididir. Tarımsal faaliyetlerin, bu kirli topraklarda yapılması ciddi toksisiteye sebep olacağından bu topraklar kullanılamamaktadır. Ayrıca, maden işletmeleri, gübre, pestisitler, sanayi atıkları ve hidrokarbon yanma ürünlerinden kaynaklı ağır metaller de çevre kirliliğine neden olarak toprağa nüfuz etmektedir (Çağlarırnak ve diğ., 2010). Toksikiteye maruz kalmış topraklarda yapılan zirai üretimler ve meraların da kirlenmesiyle birlikte besin zincirine dahil olmaktadır.

Canlıların yaşaması için en önemli unsurlardan birisi topraktır. Toprak kirliliği, çevresel atıklar, tarımsal mücadele ilaçları, endüstri atıkları ve sanayileşmeden kaynaklı ağır metal kirliliğinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca bilinçsiz yapılan kimyasal gübreleme yöntemleri de toprak kirliliğinin önemli unsurlarındandır. Türkiye'de kullanılan gübrelerin %20'si Trakya bölgesinde kullanılmaktadır (Bellitürk, 2011).

Günümüzde tarım ürünlerine zarar veren makro ve mikro canlı zararlı sayısı 65000 - 70000 civarında olup bunların zararları sonucu ortaya çıkan ürün kaybı %15 ile %30 arasındadır. Hastalık ve zararlı etkisinin giderilmesinde, diğer tarımsal savaş yöntemlerine göre yüksek etkinliği ve düşük maliyeti olan, kullanılması en kolay yol olarak görülen yöntem pestisit kullanımınıdır. Türkiye'de pestisit kullanımı 1950'li yıllardan sonra önemli derecede artış göstermesine rağmen gelişmiş ülkelerdeki

pestisit miktarı kullanımı ile kıyaslandığında oldukça düşüktür. Fakat ülkemizdeki pestisit kullanımı, Trakya Bölgesi gibi polikültürel tarım yapılan bölgelerde 2-3 mislidir. Ayrıca, en yoğun tüketilen pestisitler toprak-su kirliliği ve insan sağlığı açısından riskler taşımaktadır. Modern tarımın vazgeçilmez bir girdisi olan zirai ilaç (pestisit) kullanımı, birçok avantajının yanı sıra dezavantajı da beraberinde getirmektedir. Pestisitlerin toprak veya bitkiye uygulanmasından sonra buharlaşması, topraktan yıkanması, birikmesi ve bulaşma gibi aşamalardan da geçerek çevre kirliliğine neden olmaktadır. Pestisitler ve kalıntılarının çevre üzerindeki olumsuz etkilerinin başında toksik olmaları gelir. Zararlı canlılar kadar birçok makro ve mikro düzeyde zararsız canlıyı da etkiler (Gürpınar, 1988). Bunun sonucunda kalıcı olan veya olmayan pestisitler, canlı mikroorganizmaların kısmen ya da tamamen yok olmasına neden olur.

Gelişmiş ülkelere oranla ülkemizde zirai kalıntılar ile ilgili yapılan çalışmalar yeterli sayıda değildir. Elde edilen sonuçlara göre, bitkisel ürünlerimizde izin verilen maksimum kalıntı sınırını aşan pestisit kalıntısı az olmasına rağmen, ihraç edilen ürünlerimizde tespit edilen pestisit kalıntısı önemli bir sorun teşkil etmektedir (Tiryaki ve diğ., 2015).

Dünyada çevre problemlerinden en önemlisi ağır metal kirliliğidir. Dünya standartlarına uygun çalışmalar yapmak için WHO (Dünya Sağlık Örgütü) ve FAO (Gıda Tarım Örgütü) gibi örgütler ortaklaşa hareket etmekte, özellikle kirleticiler üzerinde durup bu konu üzerinde bir seri çalışmalar yapmaktadırlar. Yaygın kullanım alanları nedeniyle, en çok araştırılan ve takip edilen kirleticiler olarak ağır metaller önemli bir yer teşkil etmektedir (Beşkaya ve diğ., 2008).

Helianthus annuus L. (ayçiçeği) günümüzde üretilen ve kullanımı olan en önemli yağ bitkilerinden biridir. Ayçiçek yağı, yemeklik kalitesi açısından en çok tercih edilen bitkisel yağlar arasındadır. Bu sebeple, ayçiçeği tarımı Dünya'da da çokça yapılmaktadır. Bitki gelişiminde gerekli besin elementlerinin bitkiye geçişlerini etkileyen faktörlerden birisi kuşkusuz toprağın pH'dir. Her bitkinin belli pH aralığına tolerans gösterdiği gibi ayçiçek bitkisininde 6,0-7,2 pH sınırları içerisinde gelişimini sürdürebilmektedir (Bilen ve diğ., 1993). Bu sınırların alt veya üst değerleri dışında bitki gelişiminde yavaşlama, gerileme ve ürün verimliliğinde azalma görülmektedir.

1.1 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, Kırklareli ilinde farklı iki pH ortamında yetişen veya yetiştirilen ayçiçeği (*Helianthus annuus L.*) bitkisinde herbisit olarak kullanılan İmazamoks' un, ayçiçeği bitkisinin yetiştirildiği toprak ve aksamlarında (kök, yaprak, gövde ve çekirdek) bıraktığı kalıntı içeriğinin, olası muhtemel Kadmiyum (Cd), Kurşun (Pb), Nikel (Ni), Bakır (Cu), Selenyum (Se), Arsenik (As), Kobalt (Co) ve Civa (Hg) metalleri düzeyleri ile arasında ilişkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.





2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ayçiçeği Bitkisinin Önemi

Ayçiçeği ülkemizde hemen hemen her bölgemizde yetiştirilebilen, kaliteli yağ oranı yüksek, ekim alanı fazla olan ve yağ üretiminde ilk sıralarda yer alan önemli bir yağ bitkisidir. Ayrıca, tohumunda doymuş yağ oranlarının düşük olması, yüksek oranda linoelik asit içermesi, insan vücudunda ADEK vitaminlerini çözmesi, kalp-damar rahatsızlıklarına yol açmaması, kolesterolü düşürmesi ve zengin besin içeriğine sahip olması nedeniyle tüketimde önemli bir yere sahiptir (Aysu, 2015).

Ayçiçeği zengin yağ oranı içeriği ile beslenme açısından sıvı yağ olarak yemeklerde ve sofralık margarin olarakta kullanılır. Ayçiçeği yemeklik yağ dışında diğer yağların boya ve sabun sanayisinde de değerlendirilmekte ve ayçiçeğinin arta kalan sapsarı ise yakacak olarak kullanılmaktadır (Url-1). Yakılan sapsarıların oluşan külleri yaklaşık %40 oranında potasyum içermekte ve gübre olarak kullanılabilir.

Son zamanlarda artan nüfus yoğunluğu ve buna bağlı hava kirliliğinin artması nedeniyle araçlarda kullanılan yakıtlara alternatif olarak biodizel yakıtların kullanılması için çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Bu çalışmalara örnek olarak yakıt üretim aşamasında kullanılan yağlardan en iyisinin ayçiçek yağı olduğu İspanya, Yunanistan, Portekiz gibi ülkelerde yapılan deneysel çalışmalarla saptanmıştır (Grompone, 2005).

2.2 Dünyada Ayçiçeği Üretiminin Yeri

Dünyada ayçiçeği ekim alanları, üretimi ve verim değerleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir. Son 5 yıl incelendiğinde, 2016 yılında üretim miktarı ve verimde bir miktar azalış görülürken, ekim alanında ise fazla bir değişim görülmemiştir. Mahsul üretimi 40.401 tona, verimi ise 172 kg/da ulaşırken, ekim alanı ise 23.461 ha'ya kadar ulaşmıştır.

Çizelge 2.1 : Dünyada ayçiçeği ekim alanı, üretim ve verim durumunun yıllara göre dağılımı (USDA, 2016).

Yıllar	Ekim alanı (Milyon Ha)	Üretim (Milyon Ton)	Verim (Ton/Ha)
2011	25.867	40.714	157
2012	24.843	37.449	151
2013	25.590	44.753	175
2014	24.015	41.604	173
2015	23.281	39.424	169
2016	23.461	40.401	172

Dünya yağlı tohum üretim miktarları 2016 yılı verilerine göre, dünyada soya tohumundan üretilen yağ miktarı toplam yağlı tohum üretimindeki pay ortalama %55 ile ilk sıralara yerleşmektedir. Ayçiçeği ise ortalama %8 ile dördüncü sırada görülmektedir (USDA, 2016; Url-2).

Dünyadaki ayçiçeği ekimi ve üretimindeki artışın sebepleri aşağıda sıralanamıştır (Url-3);

- Nüfusun artmasıyla birlikte ihtiyaç duyulan bitkisel yağ ihtiyacının karşılanabilmesi, sağlıklı beslenmede protein oranı yüksek içeriğe sahip ayçiçeğinin kullanılması,
- Birim alanda üretimi yapılan yüksek kalitede verim eldesi sağlayan çeşitlerinin ıslah edilmesi,
- Melez ayçiçeği türlerinin elde edilmesi,
- Ayçiçeğinin farklı iklim koşullarına adaptasyonunun olması nedeniyle çoğu yerde yetiştirilebilmesi sağlanmaktadır.

2.3 Türkiye’de Ayçiçeği Üretiminin Yeri

Türkiye’de ekimi yapılan yağlı-tohumlu bitkiler içerisinde ekim alanı ve üretimi açısından birinci sırada ayçiçeği yer almaktadır. Ülkemizde yıllık ayçiçeği yağı tüketimi %85 düzeyindedir. Yaklaşık olarak 1.05 milyon ton ayçiçeği üretimi mısır, fındık, kanola, soya vs. diğer bitkisel yağlara göre en fazla tüketimi yapılan bitkisel yağdır (Tekçe, 2015). 2011 yılında en yüksek ekim alanı olmasına rağmen, en yüksek üretim ve verim 2016 yılında olmuştur (Çizelge 2.2). 2012 yılındaki ekim alanı 504

bin ha, üretimi 1.2 milyon ton ve verimi 238 kg/da olduğu görülmektedir (TUİK, 2016). 2016 yılında ise Türkiye’de yağlı tohum üretimi 1.5 milyon ton olmuş ve son zamanlarda ayçiçeği tohumu en fazla üretimi yapılan yağlı tohum bitkisi konumuna yükseltmiştir (Tekçe, 2015).

Çizelge 2.2 : Türkiye’de ayçiçeği ekim alanı, üretim ve verim durumunun yıllara göre dağılımı (TUİK, 2016).

Yıllar	Ekim alanı (Bin Ha)	Üretim (Milyon Ton)	Verim (Kg/da)	Yağ üretimi (Bin Ton)
2011	556.000	1.170.000	210	707.000
2012	504.616	1.200.000	238	683.000
2013	520.260	1.380.000	265	791.000
2014	530.000	1.200.000	226	724.000
2015	552.500	1.480.000	268	850.000
2016	569.000	1.500.000	264	876.000

Ayçiçeği bitkisi Dünyada ve ülkemizde yağ bitkilerinin başında gelmektedir. Yurdumuzda, ayçiçeği üretiminde Edirne, Tekirdağ ve Kırklareli en yüksek paya sahip olan illerdir. Ayçiçeği üretiminin başını Trakya Bölgesi’nin çektiği bilinmekte olup (Trakya bölgesinin %60’ını oluşturduğu), Çukurova ve Karadeniz Bölgesi takip etmektedir. Ülkemizde yıllık ortalama ayçiçeği tohum üretimi 900-950 bin ton olup, yılda ortalama 400-450 bin ton ham ayçiçek yağı üretilmektedir. Bu üretim, yıllık 700 bin ton olan ihtiyacımızı karşılayamamakta bu sebeple ayçiçeği üretiminin kalite ve verimini yüksek tutmak amacıyla çeşitli ıslah çalışmaları yapılmaktadır. Herbisit kullanımının yoğun olmasından dolayı toprakta herbisit kalıntısının kalıp kalmadığı ve insan bünyesine nüfuz edip etmediği ile alakalı çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmelidir.

Yurdumuzda kişi başına yılda yaklaşık olarak 21 kg civarında yağ düşmektedir. Avrupa ülkeleri değerlerinde, yıllık tüketime sunulan yağ miktarının kişi başı 24 kg olması durumunda sağlıklı bir beslenme olmayacağından söz edilmekte, AB ülkelerinde kişi başı yılda yağ tüketimi 35 kg civarlarında olduğu, bu değerın dünya ortalamasına katıldığında kişi başı yıllık ortalama 15 kg olarak gerçekleşmektedir (Arioğlu ve diğ., 2010). Bunun sonucunda Dünya’da yağ üretiminin insan ihtiyacının karşılayamadığı, mevcut koşullarda ayçiçeği bitkisinden daha iyi verim almak, kaliteli ve sağlıklı yağ üretimi için yenilikçi çalışmalar gerçekleştirilmelidir.

Ülkemizde faaliyet gösteren yağlı tohum kırma ve bitkisel yağ rafinesi kapsamında alınan tedbirler ile birlikte ayçiçeği ithalatına izin verilmesi ve ayçiçeği yağı ihracatımızı da son yıllarda büyük ölçüde artırmıştır (Url-4).

Ayçiçeği bitkisi, ekonomik açıdan getirisi yüksek olduğu için ekonomide önemli bir yere sahiptir. Özellikle ülkemiz ekonomisine büyük katkıda bulunmaktadır. Ayçiçeği tohumları %45-55 oranında yağ içermektedir. Bitkisel yağ tüketimimizin %70'i ayçiçeğinden karşılanmakta ve ayrıca hayvan beslenmesine de önemli rol oynamaktadır (Url-5).

2.4 Ağır Metallerin Tanımı

Yoğunluğu 5 g/cm^3 'den büyük olan metaller ağır metaller olarak tanımlanırlar. Birçok kaynakta ise 4.5 g/cm^3 'den daha büyük yoğunluktaki metaller olarak da ifade edilirler. Metaller 70'ten fazla olarak belirtilse de en çok bilinen ağır metaller Fe, Zn, Cu, Mn, Hg, As, Cd, Se, Ni, Co, Cr ve Pb'dir (Markert, 1993; Kahvecioğlu ve diğ., 2001; Azevedo ve Lea, 2005). Bu elementler yeryüzünde doğaları gereği karbonat ve sülfür bileşikler halinde veya silikatlara bağlı olarak bulunmaktadır. Günümüzde ağır metallerin zehirleyici özelliğe sahip olmaları ve çevreye yayılmaları gibi çeşitli nedenlere bağlı olarak çevre kirliliğinin en önemli sorunlarından birini oluşturmaktadır (Okçu ve diğ., 2009).

Ağır metaller bitkilerin gelişme evresinde belli dozlarda gerekli olduğu gibi, yüksek dozlarda ise toksik (zararlı) etki gösterebilir. Bitki için gerekli olan metaller Fe, Cu, Zn ve Mn'dir. Bitkilerin büyüme ve gelişmesinde yardımcı ve olan metaller ise Ni ve Co'dur. Ancak bitkilerde doğrudan toksik etki gösteren metaller ise Pb, Cd ve Cr'dur.

2.4.1 Ağır metal kaynakları ve çevreye etkileri

Ağır metaller birçok nedene bağlı olarak çevreye yayılarak etki gösterirler (Çizelge 2.3). En önemli çevresel etmenler; maden ocakları, cevher eritme ve maden işleme tesislerinden çıkan katı atıkların yeraltı suları, maden ocağının çevresinde bulunabilecek herhangi su kaynaklarından (nehir, göl vs.) sızarak arazilere yayılmasıdır. Bir başka etmen ise kuşkusuz fabrika veya termik santrallerden kaynaklı uçucu küller ve fabrika atıklarıdır. Dahası ise otoyollardan geçen araçlardan salınan benzin, tarım ilaçları ve gübreler yoluyla yayılan ağır metallerde çevre kirliliğine

neden olmaktadır. Ayrıca pil kaynakları ve endüstri ürünlerinin de bilinçsizce çevreye atılması da önemli ağır metal kirliliği nedenleridir.

Çizelge 2.3 : Çevrede bulunan toksik olan ağır metal kaynakları (Markert, 1993).

Biyosferdeki Partikül ve Dumanlar	Taşıtlar (<i>Cd, Pb, Mo</i>) Şehir ve Fabrika (<i>Cd, Cu, Pb, Sn, Hg, V</i>) Fosil Yakıtlar (<i>As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, V, U, Pb, Sr, Zn, Ti</i>)
Endüstri	Plastikler (<i>Co, Cr, Cd, Hg</i>) Ağaç İşlemciliği (<i>Cu, Cr, As</i>) Ev Aletleri Üretimi (<i>Cu, Ni, Zn, Cd, Sb</i>) Tekstil (<i>Zn, Al, Ti, Sn</i>) Rafineri (<i>Pb, Ni, Cr</i>)
Metal ve Maden Sanayi	Demir ve Çelik Endüstrisi (<i>Zn, Cu, Ni, Cr, Cd</i>) Metal İşletmeciliği (<i>Zn, Cu, Ni, Cr, Cd, Hg, Pb, As</i>) Metallerin Eritilmesi (<i>As, Cd, Hg, Pb, Sb, Se</i>)
Tarım	Sulama (<i>Cd, Pb, Zn</i>) Kireçler (<i>As, Pb</i>) Metal Aşınması (<i>Fe, Pb, Zn</i>) Kimyasal ve Hayvansal Gübreler (<i>As, Cd, Cu, Mn, Zn, U, V</i>)
Atıklar	Lağım (<i>Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, V, Pb, Zn</i>) Küller (<i>Cu, Pb</i>) Kazma ve Delmeler (<i>As, Cd, Fe, Pb</i>)

Çevre kirliliğinde, neden olan ve gün geçtikçe etkisi artan endüstriyelleşme ve nüfus artışıdır. Yaşam için temel gereksinimlerden olan toprak, su ve havanın kirlenmesine öncü olmuştur. Ayrıca tüketim mallarının sınırları zorlaması, tarımsal işlemlerin artması ve ambalaj vs. atıkların gün geçtikçe sürekli artması çevre kirliliğinin artmasına önemli katkı sağlamaktadır (Özmert, 2005). Bu etmenlerden dolayı çevrede yoğun ağır metal birikimi meydana gelir ve bunun sonucunda insanlar, hayvanlar ve bitkiler için telafisi olmayan sonuçlara neden olabilmektedir. Çünkü ağır metaller canlı metabolizmasına veya proteinlere bağlanarak birikebilirler ve toksik etki yaparak canlıların sağlığında olumsuz etki gösterirler. Dünyada ve ülke tarımında genellikle hayvansal ve bitkisel üretim için deniz, ırmak ve kanal suyu gibi su kaynaklarından faydalanma, tarımsal uygulamaların bilinçsiz yapılması ve denetimlerin yapılmaması sonucunda büyük sorunlara neden olacağı öngörülmektedir (Haktanır, 1987).

2.4.2 Ağır metaller

2.4.2.1 Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum nispeten nadir bir element gibi gözüke de doğada saf olarak bulunmamaktadır. Kadmiyum özellikle bitki üzerinde düşük dozlarda bile toksik etki gösteren önemli bir kirleticidir. (Jiang ve diğ., 1989; Çatak ve diğ., 2000). Cd endüstriyel olarak üretilen Ni/Cd pillerinde, çeşitli sanayilerde korozyona karşı (çelik kaplanmasında), boya sanayi ve elektronik sanayisinde kullanılır. Ayrıca, Cd fosfatlı gübreler, deterjanlar ve rafine petrol türevlerinde bulunmakta ve bunların çok fazla kullanılması ciddi derecede Cd kirliliğine neden olmaktadır. Bitki yaşamını zedeleyen önemli Cd kaynakları şunlardır; su boruları, kömür yakımı, tohum aşamasında ve endüstriyel üretimde kullanılan gübreler, endüstriyel üretimlerdeki baca gazları (Kahvecioğlu ve diğ., 2017).

2.4.2.2 Kurşun (Pb)

Kurşun insan faaliyetleri ile birlikte çevremize en çok zararı veren metal olma özelliği taşımaktadır. Pb, atmosfere metal veya organo-metalik bileşik olarak yayılan ve toksik özellik göstermesinden dolayı ekolojik kirlilik yaratan en önemli ağır metallerden biridir (Boşgelmez ve diğ., 2001).

Pb'nin insanlar için önemli ve toksik bir metal olduğu bilinmektedir. Pb doğada organik ve organometalik (inorganik) halinde var olmaktadır. İnorganik Pb, atmosferde partiküler halde bulunurken, organo-metalik Pb uçucu özellikte olup besin zincirine katılarak içme suyuna da karışabilmektedir. Ayrıca, organik Pb'nin inorganik Pb'ye göre canlı yaşamı üzerine daha fazla toksik etki sağladığı bilinmektedir (Okcu ve diğ., 2009).

Motorlu araçlarda vurutuyu önlemek için yakıtlarına eklenen Pb, egzozdan çıkarak yol civarındaki topraklarda kurşun birikmesine-kirlenmesine neden olduğundan yola yakın bitkilerin, bu elementten zarar gördükleri birçok çalışmayla ortaya konulmuştur. Yine, trafik akışının yoğun olduğu yol kenarlarında yoldan 50–100 m uzaklıkta yetişen-yetiştirilen bitkilerin toprak üstü kısımlarında Pb birikiminin olduğu gözlemlenmiştir (Yörük, 2008).

Pb toksisitesinin bitkilerde tohum yeşermesi, kök/gövde uzamasını azaltması, klorofilin sentezini engellemesi, kloroz nedeniyle, fotosentezi inhibe ettiği, birçok enzimde indüksiyon ve/veya baskılamaya yol açtığı ve hücrenin yapısındaki bozulma ile kromozom hasarlarına neden olduğu belirlenmiştir (Asri ve Sönmez, 2006).

2.4.2.3 Nikel (Ni)

Ni elementinin bitkilerin büyüme ve gelişmesinde ihtiyaç duyulan bir besin elementi olduğu 1987 yıllarına dayanan araştırmalar sonucunda ortaya konulmuştur (Brown ve diğ., 1987; Brown ve diğ., 1990; Fageria, 2009). Genel olarak topraklarda nikel miktarı çok düşüktür. Ancak serpantinlerden oluşmuş topraklarda yüksek miktarlarda bulunmaktadır. Toprak suyuna geçen Ni sızıntı suyu ile topraktan uzaklaşmaktadır. Kurak yerlerde ise topraktaki Ni yıkanamayıp birikmektedir (Kantarcı, 2000).

Bitkilerde Ni ihtiyacı tohumun çimlenme döneminde gereklidir. Ayrıca Ni, üreyi amonyum ve karbondioksite dönüştüren bir katalaz enzimi olan üreaz enziminin ve pek çok hidrogenaz enzimlerin metal parçasını oluşturmaktadır. Yapılan araştırmalara göre Ni baklagillerde azot metabolizması için faydalı ve diğer bitkilerin de metabolizmaları için önemli bir elementtir (Gerendas ve diğ., 1999; Havlin ve diğ., 1999; Gardiner ve Miller, 2008; Fageria, 2009; McCauley ve diğ., 2009; Kacar ve Katkat, 2010). Ni noksanlığı çeken bitkiler, azalan üreaz aktivitesi nedeniyle, yaprak uçlarında toksik düzeyde üre biriktirir. Çok nadir olarak, Ni noksanlığında bitkilerin topraküstü ve toprakaltı organlarında gelişme azalırken, bitkide yeşil renk giderek kaybolmakta, yaprak damarları arasında kloroz ve nekrozlar oluşmaktadır. Ancak bitkilerde Ni noksanlığı genelde görülmez (Güzel ve diğ., 2004; Kacar ve Katkat, 2010). Diğer yandan kanalizasyon artıklarının kullanıldığı alanlarda daha sık ve yaygın şekilde görülen nikel toksisitesi sorun oluşturmaktadır. Yüksek miktarlarda Ni içeren topraklarda yetiştirilen bitkilerde zehirlenmeler ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden toprakların potasyum ve kalsiyum ile gübrenmesi Ni'nin zehir etkisini önlemektedir. Buna karşılık fosfatlı gübrelerin Ni'nin zehir etkisini artırdığı bilinmektedir (Kantarcı, 2000; Kacar ve Katkat, 2010).

2.4.2.4 Bakır (Cu)

Bakır klorofil üretimi, solunum ve protein sentezleri için bitki tarafından ihtiyaç duyulan bir bitki besin elementidir. Çeşitli oksidaz enzimlerinde aktivasyon ve çok

sayıdaki elektron transferi Cu tarafından gerçekleştirilir. Ayrıca protein ve karbonhidrat metabolizmasında etkilidir ve Simbiyotik azot fiksasyonunda rolü vardır (Boşgelmez ve diğ., 2001; Gardiner ve Miller, 2008; McCauley ve diğ., 2009).

Cu, bitkinin hastalıklara karşı iyi direnç gösterebilmesini ve bitki neminin kontrol edilmesini etkilemektedir (Plaster, 1992). Organik maddenin Cu çok kuvvetli şekilde bağlamasının sonucunda organik maddece zengin topraklarda ve pit (%50-80 organik madde ihtiva edenler) topraklarda Cu noksanlığı görülebilmektedir. Ayrıca kumlu toprakların yıkanması sonucunda da Cu noksanlığı ortaya çıkar. Cu elementinin noksanlığında bitkide genç yapraklarda kloroz (sarılık), bodur gelişme, geç olgunlaşma ve bazı durumlarda dokularda renk maddesi fazlalığı (kahve renk lekesi) şeklinde semptomlar görülebilmektedir. Cu noksanlığında, bitkiler özellikle mantarların yol açtığı hastalıklara karşı dayanıksızlaşırlar. Cu noksanlığında karbonhidrat içeriği azaldığı için baklagil bitkilerinde yumru (nodül) oluşumunun gerilediği ve daha az N fikse edildiği saptanmıştır (Plaster, 1992; Aktaş ve Ateş, 1998; Boşgelmez ve diğ., 2001; McCauley ve diğ., 2009; Kacar ve Katkat, 2010).

Topraklarda Cu miktarı fazlalığı olduğu zaman, toksik etkiler ortaya çıkmaktadır. Demirin alınması güçleşir; bu yüzden demir noksanlığına benzeyen kloroz görülür. Bitkilerde görülen diğer olumsuz durumlar ise kök ve sürgün gelişiminin zayıflamasıdır. Ayrıca Cu fazlalığı molibdenin kullanılmasını da olumsuz etkilemektedir (Boşgelmez ve diğ., 2001; Güzel ve diğ., 2004; Kacar ve Katkat, 2010). Cu'nun ekolojik çevremizdeki etkisi, Cu kimyasal bileşimine ve canlının özelliğine (küçük-büyük) göre değişmektedir. Cu'nun küçük organizmaya sahip canlı yapılarında toksik etki gösterirken, büyük organizmalı canlılarda ise temel yapı taşları olarak görev yapabilir. Bu sebeple, Cu ve türevlerini içeren bileşik grupları, tarım arazilerine zarar veren canlılara (yumuşakçalar) karşı fungusit (mantar ilacı), antibakteriyel madde ve insektisit olarak kullanılmaktadır. Örneğin %1-20 CuSO₄ içeren kireç sütü karışımı "Bordo-Karışımı" olarak da bilinir ve üzüm üretiminde mantar ilacı olarak kullanılmaktadır. Tarımsal üretimin yoğun olarak yapıldığı hava ortamında ortalama bakır derişimi 50 ng/m³ iken, sanayi atıkları ile kirlenmemiş deniz suyundaki Cu derişimi 0,15 µg/L ve tatlı suda ise 1-20 µg/L' dir (Kahvecioğlu ve diğ., 2017).

2.4.2.5 Kobalt (Co)

Co, yeryüzünde 25 mg/ton ile nadir bulunan elementler grubunda yer almaktadır. Co insan vücudunda 80-300 µg arasında bulunmaktadır. Co, kırmızı kan hücreleri, karaciğer, dalak, böbrek ve pankreasta depolanmaktadır. Et, süt ve bitkisel ürünler de kobalt içermektedir. Co kansızlığı engellemekle birlikte, B12 vitamininin eksikliğinde oluşan yorgunluk hissini azaltma, kas problemlerini giderme ve sindirim kolaylığını sağlamada önemli rolü vardır (Adiloğlu ve Sağlam, 2015).

Co, kültür bitkileri tarımının yapıldığı topraklarında bulunması istenmemektedir. Çünkü, tarım alanlarında aşırı miktarlarda bulunan bu element kültür bitkilerinde zehirli etki göstermektedir. Burada topraktan bitkiye geçen Co içeriklerinin miktarı bile son derece önem teşkil etmektedir. Yapılan çalışmalarda toprakta bulunabilen ve izin verilen Co derişiminin 0,09 mg/kg olduğu, bu derişimin üzerinde bulunan kobaltın üretilen bitkilerde toksik özellik gösterdiği belirlenmiştir (Adiloğlu ve Sağlam, 2015).

Co, çevreye doğal kaynaklardan ve kömür, petrol ya da kobalt alaşımı ürünlerin yanmasıyla girer. Havada parçacık halinde bulunup, birkaç günde su veya toprağa düşerek, parçacıklara bağlanır. Bazı Co bileşikleri suda çözülebilir, çevrede yok olmaz ancak form değiştirir. Çevredeki radyoaktif Co miktarının artmasının tek sebebi radyoaktif bozulmadır. Solunum, gıda ve içme suyuyla düşük miktarda Co alımı söz konusudur. Bu sonuç insan sağlığı için hem zararlı hem de faydalı olabilir (Atilla, 2009).

2.4.2.6 Civa (Hg)

Hg yüksek buhar basıncı nedeniyle oda sıcaklığında nispeten buharlaşan bir metaldir. Fosil yakıtların yanması, madeni kayaçların kırılması, Hg üretiminde katı atık depolarından Hg çevreye sızması, pillerin atılması ve evde kullanılan termometre gibi aletlerin kırılması sonucunda içerdikleri Hg çevreye yayılarak hava ve sudaki derişiminin artmasına sebep olmaktadır. Ayrıca Hg çevreye yayılmasında tarımda kullanılan fungusitler aracılığıyla metalik Hg buharlaşması, atmosferik kirlenmeye de neden olmaktadır (Yıldız, 2004).

Hg bileşiklerine karşı sinir sistemimizin yüksek derecede duyarlılığı bulunmaktadır. Üstelik dışarıdan alınan Hg özellikle beyin ve böbrekler üzerinde ağır hasarlara neden

olduğu yapılan çalışmalarla belirtilmiştir (Yıldız, 2004). Dışarıdan insan bünyesine alınan Hg'nin metalik, organo-metalik bileşikler olmasına göre izleyeceği yol da farklı olmaktadır. Hg ve metil-civa vücuda alındığı zaman kan yoluyla taşınarak beyne ulaşır ve böylece beyinde birikime neden olur. Buna rağmen, inorganik Hg bileşiklerinin alınması durumunda ise bu bileşikler beyne gidemezler; ancak, bunlar da böbreklerde birikerek çalışma mekanizmasını bozar. Kısa zamanda fazlaca Hg dozuna maruz kalırsa eğer, solunum yollarında hasara neden olabilmektedir (Yıldız, 2004). Ayrıca, Hg derişimin vücutta artması yüksek tansiyona, kalp krizine, deride kızarıklığa ve yararların oluşmasına neden olabilir.

2.4.2.7 Arsenik (As)

Yerkabuğundaki ortalama derişimi 2 ppm olan, 5,78 g/cm³ yoğunluğa sahip olan As, yerkabuğunda genişçe bir alana yayılmış yarım metaldir. İnorganik As tuzları, pH ve iyonik ortama bağlı olarak yüksek derişimde suda çözünürken, elementel As suda çözünmez. As hava, su ve toprağa yayılması ciddi endüstriyel uygulamalar (fossil yakıtlar, maden faaliyetleri ve demir-dışı metallerin ergitilmesi gibi) neticesinde kirliliğe neden teşkil etmektedir. Zirai ilaçlarda ve kerestelerin korunması için As kullanılması da çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Sanayinin az olduğu bölgelerdeki hava numunelerinde toplam As derişimi 0.02 ile 4 ng/m³ arasında değişkenlik gösterirken, fazla olduğu bölgelerde ise 3 ile 200 ng/m³ aralığındadır. Okyanusa yakın deniz suyunda As derişimi 1-2 µg/L civarındadır. As, yüzey sularına dağınık olarak yayılmış olup nehir ve göllerdeki derişimi genelde 10 µg/L'nin altındadır. Yeraltı sularındaki As derişimi ortalama 1-2 µg/L arasındadır. Sediment derişimi 5-3000 mg/kg arasındayken kirliliğin fazla olduğu yerlerde bu değer daha da artmaktadır. Topraktaki As derişimi 1-40 mg/kg arasında değişkenlik gösterirken ortalama olarak 5 mg/kg'dir (Güven ve diğ, 2017). İnsan vücudunda ortalama As miktarının 10-20 mg üzerinde olması büyük problemlere neden olmaktadır.

2.4.2.8 Selenyum (Se)

Se düşük derişimlerde vücut için önemli bir eser element olmasıyla birlikte, yüksek derişimlerde toksik özellik göstermektedir. Se, birçok vitamin ve sülfürlü amino asitlerle metabolik olarak etkileşimdedir. Ayrıca Hg, Cd, Pb, Ag, Cu ve As gibi birçok metalin toksik etkisini azaltmaktadır. Değişik besinlerdeki Se, yöredeki doğal Se

içeriğine ve tarımsal-zirai etkileşimlere bağlı olarak yüksek oranda değişkenlik göstermektedir. Se içeren besinler (yaş ağırlık üzerinden hesaplanmıştır); karaciğer, böbrek ve deniz mahsullerinde 0,4-1,5 mg/kg; etde 0,1-0,4 mg/kg; tahıl ürünlerinde <0,1-0,8 mg/kg; süt ve süt ürünlerinde <0,1-0,3 mg/kg ve sebze ve meyvelerde <0,1 mg/kg aralığındadır. Fakat düşük Se derişimine sahip topraklarda bu oranlar değişebilmektedir. Se'nin havada ve sudaki derişimi genellikle düşüktür; örneğin, havada 10 ng/m³ den ve suda ise 10 µg/L'den daha az bulunmaktadır (Güven ve diğ., 2017).

2.4.3 Ağır metallerin bitki metabolizmalarına etkileri

Ağır metaller, bitki bünyesinde birikimi neticesinde bitkinin fizyolojik aktivitesini yavaşlatır, verimliliğini düşürür ve uzun vadede ölümüne neden olur. Ağır metallerin toksisitesine karşı bitkilerin toleransları; bitki ve elementin türü, bitkinin stres altında kalma zamanı ve stres ortamında kalan doku veya organın yapısında değişiklikler göstermektedir (bitkinin büyümeyi durdurması, verimin azalması vs.). Ayrıca, bitkilerin gelişimi ve canlılığı açısından metalin çeşidi ve miktarı, zararın yoğunluğu ve türü, zararı oluşturan etmenin bilinmesinin önemli olduğu belirlenmiştir (Okcu ve diğ., 2009).

Bitkiler, yaşamları için gerekli besin elementlerini kök üstü organlarıyla havadan ve kökleriyle yetiştirildikleri ortamdan alırlar. Bitki besin elementleri makro ve mikro elementler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Her iki gruptaki elementlerin gerekli sınırlar ve oranlarda bulunmamaları halinde gelişme gerilemekte, tarımsal ürünlerin miktarı azalmaktadır. Bitkiler için bilinen toksitiye sahip iyon örnekleri Al³⁺, AsO₂⁻, AsO₄³⁻, Au⁺, Cd²⁺, Cu⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, CrO₄²⁻, Fe²⁺, Fe³⁺, Hg²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, SeO₃²⁻, SeO₄²⁻, Sn²⁺, W⁶⁺ ve Zn²⁺ 'dır (Sharma ve diğ., 2009).

Mn, Cu, Zn, Mo ve Ni gibi ağır metaller, bitkiler için gerekli ve faydalı mikro besinlerdir. Bunlardan Zn²⁺ ve Cu²⁺ özellikle bitkinin büyüüp gelişmesinde önemli rol oynayan enzimler ve proteinlerin yapılarında kofaktör olarak görev almaktadırlar. Ağır metaller bitkilerin dokularında aşırı birikmesi ile büyüme proseslerinin değişmesine neden olur. Örnek olarak mineral beslenme, fotosentez, transpirasyon, enzim aktivitesi, klorofil sentezi ve çimlenme bitkinin ve canlılığının faaliyetlerinde değişmeye yol açmaktadır. Aşırı ağır meal birikiminde membranlarda hasar oluşması,

hormon dengesinin bozulması ve su etkisinin değişmesi bitkide önemli fizyolojik bozukluklara neden olmaktadır (Zengin ve Munzuroğlu, 2004).

2.5 Pestisitler

Pestisitler, modern tarımın son zamanlarda tamamlayıcı bileşeni olarak kabul edilmektedir. Dünya genelinde tüm tarım ve gıda ekosistemlerinin artan üretim faaliyetlerinde daha fazla pestisit uygulaması ihtiyacı gerekmektedir. Ürünün kalitesi, verimliliği ve artışına bağlı olarak meyve ve sebzelerde 10-15 arası pestisit uygulaması standart olarak kabul edilebilir. Genelde uygulamalarda birden fazla aktif madde kullanılabilir. Hastalıklı, zararlı ve yabancı otları öldürmek için bu aktif maddeler tasarlanmıştır. Bu aktif maddelerin tarımsal üretimlerde hastalıklı, zararlı ve yabancı otların %20-40 civarında azalttığı saptanmıştır. (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Ayrıca bu kayıplar hasat, kurutma ve işleme gibi aşamalarda da meydana gelmektedir.

Dünyada hububat üretiminin %25'i hasat öncesi ve sonrasında ürün kayıplarına neden olmaktadır. Pestisit kullanımı 1940'lı yıllardan beri kullanılmaya devam etmekte olup, hastalıklı, zararlı ve yabancı otların etkilerini azaltmaktadır (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Bu sayede üretimin daha kaliteli, verimli ve ekonomik geri dönüşümün daha iyi olmasını sağlamaktadır.

Türkiye'de pestisit kullanımı 1950'li yıllardan sonra önemli derecede artış göstermesine rağmen gelişmiş ülkelerdeki pestisit miktarı kullanımı ile kıyaslandığında oldukça düşüktür. Fakat ülkemizdeki pestisit kullanımı Trakya Bölgesi gibi polikültürel tarım yapılan bölgelerde 2-3 mislidir. Ayrıca en yoğun tüketilen pestisitler toprak-su kirliliği ve insan sağlığı açısından riskler taşımaktadır.

Modern tarımın vazgeçilmez bir girdisi olan pestisit kullanımı, avantajlarının yanında dezavantajı da beraberinde getirmektedir. Pestisitler, bitkiye veya toprağa uygulandıktan sonra buharlaşması, toprak yüzeyinden yıkanması, birikmesi ve bulaşması vs. süreçler geçirerek çevre kirliliğine neden olmaktadır. Pestisitlerin ve kalıntılarının çevre üzerindeki olumsuz etkilerinin başında toksik olmaları gelir. Zararlı canlılar kadar birçok makro ve mikro düzeyde zararsız canlıyı da etkilemektedirler.

Pestisit kalıntıları tespit için yapılan çalışmalar, gelişmiş ülkelere oranla Türkiye' de oldukça azdır ve elde edilen sonuçlara göre, tarımsal ürünlerimizde izin verilen limitlerin üstünde pestisit kalıntısı içeren ürünlerin sayısının az olmasına rağmen, Avrupa Birliği ülkelerine giden ürünlerimizde pestisit kalıntısı önemli bir sorun teşkil etmektedir (Tiryaki ve diğ., 2015).

Dünyada, ülkemizde ve Trakya bölgesinde kullanılan pestisitler sıralamasında, etkinliği diğer pestisitlere göre daha fazla olan herbisitler birinci sırayı almaktadır. Türkiye'de kullanılan herbisitlerin %37'si hububatta kullanılmaktadır. Trakya Bölgesi, ülke tarım potansiyelinde önemli bir yere sahip olup, bölgenin ekilebilir alanlarında buğday-ayçiçeği münavebesi yaygındır. Trakya'daki buğday üretimi ülke genelinin %13,4'nü oluştururken bu oran tarımında yoğun herbisit kullanılan ayçiçeği bitkisinde %56,3'tür.

Son yıllarda, ayçiçeğinde yabancı ot kontrolünü ele almak için çeşitli ıslah çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda ayçiçeğinin Imidazolinone (IMI) herbisitlerine (yabancı ot öldürücü) karşı dayanıklılığı, yabancı bitkilerde uygulanması ve genlerin melezleşmesi kültür çeşitlerine aktarılmasıyla gerçekleştirilmiştir (Molineore ve diğ., 2015). Bir başka ayçiçeği verimine etki eden ve zarar veren neden ise orobanş (orobanche cumana) parazitidir (Melero ve diğ., 1989).

2.5.1 Pestisitlerin sınıflandırılması

Pestisitler böcek kontrolü için kullanılan bütün kimyasalları kapsar ve genellikle aktif olduğu etkenlere göre sınıflandırmaları yapılır. Bunlar kısaca;

1. Ensektisitler: Böcek öldürücüler (böcekler, sivrisinekler, karıncalar vb.),
2. Herbisitler: Ot öldürücüler (yabani otlar, bitkiler ve yosunlar),
3. Fungusitler: Mantar öldürücüler (Bitkisel hastalık mantarları, mantar cinsleri)
4. Akarisitler: Akar öldürücüler (Keneler, halı böcekleri, toz böcekleri vb.),
5. Rodentisitler: Fare öldürücüler, kemirici öldürücüler,
6. Pisisitler: Balık öldürücüler,
7. Avisitler: Kuş öldürücüler,
8. Mollusisitler: Yumuşakça öldürücüler,

9. Nemastisitler: Nematodlar, topraktaki segmentsiz kurtlar, olarak sınıflandırılmıştır. Bunun yanı sıra EPA (Çevre Koruma Ajansı) ise pestisitleri işlevlerine göre sınıflandırmaktadır. Bunlar;
- Yaprak dökücüler (defolians): Bitkilerin yapraklarını dökerek etki gösterenler.
 - Kurutucular (dessicants): Bitkilere kurutucu etki yapanlar,
 - Dezenfektanlar: mikroorganizmaları etkisiz hale getirenler,
 - Kaçıncılar (böcek ve kuşları kaçırınlar, repellent),
 - Çekiciler (pheromonlar, yemler vb.): Böcekleri yok edecek sisteme doğru yönlendirenler,
 - Kısırlık yapan kimyasallar (kemosterilantlar): Böceklerde kısırlaştırıcı etki yapanlar,
 - Büyüme düzenleyicileri: Böcek veya bitkilerin büyümelerini geciktirenler veya hızlandıranlar,
- olarak sınıflandırmıştır (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

2.5.2 Pestisitlerin analizlerinde ekstraksiyon yöntemi (QuEChERS Metodu)

Pestisit analizlerinde yaygın olarak kullanılan ekstraksiyon metodu “QuEChERS” (hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam, güvenli) ekstraksiyon metodudur. Bu metodun ilk versiyonu 2003 yılında Anastasiades ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Meyve ve sebzelerde farklı özellikteki çok sayıda pestisit farklı ortamlardan analiz edilmelerine olanak sağlayan bu metodu QuEChERS olarak tanımlamışlar (Anastasiades ve diğ., 2003). Bu metot oldukça geniş bir analitik kapsama sahiptir. Gaz Kromatografisi (GC) ve Sıvı Kromatografisi (LC) ile analiz edilmeye uygun bir ekstraksiyon metodu olması; GC/MS ve LC/MS tekniklerinin sağladığı yüksek seçicilik ve hassasiyet avantajlarıyla birlikte, QuEChERS metodu ile pestisit analizleri birçok laboratuvar tarafından kabul görmüştür. QuEChERS metoduyla sınırlı sayıda GC uyumlu pestisit analizi yapılabilmesine rağmen çokça farklı ürün grubunda da yüzlerce pestisit analizi için kullanılmaktadır. Sonraki zamanlarda, yapılmış çalışmalarda ise bu metodun uygulamasında bazı pestisitlerin daha düşük kararlılık gösterdiği ve geri kazanım oranlarının ortamın asitliğine bağlı olduğunu ortaya

çıkarmıştır. QuEChERS metodu, ekstraksiyon sırasında pH'nın 3-5 arasında tutulmasını ve pH'ya duyarlı bazı pestisitler için (örn: pymetrozine, imazalil, thiabendazole) ortamdan bağımsız olarak kabul edilebilir geri kazanım yüzdesinin (%70) elde edilmesi için uygun dengeyi sağladığını ortaya koymuştur. Bu noktada, orijinal metodu ortaya koyan ekibin iki üyesi, Anastassiades ve Lehotay, aynı yöntemi geliştirmek için farklı optimizasyon metodları üzerinde çalışmaya yönelmişler ve Lehotay ve ark. nispeten kuvvetli asetat tamponlu koşulları kullanarak metodu optimize ederken (Lehotay ve diğ., 2005); Anastassiades ve ark. zayıf sitrat tamponlu koşulları tercih etmiştir (Anastassiades ve diğ., 2007). Metodlarda her iki araştırmacı da fazlaca sayıda laboratuvar çalışması yapmış, farklı ortamlarda ve miktarlarda zenginleştirme işlemi yapmış, birçok pestisit GC-MS ve LC-MS/MS sistemlerinde tayininin yapılmasına olanak sağlamışlar. Sonuçta, Lehotay ve ark. geliştirdikleri asetat tamponlu koşullar "AOAC Official Method 2007.01"; Anastassiades ve çalışma arkadaşlarının ortaya koyduğu sitrat tamponlu koşullar ise "European Committee for Standardization (CEN) Standard Method EN 15662" olarak dünya literatürüne kabul ettirilmiştir. Bu her iki metot günümüzde rutin analizlerde ve çoklu pestisit analizlerinde oldukça fazla kullanılmaya başlanmıştır.

QuEChERS yöntemi esnek bir yöntemdir ve laboratuvarların mevcut koşullarında analitik teknik ve cihaz, üzerinde çalışılan analitin özellikleri, matriks yapısı gibi faktörlere bağlı olarak, yöntem üzerinde optimize işlemlerin yapılmasına olanak sağlamaktadır.

2.5.3 Herbisitler

Herbisitler, yabani bitki örtüsünü öldürmek veya kontrol altına almak amacıyla kullanılan kimyasal maddelerdir. Eski zamanlarda tuz, kül, maden eritme vb. gibi maddeler herbisit olarak kullanılmış olsa da ilk olarak Fransa'da 1896 yılında Bordo bulamacı seçici etkisinden dolayı yabani ot mücadelesinde uygulanmıştır. Bunu takiben 1908 yılına kadar olan süreçte sodyum klorat, karbon bisülfid, sodyum arsenit, kainit (sulu magnezyum sülfat ve potasyum klorit karışımı), kalsiyum siyanamid ve sülfürik asit herbisit olarak kullanılmışlardır. 1930-1940 yılları arasında bor bileşikleri, tiyosiyanatlar, dinitrofenoller, amonyum sülfat ve belirli mineral tuzları seçici ya da

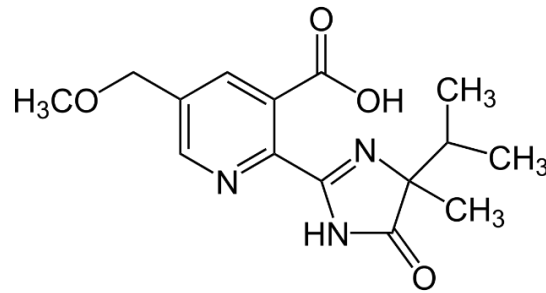
seçici olmayan şekilde yabancı ot mücadelesi amacı ile uygulanmışlardır (Güvensoy, 2000).

Herbisitler yabancı otlarla mücadele mekanize tarım uygulamalarının yapıldığı ülkelerde kimyasal yöntem olarak yaygın şekilde uygulanırlar. Endüstriyel alanlarda, yol kenarları, su kanalları, çitler, demiryolu ve enerji hat bölgelerinde yabancı ot mücadelesinde kullanılmaktadırlar. Normal dozlarda uyguladığında yabancı otlar haricinde diğer bitkilere de zararlı olanlar “seçici olmayan herbisitler“ olarak adlandırılır. Herbisitlerin memeliler ve böcekler üzerinde zehirli etkilerinin az olduğu bilinmektedir. Yabancı ot mücadelesi amacı ile kullanılan maddelerin tarımsal üretimde uygulandıkları alanlarda bitkilerin büyüme mevsiminin başından sonuna kadar 3-6 ay arası kalıcı etkiye sahip olmaları istenmektedir.

Herbisitler tarımsal uygulamalarda su ortamlarında taşınma eğilimi bakımından farklılık göstermektedir. Bazı pestisitler, yağmur ve/veya sulama suları ile birlikte çözelti formuna geçecek kadar suda çözünebilmektedirler (Güvensoy, 2000).

2.5.3.1 İmidazolinone familyasından bir herbisit olan İmazamoks

İmazamoks, soya fasulyesi, bezelye, yonca, fasulye, mısır ve yer fıstığı gibi besinlerin yetiştirilmesinde, yabancı otlarla mücadele için yaygın olarak kullanılan bir herbisittir. İmazamoks'un aktif maddesi amonyum tuzudur. Sıvı, sarımtırak renktedir. Yoğunluğu $1,08 \text{ g.cm}^{-3}$ ve yarılanma ömrü 27-65 gün arasında değişmekte olan bir bileşiktir (Tan ve diğ.,2005; Hamel 2012; Özcan ve diğ., 2017).



Şekil 2.1 : İmazamoks'un yapısı.

Çizelge 2.4 : İmazamoks ile ilgili bilgiler (Akgeyik 2014).

Yaygın ismi	İmazamoks
Kimyasal ismi (IUPAC)	(<i>RS</i>)-2-(4-izopropil-4-metil-5-okso-2-imidazolin-2-yl)-5-metoksimetilnikotinik asit
Kimyasal ismi (CA)	2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5okso-1 <i>H</i> -imidazol-2-yl]-5-(metoksimetil)-3-pridinkarboksilikasit
Molekül formülü	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₄
Molekül kütlesi	305.3
Erime noktası	165.5-167.2°C
Sudaki çözünürlüğü	4160 ppm (saf suda 20°C'de)
Farklı organik çözücülerde çözünürlüğü (g/100ml)	heksan 0.0007, metanol 6.75, asetonitril 1.90, toluen 0.22, aseton 3.09, diklormetan 21.8, etil asetat 1.05
Kimyasal tipi	Herbisit
Kimyasal ailesi	İmidazolinon

Çevre koruma ajansı (EPA) İmazamoks'un da içinde olduğu pestisit ailesinin potansiyel su kirleticisi olduğunu tanımlamıştır. Çünkü İmazamoks suda iyi çözünür, bu nedenle suyun kirlenmesine sebep olur (Akgeyik, 2014).

İmazamoks geniş bir aralıkta bitkilerin kontrol edilmesini sağlar ancak etkinliği bitkinin büyüme evresi ve kullanılan miktara bağlıdır. Bitkinin büyüme sezonunda herhangi bir zamanda kullanılabilir. En iyi sonuç için bitkinin aktif büyüme çağına başında kullanılmalıdır (Hamel 2012).

İmazamoks uygulama yöntemi genellikle bitkinin yapraklarına püskürtme yöntemiyle gerçekleştirilir. İmazamoks sistematik bir herbisittir. Bitki dokusu boyunca hareket eder. Ayrıca hayvanlarda ve bitkilerde enzim senteziyle ilerleme gösterir. Belirli doz ayarlamaları yapılarak uygulama yapılması çalışmalarda önerilir (Tan ve diğ., 2005; Pfenning ve diğ., 2008). Aksi takdirde bitki herbisite direnç gösterebilir. İmazamoks herbisiti istenmeyen yabancı otlar canavar otu, darıcan, horozibiği, köpek üzümü, sirken ve çobandeğneği için kullanılır.

2.6 Bitki ve Toprak Örneklerinde Ağır Metal ve Pestisit Grubu Çalışmaları

Ayçiçeği üretiminde yüksek verim elde etmek çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunlar toprak ve su kalitesi önemli faktörlerdendir. Toprak ve su kalitesini etkileyen faktörlerden biri ağır metallerdir. Ağır metaller, kök, sap, fide, çimlenme, fotosentez hızı, enzim aktivitesi, protein sentezi, iyon absorpsiyonu ve diğer benzer etkilerin önemli bir negatif yönde büyümesi nedeniyle ürün veriminde ve ürün kalitesinde azalmaya neden olur (Zengin ve Munzuroğlu 2006, Asri ve diğ. 2007).

Geçmişten günümüze kadar yapılan çalışmalarda ağır metallerin kontaminasyon derecesine bağlı olarak bitkilerin kök, gövde, yaprak ve tohumlarında ağır metallerin farklı oranlarda biriktirdiği belirtilmiştir. Yağlı tohumluk bitkilerde, özellikle ayçiçeği, susam ve yarfıstığı bitkilerinde yüksek konsantrasyonlarda ağır metal depolandığı gözlemlenmiştir. Çevre kirliliği kaynağı bol olan bölgelerde ayçiçeği yaprakları ve köklerinde diğer kısımlarına (gövde, kafa ve tohum) göre daha yüksek bakır ve çinko seviyeleri içerdiği tespit edilmiştir (Şabudak ve diğ., 2007). Ayçiçeği bitkileri için ağır metallerin birikim katsayıları yaprak>kök>gövde>tohum>kabuk olarak sıralanmıştır (Angelova ve diğ, 2004). Trakya bölgesinde Cd, Cu, Pb ve Zn dağılımının yosun ve liken numuneleri kullanılarak belirlendiği çalışmalarda nüfus ve trafik yoğunluğunun yoğun olduğu sanayileşmiş bölgelerde en yüksek derişimlerde olduğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak, bu elementlerin konsantrasyonları, tarım aktivitesinin yüksek olduğu iç bölgelerde ve yoğun miktarda yağışın bulunduğu kuzey kesimlerde de yüksek olarak bulunmuştur (Çayır, 2005).

Topraktaki mikro elementlerin derişimi çok düşüktür (mg / kg veya daha az). Cu, Zn, Mn, Fe, Mo ve B elementleri mikro element olarak adlandırılırlar ve bitkilerin büyümesi için gereklidir. Bor hariç, bu elementler aynı zamanda ağır metallerdir ve yüksek konsantrasyonları bitkiler için toksiktir. Co, Se gibi bazı diğer eser elementler bitki büyümesi için gerekli değildir, ancak bu elementler insanlar ve hayvanlar için gereklidir. Cd, Pb, Cr, Ni, Hg ve As gibi diğer bazı mikroelementler canlı organizmalar için toksiktir ve kirleticiler olarak adlandırılır (Webber, 1981).

Murillo ve araştırma ekibi, ayçiçeği ve sorgum bitkilerinde As, Bi, Cd, Cu, Mn, Pb, Sb, Tl ve Zn elementlerinin depolanmasını araştırmış ve incelenen elementlerin toksik etkisinin sınır limitlerin altında olduğunu saptamışlardır. (Murillo, 1999).

Ioannis ve çalışma ekibi yol kenarlarında büyüyen bitkilerde indüktif eşleşmemiş plazma atomik emisyon spektrometresi kullanarak Mn, Al, Cu, Cr ve Co eser elementleri analiz etmişler. Farklı toprak derinliklerinden alınan örnekler yolun 10 metre derinliğinden sonra, Cu, Mn ve organik C derişimi azalma olduğunu bildirmişlerdir (Kalavrouziotis, 2006).

Ioannis ve çalışma ekibi ayçiçeğinin eser element düzeylerini, ana yollar ve yolun farklı noktalarından aldıkları toprak örneklerinde Pb, Cd, Cu, Zn, Co, Al, Cr ve Mn mikrobesein bileşimi üzerindeki bir etkisi araştırmışlardır. Bu üst ve alt zemin yüzeylerinden alınan örneklerde bu metallerin derişimi yüksek olduğunu saptamışlardır (Kalavrouziotis, 2006).

Şabudak ve çalışma grubu sanayi bölgesinden alınan ayçiçek ve toprak örneklerinde Cu, Mn, Fe, Zn derişimlerini araştırmışlar, yapraklardaki Mn derişimini bitkinin öteki kısımlarından daha fazla derişimde olduğunu belirlemişler. Yapraklardaki Zn sonuçlarını fitotoksik sınırların altında tayin etmişler. Çalışılan elementler göz önüne alındığında metal konsantrasyonları yaprak ve üründe daha yüksek bulunmuştur. Bu sonucu da atmosfer kaynaklı kirliliğe bağılı olduğunu belirlemişler (Şabudak, 2007).

Elementlerin topraktan bitkiye geçişini etkileyen temel faktörler element yapısı ve toprağın farklı fiziko-kimyasal özelliklerine bağılıdır. Elementin topraktan bitkiye hangi oranda geçtiğini Transfer Faktör (TF) yardımıyla tespit edilebilir. Ayrıca TF değerleri gıda zinciri ve elementlerin insan vücuduna hangi oranda geçtiği hakkında da bilgi sunabilmektedir. Bitki Transfer Faktörü (TF) = C_{bitki}/C_{toprak} elementin sırasıyla, kuru ağırlık esasına göre bitkinin aksamaları ve topraktaki konsantrasyonlarıdır. Bir bitkinin TF değeri, bir elementin topraktan bitkiye ve gıda zinciri vasıtasıyla insana geçişini gösteren önemli bir unsurdur (Adriano, 2001).

Kötschau ve diğ. (2014), farklı iki bölgede yetişen ayçiçeği bitki aksamalarında makro ve mikro besin elementlerinin toprağın özelliğine göre ne derecede etkilendiğini ve birbirleri arasındaki etkileşimlerini incelemişler. Çalışma ekim ve hasat zamanlarında toplanan örnekler üzerinden gerçekleştirilmiştir. Sonuçta Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K'nın çözünebilir içeriği saptanmıştır. Hasatın başlarında kök, sap ve yapraklarda Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Th, U ve Zn miktarları belirlenmiştir.

Esetlili (2016), değişik fiziksel özelliğe sahip topraklarda yetişen bitkilerde metal absorlama kapasitesiyle toprakların kil türleri arasındaki ilişkinin incelenmesini amaçlamıştır. Sera ortamında saksı denemesi kurarak (*Helianthus annuus L.*) ve yonca (*Medicago sativa L.*) gibi fitoremediasyonda çok kullanılan bitki türleri kumlu ve killi topraklarda, toprağa farklı derişim oranlarında kurşun (Pb), kadmiyum (Cd) ve krom (Cr) uygulaması yapılarak yetiştirilmiştir. Toplam ve alınabilir ağır metal analiz sonuçlarına göre smektit kil içeriği yüksek olan killi bünyeli toprakların ağır metalleri adsorplama miktarlarının kumlu tın bünyeli topraklardan daha yüksek olduğunu belirlemiştirlerdir. Ayçiçeği ve yonca bitkilerinin ağır metal adsorplama düzeyleri açısından değerlendirdiklerinde ise yoncanın ayçiçeğine göre daha yüksek oranda ağır metal alabildiğini bulmuşlar.

Çizelge 2.5 : AB'ye üye bazı ülkelerde toprak için ağır metal sınır değerleri.

Metaller	Avusturya	Finlandiya	Hollanda	İspanya
Cd	1-2	0,5	0,8	0,4
Cr	100	200	100	60
Cu	60-100	100	36	40
Hg	1-15	0,2	0,3	0,3
Ni	50-60	60	35	30
Pb	100	60	85	40
Zn	200-300	150	140	100-150

Çizelge 2.6 : FAO/WHO'nun bitkilerde kabul ettiği bazı ağır metal sınır değerleri.

Ağır metal	Sınır değer (mg/kg kuru esasa göre)
Pb	2
Cd	0,5
Ni	5
Cu	5

Ayçiçeği ülkemizin en önemli yağ bitkisidir. Orobanş paraziti, bazı tarım arazilerindeki pıtrak ve yabancı otlar nedeniyle ayçiçeği tarımında büyük problemlere neden olmaktadır. Ayçiçeğinin yabancı ot kontrolü ayçiçeği ekiminden önce Trifluralin karışimli ilaçlarla ve makinelerle yapılmakta olup, bununla birlikte ara çapalama döneminden sonrada elle çapa yapılarak denetlenmektedir. Trakya bölgesinde işçilik yevmiyesinin yüksek olması nedeniyle çalışacak işçi bulunamamasından dolayı geniş arazilerde yabancı ot kontrolü yapılamamakta ve bundan dolayı fazla verim elde edilememektedir. Ayrıca son yıllarda yabancı ayçiçeği türlerinden klasik melezlemeyle

elde edilerek geliştirilen, hem orobanşı, hem de problem olan yabancı otları kontrol edebilen ekim sonrasındaki uygulamayla İmidizalinone (IMI) grubu herbisitler ve bu herbisit grubuna dayanıklı genleri içeren ayçiçeği hibritlerinin payı Trakya Bölgesinde % 40'a ulaşmıştır (Demirci ve Kaya, 2009).

Tan ve diğ. (2005), İmazamoks'un, İmidazolinone herbisit grubundan olan bir pestisit olduğunu ve bitkilerdeki aminoasit zincirinin biyosentezi için kritik bir enzim olan asetolaktat synthase (ALS) olarak da adlandırılan asetohidroksi asit sentez (AHAS) enzimini inhibe ederek yabancı otların kontrol altına alınmasını sağlayan bir bileşen olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar ayrıca İmazamoks türevi bileşiklerin suda kolay çözüldüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca, İmidazolinone toleranslı mısır, buğday, çeltik, kanola ve ayçiçeği bitkileri, 1992'den beri ticarileştirilen clearfield sistemi (temiz tarla) ile geleneksel yetiştirme metotları kullanılarak üretilmektedir. Ayrıca söz konusu literatürde her bir bitki için benzer bir sistem (herbisitlere dayanıklı gen transferi) oluşturulması savunulmakta ve bu konudaki çalışmalara devam edildiği belirtilmektedir.

Pfenning ve diğ. (2008)'ne göre, CLEARFIELD ayçiçeklerinde resmi olarak kullanımına izin verilmektedir üretim sisteminde imadazolinone herbisitleri ile imidazolinone toleranslı ayçiçeği birlikte kullanıldığında ayçiçeği tarımında diğer herbisitler tarafından kontrol edilemeyen çok sayıda yabancı ot kontrol altına alınmaktadır. İmazamoks veya İmazamoks + İmazapyr kombinasyonu Bulgaristan, Macaristan, Romanya, İspanya, Ukrayna ve Türkiye gibi ülkelerde CLEARFIELD ayçiçeklerinde resmi olarak kullanımına izin verilmektedir. Güney Batı Avrupa herbisite toleranslı bitki geliştirme programı için bir yönetim oluşturmuştur ve gen transferi azaltılarak dayanıklı yabancı otların yönetimi çok etkili bir şekilde yapılmaktadır.

İmidazolinone herbisitleri fenoksi herbisitlere (triazin herbisitleri özellikle atrazin grubu herbisitleri gibi) alternatif olarak üretilmiş olan insan için düşük toksisite özelliği bulunan herbisitlerdir (Pintado ve diğ. 2011).

İmazamoks; soya fasulyesi, bezelye, yonca, fasulye, mısır, prinç ve yer fıstığı gibi besinlerin yetiştirilmesi sırasında, yabancı otlarla mücadele için yaygın olarak kullanılan bir herbisittir. Kullanımına ilk fasulye bitkisi ile başlanmış olup Dünya

genelinde 15 farklı tohumda kullanılmaktadır. 2004 yılında İmazamoks'un insan ve çevre üzerindeki etkileri araştırılmaya başlanmış ve 2008 yılında kullanımına sınırlamalar getirilmiştir (Hamel, 2012).

Güney Teksas'da yer fıstığına uygulanan İmidazolinone grubu bazı herbisitlerin münavebedeki bitkilerin gelişmesine etkisinin araştırıldığı çalışmada 3 ayrı yerde, yer fıstığından sonra mısır, pamuk, dane sorgum, karpuz, patates ve susam yetiştirilmiştir. Bitkilerin kuru madde ağırlıkları üzerinden yapılan değerlendirmede İmazamoks herbisitine en duyarlı olan bitkinin pamuk olduğu rapor edilmiştir (Grichar ve diğ., 1999).

Süzer ve Büyük (2010), Edirne'de ayçiçeği üretiminde kullanılan imidazolinone grubu herbisitlerin, ürün münave bedeli, buğday, arpa, kanola, mısır ve şeker pancarı bitkilerinin gelişmesine etkisini araştırmışlardır. Ayçiçeği yetiştirilirken yapılan herbisit uygulamasından sonra münavebeye giren bitkiler ekilmiş ve bu bitkilerde her bir metrekarede (m²) bitki çıkış sayısı, verim, çiçeklenme zamanı, fizyolojik olgunlaşma zamanı, bitki boyu, kök uzunluğu, başak çapı gibi parametreler ölçülmüştür. Ayçiçeğinin arkasından yetiştirilen ürün münavebe denemelerinin istatistiksel değerlendirmelerinde buğday, arpa ve mısır bitkilerini imidazolinone grubu herbisit uygulaması kalıntılarından ürün verimi ve bitki çıkış sayısı önemli şekilde olumsuz etkide bulunmadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte 4 ay sonra ekilen kanola bitkisinin ürün veriminin %2,7 bitki çıkış oranının %35,7 azaldığı, uygulamadan 9 ay sonra ise ekilen şeker pancarı veriminin %11,6 bitki çıkış oranının %26,7 azaldığı ve aynı bitkilerin ikinci yıl münavebe uygulamasında herhangi bir olumsuz etki görülmediği tespit edilmiştir.

Titianov ve diğ. (2011), Bulgaristan'da yaptıkları bir çalışmada ayçiçeği bitkisine İmazamoks herbisiti ile birlikte Laktfol gübresi de uygulayarak etkilerini incelemişlerdir. Sadece İmazamoks uygulaması yapılan ayçiçeği bitkisinin genç yapraklarında sararmalar meydana gelirken, İmazamoks ve Laktfol'un birlikte uygulandığı bitkilerde söz konusu sararma gözlenmemiştir. İkili uygulamada yapraklardaki fotosentez pigmentlerinin miktarı tek başına yapılan İmazamoks uygulamasına göre daha yüksek miktarda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca laktfol

gübresi uygulamasının İmazamoks uygulaması sonucu zarar gören ayçiçeği bitkisini koruyucu ve iyileştirici etkisi tespit edilmiştir.

İmazapyr, imidazolinone kimyasal ailesinden olan, Arjantinde imidazolinone toleranslı mısır ve ayçiçeği (Clearfield) tarımında kullanılan geniş spektrumlu bir herbisittir. Topraktaki İmazapyr'ın kalıcılığının belirlenmesi topraktaki yüksek aktivite seviyesinden dolayı önemlidir. Gianelli ve diğ. (2010) yürüttükleri çalışmada Clearfield ayçiçeğine uygulanan iki farklı İmazapyr miktarının kışlık ve yazlık bitkilere fototoksik etkisini ve fitotoksik kalıcılığını incelemişlerdir. Tesadüf bloklarında bölünmüş parseller deneme desenine göre dizayn edilmiş çalışmada pH değeri 5,7 olan killi tın bünyeye sahip toprak ve üç farklı doz İmazapyr aktif madde (0, 80 ve 160 gr) kullanılmıştır. Toprak örnekleri ayçiçeği hasadından sonra (Mart 2003) her ay alınmıştır. Örnekleme periyodu sonunda büyüme çemberindeki biokütle, mısır, buğday, kanola ve non-tolerant ayçiçeği ve mısır yetiştirilmiştir. Bitkilerdeki fitotoksik kalıcılık biokütle ile ölçülmüş ve sıralama şu şekilde olmuştur: buğday>kanola>ayçiçeği. Deneme alanında hiç bir bitkide kalıntı kaynaklı olumsuz etki gözlenmemiştir.

Bresnahan ve diğ. (2002), Minnesota'da yaptıkları çalışmada farklı pH seviyelerine sahip topraklarda yetişen bitkilerde İmazamoks'un bitkiler üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Toprak pH'sının 6,5 altına düşmesi ile imidazolinone etken maddesinin taşınmasının arttığını ve şeker pancarı bitkisine önemli derecede zarar verdiğini belirlemişlerdir. Çalışmada, toprak pH'sının artması ile toprakta İmazamoks absorpsiyonun arttığını, pH'nın düşmesi ile de absorpsiyonun azaldığı belirtilmiş, düşük pH'lı topraklarda yetiştirilen kolza ve şeker pancarının da daha fazla zarar gördüğü rapor edilmiştir.

Alister ve Kogan (2004), yaptıkları çalışmada imazapir+imizapic ile imazapir+imizethapyr karışımlarının ile ekilen bitkiler üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Karışımlar mısır bitkisi 5 yapraklı olunca 114 ve 228 g/ha dozlarında uygulanmıştır. Araştırmacılar bu uygulama ile yabancı ot kontrolünü %85-95 oranında sağlamıştır. On ay sonra karışımların topraktaki aktivitelerine bakıldığında İmazapyr+imizapyc karışımının kalıcılığının daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Münavebedeki bitkilerin duyarlılık sıralaması ise pancar>biber>domates > kavun > arpa > yonca > İtalyan çimi > beyaz yulaf > bezelye > soğan > mısır olmuştur.

Çin'de yapılan bir çalışmada dört farklı toprak yapısında İmazapyr etken maddesinin topraktaki yarılanma ömrüne bakılmıştır. Wang ve diğ. (2005)' i İmazapyr yarılanma ömrünün 22,0 ile 35,7 gün olarak belirlemişlerdir. pH değeri 8,78 olan topraktaki yarılanma ömrü 30,9 gün iken pH değeri 5,25 olan topraktaki yarılanma ömrü 24,1 gün olarak belirlenmiştir. İmazapyr'in topraktaki kalıcılığı C(pH=8,78)>A (pH=7,86)>D (pH=7,06)>B (5,25) olarak sıralanmıştır. Bu da toprağın pH artması ile İmazapyr kalıntılarının artış eğilimi içinde olduğunu göstermiştir.

Güney İspanyada 1991-1994 yıllarında yapılan çalışmada ayçiçeği üretiminde canavar otu ile mücadelede İmazapyr etken maddesi kullanılmıştır. Uygulamalar 10-15 g/ha dozunda, bitki 12 ve 19 yapraklı olduğunda yapılmıştır. Yürütülen çalışmada yabancı ot mücadelesi başarılı olmuştur, ayçiçeği bitkisinde bakılan biokütle, kafa çapı ve verim parametrelerinde olumsuz bir etkilenme de olmamıştır. Ayrıca uygulamalar sonucu kalıntıya da rastlanmamıştır (Garcia-Tores ve diğ., 1995).

Pestisitlerin püskürtülerek uygulanması sırasında bir kısmı buharlaşması ve dağılmasıyla birlikte ortamda azalırken, diğer bir kısmı ise bitki üzerinde ve toprak yüzeyinde kalmaktadır. Havaya karışan pestisit rüzgârlarla taşınarak yağmur, sis veya kar yağışıyla tekrar yeryüzüne dönebilmektedir. Bu yolla hedef olmayan diğer organizma ve bitkilere ulaşan pestisitler kalıntının olmasına ve zehirliliğe neden olabilmektedir. Toprağa geçen pestisitler, güneş ışınlarının etkisiyle fotokimyasal bozunmaya, bitki, toprak mikroorganizmaları ve diğer organizmaların etkisiyle de biyolojik bozunmaya uğrarlar. Toprak içine adsorbe olmuş pestisitler su vasıtasıyla toprak yüzeyine taşınarak buradan da havaya karışabilmektedir. Negatif türlerin adsorpsiyonu anyonik özellikli kil yüzeylerinde daha az güçlü olsa bile anyonik moleküller pozitif yüklü toprak kolloitleri üzerinde adsorbe olurken, katyonik türler elektrostatik etkileşim ile toprakta adsorbe olurlar. Şöyle ki, killi toprakta (anyonik özellik olduğundan) katyonik özelliklere yatkınlığı arttırdığından dolayı ortamda bulunan metallerle de şelatlama yapabilir (Braschi, 2011)

Bresnahan ve diğ. (2002), Minnesota eyaletinde yürüttükleri çalışmada, İmazamoks miktarının pH değerinden bağımsız olarak toprakta hızlıca azaldığını belirtmişlerdir.

Aynı miktarda İmazamoks uygulanmasına rağmen pH' ya bağlı olarak topraktaki biyolojik aktivite sorbsiyon ve desorbsiyonu etkilemektedir. Düşük pH değerlerinde İmazamoks, yüksek pH değerine göre daha çabuk adsorblanmasına karşın daha çabuk desorblanmaktadır. Başlangıçta yüksek pH değerlerine sahip toprakta İmazamoks az miktarda adsorbe olmakta fakat kolay kolay toprak bünyesinden ayrılmamaktadır. Bundan dolayı yapılan çalışmada üç aylık süreç sonunda düşük pH'lı topraklarda yetiştirilen şeker pancarı ve kolza bitkilerinin daha çok zarar gözlenmiştir.

Aynı araştırmacılar pH aralığı 5,4-7,7'de ve organik maddesi %2,26-3,31 aralığında olan toprakta yürüttükleri çalışmada topraktaki İmazamoks kalıntısını HPLC-DAD ile tayin etmişler ve derişim aralığını 14-17 µg/kg olarak bulmuşlardır.

Loux ve diğ. (1989) imazaquin ve imazethapyr'ın topraktaki adsorbsiyonunu incelemişlerdir. Çoklu regresyon analizinde toprağın kil içeriği, organik madde miktarı ve pH değeri topraktaki imazethapyr adsorbsiyon modeli için önemli bağımsız değişken olarak belirlenmiştir. İmazaquin ve imazethapyr adsorbsiyonunun daha yüksek pH değerlerinde, 6'nın altında bir pH değerine oranla daha fazla adsorblandığı belirtilmiştir. Ca ve H/Al-kaolinit ve Ca-montmorillonit varlığında adsorbsiyonun düşük olduğu, fakat toprakta H/Al-montmorillonit varlığında adsorbsiyonun arttığı belirtilmiştir. Düşük pH değerlerinde herbisit bağlanmasının; fiziksel kuvvetler, hidrojen bağlanması veya katyonik bağlanma nedeniyle olabileceği görülmüştür. Araştırmacılar ayrıca imazaquin ve imazethapyr'nin toprakta bulunan pozitif yükler tarafından adsorblandığını aynı zamanda adsorbsiyonun pKa değerine de bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Kraemer ve diğ. (2009) göre de yüksek kil oranı, organik madde içeriği ve düşük pH (6,0) topraktaki imidazolinonenin sorpsiyonunu ve kalıcılığı arttırmaktadır. İklim faktörlerinden bir diğeri olan sıcaklıkta araştırmacılara göre pestisit sorpsiyonu için önemli bir faktördür. Genel olarak, pestisit sorpsiyon miktarı sıcaklığın artması ile azalmaktadır.

İmazethapyr zayıf bir asit olduğundan ortam pH' sına bağlı olarak farklı iyonik aşamalarda olabilmektedir. Bileşiğin anyonik, nötral ve katyonik biçimleri tarım için önemli bir pH aralığında oluşmaktadır. İmazethapyr pKa 3.9 değeri ile zayıf bir asittir. Bu nedenle silisyum barındıran killerdeki adsorpsiyonu, moleküldeki azotun

protonlanmasından dolayı imazethapyr enantiomerlerinin katyonik formu düşük pH'lı topraklar hariç sınırlıdır (Van Wyk ve Reinhardt, 2001).

Sondhia (2013)'a göre, organik maddenin varlığı yüksek adsorpsiyon kapasitesinden dolayı herbisitlerin hareketi için bir engel oluşturmaktadır. Araştırmacı yürüttüğü çalışmada imazethapyr pestisidinin topraktaki taşınımını incelemiş ve imazethapyr'in 0-10 cm derinlikte %48 oranında yüksek adsorpsiyon gösterdiği, derinlik miktarı arttıkça (60-70 cm derinlikte) %4,08'e kadar düştüğünü belirlenmiştir. Bu durum toprağın organik madde içeriğinin ve pH'sının pestisitlerin davranışını etkilediğini göstermektedir. Ayrıca, yüzey toprağında pestisitlerin daha fazla adsorbe olduğunu da kanıtlamaktadır.

Birçok faktör, toprak-su-bitki-herbisit ilişkisini etkilemektedir. Yağış veya sulama bu faktörlerin en önemlilerindedir. Heiser (2007)'e göre topraktaki nem miktarında meydana gelen azalmalar neticesinde köke doğru herbisit taşınması da azaldığından bitki gövdesine de taşınım azalmaktadır. Diğer yandan topraktaki nem miktarının artması herbisitlerin yarılanma ömrünü kısaltmaktadır.

Süzer ve Büyük (2010)'e göre herbisitlerin degradasyonu topraktaki yüksek nem içeriği ile artmaktadır. Toprağa uygulanan herbisitlerin performansı sıcaklık, toprak yapısı, toprak nemi, güvenilir uygulama oranları gibi çevresel faktörler tarafından etkilenmektedir. Herbisitlerin adsorpsiyonu veya taşınımında ortamdaki maddelerin etkisi ile biyokimyasal bozunmaya uğrayarak veya kimyasal etkileşime girerek herbisit dağılımında değişikliklere neden olabilir (Abu-Qare ve Duncan, 2002).

Topraklarda organik madde ve kil miktarının artmasıyla mikrobiyal aktivite de artmaktadır.

Mikroorganizmaların organik materyal ve kilin artmasıyla birlikte yüzeylerinde fazlaca birikerek mikrobiyal faaliyetlerini artırmaktadır. Loux vd. (1989) yaptıkları çalışmada imazethapyr ve imazaquin bileşiklerinin topraktaki kalıcılıklarının, organik madde ve kil oranının artmasıyla arttığını belirtmişlerdir.

Toprakta bulunan kil düzeyi ve içerdiği metal oksitlerin (Fe ve Al gibi) varlığı anyon değişimleri ve radikalik yapıların oluşumunda etkin rol oynarlar. Bu nedenle imidazolinone grubunda bulunan hidrofobik kısım adsorbe olabilmektedir.

İmazamoks daha düşük pKa değerine sahip olduğundan dolayı, aynı pH değerinde molekülleri daha fazla elektronegatif olacağından biyolojik olarak toprakta kalıcılığı da azalacaktır (Kah ve diğ., 2009).

İmidazolinone (İmazapyr, İmazethapyr, İmazaquin) herbisitlerinin bozunma mekanizmaları ile ilgili yapılmış olan inkübasyon çalışmasında, Jacka'dan alınan toprakta, 60 gün sonra imidazolinone miktarının %60-%80 oranında azaldığını tespit edilmiştir. Araştırmada R ve S enantiomerlerini çalışılmış ve pH ile aerobik koşulların enantiyomerleriyle bozunmasında önemli etken olduğu belirlenmiştir (Ramezani, 2010).

Aichele ve Donald (2005), İmazamoks, imazethapyr ve imazaquinin pH 7'deki bozunmasının pH 5'e göre daha hızlı olduğunu belirlemişler. Bu degradasyonun mikrobiyal faaliyetlerle ilgili olduğunu öngören araştırmacılar, asitli topraklarda mikrobiyal aktivitenin daha az olması sebebiyle parçalanmanın yavaş olduğu ve dolayısıyla herbisitlerin yarayışlılığının arttığını yorumlamışlar (Aichele ve Donald, 2005).

Lagana ve diğ. (1998), toprak ve doğal sulardan imidazolinone herbisitlerinin (İmazapyr, m-imazametabenz, p-imazametabenz, m,p-imazametabenzmetil, imazethapyr, ve imazaquin) ardışık tayini için toprak kolon ekstraksiyonu ve katı faz ekstraksiyon sistemini kullanmışlardır. Analizler HPLC-UV (240 nm dalga boyu aralığı) ve HPLC-EI-MS'de yapılmıştır. Yöntem optimizasyonunda metanol, amonyum asetat/amonyum hidroksit karışımı (0,1 M ve pH=10), amonyum karbonat/metanol (0,1 M ve pH=8,2) ve amonyum karbonat (0,1 M ve pH=8,2) karışımları ayrı ayrı kullanılarak topraktan farklı ekstraktlar hazırlamış ve geri kazanım oranlarını %71-%95 aralığında belirlemişler. Kolon tutunma zamanlarını 17-27 dakika olarak bulmuşlardır. %RSD doğal sularda 4,1-6,8 arasında belirlenirken, toprak örneklerindeki LOD değerini (S/N=3) 0,1-0,05 ng/g arasında bulmuşlardır.

Çizelge 2.7 : TGK'ya göre İmazamoks maksimum kalıntı limit değerleri (MRL).

Herbisit ismi	Bitki çeşidi	Maksimum kalıntı limiti (mg/kg)
İmazamoks	Ayçiçeği	0,05
	Fasulye	0,05
	Bezelye	0,05
	Yer Fıstığı	0,05
	Soya Fasulyesi	0,05

İmazamoks'un ayçiçeği tohumundaki ve gıda maddelerindeki MRL değeri Avrupa Birliği standardına ve Türk Gıda Kodeksine göre toprak örneğindeki 0,05 mg/kg'dır (Url-6).

Dechene ve diğ. (2014), yaptıkları çalışmada, İmazamoks tayini için asetonitril-su mobil fazını ve gradient elüsyon tekniğini LC-MS-MS'de Synergi 4u Fusion-RP 80A kolonu kullanarak pestisit değişimini incelemişlerdir. LOD değerini 0,05 ug/L olarak belirleyen araştırmacılar topraktaki sorpsiyon çalışmasında %90-97 aralığında fraksiyon verimi elde etmişlerdir.

Krynitsky ve diğ. (1999), 5 farklı toprak türünde Zorbax RX-C8 kolonu kullanarak gradient elüsyon tekniği kullanarak HPLC-MS cihaz ile İmazamoks ve türevlerinin analizini yapmışlardır.

Charles ve Doherty (1995), tropikal ve ılıman topraklarda İmazapyr kalıntılarının belirlenmesi için geliştirdikleri metodun ekstraksiyonunda amonyum hidrojen karbonat kullanmışlardır. Analiz, ekstraksiyon, satrifüjleme, anyon değiştirci katı faz ekstraksiyonu (SPE), pH ayarlaması ve C₁₈SPE, HPLC'de okuma aşamalarından oluşmuştur. Havai (killi kumlu tın), Texas (killi) ve Marylant (tın) topraklarında yapılan analizlerde %99, %104 ve %89 oranında doğruluk sağlanmıştır. Geri kazanımın toprak tipi ve uygulanan İmazapyr miktarından bağımsız olduğu belirlenmiştir. Geliştirilen metodun dedeksiyon limiti 5 ng/g olarak belirlenmiş ve metodun daha önce geliştirilen metotlardan daha iyi sonuç verdiği (tropikal topraklarda) vurgulanmıştır.

2.7 Bitki ve Toprak Örneklerini Çözme Teknikleri

Çözelti haline getirilmiş örneklerin atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazında absorbans değerleri okunabildiği için, analizi yapılacak örneklerin uygun yöntemlerle çözünürleştirilmesi gerekir. Bu amaçla örneklere uygulanabilecek çözme yöntemleri aşağıdaki gibi sıralayabilir.

2.7.1 Yükseltgeyici proseslerle çözme

Yükseltgeyici proseslerle çözme, açık ve kapalı sistemde çözme yöntemleri olmak üzere ikiye ayrılır. Kuru çözme, yaş çözme, açık sistemde çözme, kapalı sistemde çözme şeklinde sınıflandırılabilir.

2.7.2 Kuru çözme (Dry-ashing)

Örnek, 400-500 °C' de kül fırınında ısıtılarak beyaz külü elde edilir. Kül örneklerine HNO₃, HCl veya HNO₃-H₂O₂ karışımından eklenerek kuruluğa kadar ısıtılır ve seyreltik asit çözeltisiyle karıştırılarak elde edilen berrak çözeltinin analizi yapılır. Bu metodun,

- ✓ Basit olması,
- ✓ Örnek miktarında sınırlamanın olmaması,
- ✓ Daha az çözücü kullanılması nedeniyle kirlenme riskinin minimuma indirilmesi gibi avantajları vardır.

Bunun yanında kül etme sürecinde bazı metallerin klorürleri veya organometalik bileşikleri halinde buharlaşma kayıplarının olması gibi dezavantajları da vardır. Ayrıca, kayıplar çözünmeyen kalıntılardan ve kap yüzeyine olan adsorpsiyondan da kaynaklanabilir.

2.7.3 Yaş çözme (Wet ashing)

Çözme işlemine tabi tutulacak örneğin 200 °C'nin altında uygun çözücülerle (HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HNO₃-H₂O₂ karışımı) karıştırması ve ısıtılma işlemi uygulanarak etkileştirmesine yaş çözme prosesi denir. Yaş çözme metodunda sıcaklık 200°C 'nin altında olduğundan dolayı buharlaşma kayıpları olmaz. Ancak kuru çözme ile kıyaslandığında daha çok çözücü gereksiniminden dolayı, reaktiflerden gelen kirlilikler ve örnek sınırlaması gibi dezavantajlarda vardır. Ayrıca derişik çözeltilerde

ve sıcaklıklarda iyi bir yükseltgen olan HClO_4 'ün kullanıldığı çözünürleştirmelerde HClO_4 in patlayıcı özelliğinden dolayı örneğin kurumamasına dikkat edilmelidir. Bu işlemlerde özellikle pyrex cam, teflon ve platin gibi kaplar kullanılır.

Çizelge 2.8 : Kuru ve yaş çözme tekniklerinin karşılaştırılması.

Kuru çözme	Yaş çözme
Yüksek sıcaklık, çok buharlaşma ve tutulma kayıpları	Düşük sıcaklık, az buharlaşma ve tutulma kayıpları
Örnek doğasına duyarlılığı daha yüksek	Örnek doğasına duyarlılığı daha düşük
Daha az dikkat gerekir	Daha büyük dikkat gerekir
Daha küçük kör değer	Daha büyük kör değer
Daha büyük örnekle çalışılabilir	Daha büyük örneğe uygun değil

2.7.4 Fotooksidasyonla çözme

Organik bileşiklerin, ultraviyole (UV) ışınlarına maruz kalması sonucunda kısmen veya tamamen bozunma riskleri ortaya çıkar. Radyasyon kaynağı olarak ışımaya yapan Hg veya ksenon (Xe) ark lambasının kullanıldığı bu düzenekte örnek lambanın etrafını saracak şekilde dizayn edilmiştir. Düşük miktarda Hg veya Fe (III) ilavesiyle ışığın absorplanması arttırılabilir. Az miktarda H_2O_2 ilavesiyle yükseltgenme reaksiyonları hızlandırılabilir. Fotooksidasyonla çözme yöntemi daha çok içme ve deniz suyundaki organik bileşiklerin bozundurulması amacıyla kullanılır. Bu işlemin süresi, örnek ve cihaza bağlı olarak birkaç dakika veya birkaç saate kadar değişir.

2.7.5 Mikrodalga (kapalı sistemde) tekniği ile çözme

Uçucu olan elementlerin buharlaşma kayıplarını azaltmak için teflon kaplarda yaş çözme metodunda kullanılan çözücüler ilave edilerek etüvde 100°C 'de örnek çözünürleştirme işlemi yapılır. Son zamanlarda çok kısa sürelerde çözünürleştirme işlemini yapmak için hazırlanmış teflon kaplar kullanılarak MW fırınlarda çözme sağlanmaktadır (Zhou ve diğ., 1996).

2.7.6 Mikrodalga çözünürleştirme sisteminin mekanizması ve klasik çözünürleştirme yöntemiyle karşılaştırılması

Mikrodalga tekniği (MW) ile örnek çözünürleştirme işlemi analitikçiler tarafından kullanılmaya başlanmıştır. İlk defa 1975'de Abu Samra ve çalışma grubunun geliştirmiş olduğu bu teknik biyolojik örneklemelerin asit karışımları ile hızlı bir

şekilde çözünürleştirilmesi için kullanılmış ve örnek türlerinin hazırlanmasında MW yaygın bir şekilde kullanılmış ve geliştirilmeye de devam etmektedir. MW kullanılması örneğin çözünürleştirilmesi ile sınırlı değildir. Örneklerin çözeltilerinin buharlaştırılmasında ve türlendirme çalışmalarında, organik reaksiyonların yürütülmesinde, metali organik bileşiklerin sentezinde, örneklerin temizlenmesinde, analit adsorpsiyonu/desorpsiyonunda, nem ölçümünde, örneğin kurutulmasında, çözücü ekstraksiyonunu içeren kimyasal proseslerde yaygın bir şekilde başvuru bir numune hazırlama tekniğidir. Daha sonraki yıllarda Qinhan Jin ve arkadaşları tarafından mikrodalga çözünürleştirme tekniği çeşitli örnekler üzerine uygulanmıştır. Bu örnekler; jeolojik, biyolojik, botanik, gıda, tahıl, çevre örnekleri, kül, metalik ve sentetik örnekler ve çeşitli karışım örnekleridir (Dolgopalova ve diğ., 1996; Jin ve diğ., 1999; Burguera ve diğ., 1998).

MW ışınları, elektromanyetik spektrumda IR ile radyo dalgaları arasında kalan bölgede yer alır. Dalga boyu 1mm – 1m arasında olan bu enerjinin, günlük hayatımıza ısıtma etkisi işlemlerinde zamanını kısaltmak olarak görülür. Günümüzde birçok mutfakta kullanım alanı bulan mikrodalga fırınlar, ısıtma sürelerini 15-30 dakikalardan 2-3 dakikalara düşürmüştür. Bu avantajlar, mikrodalga'nın ısıtma mekanizmasının (dipol dönme ve iyonik iletişim) alışılmış tekniklerden farklı olmasıyla sağlanmaktadır. Klasik ısıtma tekniklerinde bir cisim dıştan içe doğru tabaka-tabaka ısıtılırken, MW ile tüm cisimin her yeri aynı anda ısıtılır. Günümüz modern laboratuvarlarında örneklerin çözünürleştirilmesinde MW fırınlarının kullanılması ile kirlenme, buharlaşma nedeniyle element kaybı ve çözünürleştirme zamanı çok kısa bir zaman aralığına indirgenmiş olur (Dolgopalova ve diğ., 1996).

Ganzler ve çalışma arkadaşları ekstraksiyon uygulamalarını ilk kez 1986 yılında toprak ve pestisit örneklerinde çalışmışlardır. Ayrıca gıdalardan ham yağ ve anti besinler, tohumlardan ilaç, fasulye ve tohumdan primidin glukoz ekstraksiyonunu yapmışlardır. Ekstraksiyon için yaygın olarak kullanılan sokslet çözücü ekstraksiyonuna göre birçok avantajı olan mikrodalga tekniğiyle 2-3 mL çözücü, 0,5-1,0 g örnek miktarı, ekstraksiyon süresi olarak 5 dk uygulanıp ekstraksiyon başarılı bir şekilde yapılmıştır. Kingstom ve Jessie 1988'li yıllarda mikrodalga altında örnek/çözünürleştirici kimyasallar etkileşiminin mekanizmasının bazı yönlerini ve mikrodalga/örnek etkileşiminin teorik yönlerini açıklamışlardır. 1990'lı yıllarda ise

mikrodalganın Avrupa ülkelerinde bilgisayar teknolojisi kullanılarak kesikli ya da on-line analizlerde değişik alanlarda uygulandığı görülmektedir (Schelkoph ve diğ.,1988; Filguerias ve diğ.,2000). Yüksek verimli analitik tekniklerin en önemli basamağı örnek hazırlama basamağıdır. Element analizi için örneklerin çözünürleştirilmesi ve örneklerdeki organik yapıların uzaklaştırılmaları gerekir, aksi takdirde girişim etkisi ve toplam element analizinde kayıplar söz konusu olacaktır. Bu ciddi problemin uzaklaştırılması için organik içeriklerin yok edilmesi gerekir. Organik yapısı uzaklaştırılmaya çalışılan örnek seyreltme, çözme, parçalama ve ayırma gibi bir takım işlemlerden sonra spesifik ölçüm teknikleriyle analizlenebilir. İlk olarak gıda örneklerinde mikrodalganın kullanımına HNO₃, H₂O₂, HCl asit ve karışımlarıyla başlanılmış ve çözünürleştirme işlemi olumlu sonuç verirken, El Azouzi ve arkadaşları H₂O₂, HNO₃, HCl asit ve karışımlarını ilk olarak oda sıcaklığında çalışmışlardır. Özellikle Co, Cr, Se gibi elementlerin dışındaki elementlerde oldukça iyi geri kazanım sonuçları elde edilmiştir. El Azouzi ve arkadaşları, H₂O₂, HNO₃, HCl gibi asitleri doğrudan örnekler üzerine eklemeyip, bu işlemleri kademeli olarak iki basamakta ve her basamakta farklı mikrodalga güçler uygulayarak yapmışlardır (Filguerias ve diğ.,2000; Ajasa ve diğ.,2004; Lattimer ve Schulten,1989). Analiz tekniği, örnekteki beklenen derişim, analit ve matriksin türü ölçüm için önemli parametrelerdir.

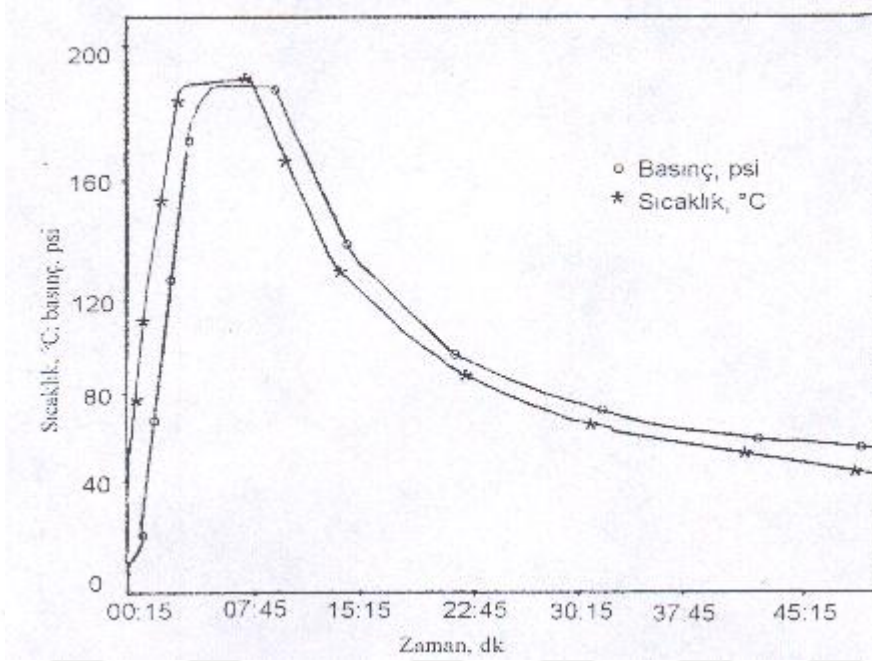
Bir analiz tekniğinde kullanım kolaylığı, doğruluk ve kesinlik, bir sonraki örnekle arasında karşılıklı olabilecek kirlenme ve tepkime oluşumu, sistemden örneklerin geri kazanım etkileri, organik materyallerin yükseltgeme etkileri, inorganik materyallerin parçalanma/çözünübilirlik etkileri dikkate alındığında geliştirilen bilgisayar sistemlerin mikrodalga ile birleştirilmesiyle bu elektromanyetik enerjinin kullanımı büyük avantajlar sağlamaktadır. Amerikan Test Malzeme Derneği (ASTM), Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Fransa Standardizasyon Derneği (AFNOR) gibi önemli laboratuvarların standart metot olarak tavsiyeleri mikrodalganın kullanımı yönündedir. Yapılan bazı çalışmalarda referans materyaller kullanılmıştır. Bunlar; Sertifikalı Referans Materyalleri (CRM), Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü (NIST) ve Avrupa Komisyonu Referans Materyalleri Bürosu (BCR) iz element analizlerinde mikrodalga çözünürleştirilmeleriyle özellikle toprak, bitki, biyolojik örnek, atık, tahıl, gıda, jeolojik, endüstriyel vs. örnek çeşitlemelerinde çoğu elementler için geri kazanım testlerinin oldukça iyi olduğu görülmüştür. Ancak alüminyum ve

silikat içeren örneklerde bu yüksek geri kazanım sonuçları elde edilememiştir (Lattimer ve Schulten,1989).

Mikrodalğanın ısıtma mekanizmasının üstünlüğü (dipol dönme, iyonik iletişim) hedef kütledeki bütün moleküller ile aynı anda etkileşerek daha kısa bir sürede çözme/çözünürleştirme/ekstraksiyon işlemini tamamlamasından kaynaklanmaktadır. MW’de enerji aktarımı çok güçlü olur verimi de fazladır. MW enerjisi teflon kaplardan absorbe edilmediğinden dolayı enerji kaybı olmamaktadır. Mikrodalga enerjisi örnek ve çözünürleştirici olarak kullanılan kimyasallardan absorbe edilmektedir. MW’nin gücü örnek türüne uygun olacak şekilde seçilebilmektedir. Çözünürleştiricilerin derişimi ve miktarları kolaylıkla kontrol edilebilmektedir (Filguerias ve diğ., 2000). MW ısınması dıştan ve içten olduğundan, enerji molekülerin çarpışmasından farklı olarak polarizlenme ile olmaktadır. İç ısınmada, örnek mekanik olarak uyarılır ve numunenin dış tabakası bozunur, böylece asit ile örnek arasında daha iyi bir temas sağlanmış olur. Kapalı basınç tüpleri de örneğin ısınımasını arttırmayı sağlayarak çözünürlüğüne katkı yapmış olur. Bu nedenle istenilen kaynama noktasına daha çabuk ulaşılmış olur. Çözünürleştirme süresini 3 dk’ya kadar azaltabildiğinden dolayı da çok yaygınlaşan bir teknik olması sürpriz değildir.

Mikrodalga çözünürleştirme, hidroliz ve ekstraksiyon sistemleri ticari olarak mevcut olanlardır. Son yıllarda önem kazanan bu aletlerin en önemli kısmı çözünürleştirme tüpleridir. Çözümleri direkt ve hızlı ısıtması, oluşturulan mikrodalga ortamındaki enerjiyi absorblamaması, kirlenmenin olmaması, rahat bir şekilde temizlenebilmesi, kullanılan asitlerle, reaksiyona girmemesi, yapısında kirlilik bırakmaması nedeniyle önem kazanmaktadır (Ajasa ve diğ.,2004; Lattimer ve Schulten, 1989).

Günümüzde, açık (atmosferik basınç) tüplerde ve kapalı (yüksek basınç) tüplerde olmak üzere iki tür mikrodalga çözünürleştirme tekniği kullanılmaktadır. Kapalı tüpler yaygın olarak ticari mikrodalga sistemlerinde kullanılmaktadır. Çözünürleştirme süresince asit karışımının buharından ve ayrışma reaksiyonlarında oluşan gazlardan dolayı basınç yükselmektedir. Bu durumdan dolayı atmosfer basıncının üzerinde yüksek bir basınç oluşur ve buna bağlı olarak sıcaklık da artar. Bu sebeple MW çözünürleştirme işleminde sisteminin çok dikkatli programlanması gerekmektedir (Filguerias ve diğ., 2000; Lattimer ve Schulten, 1989).



Şekil 2.2 : Mikrodalga örneklerin bulunduğu çözünürleştirme kaplarının iç kısmında oluşan basınç ve sıcaklığın zamana bağlı olarak değişimi.

Mikrodalgada enerji kullanılırken basınç, sıcaklık ve zaman arasındaki ilişkinin açıklanması için yapılan çalışmalarda da zamana göre ilk 5-10. dakikalarda sıcaklık (°C) ve basınç (psi) değerinde hızlı bir şekilde artış olduğu görülmektedir. Belli bir maksimuma çıkan sıcaklık ve basınç eğrileri organik yapının parçalanması ve dolayısıyla basınç ve sıcaklık oluşturan gazların azalmasıyla daha sonraki sürelerde dalgalanmalar göstermiş ve üstel bir azalma ile sabit bir değere ulaşmıştır (Lattimer ve Schulten, 1989). 1975 yılındaki tanıtımından bu yana mikrodalga ısıtma ile numune hazırlanması çok hızlı bir şekilde gelişip, günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Klasik tekniğe göre avantajlarını şöyle sıralayabilir;

- ✓ Çözünürleştirme zamanı,
- ✓ Tekrarlanabilirlik,
- ✓ Minimum enerji ve kimyasal madde tüketimi,
- ✓ Uçucu bileşenlerin ortamda tutulması,
- ✓ Çevre kirlenmesini azaltması,
- ✓ Basit olması,
- ✓ Güvenli olması,

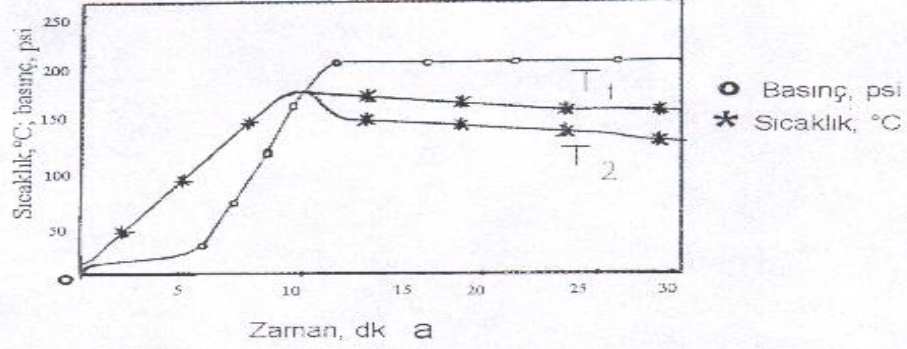
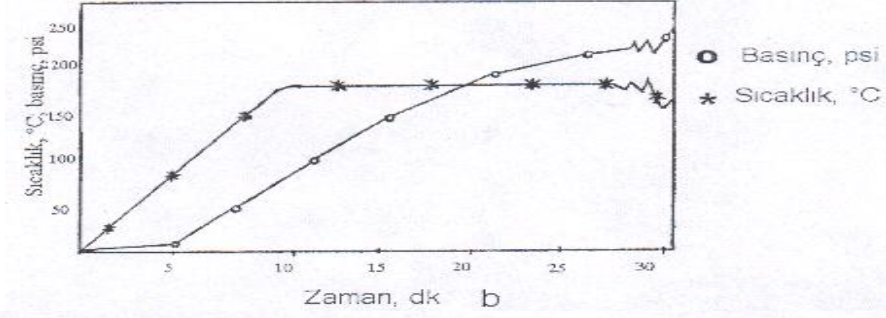
- ✓ Şahit hacminin az olması,
- ✓ Çözünürleştirilebilen örnek sayısı-miktarının fazla olması,

Çözünürleştirme kaplarında (teflon kaplar) gaz fazı ile sıvı faz termal bir dengede değildir. Teflon kaplar veya diğer çözünürleştirme kaplarında iç basınç tamamen kontrol altında değildir. Örneğin parçalanması sırasında çözünürleştirme kabındaki gerçek basınç; kabın özelliğine, kullanılan asidin çeşidine, miktarına, asit sıcaklığına, çözünürleştirilen örneği bileşimine bağlı olarak değişebilmektedir. Çözünürleştirici olarak kullanılan kimyasallar farklı ısı kapasiteleri ve yoğunlukları yüzünden, aynı işlem basamakları altında aynı miktarda enerji absorplamazlar. Kapalı tüp içerisinde atmosferik kaynama noktası üzerindeki asit sıcaklıkları, asidin kısmi basınçlarının arttırılmasıyla başarılıdır. Bu artan sıcaklıklarda asidin oksidasyon potansiyeli de söz konusu olduğundan örneğin parçalanma oranı da artar. Şayet mikrodalga çözünürleştirmede örnekler kuruluğa kadar buharlaşırsa (gaz sızıntısından veya kabın sıkı sıkıya kapalı olmamasından dolayı) yansıma gücünün artmasından kaçınmak için mikrodalga fırınının içine bir veya birkaç kap içinde 100'er mL su konulur (Gülçin ve diğ., 2004). HNO_3 ile yapılan çözünürleştirmelerde organik maddelerden CO_2 , NO , NO_2 , H_2O gibi gazlar açığa çıkmaktadır. Böylece kapalı ortamdaki toplam gaz hacmi artmakta ve belirli sıcaklıkta HNO_3 'ün tek başına yapabileceğinden daha fazla basınç oluşması neden olmaktadır. İz elementlerin belirlenmesi için HNO_3 ve çözünürleştirmede kullanılan diğer kimyasal çözünürleştirme çözeltilerinin seyreltik olması başarılı veriler elde edilmesinde yardımcı olur. Basit, güvenli ve ekonomik açıdan avantajlarının yanında, seyreltik asitler daha çok mikrodalga enerjiyi absorbe ederler. Bu gibi avantajlar sağlansa da çözünürleştirme süresinin uzaması önemli bir dezavantaj olarak görülür. Her ne kadar seyreltik çözünürleştirme asitleri mikrodalga enerjiyi iyi absorplarsa da, diğer bir taraftan derişik asitli ortamda aşırı gaz basıncı olur. Böylece, mikrodalga enerjisinin örnek matrisine etkisi artar, oluşan fazla basınç ve sıcaklıkla örnekler çözündürülmüş olur. Örnek bütünlüğü de sağlanan bu şekilde yapılan çözünürleştirme işlemlerinde belirlenen % geri kazanma verimi değerleri oldukça iyidir. Ancak örnek çözünürleştirilmesi esnasında ortamın potansiyelinin tehlikeli patlama potansiyellerine ulaşmaması için çözünürleştirme süresinin kısa tutulması ve mümkün olduğu kadar düşük asit hacminde çalışılması gerekir (Walas ve diğ., 2004; Ajasa ve diğ., 2004).

Tahıl örneklerinin mineralizasyonunda çeşitli asit ve asit karışımları kullanılır, bunlar; HNO_3 , H_2O_2 , HF , HClO_4 , HCl , H_2SO_4 'tür. Polar moleküller ve iyonik çözeltiler (genellikle asitler) MW tarafından etkilenen ve sürekli bir dipol moment uygulaması neticesinde güçlü bir şekilde mikrodalga enerjisi absorbe olur. H_2SO_4 yüksek sıcaklıklarda PTFE (politetrafloretilen) kaplarına zarar verdiği için ve H_2O_2 ile reaksiyonunda ani buharlaşma oluştuğundan dolayı pek fazla tercih edilmez. HClO_4 ise yüksek sıcaklık ve basınçta tehlikeli patlama potansiyeline ulaştığından dolayı yüksek sıcaklık ve basınçlarda pek tavsiye edilmez. HCl çözeltisi Al tayini yapılacak olan çalışmalarda Al ile girişim yaptığından dolayı bu analizde kullanılmaz.

Shaole ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda, örnek sadece 2,5-5 mL HNO_3 ile ve $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ karışımlarıyla çözünürleştirilmiştir. Örneğe bir ön çözünürleştirme işlemi uygulandıktan sonra sıcaklık $120\text{-}200^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış ve basınç 200 psi olacak şekilde çözünürleştirme işlemine devam edilmiştir. $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ve HNO_3 , HClO_4 asit karışımlarının çözünürleştirme yüzdeleri karşılaştırıldığında, $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ asit karışımı ile yapılan çözünürleştirme sonucu elde edilen mineral içeriklerinde %0,01 kadar bir artış olduğu gözlenmiştir.

Çözünürleştirme ortamında H_2O_2 'in eklenmesi oksitlenme ve çözeltinin berraklığını arttırmakta birlikte sabit basınç altında yüksek sıcaklığın sürekliliğine yardımcı olabilmektedir.



Şekil 2.3 : Basınç ve sıcaklık kontrollü mikrodalga çözünürleştirme cihazı ile (a) HNO₃ ile (b) HNO₃/H₂O₂ karışımı kullanılarak yapılan çözünürleştirme işlemi sonucu değişen basınç ve sıcaklık eğrileri.

Materyallerin ısıtıcı üzerinde, asitler ve bazlarla ısıtılarak çözünürleştirilmesi analiz için örneklerin hazırlanmasında bilinen bir yöntemdir. Bu yöntemde, ağız açık bir sistem kullanıldığından kaynama esnasında madde kaybını önlemek için dikkatli olmasını gerektiren bir metottür. Çözünürleştirmeyi tamamlama saatlerce sürebilir ve saatlerce açığa çıkan asit buharları sağlık için problem oluşturur (Ajasa ve diğ., 2004). Bu yöntemlerde tepkime sıcaklığı asitlerin kaynama sıcaklığına kadar yükselir. Bu esnada asit buharları örneğin kirlenmesine yol açabilir, oluşabilecek patlama tehlikeleri, fazla miktarda asit kullanılması ve bu arada her çözünürleştirme işleminde sürekli aynı titizliğin gösterilmesi gerekir. Doğrudan yaş çözünürleştirme işlemlerinde genellikle derişik HNO₃ ya da HNO₃/H₂O₂, HNO₃/HClO₄ karışımları kullanılarak sıcaklık yükseltilir (Dolgopalova ve diğ., 2004; Filguerias ve diğ., 2000). Bu tekniklerin dezavantajları ise şöyle sıralanabilir;

- Çok uzun zaman alması, mekanik ve buharlaşma kayıplarının olması,
- Çözünürleştirme sağlanmamışsa daha fazla asit ilavesi, bunun için başında beklenmese de sık sık kontrolü ve fazla miktarda asidin eklenmesi,

- Asit derişiminin AAS ve diğer spektroskopik aletlere verilen sınırın üstünde olması halinde kuruluğa kadar buharlaştırması gerekliliği,
- Cam kaplar kullanıldığı hallerde, camın yapısındaki bileşenlerden gelen kirlenme,
- Özellikle çeker ocak kullanımı gerektirmesi, buna rağmen asit buharının laboratuvar atmosferini kirletmesi,
- Yüksek derişimlerde asidin kullanılmasını gerektirmesi,
- Farklı ortamlardan gelebilecek kirliliklere açık olması, olarak sıralanabilir.



3. ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.1 Kütle Spektrometresi

Kütle spektrometresi çok eski bir analitik yöntem olup, günümüzde bütün analitik yöntemlerin geniş uygulama alanlarında yer almaktadır. Bu yöntemin,

- ✓ Maddelerin elementel bileşenlerinin belirlenmesinde;
- ✓ İnorganik, organik ve biyolojik moleküllerin yapılarının tanımlanmasında;
- ✓ Karışımların nitel ve nicel analizlerinde;
- ✓ Katı yüzeylerinin yapılarının ve bileşimlerinin aydınlatılmasında;
- ✓ Bir numunedeki atomların izotopik oranlarının belirlenmesinde, oldukça etkili bir yöntem olduğu bilinmektedir (Lattimer ve diğ., 1989; Skoog ve diğ., 1997).

Kütle spektrometresi çok eski bir teknik olmasına karşın, her teknikte olduğu gibi kütle spektrometresi de bilgisayar bağlantısının sağlanması ile önemli derecede geliştirilmesi sağlanmıştır. Bunun yanı sıra yüksek maliyeti ve kullanma tekniğini bilen bir operatörün gerekmesi nedeniyle IR ve NMR spektrometrelerinin aksine ancak büyük araştırma grupları tarafından kullanılmaktadır. Ayrıca kütle spektrometresinde çok az miktarda madde kullanılarak yapı analizi yapıldığı gibi, gaz kromatogramına veya sıvı kromatogramına bağlanarak karışımlarında analizi yapılabildiği için, kütle spektrometresi, organik yapı analizi için tek başına da bilgi sağlayabilen çok faydalı bir metottur (Skoog ve diğ., 1997; Fessenden, 1988).

Kütle spektrumu alınırken analit molekülleri ile yüksek enerjili elektronların birbirleri arasındaki çarpışmalar sonucu molekülün, uyarılacağı kadar yüksek enerji verir. Bunun nedeni kütle spektroskopisinde gaz halindeki örnek, bileşiğin ilk iyonlaşma potansiyelini aşmaya yetecek enerjili elektronlarla bombardıman edilir. Uyarılmış molekülün durulması, sık sık parçalanma şeklinde olur ve daha düşük molekül

ağırlığına sahip iyonların ortaya çıkmasını sağlar. Elektron çarpması sonucunda elde edilen pozitif iyonlar, kütle spektrometresinin slit aralığından geçirilir ve kütle/yük oranına ayarlanmış bir ekranda kütle spektrumu halini alır. Moleküler kütle spektrometrelerinde kullanılan iyon kaynakları Çizelge 3.1’de listelenmiştir. İyon kaynakları, gaz faz kaynakları ve desorpsiyon kaynakları olarak iki ana sınıfa ayrılır.

Çizelge 3.1 : Moleküler kütle spektroskopide kullanılan iyon kaynakları (White ve diğ., 1986; Fessenden, 1988).

İyon Kaynağının Tipi	Adı ve Kısaltılması	İyonlaştırıcı Ajantı
Gaz fazı	Elektron impakt (EI)	Yüksek enerjili elektronlar
	Kimyasal iyonlaştırma (CI)	Reaktif gaz iyonları
	Alan iyonlaştırma	Yüksek-potansiyelli elektrot
Desorpsiyon	Alan desorpsiyonu (FD)	Yüksek-potansiyelli elektrot
	Elektrosprey iyonlaştırma (ESI)	Yüksek elektrik alanı
	Matriks yardımcı desorpsiyon/iyonlaştırma (MALDI)	Lazer Kaynağı
	Plazma desorpsiyonu (PD)	^{252}Cf nin fisyon ürünleri
	Hızlı atom bombardımanı (FAB)	Enerjik atom demeti
	İkincil iyon kütle spektrometri (SIMS)	Enerjik iyon demeti
	Termospray iyonlaştırma (TS)	Yüksek ısı

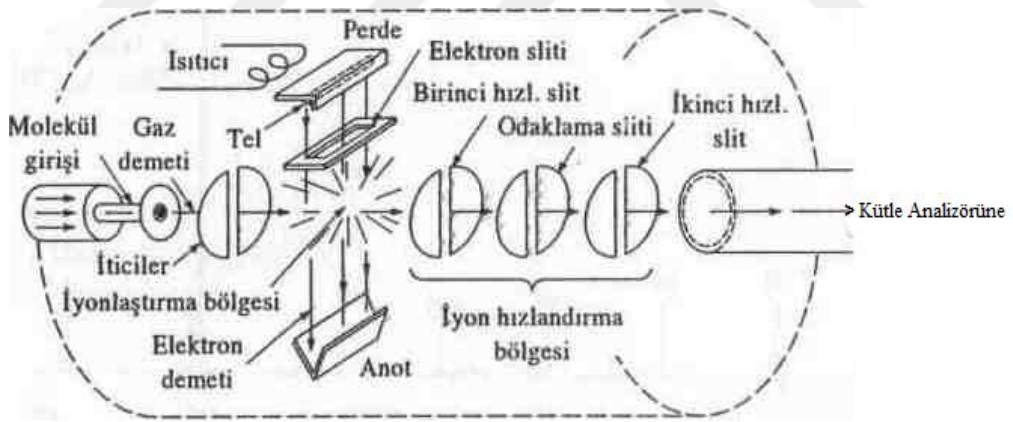
Çizelge 3.1 ‘de yer alan ilk üç yöntem, numunenin önce buharlaştırılması sonra da iyonlaştırılmasına dayanmaktadır. Sonraki yöntemler de ise katı veya sıvı haldeki bir numuneyi doğrudan gaz iyon haline dönüştürülür. Desorpsiyon kaynaklı kütle spektrometrelerinin avantajı, uçucu olmayan ve termal olarak kararsız numunelere de uygulanabilmesidir. Gaz fazı iyon kaynaklarının kullanımı, kaynama noktaları

500°C'den küçük termal olarak kararlı maddelerle sınırlanmaktadır. Ayrıca, gaz kaynaklarıyla mol kütleleri yaklaşık 10^3 daltondan daha küçük bileşikler incelenebilmektedir. Analitin uçucu olmasının gerekmediği desorpsiyon kaynakları, mol kütlesi 10^5 daltona kadar olan yüksek molekül ağırlıklı analitlere uygulanabilmektedir.

Analizlerde hem sert hem de yumuşak iyon kaynakları kullanılır. Sert iyon kaynaklarında elde edilmiş bir spektrumda gözlenen piklerde fonksiyonlu grupların türünü belirlemede ve analitlerin yapıları hakkında bilgi ve bu sayede yapı aydınlatmada kullanılmaktadır. Yumuşak kaynaklarla alınan spektrumlar da ise analiz edilen molekül/moleküllerin doğru olarak tayin edilmesinde yararlı bir tekniktir (Kitson ve diğ., 1996).

3.1.1 Elektron impakt kaynağı

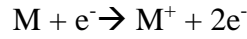
Elektron impakt tekniği sayesinde numune yeterince buharlaşabilecek bir sıcaklığa getirilir ve elektronlarla bombardıman edilmesi ile iyonlaşma sağlanır (White ve diğ., 1986; Walsh ve diğ., 1957).



Şekil 3.1 : Elektron-impakt kaynağının yapısı (Kitson ve diğ., 1996).

Basit bir elektron impakt kaynağının şematik gösterimi Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Elektronlar ısıtılan bir tungsten veya renyum telden yayılır ve yaklaşık 70V'luk bir potansiyel tarafından tel ve anot arasında hızlandırılırlar. Şekilde görüldüğü gibi, elektronların ve moleküllerin yolları birbirine diktir. Yollar kaynağın merkezinde keşir ve burada çarpışma ve iyonlaşma olayı olur. Eğer molekülün yüksek enerji seviyesinde bulunan elektronları, elektrostatik etki ile koparabilecek bir enerji aktarımı olursa, ilk ürün tek pozitif yüklü iyonlardan oluşur. Elektron impakt ile iyonlaştırma

pek verimli bir yol değildir ve aşağıdaki denkleme göre milyonda bir oranında iyonlaşma olur:



Burada, M analit molekülü ve M⁺ moleküler iyonudur. Elektron impakt ile meydana gelmiş pozitif yüklü iyonlar, birinci hızlandırıcı plaka tarafından slite çekilirler, bu plaka ile diğer parçalar arasında küçük bir potansiyel farkı vardır (genellikle 5V, Şekil 3.1). Manyetik sektörlü cihazlarda, hızlandırıcı plakalar arasına yüksek potansiyeller (10³-10⁴ V) uygulanmaktadır. Bu potansiyel altında iyonlar, kütle analizörüne girmeden önce son hızlarını kazanırlar. Ticari elektron impakt kaynakları Şekil 3.1'de görüldenden daha karışıktır ve ilave elektrostatik veya manyetik alanlar kullanılarak elektron ve/veya iyon demetleri istenilen şekilde yönlendirilir.

3.1.1.1 Elektron impakt kaynaklarının özellikleri

Elektron impakt (EI) kaynakları, yüksek iyon akımları oluşturmak için yararlı ve hassasiyeti yüksek olduğu için kullanışlıdır. Aşırı voltaj ve bu yöntemin tepe noktasının çeşitli tezahürleri, analiz edilen materyalin şüpheli kısımlarının belirlenmesine yardımcı olduğu için bir avantaj olarak da düşünülebilir. Ancak analit molekülü piklere yok edebileceğinden dolayı mol kütlelerinin hesaplanamayacaktır. EI kaynaklarını etkileyen bir başka ise numunenin buharlaştırılması işlemidir (Şener, 1986; Kitson ve diğ., 1996; Darasar ve Moravcova, 2004). Bunun dışında analitlerin bazılarında iyonlaşma aşaması öncesinde termal bozunma olayı gözlenebilmektedir. Termal bozunma etkilerinin, problemlerin ısıtılmasıyla spektrometrenin giriş kısmına yakın yerleştirilerek en az düzeylere düşürülebilir, iyonlaştırma kaynağının yakınında düşük basınçta ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Bunlara ek olarak, termal bozunmanın gerçekleşmesi için çok az zamana ihtiyaç duyulur. EI kaynaklarının mol kütleleri 10³ Daltonun altındaki moleküllere uygulanabilmektedir.

3.1.2 Kütle spektrometrinin uygulamaları

Kütle spektrometrinin uygulamaları çok geniş ve kapsamlıdır. Başlıca kullanım alanları şöyle sıralanabilir;

➤ Organik ve biyo-kimyasal moleküllerin yapı aydınlatılmasında,

- Peptitler, proteinler ve oligonükleotidlerin mol kütesinin tayininde,
- İnce tabaka ve kağıt kromatografisinde ayrılan bileşiklerin tanımlanmasında,
- Polipeptit ve protein numunelerindeki amino asit dizilişi tayininde,
- Kromatografi ve elektroforez ile ayrılan türlerin belirlenmesi ve teşhisinde,
- Zararlı ilaçların ve onların metabolitlerinin kan, idrar ve tükürükte belirlenmesinde,
- Ameliyat esnasında hastaların nefesindeki gazların izlenmesinde,
- Yarış atları ve olimpik atletlerde doping kontrolünde,
- Arkeolojik numunelerin yaşlarının belirlenmesinde,
- Aerosollerini oluşturan partikül analizinde,
- Gıdalardaki pestisit kalıntılarının tayininde,
- Su kaynaklarındaki uçucu organik maddelerin takibinde.

Kütle spektral yöntemlerde karışımların analizi için kullanılan ikili teknikler şunlardır;

- DCP/MS (Doğru akım plazma/kütle spektrometresi),
- ESI (ElektroSprey İyonlaşma/kütle spektrometresi),
- FT/MS (Fourier Dönüşümlü/kütle spektrometresi),
- GC/MS (gaz kromatografi/kütle spektrometresi),
- GD/MS (akkor boşalımı/kütle spektrometresi),
- ICP/MS (İndüktif eşleşmiş plazma/kütle spektrometresi),
- IT/MS (iyon tuzak/kütle spektrometresi),
- LC/MS (sıvı kromatografi/kütle spektroskopisi),
- LM/MS (lazer mikroskop/kütle spektroskopisi),
- MS/MS (kütle spektrometri/kütle spektrometresi),
- SI/MS (ikincil iyon/kütle spektrometresi),
- SS/MS (kıvılcım kaynaklı/kütle spektrometresi),
- TDGC/MS (zaman-bağımlı-gaz kromatografi/kütle spektrometresi),
- TI/MS (termal iyonlaşmalı/kütle spektrometresi),

➤ TOF (uçuş zamanlı kütle spektrometresi)
olmak üzere 15 çeşit MS cihazı vardır.

3.1.3 Gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GC-MS)

Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS), karmaşık organik ve biyokimyasal karışımların analizinde yapılan çalışmalarda kullanılan güçlü bir sistem olmuştur. Bu uygulamalarda, kromatografik kolondan çıkan bileşenler için ayrı ayrı spektrumlar toplanmaktadır. Bu spektrumlar daha sonra işlenmek-değerlendirilmek için bilgisayarda depolanmaktadır. Kütle spektrometresi ayrıca uçucu olmayan bileşenler içeren numunelerin analizi için sıvı kromatografisi ile de birleştirilmiştir (LC-MS). İkili yöntemin geliştirilmesi esnasında çözülmesi gereken en büyük sorun, kromatografi sistemindeki taşıyıcı gaz ya da sıvı ile büyük ölçüde seyrelmenin oluşması, yani taşıyıcı miktarının numuneye göre çok daha fazla olmasından kaynaklıdır (Skoog ve diğ., 1997; Fessenden, 1988; Walsh ve diğ., 1957). Bu nedenle, numuneyi kütle spektrometreye göndermeden önce, bu gaz ya da sıvıyı uzaklaştırmak için yeni ve pratik yöntemler gereklidir.

Kuadrupol sektörlü kütle spektrometreleri gaz kromatografisine bağlı olarak kullanmayı sağlayan donanımla birlikte satılmaktadır. Kuadrupol sistemin, hızının yüksekliği ve duyarlılığı uygulamalarda üstünlük olarak görülmektedir.

Kütle spektrometrik dedektörler genellikle iki tip sinyal görüntüsü verebilirler; anlık sinyal görüntüleri ve bilgisayarda yeniden biçimlendirilmiş sinyal görüntüleri. Bunların her birinde aşağıdaki seçimler yapılabilmektedir:

- Toplam iyon akımı kromatogramları (zamana göre tüm iyon akımlarının grafiği),
- Seçimli iyon akımı kromatogramları (zamana karşı bir veya birkaç iyonun oluşturduğu akımlar),
- Bazı kromatografik piklerin kütle spektrumları.

Gaz kromatografisi/kütle spektrometresi sistemi biyolojik veya doğal sistemlerdeki yüzlerce maddeyi aynı anda tanımak amacıyla kullanılmaktadır. Örneğin, gıdalardaki tat ve koku veren maddelerin, su kirleticilerin tayininde, nefesle dışarı verilen eser halde maddelerden yararlanan tıbbi teşhislerde ve ilaç ve uyuşturucu metabolitlerinin incelenmesinde kullanılır.

3.1.4 Kütle spektrometrinin kantitatif uygulamaları

Kantitatif analiz için kütle spektrometri uygulamaları iki gruba ayrılır. Birincisi organik, biyolojik ve zaman zaman da inorganik numunelerdeki moleküler türlerin nicel (kantitatif) analizidir. İkincisi ise inorganik ve daha da az olarak organik ve biyolojik numunelerde bulunan elementlerin derişim tayinini kapsamaktadır. Birinci tip analizde Çizelge 3.1'de listelenen tüm iyonlaştırma kaynakları kullanılır.

Kütle spektrometresi petrol ve ilaç sanayi ile çevre araştırmalarında karşılaşılan karmaşık organik (bazen de inorganik) karışımların bir veya daha fazla bileşenin nicel tayininde çokça kullanılmaktadır. Uygun bir kütle/yük (m/z) değerine ayarlanan spektrometreyle, iyon akımı zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmektedir. Bu tekniğe seçilmiş iyon izleme tekniği denir. Bazı durumlarda üç veya dört ayrı m/z değerine sahip akımlar, bir pikten diğerine hızlı bir geçişle dönüşümlü olarak izlenir. Bilgiler bir dizi pik olarak kaydedilmektedir. Her pik, seçilmiş m/z değerlerinin iyonlarını veren numune bileşenlerinden bir tanesine özgü zaman değerinde ortaya çıkmaktadır (Skoog ve diğ., 1997; Walsh ve diğ., 1957). Genel olarak piklerin altında kalan alanlar bileşenlerin derişimleri ile doğru orantılı olur. Böylece bu alanlar analitik birer parametre gibi kullanılırlar. Bu tür işlemlerde, kütle spektrofotometresi, nicel kromatografik veya elektroforetik analizlerde gelişmiş bir seçici dedektör gibi davranır.

Kütle spektrofotometresinde moleküler türlerin nicel analizinde kullanılan ikincil piklerin yükseklikleri doğrudan kullanılabilir. Basit karışımlar için bazen her bir bileşene karşılık gelen m/z değerinde bir pik bulmak mümkündür. Bu şartlarda derişime karşı pik yükseklikleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri hazırlanır ve bilinmeyen numunelerin analizinde uygulanarak kullanılabilir. Belirli miktarda bir iç standart kullanılarak da bunu numuneye veya kalibrasyon standardına ekleyerek daha doğru sonuçlar bulunabilmektedir. Analitlerin pik şiddetinin iç standardın pik şiddetine oranı analit derişiminin fonksiyonu olarak çizilir, iç standart eklenmesi numune hazırlama ve cihaza verme aşamasında karşılaşılan belirsizlikleri ortadan kaldırmaktadır. Kütle spektrometresinde çok az miktarda numune kullanıldığından, bu belirsizlikler çoğunlukla belirsiz hataların ana kaynağını oluşturmaktadır, iç standartlar GC/MS'de kullanılırlar ve burada pik alanlarının oranı analitik parametre olarak alınmaktadır.

En iyi iç standart analiz edilen maddenin benzeri, kararlı ve izotopik olarak işaretlenmiş bir madde olabilir. Genellikle işaretleme döteryum, karbon-13 veya azot-15 atomlarından biri veya birkaçının moleküllere eklenmesiyle yapılır. Analiz esnasında işaretlenmiş moleküllerin diğerleriyle aynı tarzda hareket ettiği varsayılır. Kütle spektrometreleri bu iki molekülü kolaylıkla birbirinden ayırabilir.

Bir diğer tip iç standart, tayini yapılan maddenin parçalanmasına benzer parçalanma veren bir homolog maddedir.

Düşük ayırma güçlü cihazlarda bir karışımın her bir bileşenine özgü piklerin yerini belirlemek her zaman mümkün olmamaktadır. Bu durumlarda, analizi tamamlayabilmek için numune bileşenlerinin sayısına eşit veya daha fazla sayıda farklı m/z değerlerine sahip piklerin şiddetlerini ölçüp kaydetmek yoluna gidilir. Daha sonra her m/z değerinin şiddeti, her bileşenin bu şiddete katkısı olduğu varsayılır, bir denklem geliştirme kullanılır ve böylece, bileşen sayısı kadar denklem türetilebilir. Bu denklemlerin çözümü de istenilen nicel bilgiyi literatüre kazandırır (Walsh ve diğ., 1957).

3.1.5 Kesinlik ve doğruluk

Yukarıda anlatılan işlemde kantitatif kütle spektrumu ölçümlerinin kesinliği %2-%10 arasında değişmektedir. Analitik doğruluk, analiz edilen karışımın ne kadar karmaşık olduğuna ve bileşenlerinin özelliğine bağlı olarak önemli ölçüde değişir. 5-10 bileşen içeren gaz halindeki hidrokarbon karışımlar için, mol cinsinden %0,2-0,8 mertebesinde mutlak hatalar tipik değerlerdir.

3.2 Spektroskopinin Tanımı ve Sınıflandırılması

Madde ile elektromagnetik dalganın etkileşmesi ile soğurma (absorpsiyon) ve yayılım (emisyon) olaylarını dikkate alan fiziksel yöntem "Spektroskopi" olarak tanımlanır (Keha ve diğ., 1997). Madde safken, elementlerde yapı taşları atom, bileşiklerde molekül olduğundan, spektroskopiye de "Atomik" ve "Moleküler" olmak üzere iki gruba ayırabiliriz.

Çizelge 3.2' de atomik spektroskopinin sınıflandırılması verilmiştir (Ajasa ve diğ., 2004; Lattimer ve diğ., 1989).

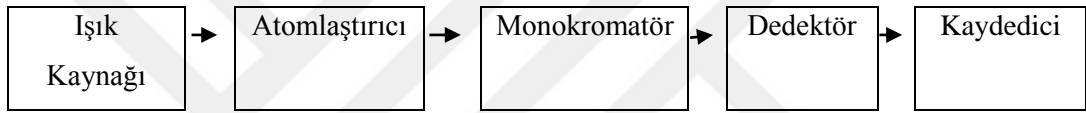
Çizelge 3.2 : Atomik spektroskopinin sınıflandırılması.

Atomik Spektroskopi		
Atomik Absorpsiyon	Atomik Emisyon	Atomik Flouresans
Alev Atomik Soğurma Spektroskopisi	Alev Atomik Emisyon Spekt.	Atomik Flouresans Spektroskopisi
Grafit Fırınlı Atomik Soğurma Spekt.	Elektriksel Atomik Emisyon Spekt. ICP	Grafit Fırınlı Atomik Flouresans Spektroskopisi

3.3 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik spektroskopi, nicel ve nitel analizler için yaygın olarak kullanılmaktadır. X-ışını, ultraviyole veya görünür radyasyonun soğurum ve yayılım prensibine dayanır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin şeması aşağıdaki gibidir:



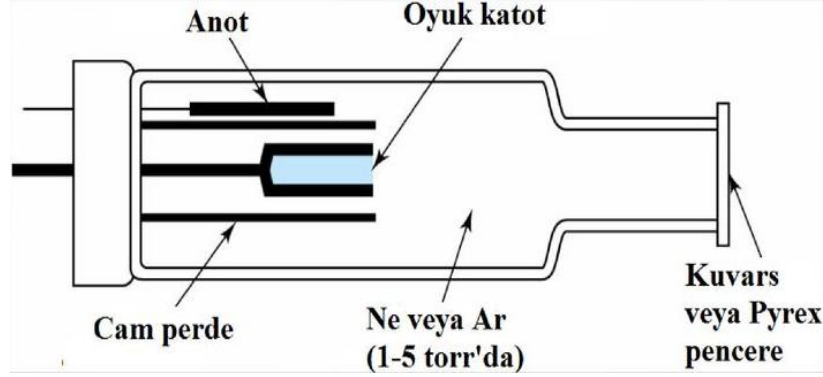
3.3.1 Işık kaynakları

Atomik absorpsiyonda elektronik geçiş enerjilerinin her elemente özgü ve atomik absorpsiyon çizgilerinin önemli derecede dar olması (0,002-0,005 nm) sebebiyle oldukça özelliğidir. Öte yandan, sınırlı çizgi genişliği moleküler spektroskopide karşılaşmadığımız bir problemi de beraberinde getirir. Absorbans (analitik sinyal) ve derişim arasında doğrusal bir ilişki olması için ışık kaynağının bant genişliğinin bir absorpsiyon pikinden daha dar olmasını gerektirir. İyi kalite monokromatörler dahi, atomik absorpsiyon çizgilerinin genişliğinden önemli derecede geniş etkin bant genişliğine sahip olmaktadır. Sonuç olarak, atomik absorpsiyon ölçümleri, sürekli ışık kaynaklı yaygın spektrometrelerle yapıldığı zaman, doğrusal olmayan kalibrasyon eğrilerini karşımıza çıkarmaktadır. Üstelik bu cihazlarla elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimleri de küçük olur. Monokromatör yarığında geçen ışığın küçük bir kısmı numune tarafından absorplamış olur ve sonuçta zayıf duyarlık ortaya çıkar.

3.3.1.1 Oyuk katot lambaları

Atomik absorpsiyon ölçümleri için en yaygın kaynak Şekil 3.2' de gösterilen oyuk

katot lambalarıdır. Bu tip lambalar 1-5 torr basınçta argon veya neon ile doldurulmuş bir cam tüp içinde, bir tarafı kapalı silindirik katot ve bir tungsten anottan ibarettir. Katot, spektrumu istenen metalden veya bu metalin bir tabakasını desteklemede kullanılan başka bir metalden imal edilir.



Şekil 3.2 : Bir oyuk katot lambasının şematik yan kesiti.

Elektrotlar arasına 300 V civarında bir potansiyel uygulanınca, inert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar ve elektronlar elektrotlara geçerken, 5-15 mA'lik bir akım oluşur. Potansiyel farkı yeterli ise, yüksek hızla katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu süreç, sıçratma adını alır. Sıçratılan metal atomların çoğu uyarılmış haldedir ve bunlar temel hallerine dönerken karakteristik ışın yayarlar. Sonuç olarak, atomlaştırılmış metaller geri katot yüzeyine difüze olabilir ve/veya tüpün cam duvarlarında da birikmektedir.

Katodun silindirik yapısı, metal tüpün sınırlı bir bölgesinde ışını yoğunlaştırır; bu tasarım, cam duvardan çok katot yüzeyinde atomların birikme olasılığını artırır.

Oyuk katot lambasının verimi onun geometrisine ve çalışma potansiyeline bağlıdır. Yüksek potansiyel, dolayısıyla yüksek akım, daha büyük şiddette ışımaya yol açar. Bu avantaja karşılık, lambada oluşan çizgilerin Doppler genişlemesi problemi artar. Ayrıca, daha büyük akım, atom bulutu içinde uyarılmamış atomların sayısında bir artış oluşturur. Uyarılmamış atomlar, uyarılmış atomlardan yayılan ışınları absorplama yeteneğindedir. Bu self-absorpsiyon, daha düşük şiddet demektir ve özellikle emisyon bandının merkezinde oluşur.

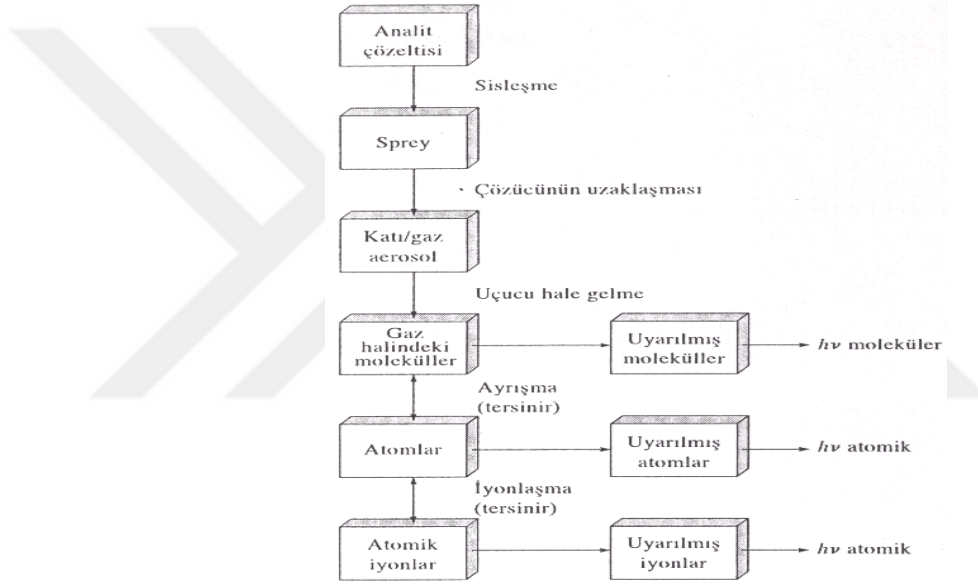
Çeşitli oyuk katot lambaları piyasada satılmaktadır. Bazılarının katodu birkaç metalin karışımını içerir; bu lambalar tek bir element yerine birkaç elementin tayininde kullanılır.

3.3.2 Atomlaştırıcı

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde karşılaşılan numune atomlaştırma tekniklerinden en yaygın kullanılan: Alev atomlaştırma ve elektrotermal atomlaştırma teknikleridir.

3.3.2.1 Alev atomlaştırma

Alev atomlaştırıcı kaynağında, atomlaşmanın oluşacağı alev içerisine numune çözeltisi yanıcı gazla karışan yükseltgen gaz akış hızıyla taşınır ve püskürtme işlemi uygulanır. Şekil 3.3' te atomlaştırma sırasında olduğu gibi alevde, birbirleriyle bağlantılı olarak oluşan karmaşık mekanizmaları da beraberinde barındırmaktadır.



Şekil 3.3 : Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.

Öncelikle çözücü buharlaştırılır ve çok ince dağılmış moleküler bir aerosol oluşmaktadır. Buna “çözücünün uzaklaşması” olayı denir. Bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu ortamda bir atomik gaz oluşur ve oluşan atomların birçoğu, katyonlar ve elektronlar vermesiyle birlikte iyonlaşmaktadır. Yanıcı gazın numunedeki çeşitli bileşenlerle ve yükseltgenlerle etkileşimi sonucunda alevde, başka molekül ve atomlar da oluşmaktadır. Alevin yüksek ısıyla moleküllerin, atomların ve iyonların bir kısmını da uyarmaktadır. Bu sebeple atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşmaktadır. Oluşan karmaşık reaksiyonlar dikkate alınır, alev spektroskopisinde, atomlaştırma basamağının en önemli aşama olması ve yöntemin

kesinliğinin de bu basamağa bağlıdır. Atomlaşma basamağında en kritik bölüm, alevin özelliği ve bu özellikleri etkileyen değişkenleri anlamak da önemlidir.

3.3.2.2 Alev Tipleri

Çizelge 3.2'de alev spektroskopisinde kullanılan yanıcı gazlar ve yükseltgenler ile bunların karışımlarıyla ulaşılan yaklaşık sıcaklık aralıkları gösterilmiştir. Yükseltgen olarak hava kullanıldığı zaman, çeşitli yanıcılarla 1700°C-2400°C arasında sıcaklıklar elde edilir. Yüksek sıcaklıklarda, kolaylıkla bozulan numuneler atomlaştırılmaktadır. Daha yansıtıcı numunelerde, oksijen veya nitröz oksit yükseltgen olarak kullanılmaktadır. Sürekli kullanılan yanıcı gazlar, bu yükseltgenle birlikte 2500-3100°C sıcaklık oluşurmaktadır.

Çizelge 3.3'te dördüncü sütununda belirtilen maksimum alev yanması, belirtilen aralıklarda mevcut bulunan gaz akış hızlarında kararlı olması sağlar. Gazın akış hızı yanma hızından fazla olmazsa, alev bek içinde herhangi bir dış müdahale olmadan geriye doğru ilerlemiş olur. Akış hızlandıkça, gaz akışı ve yanma hızlarının eşit olduğu noktaya ulaşıncaya kadar alev yükselme eğilimi gösterir ve bu alan alevin en kararlı davrandığı yerdir. Yüksek akış hızlarına ulaşıldığı zaman alev yükselir ve bekin söndüğü noktaya kavuşur. Tüm bu daikkate alınan faktörler, yanıcı/yükseltgen gaz karışımının akış hızının kontrol altında tutulmasının önemini göstermektedir. Böylece akış hızı, yanıcı gazın türüne ve yükseltgen olarak kullanılan gazın türüne bağlıdır.

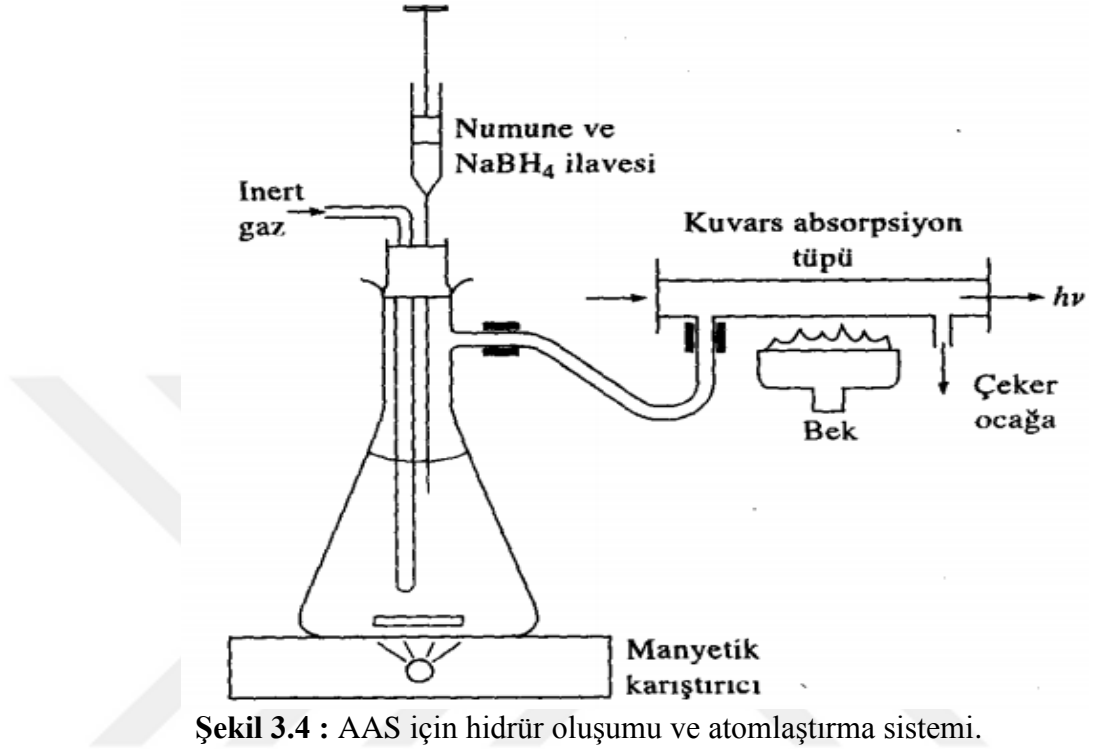
Çizelge 3.3 : Alevin zellikleri.

Yanıcı gaz	Yükseltgen gaz	Sıcaklık (°C)	Maksimum yanma hızı (cm/s)
Doğal Gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480
Asetilen	Nitröz Oksit	2600-2800	285

3.4 Özel atomlaştırma teknikleri

3.4.1 Hidrür atomlaştırma

Şekil 3.4'de gösterildiği gibi kuvars bir tüpte ısıtılması yeterlidir.



3.4.1.2 Soğuk-Buhar atomlaştırma

Civa tayinine uygulanan bir atomlaştırma tekniğine soğuk buhar atomlaştırma tekniği denmektedir. Bu tekniğin kullanılmasının nedeni civanın düşük sıcaklıklarda yeterli buhar basıncına sahip olan tek metalik element olmasıdır. Farklı türdeki organik civa bileşikleri, zehirli olmaları ve çevrede geniş dağılıma sahip olmaları sebebiyle, matrislerdeki civa tayini hayati oldukça önem taşımaktadır. Bu analiz için seçilen yöntem, soğukta buharlaştırma ve sonra da atomik absorpsiyon spektrometri ile analiz etmedir. Burada civa, önce bir yükseltgen karışımla muamele edilerek Hg^{2+} haline dönüştürülür; sonra indirgen bir madde kullanılarak metalik hale getirilir. Elementel civa, olduğu karışımdan, bir inert gaz akımıyla uzun absorpsiyon tüpü içine sürüklenir. Analiz, Hg için uygun olan dalga boyu kullanılarak absorpsiyon ölçülür. Gerekli hesaplamaları yapılır. Bu metotta gözlenebilme sınırı ppb aralığına kadar indirilmiş olur..

3.4.1 Monokromatör (Dalga Boyu Seçicisi) ve dedektör

AAS'de monokromatör olarak prizma türü düzenekler kullanılmaktadır. Kullanılan prizmalar için dalga boyunun seçilmesinde, farklı dalga boylarına sahip ışığın prizmaya girişinde ve çıkışında farklı miktarlarda kırılması ilkesine dayanmaktadır. Prizmalar ışık kaynağının geliş yönüne göre döndürülerek farklı dalga boylarına sahip ışığın bir aralıktan geçirilerek madde ile etkileşmesini sağlanmaktadır. İki tür prizma vardır: Cornu ve Littrow. Cornu prizmasında, prizma içerisinde kırılmaya uğrayan ışık, prizmanın öteki yüzünden çıktığında farklı dalga boylarına dağılmış olur. Prizmanın bir yüzü alüminyum ayna ile kaplı olan Littrow prizmasında ise, prizmaya giren ışık aynı yüzden farklı dalga boylarına ayrılarak prizmayı terkeder.

Dedektör olarak fotoçoğaltıcı tüpler kullanılmaktadır ve bu tüplerde fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılmaktadır. Böylece dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden 3-5 elektron daha koparmaktadır. Ayrıca sayıları sürekli artan elektronlar en sonunda bir anot yüzeyde toplanarak elektrik akımına çevrilmektedir.

3.5 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Atomik absorpsiyon yöntemlerinde iki tip girişim vardır: spektral ve kimyasal girişimler. Girişim yapan türlerin absorpsiyon veya emisyon çizgileri, analizi yapılacak analitin esas çizgileriyle örtüşürse veya monokromatörün ayıramayacağı kadar küçük aralıkta olduğu zaman spektral bir girişim ortaya çıkmış olur. Kimyasal girişimlerde ise analitin absorpsiyon karakteristiklerinin değıştiren ve atomlaşma esnasında ortaya çıkan kimyasal reaksiyonlar veya kimyasal işlemlerden tekabül eder.

3.5.1 Kimyasal girişimler

Kimyasal girişimlerin etkileri uygun çalışma koşulları seçilerek minimize edilebilir. Teorik ve deneysel veriler, alev içinde oluşan proseslerin birçoğunun yaklaşık dengede olduğunun varsayılmasına neden olmaktadır. Sonuçta, yanan gazlar, hesaplamaların termodinamik uygulanabilirliği veya bir çeşit çözücü matriksi olarak düşünülebilmektedir. İlgilenilen temel dengele düşük uçuculuktaki bileşiklerin oluşumunun yanında ayrışma reaksiyonları ve iyonlaşma dengelerini barındırır.

3.5.1.1 Az uçucu bileşiklerin oluşumu

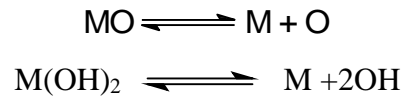
Analit ile uçuculuğu az bileşiklerin oluştuğu ortamda atomlaşmayı geciktiren anyonlar oluşur ve kimyasal girişime neden olarak düşük absorbands sonuçlarının elde edilmesine sebep olur. Ortamda fazla sülfat veya fosfat bileşenleri varsa kalsiyum absorbandsında azalma gözlenmesine yol açar. Örneğin, belirli bir kalsiyum derişiminde anyon/kasyon oranı yaklaşık 0,5 oluncaya kadar artan sülfat veya fosfat derişimiyle, absorbands yaklaşık doğrusal olarak azalır; sonra absorbands, orijinal değerin % 30-50'sinde dengelenir ve anyon derişiminden bağımsız olur.

Uçuculuğu düşük türler oluştuğu zaman meydana gelen girişimler yüksek sıcaklık kullanımıyla elinine edilebilir veya azaltılabilir. Ayrıca, kasyon olan serbestleştirici reaktifler kullanılarak girişim yapan türle seçici reaksiyon veren ve/veya analitle etkileşimi önlenir. Örneğin aşırı lantan iyonu ilave edilerek kalsiyum tayininde olması muhtemel fosfat girişimi engellenmiş olur. Bu durumda lantan, girişim yapan bileşenlerle yer değiştirir.

Analitle kararlı fakat uçucu tür oluşturan koruyucu reaktifler (EDTA, 8-hidroksikinolin ve 1-pirolidin karboditiyonik asidin amonyum tuzu olan APDC)'de girişimi önlemek için kullanılmaktadır.

3.5.1.2 Ayrışma dengeleri

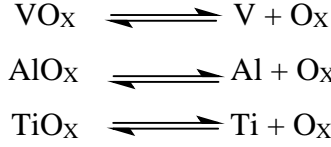
Metalik bileşenlerin elemental hale dönüşmesine alev sıcaklığında gaz halindeki çevresinde yer alan, sayısız birleşme ve ayrılma reaksiyonları neden olmaktadır. Bu reaksiyonlar termodinamik yasalarla incenebilen ve birçoğu tersinirdir. Bu yüzden, M analit atomunun yer aldığı bir dengeyi;



ile gösterilebilir.

Oksijenden başka anyonları içeren ayrışma dengelerinin de, alev emisyon ve absorpsiyonunu etkilemesi olasıdır. Örneğin, sodyumun emisyon kuvveti, fazla HCl'li ortamda denge etkisiyle meydana gelen azalmadır. İlave edilen HCl'den oluşan klor atomları atomik sodyum derişimini azaltır ve böylece çizgi şiddeti düşer. Bu tür

girişimlerin diğer bir örneği, alüminyum veya titan yanında vanadyumun absorpsiyonunun yükselmesidir. Bu girişim, yakıtı az alevden ziyade yakıt yönünden zengin alevlerde önemli derecede kendini gösterir. Bu etkiler, alevde daima bulunan O ve OH gibi türlerle üç metalin etkileştiği düşünülerek kolaylıkla açıklanır. Oksijen-verici türler Ox genel formülü ile verilirse, bir seri denge reaksiyonu şöyle yazılabilir:



Yakıtça zengin, yanma karışımlarında Ox derişimi zaten düşüktür ve numunelerde alüminyum veya titan mevcut olduğu zaman iyice düşer ki, Ox derişimi yeterince azalır. Bu, ilk dengenin sağa kaymasına neden olarak metal derişimini ve dolayısıyla absorbansı da artırır. Diğer taraftan, yakıtça fakir karışımlarda, Ox derişimi, metal atomlarının toplam derişimine oranla çok yüksektir. Bu yüzden alüminyum veya titan ilavesi Ox derişimini hemen hemen değiştirmez. Bu yüzden, ilk denge önemli derecede bozulmaz.

3.5.1.3 İyonlaşma dengeleri

Yükseltgen olarak hava içeren yanma karışımlarında atom ve moleküllerin iyonlaşması daha azdır ve bu nedenle ihmal edilebilir düzeydedir. Ayrıca, yükseltgen gaz olarak O₂ ve N₂O'nun kullanıldığı alevlerin yüksek sıcaklığında iyonlaşma daha önemli olur ve bu nedenle ortamda fazlaca miktarda serbest elektron varlığını gösterir. Burada M nötral atom ve molekülü ve M⁺ ise onun iyonunu göstermektedir (Skoog ve diğ., 1997).



Yukarıdaki reaksiyon için K denge sabiti şöyledir (3.1);

$$K = \frac{[\text{M}^+] \cdot [e^-]}{[\text{M}]} \quad (3.1)$$

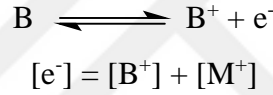
Alevde diğer elektron kaynaktan yoksa bu eşitlik (3.2);

$$K = \left(\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \right) \cdot p \quad (3.2)$$

şeklinde yazılır. Burada α , M'nin iyonlaşma kesridir ve p iyonlaşmadan önce gaz halindeki çözücüde, metalin kısmi basıncıdır.

Çizelge 3.4'de alev emisyon spektroskopide kullanılan yaklaşık koşullar altında birkaç metal için hesaplanmış iyonlaşma kesrini gösterir. Sıcaklıklar sırasıyla hava/asetilen ve oksijen/asetilen alevlerinde var olan koşullara karşılıktır.

Alevde diğer iyonlaşabilir metallerin varlığında bir metalin iyonlaşma derecesi kuvvetle muhtemel etkilenecektir. Yani, ortamda sadece M türleri yoktur, B türlerini içerir ve B aşağıdaki eşitliğe göre iyonlaşırsa, M'nin iyonlaşma derecesi, B'den oluşan elektronlar kütle etkisiyle azalma yönünde tepki verecektir. Bu şartlarda iyonlaşma derecesi tayininde B için ayrışma sabiti ve kütle denkliği ifadesini içeren hesaplamayı yapmak gerekir.

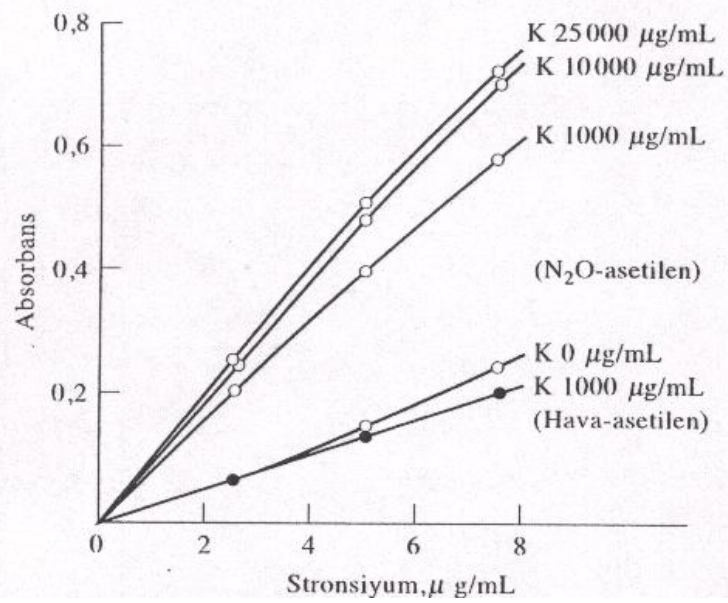


Çizelge 3.4 : Alev sıcaklıklarında metallerin yoğunlaşma derecesi.

Element	İyonlaşma Potansiyeli, eV	Belirtilen Basınç ve Sıcaklıkta İyonlaşma Kesri			
		P=10 ⁻⁴ atm		P=10 ⁻⁶ atm	
		2000 K	3500 K	2000 K	3500 K
Cs	3,893	0,01	0,86	0,11	>0,99
Rb	4,176	0,004	0,74	0,04	>0,99
K	4,339	0,003	0,66	0,03	0,99
Na	5,138	0,0003	0,26	0,003	0,90
Li	5,390	0,0001	0,18	0,001	0,82
Ba	5,210	0,0006	0,41	0,006	0,95
Sr	5,692	0,0001	0,21	0,001	0,87
Ca	6,111	3x10 ⁻⁵	0,11	0,0003	0,67
Mg	7,644	4x10 ⁻⁷	0,01	4x10 ⁻⁶	0,09

Alevdeki atom/iyon dengesinin varlığı, alev spektroskopide önemli bir sonuçtur. Örneğin alkali metallerinin özellikle potasyum, rubidyum ve sezyum için atomik emisyon ve absorpsiyon çizgilerinin şiddeti, karmaşık bir şekilde sıcaklıktan etkilenir. Boltzman eşitliğine göre, artan sıcaklıklarda, uyarılmış atomların popülasyonunda bir artış olur. Üstelik bu etkiye karşılık iyonlaşma sonucu atomların derişiminde de bir azalma görülür. Böylece daha düşük uyarma sıcaklıklarında yapılan alkali metal analizleri için uygun olur.

Alevde bağıl olarak yüksek derişimde elektron, iyonlaşma bastırıcı eklenerek iyonlaşma dengesindeki kayma etkileri de giderilebilir. Bu işlemin sonucunda, analitin iyonlaşma kesri azaltılmış olur. Bastırma etkisi, Şekil 3.5'de verilen Stronsiyum (Sr) kalibrasyon eğrisinde görülebilir. Sr iyonlaşması, Potasyum (K) iyonları ve elektronların artan derişimi ile azaldığı için, bu eğrilerin eğimlerinde büyük artış olur. Yükseltgen olarak hava yerine nitroz oksit kullanımında duyarlılık artar. Nitroz oksitle ulaşılan yüksek sıcaklık, plazmadaki stronsiyum bileşiklerinin buharlaşma ve bozunma hızını artırır.



Şekil 3.5 : Sr kalibrasyon eğrisine K derişiminin etkisi (Şener, 1986).

3.5.2 Spektral girişimler

Oyuk katot lambalarındaki emisyon çizgilerinin çok dar olmasından dolayı çizgilerin örtüşmesinden ileri gelen girişim az görülmekte ve girişimin oluşması için iki çizgi

arasında 0,1 Å'dan daha az fark olması gerekmektedir. Örneğin, alüminyumun 3082,15 Å'daki absorpsiyon çizgisine dayanan bir analizde, 3082,11 Å'daki bir vanadyum çizgisi girişim yapar. Girişim, alüminyum için bu çizgisi yerine 3092,7 Å'daki çizgisi kullanılarak önlenabilir.

Spektral girişimler, ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden de ileri gelir. Her ikisi de gelen ışın gücünü zayıflatır ve pozitif analitik hataya yol açar. Bu ürünlerin kaynağı yalnızca yanıcı ve yükseltgen karışımı olduğunda, düzeltmeler bir tanık çözelti aleve püskürtülerek absorbans ölçümünün yapılmasıyla kolayca sağlanabilir. Bu düzeltmenin ancak tek-ışın yollu cihazda olduğu gibi, çift-ışın yollu cihazlarda da uygulanması gerekir.

Matriks ürünlerinin spektral girişimleriyle alev atomlaştırma pek karşılaşmaz ve genel olarak sıcaklık ve yanıcı/yükseltgen gaz oranları değiştirilerek önlenir. Ayrıca, girişimin nedeni bilinirse, girişim yapan maddenin aşırısı ilave edilerek bu sorun ortadan kaldırılabilir. Standart numuneye eklenen matriks derişimi numune matriks derişiminden büyük olması halinde, numune matriksinin katkısı önemsiz olacaktır.

3.5.3 Fiziksel girişim

Fiziksel girişimler, çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans maddeden farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Çözeltilerin sisleşme verimi damlacık boyutunun yüzey gerilimine, viskozitesine ve yoğunluğuna bağlı olarak değişkenlik gösterir. Eğer bir çözeltinin viskozitesi fazla miktarda tuz eklenmesiyle artarsa daha az örnek emilimi sağlanır ve damlacıkları büyütür aleve ulaşan örnek miktarını azaltmış olur. Organik çözücülerin viskozitesi ve yoğunlukları sudan daha küçük olduğunda dolay bunların cihaza püskürtülmesi kolaylıkla olur. Böylece düşük yüzey gerilimine sahip olan matriksin sisleşmesinin daha iyi olmasını sağlar ve birim zamanda daha fazla örneğin aleve ulaşmasına yardım sağlamış olur. Bu girişim, standart ve örnek çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilir veya standart ekleme yöntemi uygulanarak bu problem giderilebilir (Skoog ve diğ., 1997).

3.5.4 İyonlaşma girişimi

Özellikle sıcak alevlerde çoğu element az veya çok iyonlaşma eğilimi gösterir; böylece temel düzeydeki toplam atom sayısının azalmasına neden olarak duyarlılığı düşürür. İyonlaşma girişimi iki yöntemle ortadan kaldırılabilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alev kullanılarak yapılabilir. Örneğin, alkali metalleri hava/asetilen gaz alevinde büyük ölçüde iyonlaştıklarından dolayı soğuk olan hava/hidrojen gazı alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Fakat bu metot elementlerin çoğu için uygun değildir. Çünkü soğuk alevde atomlaşma verimi azaldığından dolayı kimyasal girişim ortaya çıkar (Skoog ve diğ., 1997).

3.6 AAS'de Nicel Analiz

3.6.1 Kalibrasyon eğrilerinin kullanılması

Atomik absorpsiyonda, absorbans doğrudan derişimle bağlantılı olan Lambert Beer yasasına uygundur. Bununla birlikte, doğrusallıktan sapma ile de sık sık karşılaşılr ve doğrusal ilişkinin olup olmadığını deneysel olarak belirlemeden atomik absorpsiyon analizlerini gerçekleştirmek bir hayli zor olmaktadır. Bu nedenle, süreklilik arzeden analizlerde, numunede bulunan bileşenlerin derişim aralığını içeren bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır. Ayrıca atomlaştırma ve absorbans ölçümlerinde analiz yapılırken, en az bir standart çözeltinin absorbansının ölçülmesi gereklidir (daha doğrusu analit derişimini kapsayan en az iki standart kullanılmalıdır). Orijinal eğriden standardın herhangi bir sapması analitik sonucu düzeltmede kullanılabilir (Skoog ve diğ., 1997).

3.6.2 Standart ilave yönteminin kullanılması

Standart akleme yöntemi, numune matriksi tarafından oluşabilecek kimyasal girişimlerin etkisini gidermek için atomik absorpsiyon spektroskopisinde sürekli olarak kullanılmaktadır. Ancak analiz edilecek örnek miktarının az olması veya analiz basamaklarındaki analitik işlemlerin uzun ve yorucu olması durumunda standart ilave yönteminin kullanılması bazen mümkün olmayabilir (Skoog ve diğ., 1997).

3.6.2.1 Doğruluk

Doğruluk, “ölçüm sonuçlarının gerçek veya kabul edilen değere yakınlığını” belirtir. Doğruluk bir sonuç ile gerçek değer arasındaki yakınlığı ölçmekte, kesinlik ise aynı yolla ölçülen birçok sonuç arasındaki yakınlığı açıklamaktadır. Kesinlik, bir ölçmenin basit olarak tekrarlanmasıyla tayin edilir (Skoog ve diğ., 1997). Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilmektedir (3.3);

$$E = \frac{(X_i - X_t)}{X_t} \cdot 100 \quad (3.3)$$

Mutlak hata: Bir X_i büyüklüğünün ölçümündeki mutlak hata $E = X_i - X_t$ eşitliği ile verilir. Buradaki X_t , söz konusu büyüklüğün gerçek değer kabul edilen değeridir.

Bağıl hata: Genellikle mutlak hatadan daha faydalı bir büyüklüktür. Yüzde bağıl hata şu eşitlikle ifade edilir.

3.6.2.2 Kesinlik

Ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların yakınlığını gösterir. Genellikle standart sapma ile verilir (Skoog ve diğ., 1997).

3.6.2.3 Standart Sapma

Çok sayıda verinin kesinliğinin bir ölçüsü olan standart sapma şu eşitlikle verilir (3.4).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2}{N - 1}} \quad (3.4)$$

(N: Eleman sayısı, X_i : iksinci eleman, μ : Aritmetik Ortalama.)

3.6.2.4 Ortalama Değerin Güvenilirliği

Genel olarak laboratuvar koşullarında sonuçlar az sayıda analiz yapılarak değerlendirilir. Bu durumda elde edilen ortalama değer gerçek değerden farklı olabilir. Verilen sonuç değerinin hangi güvenilirlik seviyesinde ve verilen hata sınırları içerisinde kabul edilebileceğinin belirtilmesi gerekir. Güvenilirlik sınırları % kaç olasılıkla, verilen ortalama değerinin belirtilen standart sapma değerleri arasında olduğunu

gösterir. Genelde kullanılan güvenilirlik seviyesi %95'dir, buna karşı gelen hata sınırları $\pm 1,96 S$ 'dir (Skoog ve diğ., 1997)..

3.6.2.5 Duyarlılık

Derişim (C)'ye karşı, sinyal (I) değişiminin eğimi DC/DI değeri duyarlılık olarak tanımlanır. AAS için duyarlılık $1/Eğim$ olarak alınır ve genelde 0,0044 Absorbans veren derişim duyarlılık olarak tanımlanır (Skoog ve diğ., 1997).

3.6.2.6 Tayin sınırı ve dinamik aralık

Gözlenebilme sınırı $3S$ ile verilirse dahi çok düşük olduğundan gerçek tayinler için sınır standart sapma değerinin eşdeğer derişimin bazen 5 veya 10 katı olarak alınır ki, bu değer tayin sınırı olarak tanımlanır. Sinyalin derişimle doğrusal olarak değiştii aralığa dinamik aralık denir. Genellikle sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapma eğilimi gösterir ve eğimin azalmasına neden olur. Pek çok yöntem için dinamik aralık tayin sınırı ile bükülmenin başladığı nokta olarak kabul edilmektedir (Skoog ve diğ., 1997).

3.6.2.7 Sinyal/Gürültü oranı

Sinyal/gürültü (S/N) oranının yüksek olması yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliğine bağlıdır. S/N oranı azalırsa % Bağıl Standart Sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. S/N oranı artması cihaz özelliğine, kullanılma zamanına ve örneklemedeki başarılarla doğrudan ilgilidir (Skoog ve diğ., 1997).

4. MATERYAL VE METOD

4.1 Materyal

4.1.1 Çalışma Sahası

Bu çalışma, Marmara Bölgesi'nin Trakya tarafında yer alan Kırklareli il merkezinin 4 km batısında bulunan Atatürk Toprak, Su ve Tarımsal Meteoroloji Araştırma Enstitüsüne bağlı tarım arazisinde ve ilin 10 km batısında bulunan Kavaklı Beldesinde çiftçi tarım arazilerinde gerçekleştirilmiştir. Kırklareli ili, Istranca ve Ergene bölümleri üzerinde bir sınırdır. $41^{\circ} 14' - 42^{\circ} 00'$ kuzey enlemleri ile $26^{\circ} 53' - 28^{\circ} 13'$ doğu boylamları arasında yer alır. İlin kuzeyinde Bulgaristan, doğusunda Karadeniz, güney-doğusunda İstanbul, güneyinde Tekirdağ, batısında Edirne bulunur. Merkez ilçenin denizden yüksekliği 266 m, ilin yüzölçümü 6550 km^2 'dir.



Şekil 4.1 : Çalışma sahası.

4.1.2 İklim

Istıranca Dağları'nın, nemli ve serin rüzgârlara açık kuzey yamaçlarında yağış miktarı yüksektir. Eteklerinden yükseklerle doğru çıktıkça yağış miktarı da artar. İstıranca Dağları'nın doruk çizgisinin güneyinde, yüksek ve engebeli dağ örünü, yerini, yumuşak eğimli, yaylara, kayınlar da yerini meşe ve gürgenlere bırakır ve burada ki yağışlarda azalır. Tahribat yüzünden azalan ormanlar, güneye doğru dağınık halde uzanır. Sıcaklık da güneye doğru artar ve böylece iklim de iki farklı yapı gösterir. Karadeniz kıyıları bol yağışlı, kışları oldukça sert, yazları serin; iç kısımlarda ise yazlar sıcak, kışlar sert geçmektedir ve kış yağışları daha çok kar şeklindedir.

Ayçiçeği büyüme ve gelişme sırasında sıcaklığa karşı duyarlı bir bitkidir. Tohumlarının çimlenebilmesi için toprağın sıcaklık aralığı 8-10°C olması gerekmektedir. Ayrıca ayçiçeği toprağın pH aralığı 6.0-7.2 arasında olup büyüme ve gelişme sırasında sıcaklığın 21-24°C olduğu şartlarda en iyi şekilde yetiştirilebilmektedir (Şemsettin, 2007). Ayçiçeği gelişme döneminde (Mayıs-Haziran-Temmuz- Ağustos) 2015 yılında 95.1 mm yağış düşmüştür ve ortalama sıcaklık değeri ise 22.3°C olarak ölçülmüştür (Özcan ve diğ., 2017).

4.1.3 Numune toplama

Bu çalışmada, TÜBİTAK-113Y529 nolu projesinin 2015 yılına ait toprak ve ayçiçeği-bitkisinin aksamalarının (kök, gövde, yaprak, kafa ve çekirdek) numuneleri kullanıldı. Bu numuneler Kırklareli Merkez ve Kavaklı beldesinde iki farklı pH değerine sahip olan tarım arazilerinde toplandı. Çalışmada örneklemelerin yapıldığı zaman ve bitki aksamalarının alındığı dönemler Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 : Numune örnekleme planlaması ve toplanması zamanları.

Örnekleme Zamanı	Ayçiçeği bitkisinin aksamaları ve yetiştiği toprak					
	Toprak	Kök	Gövde	Yaprak	Kafa	Çekirdek
1.Ekim (1.hafta)	+	+	+	+	-	-
2.Gelişme (6.hafta)	+	+	+	+	+	-
3.Hasat	+	+	+	+	+	+

4.1.4 Çalışma arazilerinin toprak özellikleri

Birinci lokasyon (Kırklareli Merkez), Atatürk Toprak, Su ve Tarımsal Meteoroloji Araştırma Enstitüsüne ait deneme tarım arazisinin toprak bilgileri, tın toprak

bünyesine ve nötr pH özelliğine sahiptir. İkinci lokasyon olarak Kavaklı Beldesi tarım arazisine ait toprak bilgileri, toprak bünyesi kum olan ve asit pH özelliğine sahiptir. Çalışma alanlarına ait toprakların bazı fiziksel ve kimyasal analizleri Çizelge 4.2’ de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Çalışma alanlarına ait topraklarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Çalışma Alanı	pH	Hacim Ağırlığı gr/cm ³	Bünye Sınıfı		
			% Kil	% Silt	% Kum
Kırklareli Merkez	7,28	1,50	22,92	31,25	45,83
Kavaklı	4,95	1,82	22,92	18,75	58,33

4.1.5 Çalışmada kullanılan İmazamoks herbisit’ in özellikleri

Çalışmada kullanılan İmazamoks içerikli herbisit suda çözünen formülasyona sahip olup, 40 gr/L İmazamoks aktif madde içermektedir. Herbisit ayçiçeği bitkisi 4-10 gerçek yaprak döneminde, 125 mL/da hesabı (bitkiye uygulama dozu ticari ürünün etiketi üzerinde firmanın tarla koşulları için önerdiği 125 ml/da olacak şekilde) ile canavar otu, darıcan, domuz pıtrağı, horozibiği, köpek üzümü, kırmızı köklü tilkikuyruğu, sirken ve çobandeğneği zararlılarına karşı kullanılmaktadır.

İmazamoks (2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-okso-1H-imidazol-2-yl]-5-(metoksimetil)-3-pridinkarboksilik asit) 305,33 g/mol molekül ağırlığına sahip olan ve herbisit olarak kullanılan bir bileşiktir. pH 5, 7 ve 9’ da yarılanma ömrüne sahip kararlı bir yapıdadır ve hidroliz ile bozulma karşısında kararlı bir bileşiktir. Çalışmada kullanılan ayçiçeği bitkisinin tohumu IMI Toleranslı ‘SANAY MR AYÇİÇEK TOHUMU’, güçlü, güvenli ve yüksek verimli ayçiçeği çeşididir. IMI grubu ilaçlara karşı yüksek oranda dayanıklı olan bu herbisit, 2007 üretim sezonunda büyük problem yaratan Mildiyö (köse) hastalığına karşı yüksek derecede dayanıklı ilk tescilli çeşididir.

Çalışmada, ayçiçeği bitkisi 4-10 gerçek yaprak sayısına ulaşıncaya 0, 125 ve 188 mL/da hesabı ile İmazamoks uygulaması yapılmış ve İmazamoks uygulama dozları:

- Örnekleme I1-kontrol grubu,
- Örnekleme I2- çiftçi uygulaması (125 mL/da) (5 g aktif madde),

➤ Örnekleme I3-çiftçi uygulamasının %50 fazlası (187.5 mL/da) (7.5 g aktif madde).

Çalışmada toprak ve bitkinin farklı aksamalarında İmazamoks kalıntılarını belirlemek amacıyla, toprak ve bitkide üç farklı dönemde örnekleme yapılmış ve toprak örnekleme;

➤ Örnekleme İmazamoks uygulamasını takip eden birinci hafta sonunda,

➤ Örnekleme altıncı hafta sonunda,

➤ Örnekleme hasat zamanında,

olmak üzere toprağın 0-30 ve 30-60 cm derinliklerinden alınmıştır. Bu çalışmada 30-60 cm derinlikten alınmış olan toprak örnekleri kullanılmıştır.

Bitki örnekleme ise;

➤ Örnekleme İmazamoks uygulama tarihinden 1 hafta sonra,

➤ Örnekleme bitkinin çiçeklenme fenolojik evresinde,

➤ Örnekleme hasat zamanında yapılmıştır.

4.1.6 Numune hazırlama

Belirtilen noktalardan toplanan örnekler laboratuvara getirilmiş ve ayçiçek bitkisi önce musluk suyu ardından %5' lik yıkama asidi çözeltisinden sonrasında 2 defa saf sudan geçirilerek yıkama işlemi yapıldıktan sonra etüvde 40°C'de kurutulmuştur. Kurutulan örnekler titanyum kaplı karıştırıcı yardımı ile öğütülerek, tartım işlemi için hazır hale getirilmiştir. Ayrıca toprak örnekleri de oda sıcaklığında kurutularak 450 mesh'lik elekten geçirilmiş ve numune kaplarına alınmış ve numaralandırma işlemi yapılarak analize hazır halde bekletilmiştir (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3).



Şekil 4.2 : Toplanan örneklerin numaralandırma işlemi.



Şekil 4.3 : Örneklerin numaralandırma işleminden sonra analiz için bekletilmesi.

4.2 Metot

4.2.1 Mikrodalgada çözünürleştirme işlemleri

Örneklerin ağır metal analizleri için çözünürleştirme işlemi sırasında CEM – MARS 6 marka mikrodalga kullanıldı (Şekil 4.4). Uygun çözünürleştirme işlemi için optimizasyon çalışmaları yapıldı. Bitki ve toprak örnekleri için en uygun çözme için güç ve sıcaklık taraması yapıldı (Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4). Bitkiler için en uygun çözünürleştirme metodu olarak 4. yöntem, toprak için ise 3. yöntem seçildi.



Şekil 4.4 : Örneklerin çözünürleştirilmesi için kullanılan mikrodalga fırın (orjinal).

Çizelge 4.3 : Bitki örnekleri için mikrodalga çözünürleştirme işlemi optimizasyon çalışmaları.

Yöntem	Güç (W)	Çözme zamanı (dk)	İlk sıcaklık (°C)	Son sıcaklık (°C)	Bekletilme zamanı (dk)	Toplam zaman (dk)
1	450	20	100	220	5	40
2	450	20	100	180	5	40
3	550	20	100	150	5	40
4	600	20	100	180	5	40
5	600	20	100	200	5	40
6	600	20	100	220	5	40

Çizelge 4.4: Toprak örnekleri için mikrodalga çözünürleştirme işlemi optimizasyon çalışmaları.

Yöntem	Güç (W)	Çözme zamanı (dk)	İlk sıcaklık (°C)	Son sıcaklık (°C)	Bekletilme zamanı (dk)	Toplam zaman (dk)
1	600	20	100	180	5	40
2	600	20	100	200	5	40
3	600	20	100	220	5	40

Mikrodalgada çözünürleştirilmesi için bitki aksamaları 3 paralel örnekleri ile 0,25-0,30 g aralığında analitik hassas terazide tartılıp 75 mL teflon kaplara aktarıldı. Mikro pipetler ile içerisine sırasıyla 1 mL % 35'lik H₂O₂ (Merck, 107209) ve 9 mL % 65'lik derişik HNO₃ (Merck, 100456 ve 100452) ilave edilerek mikrodalgada (Tablo 4.3 yöntem 4) çözünürleştirildi. Çözünen numuneler daha sonra falcon tüplerine alınarak, 7 dk boyunca 5000 rpm devirde 15 °C'de santrifüjlenip dekante edildi. Dekante edilen süpernatant su banyosunda 40-45 °C'de 2-3 mL kalana kadar buharlaştırıldı ve 50 mL

son hacme ultra saf su ile tamamlandı. Tamamlanan örnekler Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)' de okuma için hazır hale getirildi.

Toprak örneklerinin mikrodalgada çözünürleştirilmesi için 3 paralel örnekleri ile 0,5 g aralığında hassas terazide tartılıp teflon kaplara aktarıldı. Mikro pipetler ile içerisine sırasıyla içerisine 1 mL % 35'lik H₂O₂ (Merck, 107209), 9 mL % 65'lik derişik HNO₃ (Merck, 100456 ve 100452) ve 3 mL % 37'lik HCl ilave edilerek mikrodalgada (Tablo 4.4 yöntem 3) çözünürleştirildi. Çözünen numuneler daha sonra falcon tüplerine alınarak, 7dk boyunca 5000 rpm devirde 15 °C'de santrifüjlenip dekante edildi. Dekante edilen süpernatant su banyosunda 2-3 mL kalana kadar buharlaştırıldı ve 50 mL son hacme ultra saf su ile tamamlandı. Tamamlanan örnekler Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile okuma için hazır hale getirildi.

Aynı yöntemler şahit numunelerine de yapıldı ve cihazda çıkan absorbans sonuçları diğer örneklerden çıkarılarak gerekli hesaplamalar yapıldı.

Analiz metodunun doğruluğu ve kesinliği doğruluğu ve kesinliği NIST® CRM® 1570a sertifikalı referans madde (ıspanak yaprağı) analizi ile doğrulanmıştır.

4.2.2 İmazamoks analizi için QuEChERS ekstraksiyon metodu

Toprak ve bitki örnekleri homojenize haline getirildikten sonra 1 gramlık örnekler 50 mL'lik falkon santrifüj tüpüne alınıp, üzerine 2.5 mL ultra safsu ve 20 mL heksan-diklormetan (1:1, v/v) karışımı eklenerek vorteks ile ekstrakte edildi. 5 °C ve 5 dakika 7000 rpm'de santrifüjlendi. Katı faz-sulu faz ve organik faz birbirinden ayrıldıktan sonra QuEChERS metodu uygulandı. Bunun için öncelikle organik faza AOAC 2007.01 Ekstraksiyon Kiti (6 g MgSO₄, 1.5 g sodyum asetat) eklenerek vortekslenmiş, aynı şartlarda santrifüj işlemi yapıldı. Süzüntü QuEChERS dSPE temizleme kolonundan (400 mg PSA, 1200 mg MgSO₄ içeren) geçirildi. Bunun için 12'li vakum manifold sistemi kullanılmıştır. Alınan karışım azot altında uçurma sistemi kullanılarak kuruluğa kadar buharlaştırıldı (çözücünün buharlaştırılarak kalıntının zenginleştirilmesi aşamaları, azot gazı altında yapılarak evaporatördeki sıcaklık 35- 40 °C'yi geçmemiştir).



Şekil 4.5 : Evaporator ile örnekleri hazırlama aşaması (orijinal).

Sonrasında 1 mL hekzan ile çözülerek 0.45 µL'lik filtreden geçirilerek 1.5 mL'lik viallere alındı. Hazır hale getirilen örneklerin analizi GC-MS cihazı ile yapıldı. Aynı örnek cihaza 5 kez enjekte edilerek İmazamoks hesaplamaları yapıldı.

4.3 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

4.3.1 Standart çözeltilerin ve reaktiflerin hazırlanması

Metallerin standart çözeltileri için 1000 mg/L'lik NIST stok çözeltileri kullanıldı. Stok çözeltiden 20 mg/L'lik ara stok hazırlanıp bundan da gerekli seyreltmeler yapılarak analizi yapılacak metaller (Pb, Cu, Cd, Ni, Co, Hg, As ve Se) için uygun çalışma aralığında standartlar hazırlandı. Pb için; 0,025 – 2 mg/kg aralığında, Cu için; 0,05 – 5 mg/kg aralığında, Cd için; 0,025 – 3 mg/kg aralığında, Ni için; 0,025 – 2 mg/kg aralığında, Co için; 0,1 – 5 mg/kg aralığında, Hg için; 1 – 100 ug/kg aralığında, As için; 10 – 500 ug/kg aralığında, Se için; 0,1 – 2 mg/kg aralığında, standart çözeltiler 1 M HNO₃'de çözülerek hazırlandı.

İmazamoks standardı asetonitril içinde 5000 mg/kg'lık stok standardı hazırlandı. Buradan da 5 mg/kg'lık ara çözeltisi hazırlandı. Kalibrasyon grafiğini çizmek için ara stoktan seyreltmeler yapılarak 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 ug/kg'lık standart çözeltiler hekzan içinde hazırlandı. GC-MS için optimizasyon çalışmalarında 100 ug/kg'lık mix pestisit standardı kullanıldı.

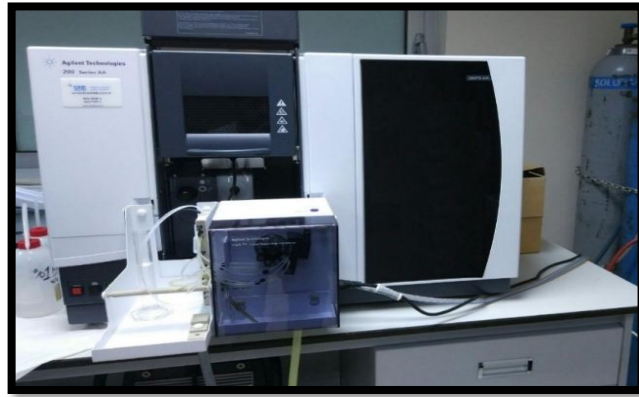
4.4 Kullanılan Cihazlar

Metallerin analizleri (Cd, Cu, Pb, Ni ve Co) için Agilent 240 AA Duo sytem model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) kullanıldı.



Şekil 4.6 : Metal analizleri için kullanılan AAS cihazı (orijinal).

Düşük miktarda bulunan metaller (Hg ve As) için hidrür sistemli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (HGAAS) kullanıldı. Hidrür sistemde, analiz sırasında hidrürleştirici olarak 0,1 M NaBH_4 'ün 0,1 M NaOH içerisinde hazırlanmış çözeltisi kullanılmıştır. Numune 8 M HCl ile asitlendirildikten sonra reaksiyon sarmalı içerisinde NaBH_4 ile karıştırılarak Hg ve As metallerinin hidrürleşip sıfır değerlikli buharlarının oluşması sağlanmıştır. Hg elementi analizinde yalnızca soğuk buhar tekniği kullanılırken As elementi analizinde, soğuk buhar akan kuartz hücre bir yandan da hava/asetilen alevi ile ısıtılarak atomların aktifleştirilmesi sağlanmıştır.



Şekil 4.7 : Düşük miktardaki metal analizlerinde kullanılan hidrür sistemli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (orijinal).

Analiz metodunun doğruluğu ve kesinliği doğruluğu ve kesinliği NIST® CRM® 1570a sertifikalı referans madde (ıspanak yaprağı) analizi ile doğrulanmıştır.

Metal analizi için ilgili parametreler Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5 : Metaller için AAS ile ilgili parametreler

Analiz Hattı (nm)	Lamba Akımı(mA)	Kullanılan Alev	Yarık Genişliği (nm)	LOD ve LOQ Tayin Sınırı (mg/L veya *ug/L)	
<u>Pb</u>	217.0	10.0	Hava/Asetilen	0.2	0.028 – 0.090
<u>Cu</u>	324.8	0.5	Hava/Asetilen	4.0	0,003 – 0.011
<u>Cd</u>	228.8	0.5	Hava/Asetilen	0.5	0.005 – 0.016
<u>Ni</u>	352.5	4.0	Hava/Asetilen	0.2	0.012 – 0.039
<u>Co</u>	240.7	0.2	Hava/Asetilen	0.2	0.060 – 0.210
<u>Hg</u>	253.7	4.0	Soğuk Buhar	0.5R	*0.008 – 0.029
<u>As</u>	197.2	10.0	Hava/Asetilen	1.0	*3.55 – 11.8
<u>Se</u>	204.0	10.0	N ₂ O/ Asetilen	1.0	0.11 – 038

İmazamoks’un kantitatif analizi için gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS) cihazı kullanıldı.



Şekil 4.8 : İmazamoks kantitatif analizi için kullanılan GC-MS (orjinal).

GC-MS için HP-5 MS IU kapiler kolon (30 m X 250 µm X 0.25 µm) ve 5975C (Agilent) inert MSD mass dedektöre sahip 7890A (Agilent) model GC-MS cihazı kullanıldı. GC-MS’de 70 eV iyonizasyon enerjiye sahip elektron iyonizasyon sistemi ve taşıyıcı gaz olarak %99.999 saflıkta He kullanıldı.

Çizelge 4.6 : GC cihazı çalışma parametreleri.

GC Enjeksiyon koşulları	
Mod	PTV Solvent Vent
Enjeksiyon Hacmi	3 µl
Isıtıcı	250°C
He Gaz Akışı	1 mL/dk.
Toplam Akış Hızı	64 mL/dk.
Septum Boşaltma Akışı	3 mL/dk.
Sıcaklık Programı	0.1 dakika boyunca sıc. 70°C, sonrasında sıc. 600-300°C arasında
Hava Tahliye Akış Hızı	60 mL/dk 2 dakika
Transfer Hattı Sıc. Prog.	150°C sıc. için 0-29 dk 250°C sıc. için 0-29 dk

GC Fırın sıcaklık programı		
Ramp (°C/dk)	Sıcaklık (°C)	Tutunma Zamanı
	70	
5	150	5
2	280	2
	300(Post Run)	3

Çizelge 4.7 : MS bilgileri ve hedef iyonlar.

MS Bilgisi			
Acquisition Modu	SIM	Tutunma zamanı (RT)	25,3-25,5
Solven Delay	20.00 min	Temel pik	221.00
Gain Faktör	5.00	İyon 1	290.00
Ortaya Çıkan EM Voltajı	1918	İyon 2	291.00
MS Kaynak Sıcaklığı (°C)	230, maksimum 250	İyon 3	305.00
MS Dörtlü Sıcaklık (°C)	150, maksimum 200		

Laboratuvar çalışmalarında kullanılan kimyasal listesi Çizelge 4.8' de verildi.

Çizelge 4.8 : Kullanılan kimyasalların listesi.

Kimyasal	Marka	Menşei
HCl %37 EMSURE ®	MERCK	Almanya
Nitrik Asit %65 EMSURE ® (max. 0,005mg/kg Hg)	MERCK	Almanya
Hekzan %97 CHROMASOLV ® (GC)	MERCK	Almanya
Hidrojen Peroksit	MERCK	Almanya
Diklorometan CHROMASOLV ®	MERCK	Almanya
Hidrojen Peroksit %35 EMSURE ®	MERCK	Almanya
NaBH ₄ (Granül)	MERCK	Almanya
AAS Kalibrasyon standartları 1000mg/kg Certipure ®	MERCK	Almanya
San Joaquin Soil NIST® SRM® 2709a	Sigma-Aldrich	ABD
Trace elements in spanish leaves NIST® SRM® 1570a	Sigma-Aldrich	ABD
Asetilen - C ₂ H ₂ %99.999 Saflıkta	HABAŞ	TÜRKİYE
Nitröz Oksit - N ₂ O %99.999 Saflıkta	HABAŞ	TÜRKİYE
Argon - Ar %99.999 Saflıkta	HABAŞ	TÜRKİYE
Herbisit (İmazamoks)	Sigma-Aldrich	ABD
Diğer Sarf ve Malzemeler		

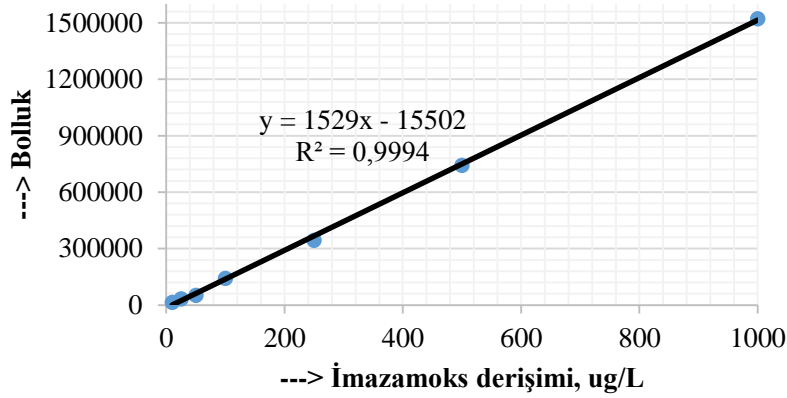
Hazırlanan örneklerin analizi için kullanılan cihazların listesi Çizelge 4.9’de verildi.

Çizelge 4.9 : Kullanılan cihazların listesi.

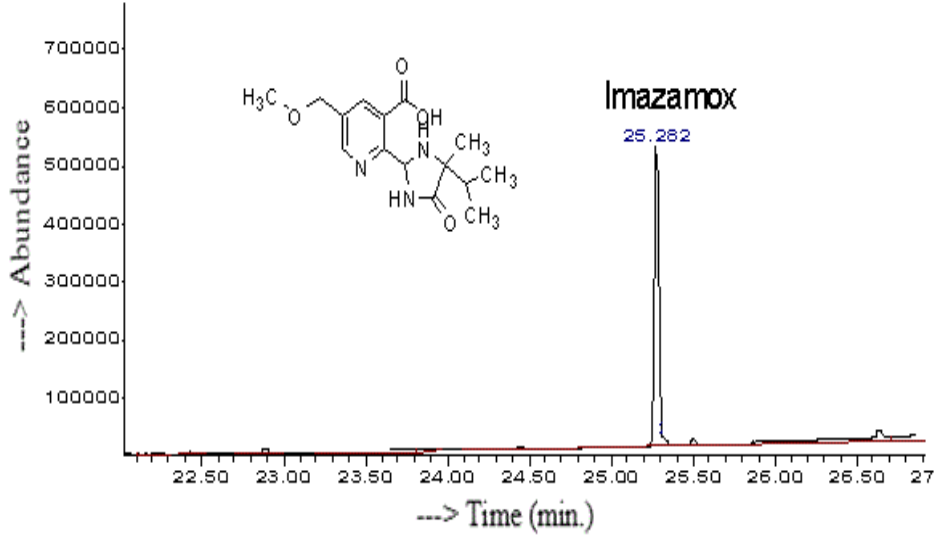
Cihaz	Marka	Model	Menşei
GC-MS	Agilent Technologies	5975C	ABD
AAS	Agilent Technologies	240 FS AA	ABD
Hydride Generator	Agilent Technologies	VGA77	ABD
Mikrodalga	CEM	MARS 6	ABD
Evaporator	Teknosem	TAB 40-WEL	Türkiye
Santrifüj	Hettich	Universal 320	Almanya
USS Cihazı	ELGA	Purelab Options-Q7	İngiltere
Etüv	NÜVE	KD400	Türkiye
Öğütücü	BOSCH	MCM3501M	Almanya
Mikropipet	ISOLab	Ayarlı oktavlanabilen(Tek kanallı)	Hollanda
Vessel	CEM	MARSXpress	ABD
Terazi	AUX220	SHIMADZU	JAPONYA

4.5 İmazamoks ve Analizi Yapılan Metallerin Kalibrasyon Grafikleri

İmazamoks standartlarından hazırlanan 10-1000 ug/L aralığında çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.9'da verilmiştir. %RSD aralığı 0.03-6.5 aralığında belirlendi.

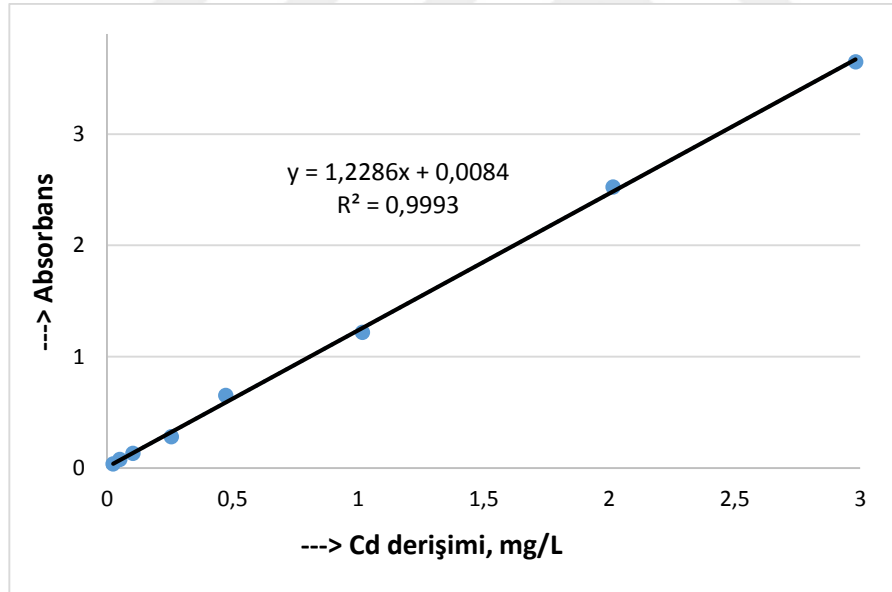


Şekil 4.9 : GC-MS ile elde edilen İmazamoks kalibrasyon grafiği.



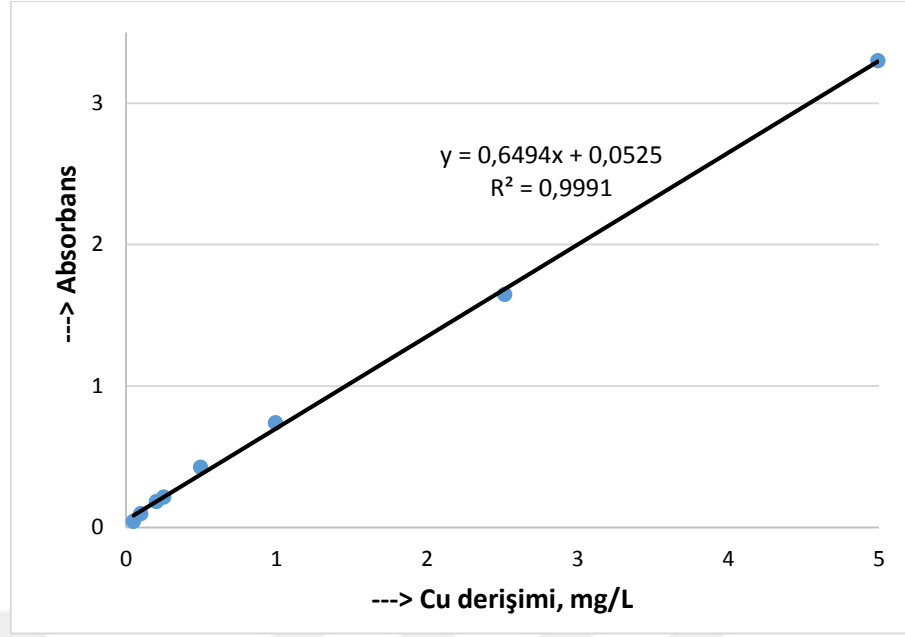
Şekil 4.10 : İmazamoks standardının kromatogramı.

Cd standartlarından hazırlanan 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2 ve 3 mg/kg'lik çözeltiler FAAS' de absorbanları okunarak Şekil 4.11 grafiği elde edildi. %RSD değerleri 0.0 – 2.6 aralığında belirlendi.



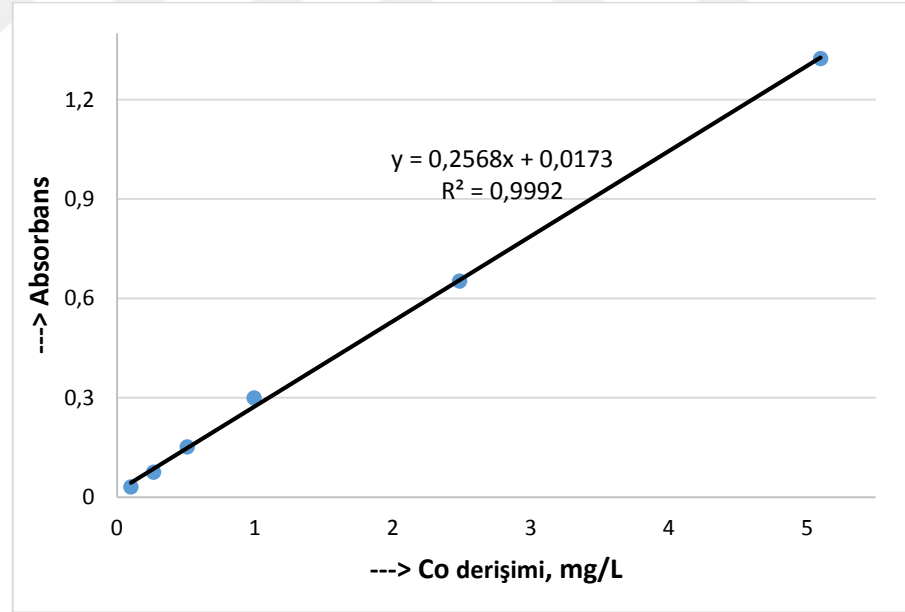
Şekil 4.11 : FAAS ile elde edilen Cd kalibrasyon grafiği.

Cu standartlarından hazırlanan 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2.5 ve 5 mg/kg'lik çözeltilerin FAAS' de absorbanları okundu Şekil 4.12 grafiği elde edildi. %RSD değerleri 0.3 – 2.8 aralığında belirlendi.



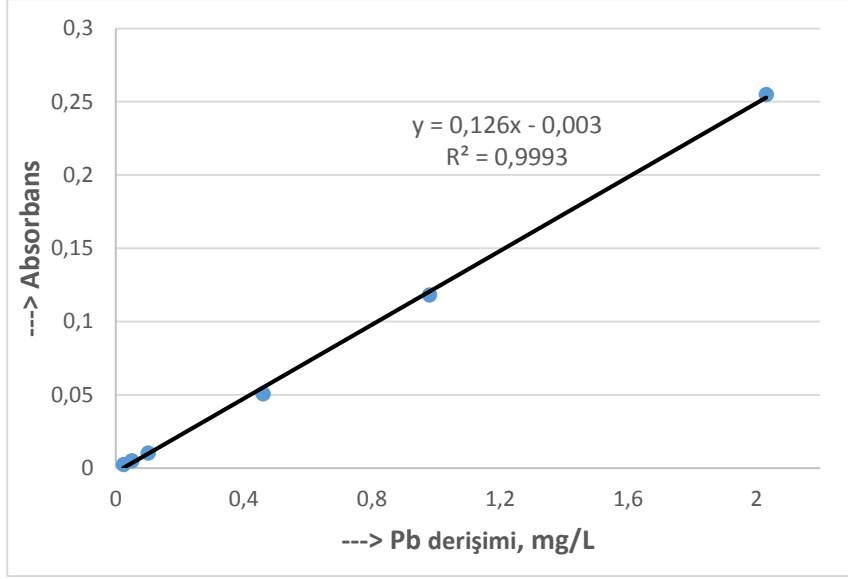
Şekil 4.12 : FAAS ile elde edilen Cu kalibrasyon grafiği.

Co standartlarından hazırlanan 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2,5 ve 5 mg/kg'lık çözeltilerin FAAS' de absorbansları okunarak Şekil 4.13 grafiği elde edildi. %RSD değerleri 0.5 – 3.0 aralığında belirlendi.



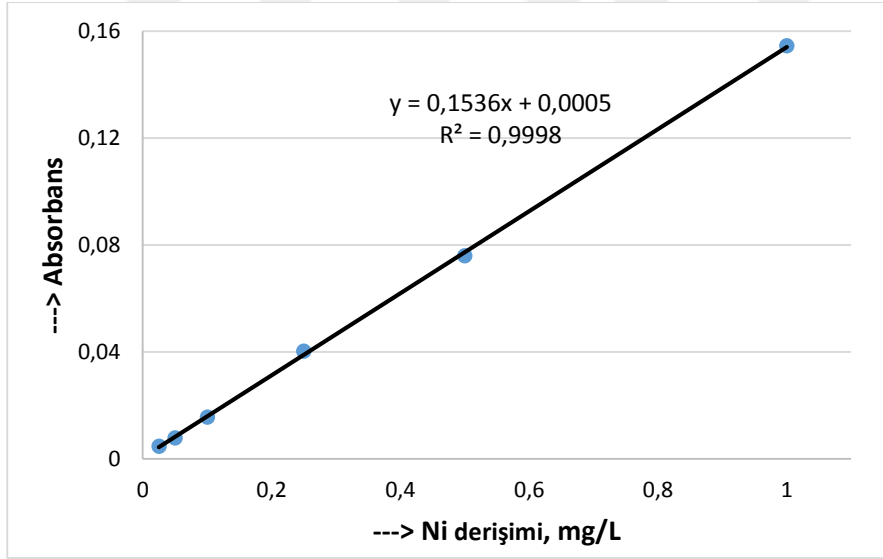
Şekil 4.13 : FAAS ile elde edilen Co kalibrasyon grafiği.

Pb ara stok standart çözeltilerinden hazırlanan 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1 ve 2 mg/kg'lık çözeltiler FAAS' de absorbansları okundu ve Şekil 4.13' deki çalışma grafiği elde edildi. %RSD değerleri 0.5 – 9.8 aralığında belirlendi.



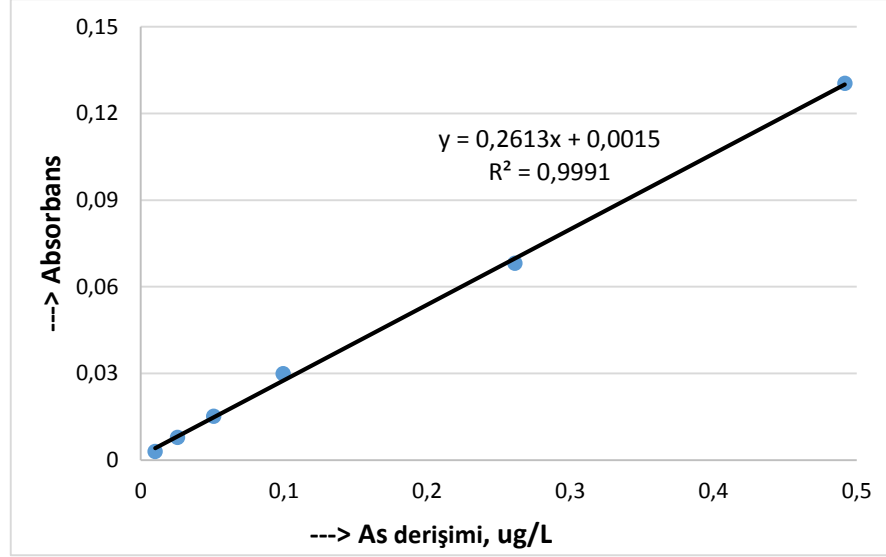
Şekil 4.14 : FAAS ile elde edilen Pb kalibrasyon grafiği.

Ni ara stok çözeltilerinden 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1 ve 2 mg/kg'lik çözeltiler hazırlanarak FAAS' de absorbansları okundu. Şekil 4.14'de çalışma grafiği görülmektedir. %RSD değerleri 0.2 – 1.9 aralığında belirlendi.



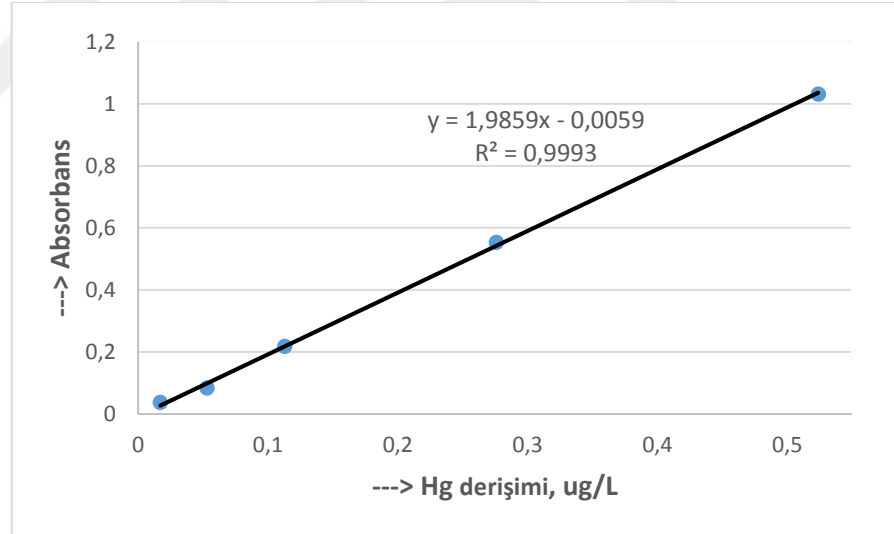
Şekil 4.15 : FAAS ile elde edilen Ni kalibrasyon grafiği.

As standartlarından hazırlanan 10, 25, 50, 100, 250 ve 500 ppb'lik çözeltilerin HGAAS' de absorbansları okunarak Şekil 4.15 grafiği elde edildi. %RSD değerleri 0.1 – 2.6 aralığında belirlendi.



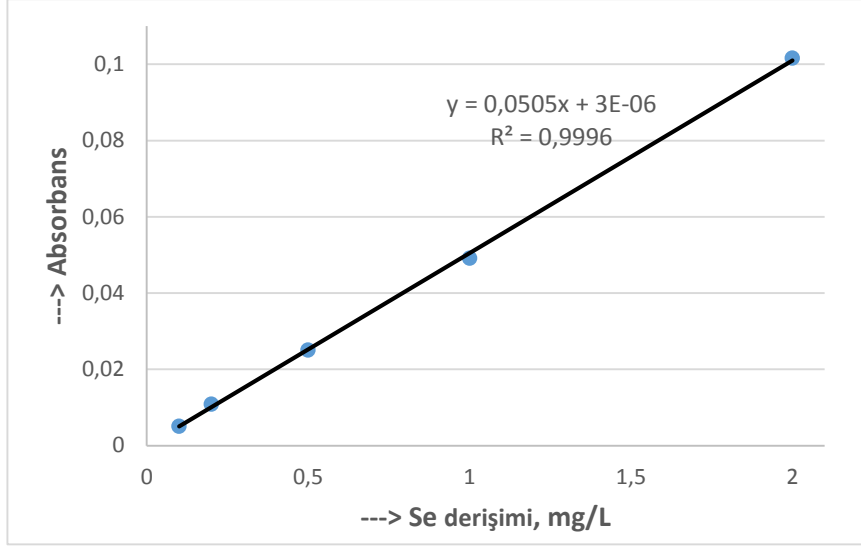
Şekil 4.16 : HGAAS ile elde edilen As kalibrasyon grafiği.

Hg standartlarından hazırlanan 1, 5, 10, 25, 50 ve 100 ppb'lik çözeltiler hazırlandı ve CVAAS' de absorbansları okundu. Şekil 4.16'daki çalışma grafiği elde edilmiştir. %RSD değerleri 0.2 – 3.0 aralığında belirlendi.



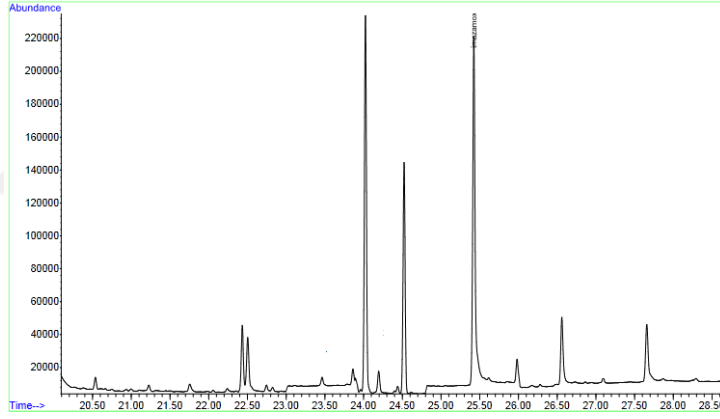
Şekil 4.17 : CVAAS ile elde edilen Hg kalibrasyon grafiği.

Se ara stok çözeltilisinden hazırlanan 0.1, 0.25, 0.5, 1 ve 2 mg/kg'lik çözeltilerin FAAS' de absorbansları okundu ve çalışma grafiği Şekil 4.17'de gösterilmiştir. %RSD değerleri 0.3 – 2.1 aralığında olduğu belirlendi.

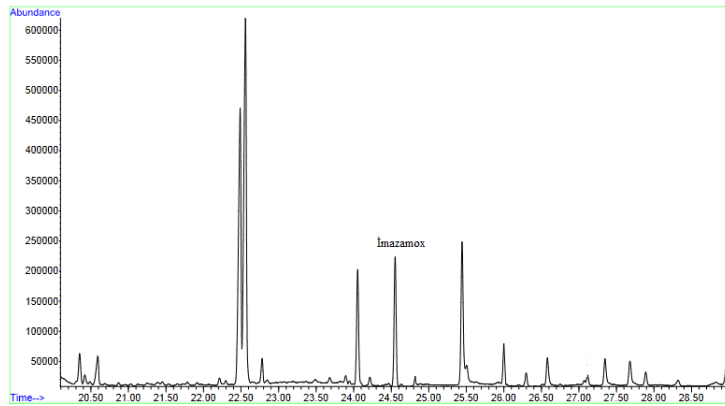


Şekil 4.18 : FAAS ile elde edilen Se kalibrasyon grafiği.

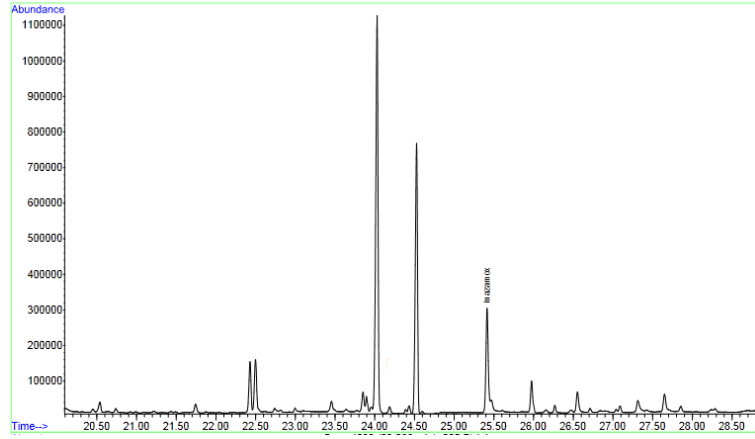
Analizi yapılan bazı toprak ve bitki örneklerinin GC-MS'den alınan kromatogramları aşağıda verilmiştir.



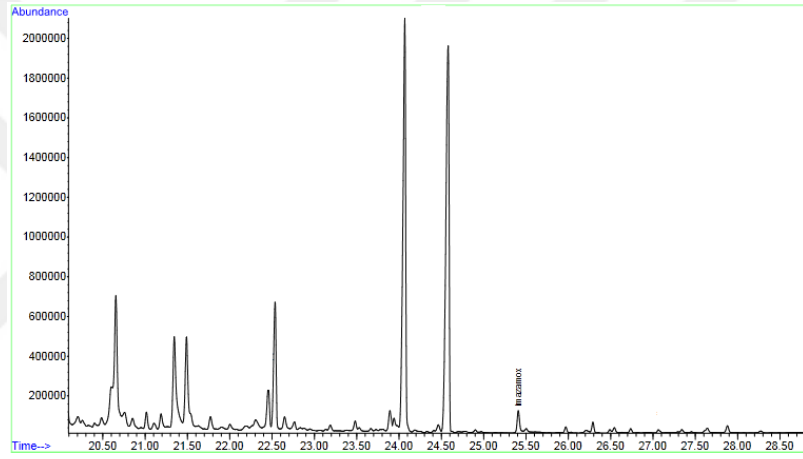
Şekil 4.19 : 30-60 cm derinlikten alınan toprak örneğinin kromatogramı.



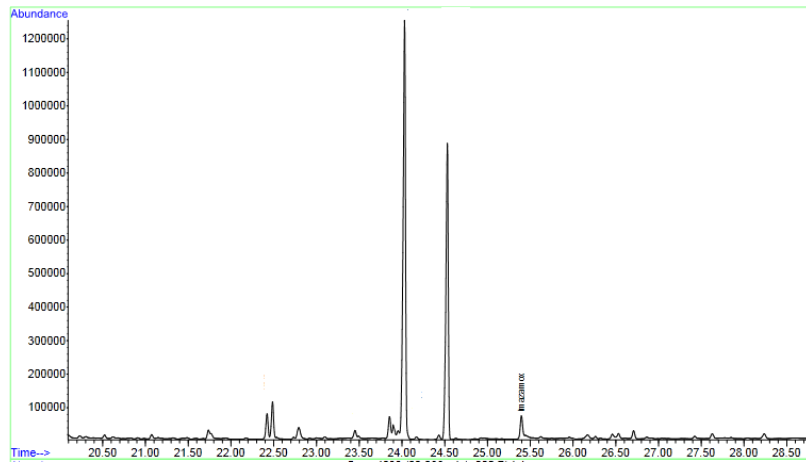
Şekil 4.20 : Ayçiçeği bitkisi kök örneğinin kromatogramı.



Şekil 4.21 : Ayçiçeği bitkisi gövde örneğinin kromatogramı.



Şekil 4.22 : Ayçiçeği bitkisi yaprak örneğinin kromatogramı.



Şekil 4.23 : Ayçiçeği bitkisi kafa örneğinin kromatogramı.



5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Kırklareli ilinin iki farklı pH ortamına sahip tarım arazilerinden toplanan ayçiçeği bitkisi ve yetiştiği topraklarından 3 farklı dönemde alınan örneklerin İmazamoks ve ağır metal içerikleri GC-MS, FAAS, HGAAS ve CVAAS sistemli cihazlarda tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Türk Gıda Kodeksi (TGK) ve WHO/FAO gibi ulusal ve uluslararası kalite kontrol standart sınır değerleri ile karşılaştırıldı. Ayrıca ağır metal ve İmazamoks içeriklerinin birbirleri ile ilişkisi transfer faktör (TF) etkisiyle de yorumlandı.

5.1 Toprak ve Bitki Örneklerinde İmazamoks Kalıntı Miktarları

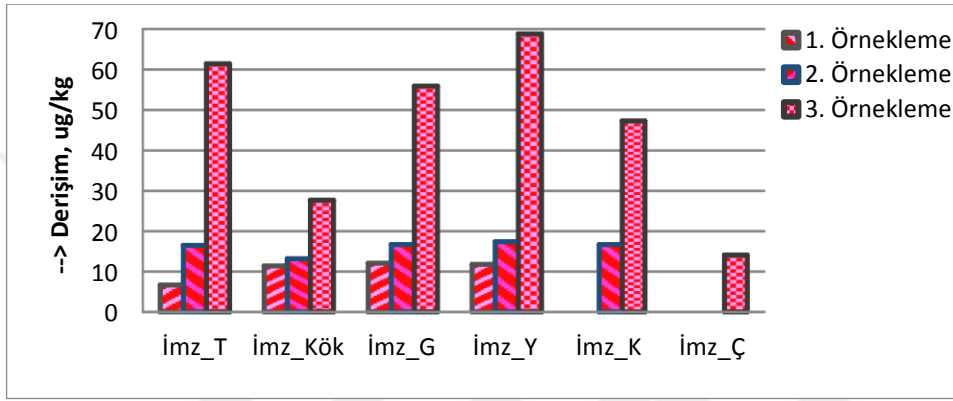
İki farklı tarım arazilerine ait toprak ve bitki örneklerinin İmazamoks (İmz) kalıntı miktarları sonuçları Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Bitki aksamlarındaki İmz kalıntı miktarları (ug/kg, n=6).

Kavaklı Beldesi (KB)						
Örnekleme	Toprak	Kök	Gövde	Yaprak	Kafa	Çekirdek
1	4,38 ± 0,35	14,9 ± 4,60	13,6 ± 2,59	11,9 ± 0,46	-	-
2	11,7 ± 0,52	19,1 ± 0,58	12,8 ± 1,08	18,2 ± 0,74	18,9 ± 0,6	-
3	50,9 ± 3,91	13,3 ± 1,11	16,7 ± 1,14	4,53 ± 0,71	10,1 ± 0,78	13,5 ± 1,56
Kırklareli Merkez (KM)						
Örnekleme	Toprak	Kök	Gövde	Yaprak	Kafa	Çekirdek
1	6,68 ± 0,23	11,4 ± 0,14	12,1 ± 0,43	11,8 ± 0,6	-	-
2	16,5 ± 1,66	13,2 ± 0,86	16,7 ± 1,74	17,4 ± 0,44	16,7 ± 2,41	-
3	61,4 ± 6,01	27,7 ± 0,19	55,9 ± 9,14	68,8 ± 1,16	47,3 ± 3,24	14,1 ± 0,31

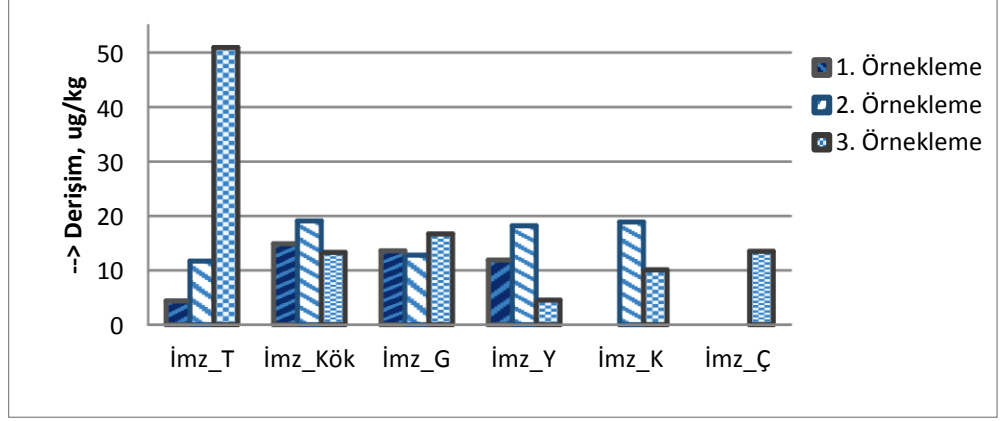
Analiz sonuçlarına bakıldığında iki lokasyonun örneklerinde İmazamoks kalıntı miktarları belirlenen sınır değerlerini aşmadığı, sadece hasat döneminde İmazamoks kalıntı değerlerinin sınır değerlere yaklaştığı saptanmıştır. İmazamoks’un yapraklara uygulamasından sonra hasat dönemine kadar geçen sürede toprak ve bitkinin diğer

aksamlarına transfer faktör etkisiyle yayıldığı görülmektedir. Ancak bitkinin yetiştiği toprakların pH özelliği de etkilemektedir. İmazamoks uygulaması gerçekleştirildikten sonra 3 farklı dönemlerde alınan (uygulama sonunda 1.hafta, 6.hafta ve hasat dönemi) örneklerde yapılan analiz sonucunda birinci lokasyonda (pH:7,28) İmazamoks kalıntısının bitki aksamlarına ve toprak örneklerinde önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Nötr pH'larda (Şekil 5.1) bitki yapılarının kimyasal olayları sorunsuz gerçekleşmesiyle, İmazamoks kalıntılarının orantılı şekilde yayıldığı görülmektedir. Bu durumun İmazamoks etkisinin artık sonlanma aşamasına geldiğini göstermektedir.



Şekil 5.1 : KM bölgesi toprak ve bitki aksamlarındaki İmz kalıntı miktarları grafiksel dağılımı.

İmazamoks kalıntı düzeyleri ikinci lokasyonda (pH:4,95) bitki aksamlarına ve toprak örneklerinde genel olarak pozitif yönde arttığı gözlemlenmiştir. Kuvvetli pH'larda (Şekil 5.2) İmazamoks'un, bitki ve toprak örneklerinde etkisinin sabit oranda (hasat zamanına doğru) azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 5.2 : KB bölgesi toprak ve bitki aksamlarındaki İmz kalıntı miktarları grafiksel dağılımı.

İmazamoks uygulaması gerçekleştirildikten sonra 3 farklı dönemlerde alınan (uygulama sonunda 1-hafta, 6-hafta ve hasat dönemi) örneklerde yapılan analiz sonucunda birinci lokasyonda (pH:7,28) İmazamoks kalıntısının bitki aksamlarına ve toprak örneklerinde önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Nötr pH'larda (Şekil 5.1) bitki yapıların kimyasal etkileşimleri olumlu çalışmasından dolayı İmazamoks kalıntılarının orantılı şekilde yayıldığı görülmektedir.

5.2 Toprak ve Bitki Örneklerinde Ağır Metal Derişimleri

İki farklı tarım arazilerine ait toprak örneklerinin ağır metal derişim sonuçları Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 : Ayçiçeği bitkisinin yetiştiği topraklardaki ağır metal miktarları (mg/kg veya *ug/kg, n=6).

Metaller	Toprak 1		Toprak 2		Toprak 3	
	Kavaklı	Merkez	Kavaklı	Merkez	Kavaklı	Merkez
Pb	11,7 ± 1,21	39,2 ± 3,95	15,2 ± 1,12	43,7 ± 0,68	17,1 ± 0,97	36,3 ± 0,75
Cu	3,55 ± 0,10	24,4 ± 0,10	3,12 ± 0,01	23,7 ± 0,01	4,53 ± 0,01	24,5 ± 0,01
Cd	0,09 ± 0,04	0,79 ± 0,09	0,15 ± 0,07	0,59 ± 0,01	0,24 ± 0,06	0,74 ± 0,06
Ni	5,63 ± 0,27	13,1 ± 0,36	7,41 ± 0,34	12,6 ± 0,7	9,54 ± 0,07	14,9 ± 0,33
Co	7,89 ± 0,02	11,1 ± 0,02	9,74 ± 0,02	11,5 ± 0,03	11,2 ± 0,01	12,2 ± 0,01
Hg*	219 ± 33,9	143 ± 58,6	306 ± 4,53	296 ± 47,3	165 ± 19,6	557 ± 13,9
As*	797 ± 44,5	3748 ± 32,1	616 ± 11,2	3674 ± 91,8	1092 ± 30,3	3788 ± 11,5
Se*	TE	118 ± 12,7	TE	49,1 ± 13,9	TE	104 ± 7,17

TE: Tayin edilemedi.

İki farklı tarım arazilerine ait ayçiçeği bitkisinin kök kısmı örneklerinin ağır metal derişim sonuçları Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3 : Ayçiçeği bitkisinin kök kısımlarındaki ağır metal miktarları (mg/kg veya *ug/kg, n=6).

Metaller	Kök 1		Kök 2		Kök 3	
	Kavaklı	Merkez	Kavaklı	Merkez	Kavaklı	Merkez
Pb	12,5 ± 1,17	TE	TE	8,67 ± 1,22	TE	8,61 ± 1,31
Cu	6,16 ± 0,01	9,52 ± 0,01	20,7 ± 0,01	15,2 ± 0,01	6,89 ± 0,01	35,3 ± 0,03
Cd	0,1 ± 0,01	TE	0,19 ± 0,01	TE	0,09 ± 0,01	TE
Ni	0,58 ± 0,01	0,56 ± 0,02	4,96 ± 0,32	1,06 ± 0,15	2,31 ± 0,11	4,78 ± 0,02
Co	TE	TE	TE	2,02 ± 0,01	TE	2,78 ± 0,06
Hg*	436 ± 16,3	639 ± 47,6	203 ± 13,1	461 ± 23,4	76,9 ± 17,3	TE
As*	79,8 ± 0,12	82,4 ± 1,45	81,4 ± 0,77	85,7 ± 6,81	80,1 ± 3,69	91,4 ± 12,4
Se*	96,1 ± 5,73	175 ± 7,21	145 ± 23,8	202 ± 16,9	187 ± 23,9	76,6 ± 7,42

TE: Tayin edilemedi.

İki farklı tarım arazilerine ait ayçiçeği bitkisinin gövde kısmı örneklerinin ağır metal derişim sonuçları Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4 : Ayçiçeği bitkisinin gövde kısımlarındaki ağır metal miktarları (mg/kg veya *ug/kg, n=6).

Metaller	Gövde 1		Gövde 2		Gövde 3	
	Kavaklı	Merkez	Kavaklı	Merkez	Kavaklı	Merkez
Pb	12,6 ± 1,91	TE	6,91 ± 1,36	TE	TE	TE
Cu	3,86 ± 0,01	10,2 ± 0,03	14,5 ± 0,01	3,45 ± 0,01	13,4 ± 0,01	36,4 ± 0,15
Cd	0,19 ± 0,001	TE	0,1 ± 0,001	TE	0,2 ± 0,01	TE
Ni	3,47 ± 0,12	3,2 ± 0,29	3,85 ± 0,4	TE	1,59 ± 0,3	2,28 ± 0,28
Co	TE	0,36 ± 0,01	TE	TE	TE	2,84 ± 0,01
Hg*	225 ± 41,2	874 ± 19,3	567 ± 34,9	526 ± 16,8	836 ± 34,7	298 ± 29,1
As*	149 ± 2,41	30,6 ± 0,57	135 ± 2,03	64,9 ± 1,16	91,1 ± 4,68	153 ± 3,59
Se*	58,1 ± 2,51	195 ± 2,06	49,4 ± 4,19	201 ± 3,41	198 ± 30,1	56,8 ± 0,34

TE: Tayin edilemedi.

Çizelge 5.5 : Ayçiçeği bitkisinin yaprak kısımlarındaki ağır metal miktarları (mg/kg veya *ug/kg, n=6).

Metaller	Yaprak 1		Yaprak 2		Yaprak 3	
	Kavaklı	Merkez	Kavaklı	Merkez	Kavaklı	Merkez
Pb	14,8 ± 1,31	1,93 ± 0,08	12,8 ± 1,31	3,71 ± 0,34	9,07 ± 0,33	10,5 ± 1,25
Cu	9,32 ± 0,01	16,3 ± 0,01	17,2 ± 0,01	16,9 ± 0,01	33,1 ± 0,01	12,87 ± 0,01
Cd	0,68 ± 0,01	0,87 ± 0,01	0,69 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,91 ± 0,01	TE
Ni	3,4 ± 0,15	1,06 ± 0,18	4,52 ± 0,25	3,23 ± 0,17	7,15 ± 0,38	7,91 ± 0,06
Co	2,62 ± 0,01	2,03 ± 0,01	1,67 ± 0,04	2,44 ± 0,04	0,35 ± 0,04	6,1 ± 0,03
Hg*	1727 ± 27,8	811 ± 4,08	487 ± 17,1	529 ± 7,39	TE	307 ± 22,6
As*	3370 ± 55,6	1362 ± 39,4	208 ± 6,89	467 ± 7,59	192 ± 14,6	111 ± 6,46
Se*	TE	185 ± 17,2	68,9 ± 4,2	211 ± 18,4	164 ± 28,8	228 ± 2,22

TE: Tayin edilemedi.

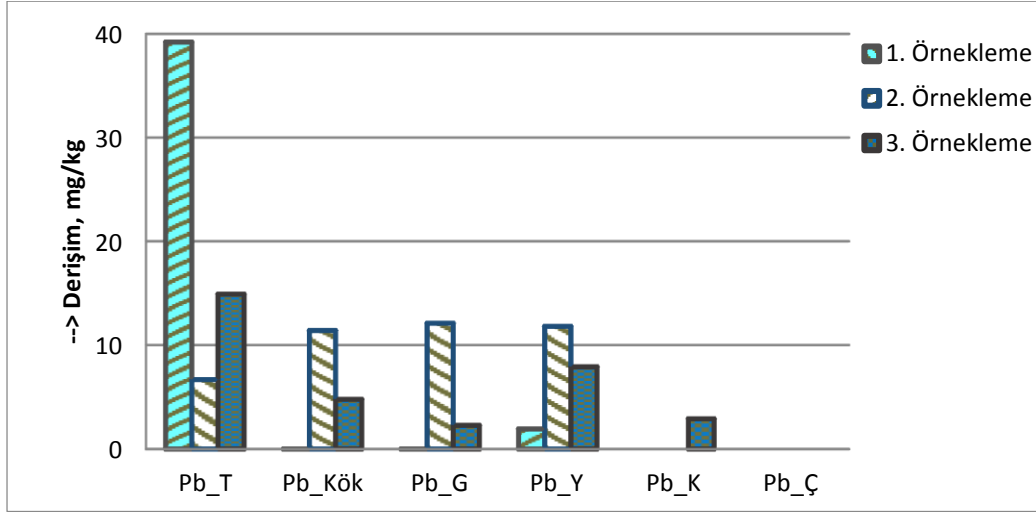
İki farklı tarım arazilerine ait ayçiçeği bitkisinin yaprak kısmı örneklerinin ağır metal derişim sonuçları Çizelge 5.5’de verilmiştir.

İki farklı tarım arazilerine ait ayçiçeği bitkisinin kafa ve çekirdek (tohum) kısmı örneklerinin ağır metal derişim sonuçları Çizelge 5.6’da verilmiştir.

Çizelge 5.6 : Ayçiçeği bitkisinin kafa ve çekirdek (tohum) kısımlarındaki ağır metal miktarları (mg/kg veya *ug/kg).

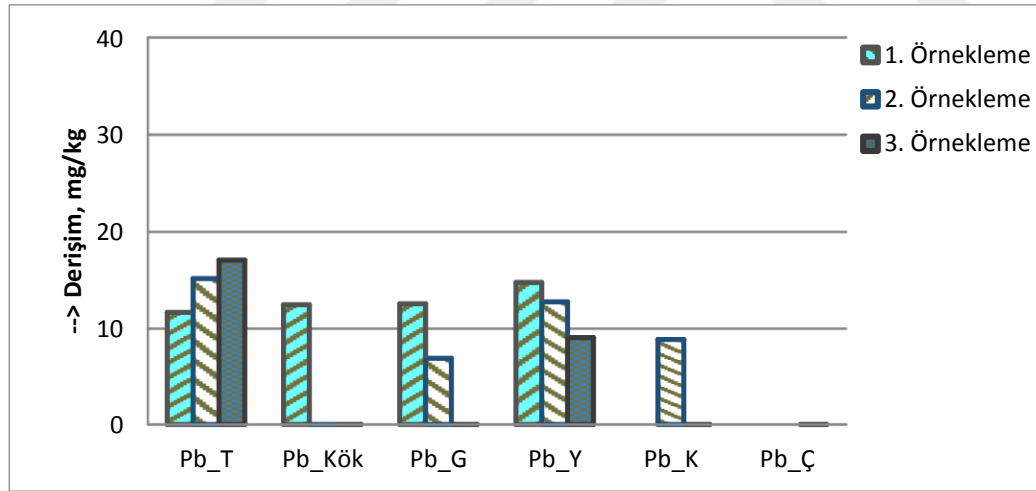
Metaller	Kafa 2		Kafa 3		Çekirdek(tohum) 3	
	Kavaklı	Merkez	Kavaklı	Merkez	Kavaklı	Merkez
Pb	8,82 ± 1,24	TE	TE	5,83 ± 0,07	TE	TE
Cu	27,9 ± 0,11	13,7 ± 0,01	11,9 ± 0,01	29,7 ± 0,01	18,3 ± 0,1	17,9 ± 0,1
Cd	0,1 ± 0,001	TE	0,09 ± 0,01	TE	0,53 ± 0,01	TE
Ni	7,06 ± 0,16	TE	4,47 ± 0,31	2,91 ± 0,24	9,37 ± 0,17	1,45 ± 0,14
Co	TE	1,53 ± 0,01	TE	3,4 ± 0,02	TE	1,16 ± 0,01
Hg*	TE	TE	TE	TE	TE	TE
As*	367 ± 11,9	181 ± 31,1	419 ± 14,3	172 ± 3,54	112 ± 3,09	163 ± 6,08
Se*	57,9 ± 0,42	181 ± 3,11	198 ± 10,6	106 ± 15,1	245 ± 26,1	135 ± 27,9

TE: Tayin edilemedi.



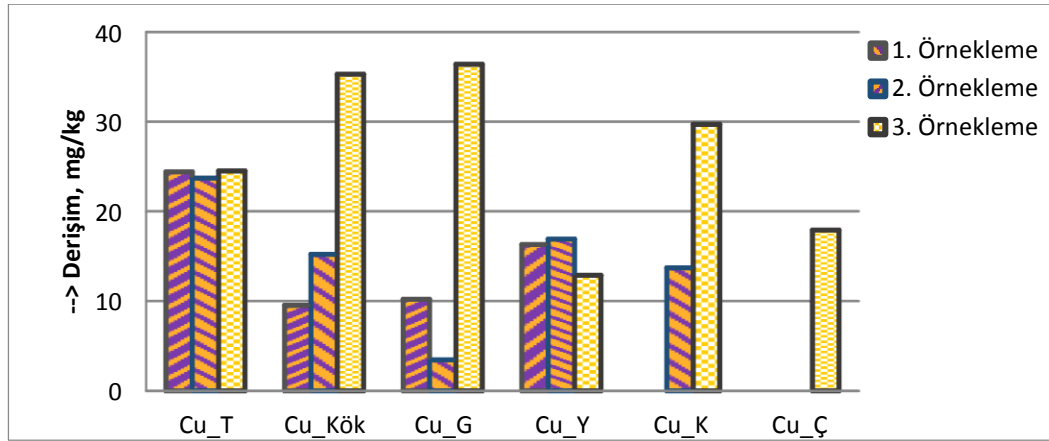
Şekil 5.3 : KM bölgesi toprak ve bitki aksamaları Pb derişimi grafiksel dağılımı.

Analiz sonuçlarında, kurşun derişimlerinden elde edilen grafik incelendiğinde birinci lokasyondaki (Şekil 5.3) toprak ve bitki aksamlarındaki kurşun derişimleri 1,93-39,2 mg/kg arasında değiştii saptanmıştır. Kurşun derişimleri, müsaade edilen sınır değerlerini aştığı belirlenmiştir. EK 1 irdelendiğinde birinci lokasyonda kurşunun transfer faktörü bitki aksamlarında toprağa doğru arttığı görölmektedir.



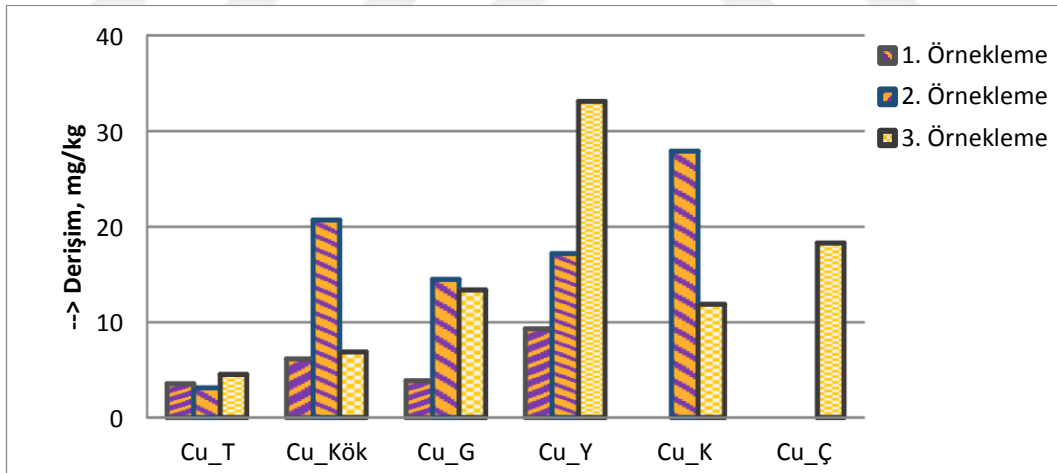
Şekil 5.4 : KB bölgesi toprak ve bitki aksamaları Pb derişimi grafiksel dağılımı.

İkinci lokasyonun grafiğine (Şekil 5.4) bakıldığında toprak ve bitki aksamlarındaki kurşun derişimleri 6,91-17,1 mg/kg arasında değiştii saptanmıştır. Kurşun derişimleri müsaade edilen sınır değerlerini aştığı belirlenmiştir. EK 2 irdelendiğinde ikinci lokasyonda kurşunun transfer faktörü bitki aksamlarında toprağa doğru arttığı görölmektedir.



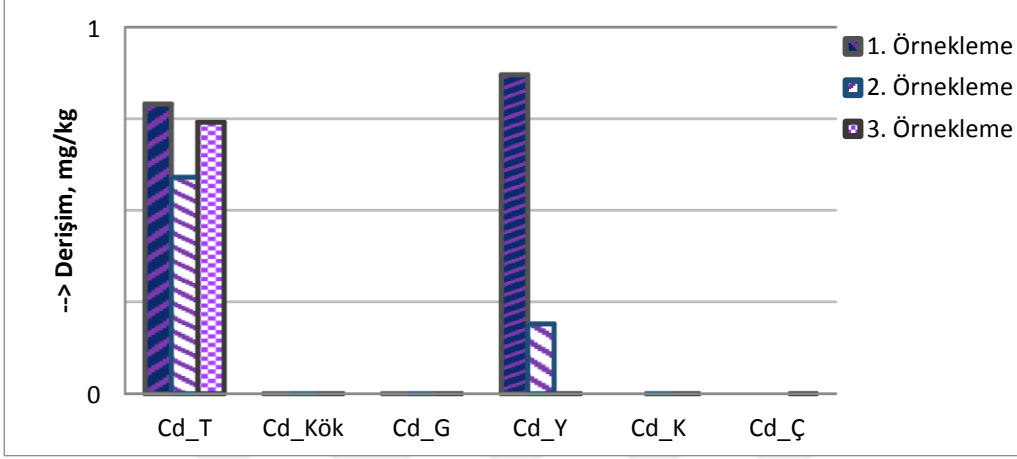
Şekil 5.5 : KM bölgesi toprak ve bitki aksamaları Cu derişimi grafiksel dağılımı.

Bakır içeriklerinden elde edilen grafik incelendiğinde, birinci lokasyondaki (Şekil 5.5) toprak ve bitki aksamlarındaki bakır derişimleri 3,45-29,7 mg/kg arasında değiştii belirlenmiştir. Bakır derişimleri, izin verilen sınır değerlerini aşmadığı belirlenmiştir. EK 1 incelendiğinde birinci lokasyonda bakırın transfer faktörü topraktan bitki aksamalarına doğru orantısız bir yayılma görölmektedir. Bakır, yüksek pH'larda diğer elementler (Zn, Mn ve Fe gibi) ile yarayışılılık içerisinde olduğundan dolayı dağılımın bu şekilde yayıldığı yorumlanabilir.



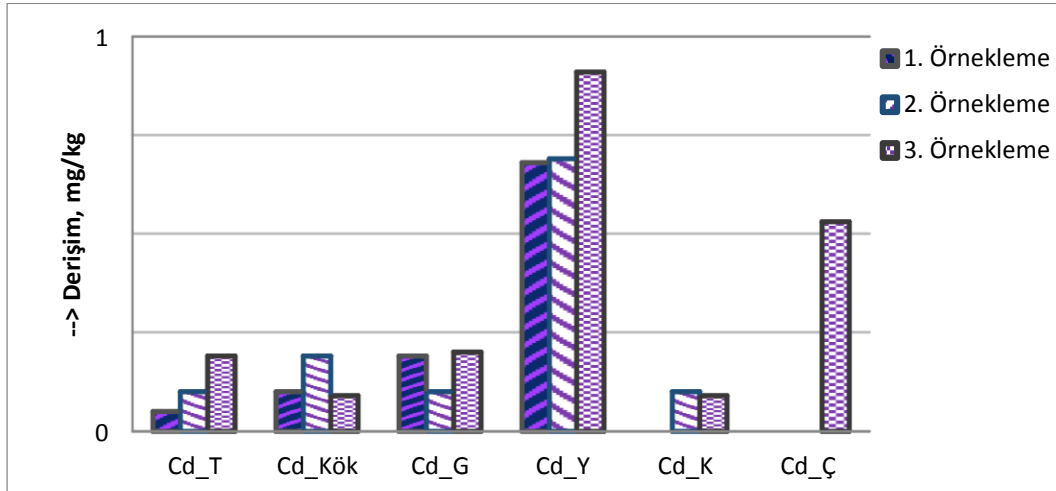
Şekil 5.6 : KB bölgesi toprak ve bitki aksamaları Cu derişimi grafiksel dağılımı.

İkinci lokasyonun bakır grafiğine (Şekil 5.6) bakıldığında toprak ve bitki aksamlarındaki bakır derişimleri 27,9-3,12 mg/kg arasında değiştiği saptanmıştır. Bakır derişimleri, izin verilen sınır değerlerini aşmadığı belirlenmiştir. EK 2 incelendiğinde birinci lokasyonda bakırın transfer faktörü topraktan bitki aksamlarına doğru belli oranlarda artış gösterdiği grlmektedir.



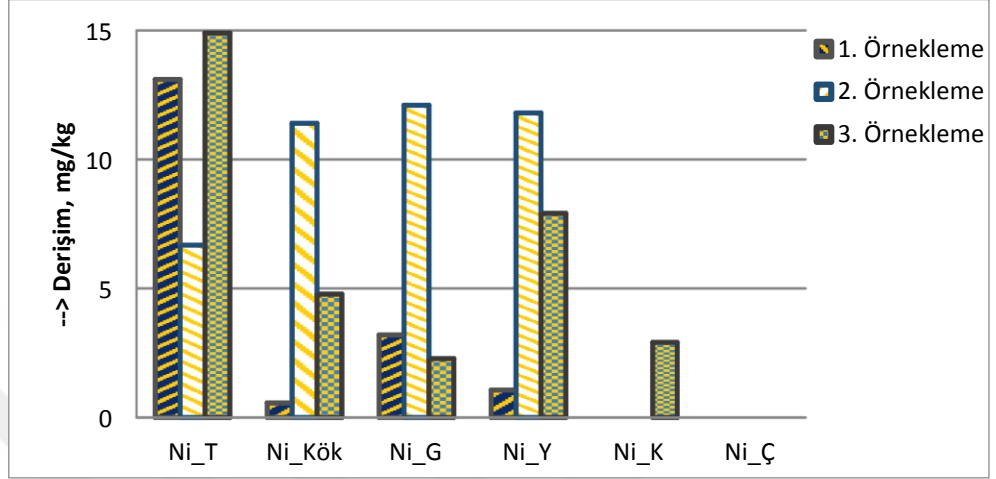
Şekil 5.7 : KM bölgesi toprak ve bitki aksamları Cd derişimi grafiksel dağılımı.

Analiz sonrasında kadmiyum içeriklerinden elde edilen grafik incelendiğinde, birinci lokasyondaki (Şekil 5.7) toprak ve bitki aksamlarındaki kadmiyum derişimleri 0,19-0,87 mg/kg arasında değiştiği belirlenmiştir. Kadmiyum derişimleri, sınır değerlerinin altında olduğu grlmüştür. Birinci lokasyonda kadmiyum içeriklerinin toprak ve bitkinin yaprak aksamlarında biriktiği grlmektedir.



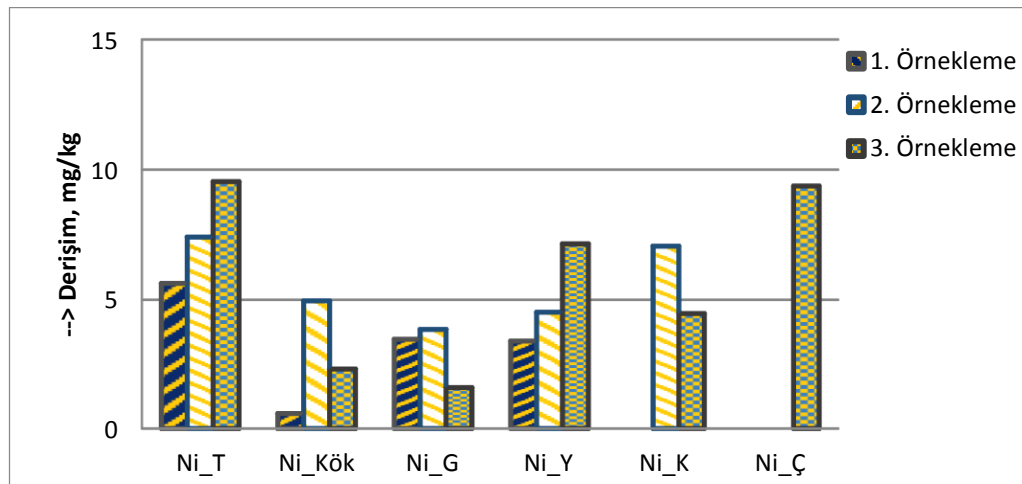
Şekil 5.8 : KB bölgesi toprak ve bitki aksamları Cd derişimi grafiksel dağılımı.

İkinci lokasyonun kadmiyum içeriklerinden elde edilen grafik (Şekil 5.8) incelendiğinde, toprak ve bitki aksamlarındaki kadmiyum derişimleri 0,05-0,91 mg/kg arasında değiştiği belirlenmiştir. Kadmiyum derişimleri, sınır değerlerinin altında olduğu gürülmüştür. EK 2 incelendiğinde ikinci lokasyondaki kadmiyum transfer faktörü toprak ve bitki aksamlarında belli oranlarda dağıldığı gürülmektedir.



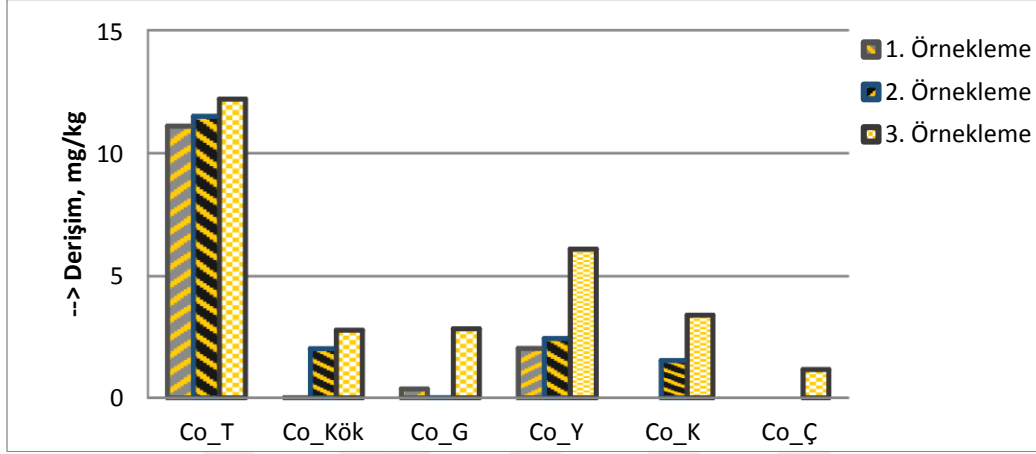
Şekil 5.9 : KM bölgesi toprak ve bitki aksamları Ni derişimi grafiksel dağılımı.

Nikel içeriklerinden elde edilen grafik (Şekil 5.9) incelendiğinde, birinci lokasyondaki toprak ve bitki aksamlarındaki nikel derişimleri 0,56-14,9 mg/kg arasında değiştiği belirlenmiştir. Nikel derişimleri, sınır değerlerinin içerisinde olduğu belirlenmiştir. Birinci lokasyonda nikel içerikleri topraktan, bitki aksamlarına doğru aktarıldığı (Transfer faktör EK 1) gürülmektedir.



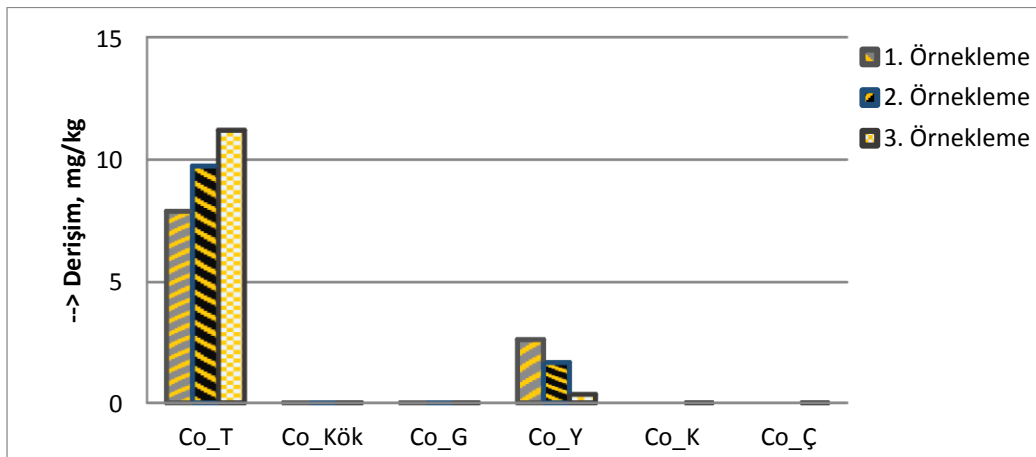
Şekil 5.10 : KB bölgesi toprak ve bitki aksamları Ni derişimi grafiksel dağılımı.

Nikel içeriklerinden elde edilen grafik (Şekil 5.10) incelendiğinde, ikinci lokasyondaki toprak ve bitki aksamlarındaki nikel derişimleri 0,58-9,54 mg/kg arasında değiştiği belirlenmiştir. Nikel derişimleri, sınır değerlerinin içerisinde olduğu belirlenmiştir. Birinci lokasyonda nikel içerikleri topraktan, bitki aksamlarına doğru aktarıldığı (Transfer faktör EK 2) gürülmektedir.



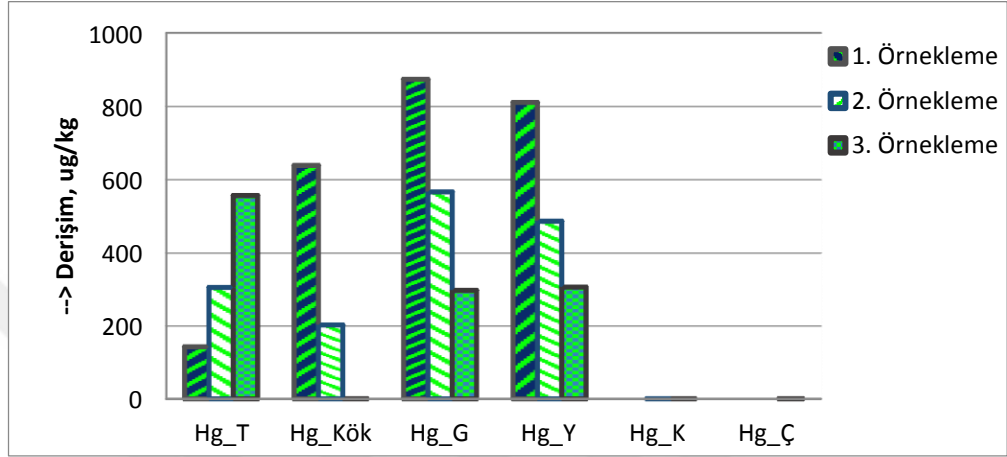
Şekil 5.11 : KM bölgesi toprak ve bitki aksamları Co derişimi grafiksel dağılımı.

Analiz sonrasında kobalt içeriklerinden elde edilen grafik incelendiğinde, birinci lokasyondaki (Şekil 5.11) toprak ve bitki aksamlarındaki kobalt derişimleri 0,36-12,2 mg/kg arasında değiştiği belirlenmiştir. Kobalt derişimlerinin toprak örneklerinde sınır değerleri zorladığı, bitki aksamlarında müsaade edilen sınırların altında olduğu gürülmüştür. Birinci lokasyonda kobalt içeriklerinin topraktan, bitkinin aksamlarına doğru biriktiği gürülmektedir.



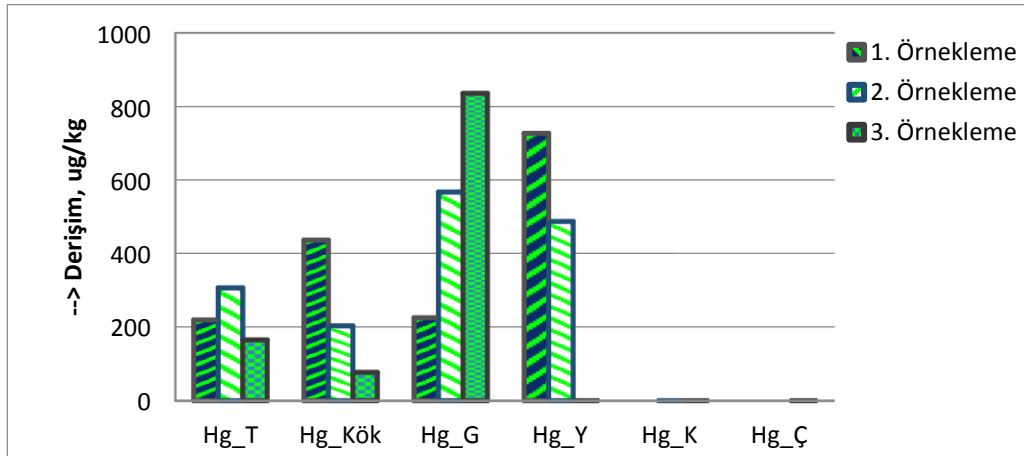
Şekil 5.12 : KB bölgesi toprak ve bitki aksamları Co derişimi grafiksel dağılımı.

Analiz sonrasında kobalt içeriklerinden elde edilen grafik incelendiğinde, ikinci lokasyondaki (Şekil 5.12) toprak ve bitki aksamlarındaki kobalt derişimleri 0,35-11,2 mg/kg arasında değiştiği belirlenmiştir. Kobalt derişimlerinin toprak örneklerinde sınır değerleri zorladığı, bitki aksamlarında müsaade edilen sınırların altında olduğu görülmüştür. Birinci lokasyonda kobalt içeriklerinin toprak ve bitkinin yaprak aksamlarında biriktiği görülmektedir.



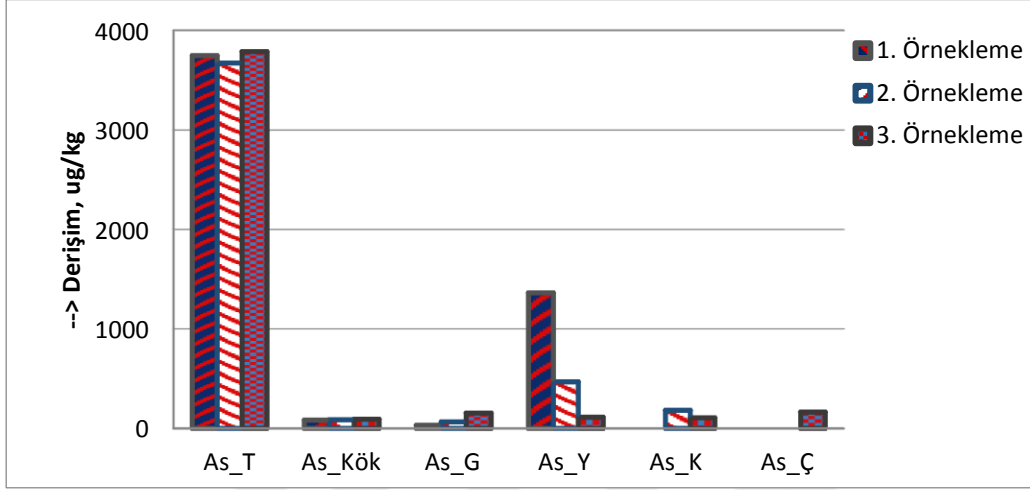
Şekil 5.13 : KM bölgesi toprak ve bitki aksamları Hg derişimi grafiksel dağılımı.

Birinci lokasyonda civa analizleri sonucunda elde edilen grafiğe (Şekil 5.13) bakıldığında, toprak ve bitki aksamlarında 874-143 ug/kg arasında dağılıp, biriktiği görülmektedir. Civa derişimleri sınır değerlerinin altında olduğu belirlenmiştir. Transfer faktör Çizelgesu (EK 1) incelendiğinde civa derişimleri bitkinin yaprak aksamından toprağa doğru birikme olduğu saptanmıştır.



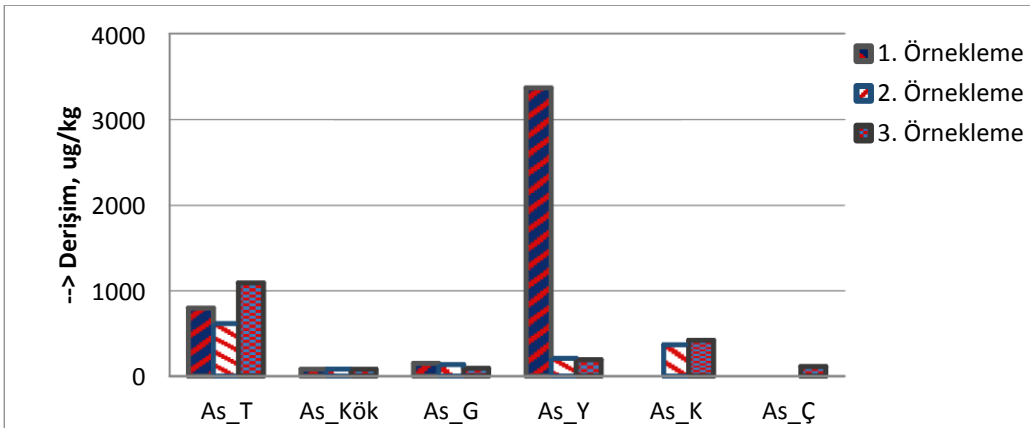
Şekil 5.14 : KB bölgesi toprak ve bitki aksamları Hg derişimi grafiksel dağılımı.

İkinci lokasyonda civa analizleri sonucunda elde edilen grafiğe (Şekil 5.14) bakıldığında, toprak ve bitki aksamalarında 727-76,9 ug/kg arasında dağılıp, biriktiği görülmektedir. Civa derişimleri sınır değerlerinin altında olduğu belirlenmiştir. Transfer faktör Çizelgesi (EK 2) incelendiğinde civa derişimleri bitkinin yaprak aksamından toprağa doğru birikme olduğu görülmektedir.



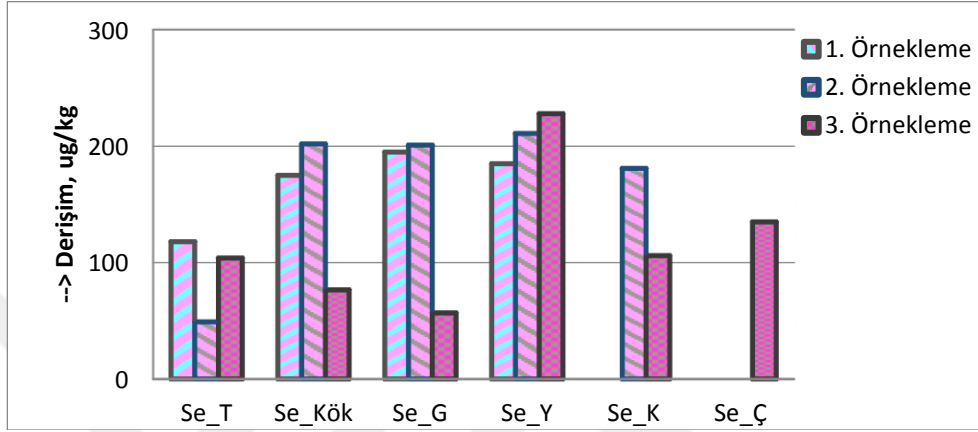
Şekil 5.15 : KM bölgesi toprak ve bitki aksamaları As derişimi grafiksel dağılımı.

Analiz sonrasında arsenik içeriklerinden elde edilen grafik incelendiğinde, birinci lokasyondaki (Şekil 5.15) toprak ve bitki aksamlarındaki arsenik derişimleri 3788-64,9 ug/kg arasında değiştiği belirlenmiştir. Arsenik derişimleri, bitki aksamalarında sınır değerlerinin altında olduğu saptanmış, toprak örneklerinde ise sınır değerlerinin üzerinde olduğu belirlenmiştir. Birinci lokasyonda arsenik içeriklerinin yüksek oranda toprak ve bitkinin yaprak aksamlarında biriktiği görülmektedir.



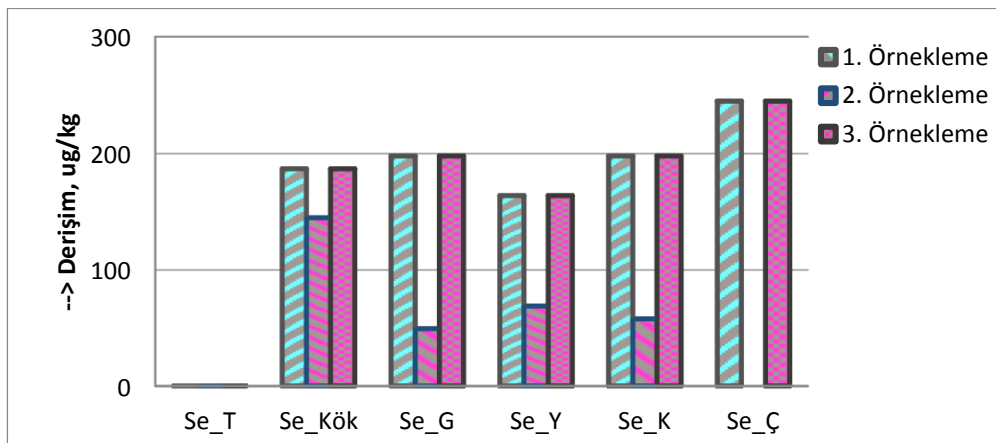
Şekil 5.16 : KB bölgesi toprak ve bitki aksamaları As derişimi grafiksel dağılımı.

Analiz sonrasında arsenik içeriklerinden elde edilen grafik incelendiğinde, birinci lokasyondaki (Şekil 5.16) toprak ve bitki aksamlarındaki arsenik derişimleri 3370-80,1 ug/kg arasında değiştiği belirlenmiştir. Arsenik derişimlerinde bitkinin 1. örnekleme döneminde sınır değerlerinin üzerinde olduğu saptanmış, toprak ve diğer aksamlarında sınır değerlerin altında kaldığı belirlenmiştir. Birinci lokasyonda arsenik içeriklerinin yüksek oranda toprak ve bitkinin yaprak aksamlarında biriktiği görölmektedir.



Şekil 5.17 : KM bölgesi toprak ve bitki aksamları Se derişimi grafiksel dağılımı.

Selenyum içeriklerinden elde edilen grafik incelendiğinde, birinci lokasyondaki (Şekil 5.17) toprak ve bitki aksamlarındaki selenyum derişimleri 211-49,1 ug/kg arasında değiştiği belirlenmiştir. Selenyum derişimleri, izin verilen sınır değerlerini aşmadığı belirlenmiştir. EK 1 incelendiğinde birinci lokasyonda selenyum transfer faktörü topraktan bitki aksamlarına doğru arttığı görölmektedir.



Şekil 5.18 : KB bölgesi toprak ve bitki aksamları Se derişimi grafiksel dağılımı.

Analiz sonuçlarında selenyum içeriklerinden elde edilen grafik incelendiğinde, ikinci lokasyondaki (Şekil 5.18) toprak ve bitki aksamlarındaki selenyum derişimleri 245-49,4 ug/kg arasında değiştiği belirlenmiştir. Selenyum derişimleri, izin verilen sınır değerlerini aşmadığı belirlenmiştir. EK 2 incelendiğinde ikinci lokasyonda selenyum transfer faktörü topraktan bitki aksamlarına doğru arttığı görölmektedir.



6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışma sonucunda, Kırklareli merkez ve Kavaklı beldesi lokasyonlarında üç farklı dönemde (1.hafta, 6.hafta ve hasat dönemi) örnekleme yapılmıştır. Bu örnekleme çalışmalarının tamamında İmazamoks kalıntısına rastlanmıştır. Kırklareli lokasyonunun toprak örneklerinde İmazamoks kalıntı miktarları 6,68-61,4 ug/kg arasında, bitki aksamalarında ise kalıntı düzeyleri 11,4-68,8 ug/mg arasında bulunmuştur. Kavaklı beldesi lokasyonunun toprak örneklerinde İmazamoks kalıntı düzeyleri 4,38-50,9 ug/kg arasında, bitki aksamalarında ise kalıntı düzeyleri 11,9-19,1 ug/kg arasında olduğu saptanmıştır. Uygulanan İmazamoks dozunun artmasıyla kalıntı miktarlarında da artış gözlenmiştir. Toprak ve bitki örneklerinde belirlenen İmazamoks kalıntı miktarları, Avrupa Birliği standardına ve Türk Gıda Kodeksinde yer alan 0.05 mg/kg MRL ile Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen 0,095 mg/kg değerlerinin altında kalmıştır.

İmazamoks uygulamasından sonra üç farklı dönemde yapılan toprak örnekleme çalışmalarında kalıntı miktarı sıralaması hasat zamanı> 6. hafta> 1. hafta olarak sıralanmıştır.

Topraklara veya bitkilere uygulanan pestisitlerin zamanla buharlaşma, toprak profiline yığılma, buharlaşma ve birikme gibi süreçler geçirmektedir. Tarım arazilerinde kullanılan her pestisidin bir yarılanma ömrü vardır. Bu etmenlerin sonucunda pestisitler belirlenen zaman içerisinde kimyasal yapılarına göre ve uygulandığı ortamın koşullarına göre degradasyona uğramakta ve kaybolmaktadır.

İmazamoks sistematik bir herbisittir. Ayçiçek bitkisinin gerçek yaprakları 4-10 sayısına eriştiği zamanda uygulama yapılmaktadır. Bitkilerin yapraklarına püskürtme yöntemiyle uygulanan imazamoks bitkinin yaprakları tarafından adsorbe edilir. İmazamoks bitki dokularında sistematik ilerlemeyle diğer bitki aksamalarında (gövde, kök, kafa ve tohum) birikim göstererek bitkinin yetiştiği toprağa ulaşır. Bu sürecin gerçekleşmesinde bitkinin yetiştiği toprak pH'sı büyük önem arz etmektedir. Çünkü imazamoks düşük pH'larda toprak ve bitki tarafından daha az adsorplanmaktadır. Yüksek pH'larda ise bu durum tam tersi etki göstermektedir. Ayrıca bu süreçte

bitkilerin fenolojik evresinde Co, Ni, Cu gibi elementlere ihtiyaç duymaktadır. İmazamoksun bitki enzimlerini inhibe etmesi ve bitkinin biyolojik olaylarını meşgul etmesinden dolayı bu elementlerin ve diğer elementlerin (bitki tarafından tercih edilmeyen Pb, Cd, As ve Hg gibi) topraktan bitkiye ya da atmosferik olaylardan bitki dokunlarına yapışarak birikmesini azaltabilmekte veya engellemektedir. Bu durum toprak ve bitki de bulunan elementlerin bitki-toprak geğişleri transfer faktör yardımıyla sayısal değerlendirme yapılabilir.

Çalışmada metal analizlerinin sonuçlarına bakıldığında kurşun dışında TGK ve WHO/FAO tarafından belirlenen sınır değerlerinin dışına çıkmamıştır.

Ağır metallerin çevreye yayılmalarının en önemli etmenleri endüstriyel çalışmalar, motorlu taşıtların egzozları, maden işletmeciliği ve tarımda kullanılan gübrelerdir.

Yapılan metal analizleri sonucunda, Kırklareli lokasyonunun toprak örneklerinde kurşun derişimleri 36,3-43,7 mg/kg arasında, bitki aksamalarında ise kurşun derişimleri 1,93-12,1 mg/kg arasında bulunmuştur. Kavaklı beldesi lokasyonunun toprak örneklerinde kurşun derişimleri 11,7- 17,1 mg/kg arasında, bitki aksamalarında ise kurşun derişimleri 6,92-14,8 mg/kg arasında olduğu saptanmıştır.

Bakır elementi derişimleri, Kırklareli lokasyonunun toprak örneklerinde 23,7-24,5 mg/kg arasında, bitki aksamalarında ise 3,45-36,4 mg/kg arasında bulunmuştur. Kavaklı beldesi lokasyonunun toprak örneklerinde bakır derişimleri 3,12-4,53 mg/kg arasında, bitki aksamalarında ise bakır derişimleri 3,86-33,1 mg/kg arasında olduğu belirlenmiştir.

Kadmiyum elementi derişimleri, Kırklareli lokasyonunun toprak örneklerinde 0,59-0,79 mg/kg arasında, bitki aksamalarında ise 0,19-0,87 mg/kg arasında bulunmuştur. Kavaklı beldesi lokasyonunun toprak örneklerinde kadmiyum derişimleri 0,09-0,24 mg/kg arasında, bitki aksamalarında ise kadmiyum derişimleri 0,09-0,91 mg/kg arasında olduğu belirlenmiştir.

Nikel elementi derişimleri, Kırklareli lokasyonunun toprak örneklerinde 12,6-14,9 mg/kg arasında, bitki aksamalarında ise 0,56-11,8 mg/kg arasında bulunmuştur. Kavaklı beldesi lokasyonunun toprak örneklerinde nikel derişimleri 5,63-9,54 mg/kg

arasında, bitki aksamalarında ise nikel derişimleri 0,58-9,37 mg/kg arasında olduğu belirlenmiştir.

Kobalt elementi derişimleri, Kırklareli lokasyonunun toprak örneklerinde 11,1-12,2 mg/kg arasında, bitki aksamalarında ise 0,36-6,1 mg/kg arasında bulunmuştur. Kavaklı beldesi lokasyonun toprak örneklerinde kobalt derişimleri 7,89-11,2 mg/kg arasında, bitki aksamalarında ise kobalt derişimleri 0,58-937 mg/kg arasında olduğu belirlenmiştir.

Civa elementi derişimleri, Kırklareli lokasyonunun toprak örneklerinde 143-557 ug/kg arasında, bitki aksamalarında ise 203-874 ug/kg arasında bulunmuştur. Kavaklı beldesi lokasyonun toprak örneklerinde civa derişimleri 165-219 ug/kg arasında, bitki aksamalarında ise civa derişimleri 76,9-727 ug/kg arasında olduğu belirlenmiştir.

Arsenik elementi derişimleri, Kırklareli lokasyonunun toprak örneklerinde 3748-3778 ug/kg arasında, bitki aksamalarında ise 30,6-1362 ug/kg arasında bulunmuştur. Kavaklı beldesi lokasyonun toprak örneklerinde arsenik derişimleri 616-1092 ug/kg arasında, bitki aksamalarında ise arsenik derişimleri 79,8-3370 ug/kg arasında olduğu belirlenmiştir.

Selenyum elementi derişimleri, Kırklareli lokasyonunun toprak örneklerinde 49,1-118 ug/kg arasında, bitki aksamalarında ise 49,1-228 ug/kg arasında bulunmuştur. Kavaklı beldesi lokasyonun toprak örneklerinde selenyum derişimleri tespit edilememiş, bitki aksamalarında ise selenyum derişimleri 49,4-245 ug/kg arasında olduğu belirlenmiştir.

Metal analizleri sonucunda kurşun, bakır, kadmiyum, nikel, kobalt, civa, arsenik ve selenyum içerikleri incelenmiştir. Toprak ve bitki örneklerinde Avrupa Birliği standardına ve Türk Gıda Kodeksi ile Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen sınır değerlerine göre karşılaştırılma yapıldığında kurşun derişimlerinin sınır değerlerin üzerinde olduğu saptanmıştır.

Çalışmada kullanılan örneklerde, kalıntı belirlenmemesi veya MRL değerinin altında kalması İmazamoks herbisitinin ayçiçeği tarımında güvenli ve bilinçli bir şekilde kullanılabileceği görülmektedir.

Ayçiçeği bitkisinde istenmeyen otları öldürmek veya yok etmek amacıyla kullanılan herbisit grubundan İmazamoks'un toksik elementlerin artmasında etkisi olmadığı aksine faydası olduğu söylenebilir.

Çiftçilerin daha fazla ilaç, daha fazla gübre, daha fazla su daha fazla verim anlayışında kaçınmaları ve İmazamoks herbisitini tavsiye edilen dozu aşmadan kullanmaları hakkında bilinçlendirilebilir.

İMİ toleranslı ayçiçeği hibrit cinslerini kullanan çiftçilerin, ilacı uygulama esnasında kendi tarlaları dışına taşmamaları konusunda dikkatli olmaları gerekmektedir. Çünkü İMİ toleranslı olmayan çeşit eken çiftçilerin ürünleri zarar görebilmektedir.



KAYNAKLAR

- Abu-Qare A.W. ve Duncan H.J.** (2002). Herbicide Safeners: Uses, Limitations, Metabolism, and Mechanisms of Aaction, *Chemosphere* 48, 965–974.
- Adiloğlu, S., Sağlam, M.,T.** (2015). Karayolu Kenarlarındaki Tarım Arazilerindeki Toprakta Ekstrakte Edilebilir Kobalt (Co) İçerikleri. *Afyon Kocatepe Ü. Fen ve Müh. Bil. Der.* 15, 035403 (24-29), Afyon.
- Adriano, DC.** (2001). Trace Elements in Terrestrial Environments Biogeochemistry Bioavailability and Risk of Metals, *second ed. Springer-Verlag*, New-York.
- Aichele T.M. ve Donald P.** (2005). Adsorption, Desorption, and Degradation of İmidazolinones in Soil, *Weed Technol.* 19, 154–159, New Jersey.
- Aisa, A. M. O., Bello, M. O., İbrahim, A. O., Ogunwande, I. A. Olawore N. O.** (2004). Heavy Trace metals and macronutirents status in herbal plants Nigeria, *Food Chemistry*, 67-71.
- Akgeyik, E.** (2014). *İmidazolinon Pestisit Grubu “İmazamoks’ un“ S Katkılanmış Nano-TiO2 ile Fotokatalitik Parçalanması ve Yıkım ara Ürünlerinin Belirlenmesi.* İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim dalı Yüksek lisans tezi, Malatya.
- Alister, C. ve Kogan, M.** (2004). Efficacy of İmidazolinone Herbicides to İmidazolinone-Resistant Maize and Their Carryover Effect on Rotational Crops, *Crop Protection*, 24,375-379.
- Anastassiades, M., S.J. Lehotay** (2003). D. Stajnbaher, F.J. Schenck, J. *AOAC Int.* 86,412.
- Anastassiades, M., E. Scherbaum, B. Tas, D. Stajnbaher, H. Ohkawa, H. Miyagawa, Lee, P.W.** (2007). Crop Protection, Public Health, Environmental Safety, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 439.
- Angelova, V., Ivanova, R., Ivanov, K.** (2004). Heavy Metal Accumulation and Distribution in oil Crops. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 35,2551-2566.
- Arioğlu, H.H., Kolsarıcı, Ö., Göksu, A.T., Güllüoğlu, L., Arslan, M., alışkan, S., Söğüt, T., Kurt, C., Arslanoğlu, F.** (2010). Yağ bitkileri üretiminin artırılması olanakları. *Türkiye Ziraat Mühendisliği Birliği VII. Teknik Kongresi (Bildiri Kitabı I)*, 361-377, Ankara.
- Asri, F., Sönmez, S.** (2006). Ağır Metal Toksisitesinin Bitki Metabolizması Üzerine Etkileri. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü*, Antalya.
- Atilla, P.** (2009). Mısır’ın Cr(4) Biriktirme Kapasitesinin Araştırılması. ukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, evre Mühendisliği Anabilim dalı Yüksek lisans tezi, Adana.
- Aysu, A.** (2017). *Türkiye’de ayçiçeği tarımı.* Gümrük ve Ticaret Bakanlığı, kooperatifçilik genel müdürlüğü raporu, Edirne.
- Azevedo, R. A. and Lea P.J.** (2005). “Toxic Metals in Plants”, *Brasil Journal Plant Physiology*,17-1, Londrina.

- Bellitürk, K.** (2011). Edirne İli Uzunköprü İlçesi Tarım Topraklarının Beslenme Durumlarının Belirlenmesi. Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ Ziraat Fakültesi, 8, Tekirdağ.
- Beşkaya, A., Yıldız, K., Başalan, M., Us, F.M.** (2008). Kırıkkale’de endüstri bölgesi civarında toprak, yem, su ve bu yörede yetiştirilen koyunlar ile parazitlerinde bazı ağır metallerin belirlenmesi, *Etlik Veteriner Mikrobiyoloji Dergisi*, 19, 39-46, Ankara.
- Bilen, S., ve Sezen, Y.** (1993). Toprak Reaksiyonunun Bitki Besin Elementleri El Verişliliği Üzerine Etkisi. *Atatürk Ü. Zir. Fak. Der.* 24, 156-166.
- Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ., İ., Savaşçı, S., Paslı, N.** (2001). Ekoloji – II (Toprak), Başkent Klişe Matbaacılık, Kızılay-Ankara.
- Braschi, I., Gessa, C.E., Blasioli, S.** (2011). The Fate of Herbicides in Soil, *Chapter 8*, 978-953-307-476-4.
- Bresnahan, G., Dexter, A., Koskinen, W., Lueschen, W.** (2002). Influence of soil pH-sorption Interactions on the Carry-over of Fresh and Aged Soil Residues of İmazamox, *Weed Research* 42, 45–51.
- Brown, P., H., Welch, R., M., Cary, E., E.** (1987). Nickel: A micronutrient essential for higher plants. *Plant Physiol.* 85, 801–803. 8.
- Brown, P., H., Welch, R., M., Madison, J., T.** (1990). Effect of nickel deficiency on soluble anion amino acid and nitrogen levels in barley. *Plant Soil* 125,19–27.
- Burguera, M. ve Burguera J. L.** (1998). Microwave-Assisted Sample Decomposition in Flow Analysis, *Analytica Chimica Acta*, 366,63-80.
- Çağlarırnak, N., Hepçimen, A. Z.,** (2010). Ağır Metal Toprak Kirliliğinin Gıda Zinciri ve İnsan Sağlığına Etkisi. *Akademik Gıda* 8, 31-35, Manisa.
- Çatak, E., Güler, Ç., Süleyman, T., Orhan, B.** (2000). Bazı Domates ve Tütün Genotiplerinde Kadmiyum Etkilerini İnceleyen İstatistiksel Bir Çalışma. Balıkesir Üniversitesi *Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2.
- Çayır, A.** (2005). Havadan Gelen Ağır Metallerin Trakya’daki Dağılımı (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Darasar, P. ve Moravcova, J.** (2004). Recent advances in analysis of Chinese medical plants and traditional medicines, *Journal of Chromatography*, 13.
- Dechene A., Rosendahl I., Laabs V., Amelung W.** (2014). Sorption of Polar Herbicides and Herbicide Metabolites by Biochar-Amended Soil, *Chemosphere*, 109, 180–186.
- Dolgopolova, A., Weiss, D. J., Seltmann, R., Stanley, C., Coles, B., Cheburkin, A. K.** (2004). Closed- Vessel Microwave Digestion. Technique for Lichens and Leaves Prior to Determination of Trace Elements (Pb, Zn, Cu) and Stable Pb Isotope Ratios, *Intem. J. Environ. Anal. Chem.*, 889-899.
- Garcia-Torres, L., Castejon-Munoz, M., Lopez- Granados, F., Jurado-Exposito, M.** (1995). Imazapyr Applied Postemergence in Sunflower for Broomrape Control, *Weed Technology*, 9, 819-824.
- Gardiner, D., T. ve Miller, R., W.** (2008). Soils in Our Environment. *11th Edition*, Pearson/Prentice Hall, Upper Saddle Hill, New Jersey.
- Gerendas, J., Polacco, J., C., Freyermuth, S., K., Sattelmacher, B.** (1999). Significance of nickel for plant growth and metabolism. *J. Plant Nutr. Soil Sc.* 162, 241–256.

- Gianelli, V., Bedmar, F.Y., Monterubbianesi, M.G.** (2010). Persistence of Imazapyr Herbicide in the Soil and its Phytotoxic Effect on Winter and Summer Crops, *RIA*, 37-1.
- Goyer, R. A.** (1991). Toxic effects of metals. In: Caserett and Doull's Toxicology. The Basic Science of Poisons (Eds. Amdur M. O., Doull, J., Klaassen, C. D.) *Pergamon Press*, New York, 1032.
- Grompone, M.A.** (2005). Sunflower Oil. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Six volume set, Edited by Fereidoon Shahidi.
- Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z.** (1994). Vektör, Kemirici ve Başıboş Hayvanların Kontrolü, *Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi 31*, TC Sağlık Bakanlığı Sağlık Projesi Genel Koordinatörlüğü, TC Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, 975-7572-32-2.
- Güler, Ç., ve Çobanoğlu, Z.** (1994). Çevre ve İş Öyküsünün Alınması, *Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi 2*, TC Sağlık Bakanlığı Sağlık Projesi Genel Koordinatörlüğü, TC Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, 975-7572-50-0.
- Güler, Ç., ve Çobanoğlu, Z.** (1997). Pestisitler, *Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi 52*, TC Sağlık Bakanlığı Sağlık Projesi Genel Koordinatörlüğü, TC Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, 975-8088-69-6.
- Gürpınar, E.** (1988). 2000 Yılı'nın Tehlikesi Pestisitler, *İdare Hukuku ve İlimleri Dergisi* 9, 1-3, 199 – 207.
- Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Timur, S.** (2017). "Metallerin Çevresel Etkileri-III" TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, *Metalurji Dergisi* 138, 2017,64-71.
- Güvensoy, G.** (2000). Fate of Pesticides on Soil and Their Impact on Water Environment (Yüksek Lisans Tezi), İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Güzel, N., Gülüt, K., Y., Büyük, G.** (2004). Toprak Verimliliği ve Gübreler. Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Genel Yayın No: 246, Ders Kitapları Yayın A-80.
- Fageria, N., K.** (2009). The Use of Nutrients in Crop Plants. *CRC Pres*, Boca Raton, Florida, New York.
- Filgueras, A. V., Capelo, J. L., Lavilla, I.** (2000). Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 53: 433-441.
- Haktanır, K.** (1987). Çevre Kirliliği. Ankara Üniversitesi, *Ziraat Fakültesi Ders Notu*, Teksir No:140.
- Hamel K.** (2012). Environmental Impact Statement for Penoxsulam, Imazamox, Bispyribac-sodium, Flumioxazin, & Carfentrazone-ethyl.(27-40) Water Quality Program Washington State Department of Ecology Olympia, Washington.
- Havlin, J., L., Beaton, J., D., Tisdale, S., L., Nelson, W., L.** (1999). Soil Fertility and Fertilizers. 6th Edition, *Upper Saddle River*, New Jersey, Prentice-Hall.
- Heiser, J. W.** (2007). Dissipation and carryover of imidazolinone herbicides in imidazolinone-resistant rice (*Oryza sativa*), Diss. University of Missouri--Columbia.
- Jiang, W.Z. ve Li, J.L.** (1989). Effects of Cadmium on Photosynthetic Characteristics of Tobacco *Plant Physiology Communications*, 6, 27-31.

- Jin, Q., Liang, F., Zhao, L., Huan, Y., Song, D.** (1999). Application of Microwave Technigues in Analitical Chemistry, 18, 7, 479-484.
- Kaçar, B. ve Katkat, V.** (2010). Bitki Besleme. 5. Baskı, *Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti*, Kızılay-Ankara. 22.
- Kah, M., Beulke, S., Brown, C. D.** (2009). "Factors influencing degradation of pesticides in soil" *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 4487-4492.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S.** (2017).“Metallerin Çevresel Etkileri-I” *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Metalurji Dergisi* 136,47-53.
- Kanburoğlu, Ü., Özcan, C., Gürbüz M.A., Özer S.** (2017). “Trakya Bölge’sinde Ayçiçeği Tarımında Kullanılan İmazamoks Herbisit’inin Toprak Ortamında Kalıntı Düzeylerinin İzlenmesi ve Değerlendirilmesi” *Toprak Su Dergisi*, 6, 32-39.
- Kantarci, M., D.** (2000). Toprak İlimi. İÜ Toprak İlimi ve Ekoloji Anabilim Dalı, İ Ü Yayın No. 4261, Orman Fakültesi Yayın 462, İstanbul, 420.
- Kartal, G., Kahvecioğlu, Ö., Güven, A., Timur, S.** (2017).“Metallerin Çevresel Etkileri-II” *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Metalurji Dergisi* 137, 46-51.
- Keha, E. ve Küfreioğlu, Ö. İ.** (1997). Biyokimya, *Şafak Yayınevi*, Erzurum, 182-200.
- Kitson, G. F., Larsen, S. B., McEven, N. C.** (1996). *Gas Chromatography and Mass Spectrometry*, San Diego, California.
- Koren, H. ve Bisesi, M.** (1996). *Handbook of Environmetai Health and Safety*, Lewis Publishers, Florida.
- Kötschau, A., Büchel G., Einax, J.W., Meibner, R., Tümpling von W., Merten, D.** (2014). Element pattern recognition and classification in sunflowers (*Helianthus annuus*) grown on contaminated and non-contaminated soil *Microchemical Journal* 114, 164-174.
- Kraemer, A.F., Marchesan, E., Avila, L.A., Machado, S.L.O., Grohs M.** (2009). Environmental Fate of Imidazolinone Herbicides - A Review, *Planta Daninha*, 27-3 Viçosa.
- Krynitsky, A.J., Stout, S.J., Nejad, H., Cavalier, T.C.** (1999). Multiresidue Determination and Confirmation of Imidazolinone Herbicides in Soil by High-Performance Liquid Chromatography/Electrospray Ionization Mass Spectrometry, *Journal of AOAC International*, 82-4.
- Lagana, A., G. Fago., Marino, A.** (1998). Simultaneous Determination of Imidazolinone Herbicides from Soil and Natural Waters Using Soil Column Extraction and Off-Line Solid-Phase Extraction Followed by Liquid Chromatography with UV Detection or Liquid Chromatography/Electrospray Mass Spectroscopy, *Analytical Chemistry*, 70, 121-130.
- Lattimer, R. P. ve Schulten, H. R.** (1989). *Anal. Chem.*,1201A.
- Lehotay, S.J., K. Mastovská, A.R. Lightfield, J.** (2005). *AOAC Int.* 88, 615–629 &60A.
- Loux, M. M., Liebl, R. A., Slife, F. W.** (1989). Adsorption of Imazaquin and Imazethapyr on Soils, Sediments and Selected Adsorbents, *Weed Science*. 37- 5, 712-718.
- Lyons-Alcantara, M., Tarazona, J.V. and Mothersill, C.** (1996). The differential effect of cadmium exposure on the growth and survival of primary and

- established cells from fish and mammals. *Cell Biol. and Toxicol*, 12, 29-38.
- Market, B.** 1993. Plants As Biomonitors: Indicators For Heavy Metals in The Terrestrial Environment, Vch, Weinheim, Frgermany, 640.
- McCauley, A., Jones, C., Jacobsen, J.** (2009). Nutrient Management. Nutrient management module 9 Montana State University Extension Service. Publication, 4449-9,1-16.
- Melero, V., J.M., Dominquez, J.M., Martinez J.M.** (1989). Evaluation of differential lines and a collection of sunflower parental lines for resistance to broomrape (*Orobanche cernua*) in Spain *Plant Breeding* 102, 322-326.
- Molineore, R., Philippe L. D., B. Perez-Vich, M. Pacureanu-Joita, M. Bulos, E. Altieri, Dominquez J.** (2015). History of the racestructure of *Orobanche Cumana* and the breeding of sunflower for resistance to this parasitic weed: A review, *Spanish Journal of Agricultural Research* 13, 19 (2015).
- Okçu, M., Tozlu, E., Kumlay, M., Pehlivan, M.** (2009). Ağır Metallerin Bitkiler Üzerine Etkileri. Doğu Anadolu Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Erzurum. 17, 14-26.
- Özbek, H., Kaya, Z., Gök, M., Kaptan, H.** (2001). Toprak Bilimi. 5. Baskı, ÇÜ Ziraat Fakültesi Genel Yayın 73, Ders Kitapları Yayın A-16, 26, Adana.
- Özmert, S.** (2005). Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) Metallerini Sulu Çözeltilerinden Pomza ve Kompozit Kullanarak Uzaklaştırma (Yüksek Lisans Tezi), Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D, Isparta.
- Pfenning, M., Palfay, G., Guillet, T.** (2008). The CLEARFIELD® Technology – A New Broad-Spectrum Post-Emergence Weed Control System for European Sunflower Growers, *Journal of Plant Diseases and Protection*, Special Issue XXI, 000-000, ISSN 1861-4051.
- Pintado, S., Montoya, M.R., Rodriguez Mellado, J.M.** (2011). Imidazolinone Herbicides in Strongly Acidic Media: Speciation and Electroreduction, *Comptes Rendus Chimie*, 14, 957-962.
- Plaster, E. J.** (1992). Soil Science and Management. 2nd Edition, Delmar Publishers Inc., Albany, New York.
- Ramezani, M.K., Oliver, D.P., Kookana, R.S., Lao, W., Gill, G., Preston, C.** (2010). Faster Degradation of Herbicidally-Active Enantiomer of Imidazolinones in Soils, *Chemosphere*, 79, 1040-1045.
- R. J. Fessenden. ve J. S. Fessenden.** (1988). Organic chemistry. 970-980, 1039-1053.
- Sabudak, T., Şeren, İ., Kaykıoğlu, İ., Dinçer, A.** (2007). Determination of Copper, Zinc and Lead Contents in Sunflower Plants. *J. Enviromental Protection and Ecology* 8, 101-106.
- Sağlam, H.** (2008). Melen Havzasında Pestisit Uygulamaları ve Pestisitlerin Biyolojik Bozunma, Yüzeysel Akış ve Sızma Yüzdelerinin Tahmini, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Schelkoph, G. M. ve Milne, D.B.** (1988). *Anal. Chem.*, 60, 2060-2062.
- Sharma, S., Karl-Josef Dietz** (2006). The significance of amino acids and amino acid-derived molecules in plant responses and adaptation to heavy metal stress. *Journal of Experimental Botany*, 57-4, 711-726.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A.** (1997). Principles of Instrumental Analysis, Bilim Yayıncılık, 206-720.

- Süzer S. ve Büyük H.** (2010). Residual Effects Of Spraying Imidazolinone-Family Herbicides on Clearfield® Sunflower Production From The Point of View of Crop Rotation, *Helia*, 33-52, 25-36.
- Şener, B.** (1986). VI. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı, Ankara, 207, 208, 209, 210, 218.
- Tan S., Evans R.R., Dahmer M.L., Singh B.K., Shaner D.L.** (2005). Imidazolinone-Tolerant Crops: History, Current Status and Future, *Pest Management Science*, 61, 246–257.
- Tan, A. Ş.** (2007). Ayçiçeği Tarımı 1-9.
- Tekçe, A.** (2015). Türkiye’de Ayçiçek tohumu ve ayçiçek yağı üretimi, arz talep dengesi. *Yağlı Tohumlu Bitkiler ve Bitkisel Yağlar Konferansı, 3 Eylül 2015*, 57. İstanbul.
- Tiryaki, O., Temur, C., Delen, N., Türkseven, S.** (2015). Türkiye’de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Dayanıklılık Sorunları, Çözüm Önerileri, *Türkiye Ziraat Mühendisliği VIII. Teknik Kongresi*, Ankara, TÜRKİYE, 12-16 Ocak 2015, 2, 758-778.
- Tityanov, M., Vasilev, A., Tonev, T.** (2011). Bliyanie na Suspensiozniya Tıp Laktafol Virhu Fotosentetichnata Aktivnost na Slinçogledovi Rasteniya, Tiritranis Imazamox, Agrarni Nauki Broy 7, Agraren Universitet, Plovdiv.
- TUİK** (2016). Türkiye İstatistik Kurumu (TUİK). (web sayfası: <http://www.tuik.gov.tr/UstMenu.do?metod=kategorist>), alındığı tarihi: 04.09.2017
- Url-1** <www.fao.org>, alındığı tarihi: 05.10.2017
- Url-2** <<http://oilworld.biz>>, alındığı tarihi 08.10.2017
- Url-3** <<http://koop.gtb.gov.tr/data>>, alındığı tarihi: 07.10.2017
- Url-4** <<http://suructargell.blogspot.ru/2011/01/aycicegi-helianthus-annus-l.html>>, alındığı tarihi: 08.10.2017
- Url-5** <<http://www.getakimya.com/BitkilerdeMolibdenEksik.aspx>>, alındığı tarihi: 08.10.2017
- Url-6** <<http://www.tarim.gov.tr/Mevzuat/Türk-Gida-kodeksi>>
- USDA** (2016). United States Department of Agriculture Economic Research Service (USDA).
- Van, Wyk L.J. ve Reinhardt, C.F.** (2001). A Bioassay Technique Detects Imazethapyr Leaching and Liming-Dependent Activity, *Weed Technology*, 15, 1-6.
- Walas, S., Wojtowicz, M., Zegar, W.** (2004). Comparison of wet Microwave Digestion Methods of plant Materials for the Determination of Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 1023-1032.
- Wals, A., Shelton, J. P., Russell, B. J.** (1957). *Spectrochimica Acta B*, 317.
- Webber, J.** (1981). Trace metals in agriculture, In: Lepp NW, editor. Effect of heavy metal pollution on plants: Metals in the environment, vol. II. London New Jersey: Applied Sci Publ, 84-159.
- White, F. A. ve Wood, G. M.** (1986). Mass Spectrometry, Applications in Science and Engineering. New York: Wiley-Interscience.
- Yıldız, N.** (2004). Toprak ve Bitki Ekosistemindeki Ağır Metaller. ZT-531. Yüksek Lisans Ders Notları. Erzurum.
- Yörük, O.** (2008). Ergene Havzasında Yetiştirilen Ayçiçek Bitkisinde (*Helianthus annuus L.*) Bazı Eser Element İçeriklerinin ICP-OES ile Tayini (Yüksek

Lisans Tezi), Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Edirne.

Zengin, F. ve Munzuroğlu K. (2004). Effects of lead (Pb²⁺) and Copper (Cu²⁺) on the growth of root, Shoot and Leaf of Bean (*Phaseolus vulgaris* L.) Seedlings, Gazi University, *Journal Of Science* 17, 1-10, Ankara.

Zhou, C. Y., Wong M. K., Koh, L. L., Wee, Y. C. (1996). Mikrowave Assisted Dilute Acid Extraction of Trace Metals From Biological Samples For Atomik Absorption Spektrometric Determination, *Journal of Analitical Atomic Spectrometry*, 11, 585-590.



EKLER

EK 1 : KM lokasyonunun transfer faktör (TF) değerleri (n=6).

Kırklareli merkez (mg/kg veya ug/kg)												
Örnekleme	Toprak		Kök		Gövde		Yaprak		Kafa		Çekirdek	
	Co	İmz	Co	İmz	Co	İmz	Co	İmz	Co	İmz	Co	İmz
1.	11,1	6,68	0	11,40	0,36	12,1	2,03	11,8				
2.	11,5	16,5	2,02	13,2	0	16,7	2,44	17,4	1,53	16,7		
3.	12,2	61,4	2,78	27,7	2,84	55,9	6,1	68,8	3,4	47,3	1,16	14,1
TF 1			0	1,707	0,032	1,811	0,183	1,766				
TF 2			0,176	0,8	0	1,012	0,212	1,055	0,133	1,012		
TF 3			0,228	0,451	0,233	0,91	0,5	1,121	0,279	0,77	0,095	0,23

Örnekleme	Toprak		Kök		Gövde		Yaprak		Kafa		Çekirdek	
	Cu	İmz	Cu	İmz	Cu	İmz	Cu	İmz	Cu	İmz	Cu	İmz
1.	24,4	6,68	9,52	11,40	10,2	12,1	16,3	11,8				
2.	23,7	16,5	15,2	13,2	3,45	16,7	16,9	17,4	13,7	16,7		
3.	24,5	61,4	35,3	27,7	36,4	55,9	12,87	68,8	29,7	47,3	17,9	14,1
TF 1			0,39	1,707	0,418	1,811	0,668	1,766				
TF 2			0,641	0,8	0,146	1,012	0,713	1,055	0,578	1,012		
TF 3			1,441	0,451	1,486	0,91	0,525	1,121	1,212	0,77	0,731	0,23

Örnekleme	Toprak		Kök		Gövde		Yaprak		Kafa		Çekirdek	
	Ni	İmz	Ni	İmz	Ni	İmz	Ni	İmz	Ni	İmz	Ni	İmz
1.	13,1	6,68	0,56	11,40	3,2	12,1	1,06	11,8				
2.	12,6	16,5	1,06	13,2	0	16,7	3,23	17,4	0	16,7		
3.	14,9	61,4	4,78	27,7	2,28	55,9	7,91	68,8	2,91	47,3	1,45	14,1
TF 1			0,043	1,707	0,244	1,811	0,081	1,766				
TF 2			0,084	0,8	0	1,012	0,256	1,055	0	1,012		
TF 3			0,321	0,451	0,153	0,91	0,531	1,121	0,195	0,77	0,097	0,23

Örnekleme	Toprak		Kök		Gövde		Yaprak		Kafa		Çekirdek	
	Cd	İmz	Cd	İmz	Cd	İmz	Cd	İmz	Cd	İmz	Cd	İmz
1.	0,79	6,68	0	11,40	0	12,1	0,87	11,8	-	-	-	-
2.	0,59	16,5	0	13,2	0	16,7	0,19	17,4	0	16,7	-	-
3.	0,74	61,4	0	27,7	0	55,9	0	68,8	0	47,3	0	14,1
TF 1			0	1,707	0	1,811	1,101	1,766	-	-	-	-
TF 2			0	0,8	0	1,012	0,322	1,055	0	1,012	-	-
TF 3			0	0,451	0	0,91	0	1,121	0	0,77	0	0,23

EK 1: KM lokasyonunun transfer faktör (TF) değerleri (n=6) (devamı).

Kırklareli merkez (mg/kg veya ug/kg)												
Örnekleme	Toprak		Kök		Gövde		Yaprak		Kafa		Çekirdek	
	Pb	İmz	Pb	İmz	Pb	İmz	Pb	İmz	Pb	İmz	Pb	İmz
1.	39,2	6,68	0	11,40	0	12,1	1,93	11,8	-	-	-	-
2.	43,7	16,5	8,67	13,2	0	16,7	3,71	17,4	0	16,7	-	-
3.	36,3	61,4	8,61	27,7	0	55,9	10,5	68,8	5,83	47,3	0	14,1
TF 1			0	1,707	0	1,811	0,049	1,766	-	-	-	-
TF 2			0,198	0,8	0	1,012	0,085	1,055	0	1,012	-	-
TF 3			0,237	0,451	0	0,91	0,289	1,121	0,161	0,77	0	0,23
Örnekleme	Toprak		Kök		Gövde		Yaprak		Kafa		Çekirdek	
	*Se	*İmz	*Se	*İmz	*Se	*İmz	*Se	*İmz	*Se	*İmz	*Se	*İmz
1.	118	6,68	175	11,40	195	12,1	185	11,8	-	-	-	-
2.	49,1	16,5	202	13,2	201	16,7	211	17,4	181	16,7	-	-
3.	104	61,4	76,6	27,7	56,8	55,9	228	68,8	106	47,3	135	14,1
TF 1			1,483	1,707	1,653	1,811	1,568	1,766	-	-	-	-
TF 2			4,114	0,8	4,094	1,012	4,297	1,055	3,686	1,012	-	-
TF 3			0,737	0,451	0,546	0,91	2,192	1,121	1,019	0,77	1,298	0,23
Örnekleme	Toprak		Kök		Gövde		Yaprak		Kafa		Çekirdek	
	*Hg	*İmz	*Hg	*İmz	*Hg	*İmz	*Hg	*İmz	*Hg	*İmz	*Hg	*İmz
1.	143	6,68	639	11,40	874	12,1	811	11,8	-	-	-	-
2.	296	16,5	461	13,2	526	16,7	529	17,4	0	16,7	-	-
3.	557	61,4	0	27,7	298	55,9	307	68,8	0	47,3	0	14,1
TF 1			4,469	1,707	6,112	1,811	5,671	1,766	-	-	-	-
TF 2			1,557	0,8	1,777	1,012	1,787	1,055	0	1,012	-	-
TF 3			0	0,451	0,535	0,91	0,551	1,121	0	0,77	0	0,23
Örnekleme	Toprak		Kök		Gövde		Yaprak		Kafa		Çekirdek	
	*As	*İmz	*As	*İmz	*As	*İmz	*As	*İmz	*As	*İmz	*As	*İmz
1.	3748	6,68	82,4	11,40	30,6	12,1	1362	11,8	-	-	-	-
2.	3674	16,5	85,7	13,2	64,9	16,7	467	17,4	181	16,7	-	-
3.	3788	61,4	91,4	27,7	153	55,9	111	68,8	106	47,3	163	14,1
TF 1			0,022	1,707	0,008	1,811	0,363	1,766	-	-	-	-
TF 2			0,023	0,8	0,018	1,012	0,127	1,055	0,049	1,012	-	-
TF 3			0,024	0,451	0,04	0,91	0,029	1,121	0,028	0,77	0,043	0,23

*: ug/kg.

EK 2 : KB lokasyonunun transfer faktör (TF) değerleri (n=6).

Kavaklı beldesi (mg/kg veya ug/kg)												
Örnekleme	Toprak		Kök		Gövde		Yaprak		Kafa		Çekirdek	
	Co	İmz	Co	İmz	Co	İmz	Co	İmz	Co	İmz	Co	İmz
1.	7,89	4,38	0	14,9	0	13,6	2,62	11,9	-	-	-	-
2.	9,74	11,7	0	19,1	0	12,8	1,67	18,2	0	18,9	-	-
3.	11,2	50,9	0	13,3	0	16,7	0,35	4,53	0	10,1	0	13,5
TF 1			0	3,402	0	3,105	0,332	2,717	-	-	-	-
TF 2			0	1,632	0	1,094	0,171	1,556	0	1,615	-	-
TF 3			0	0,261	0	0,328	0,031	0,089	0	0	0	0,265

Örnekleme	Toprak		Kök		Gövde		Yaprak		Kafa		Çekirdek	
	Cu	İmz	Cu	İmz	Cu	İmz	Cu	İmz	Cu	İmz	Cu	İmz
1.	3,55	4,38	6,16	14,9	3,86	13,6	9,32	11,9	-	-	-	-
2.	3,12	11,7	20,7	19,1	14,5	12,8	17,2	18,2	27,9	18,9	-	-
3.	4,53	50,9	6,89	13,3	13,4	16,7	33,1	4,53	11,9	10,1	18,3	13,5
TF 1			1,735	3,402	1,087	3,105	2,625	2,717	-	-	-	-
TF 2			6,635	1,632	4,647	1,094	5,513	1,556	8,942	1,615	-	-
TF 3			1,521	0,261	2,958	0,328	7,307	0,089	2,627	0,198	4,04	0,265

Örnekleme	Toprak		Kök		Gövde		Yaprak		Kafa		Çekirdek	
	Ni	İmz	Ni	İmz	Ni	İmz	Ni	İmz	Ni	İmz	Ni	İmz
1.	5,63	4,38	0,58	14,9	3,47	13,6	3,4	11,9	-	-	-	-
2.	7,41	11,7	4,96	19,1	3,85	12,8	4,52	18,2	7,06	18,9	-	-
3.	9,54	50,9	2,31	13,3	1,59	16,7	7,15	4,53	4,47	10,1	9,37	13,5
TF 1			0,103	3,402	0,616	3,105	0,604	2,717	-	-	-	-
TF 2			0,669	1,632	0,52	1,094	0,61	1,556	0,953	1,615	-	-
TF 3			0,242	0,261	0,167	0,328	0,749	0,089	0,469	0,198	0,982	0,265

Örnekleme	Toprak		Kök		Gövde		Yaprak		Kafa		Çekirdek	
	Cd	İmz	Cd	İmz	Cd	İmz	Cd	İmz	Cd	İmz	Cd	İmz
1.	0,05	4,38	0,1	14,9	0,19	13,6	0,68	11,9	-	-	-	-
2.	0,1	11,7	0,19	19,1	0,1	12,8	0,69	18,2	0,1	18,9	-	-
3.	0,19	50,9	0,09	13,3	0,2	16,7	0,91	4,53	0,09	10,1	0,53	13,5
TF 1			2	3,402	3,8	3,105	13,6	2,717	-	-	-	-
TF 2			1,9	1,632	1	1,094	6,9	1,556	1	1,615	-	-
TF 3			0,474	0,261	1,053	0,328	4,789	0,089	0,474	0,198	2,789	0,265

EK 2: KB lokasyonunun transfer faktör (TF) değerleri (n=6) (devamı).

Kavaklı beldesi (mg/kg veya ug/kg)												
Örnekleme	Toprak		Kök		Gövde		Yaprak		Kafa		Çekirdek	
	Pb	İmz	Pb	İmz	Pb	İmz	Pb	İmz	Pb	İmz	Pb	İmz
1.	11,7	4,38	12,5	14,9	12,6	13,6	14,8	11,9	-	-	-	-
2.	15,2	11,7	0	19,1	6,91	12,8	12,8	18,2	8,87	18,9	-	-
3.	17,1	50,9	0	13,3	0	16,7	9,07	4,53	0	10,1	0	13,5
TF 1			1,068	3,402	1,077	3,105	1,265	2,717	-	-	-	-
TF 2			0	1,632	0,455	1,094	0,842	1,556	0,584	1,615	-	-
TF 3			0	0,261	0	0,328	0,53	0,089	0	0,198	0	0,265
Örnekleme	Toprak		Kök		Gövde		Yaprak		Kafa		Çekirdek	
	*Se	*İmz	*Se	*İmz	*Se	*İmz	*Se	*İmz	*Se	*İmz	*Se	*İmz
1.	0	4,38	96,1	14,9	58,1	13,6	0	11,9	-	-	-	-
2.	0	11,7	145	19,1	49,4	12,8	68,9	18,2	57,9	18,9	-	-
3.	0	50,9	187	13,3	198	16,7	164	4,53	198	10,1	245	13,5
TF 1			0	3,402	0	3,105	0	2,717	-	-	-	-
TF 2			0	1,632	0	1,094	0	1,556	0	1,615	-	-
TF 3			0	0,261	0	0,328	0	0,089	0	0,198	0	0,265
Örnekleme	Toprak		Kök		Gövde		Yaprak		Kafa		Çekirdek	
	*Hg	*İmz	*Hg	*İmz	*Hg	*İmz	*Hg	*İmz	*Hg	*İmz	*Hg	*İmz
1.	219	4,38	436	14,9	225	13,6	727	11,9	-	-	-	-
2.	306	11,7	203	19,1	567	12,8	487	18,2	0	18,9	-	-
3.	165	50,9	76,9	13,3	836	16,7	0	4,53	0	10,1	0	13,5
TF 1			1,991	3,402	1,027	3,105	3,32	2,717	-	-	-	-
TF 2			0,663	1,632	1,853	1,094	1,592	1,556	0	1,615	-	-
TF 3			0,466	0,261	5,067	0,328	0	0,089	0	0,198	0	0,265
Örnekleme	Toprak		Kök		Gövde		Yaprak		Kafa		Çekirdek	
	*As	*İmz	*As	*İmz	*As	*İmz	*As	*İmz	*As	*İmz	*As	*İmz
1.	797	4,38	79,8	79,8	149	13,6	3370	11,9	-	-	-	-
2.	616	11,7	81,4	81,4	135	12,8	208	18,2	367	18,9	-	-
3.	1092	50,9	80,1	80,1	91,1	16,7	192	4,53	419	10,1	112	13,5
TF 1			0,1	18,22	0,187	3,105	4,228	2,717	-	-	-	-
TF 2			0,132	6,957	0,219	1,094	0,338	1,556	0,596	1,615	-	-
TF 3			0,073	1,574	0,083	0,328	0,176	0,089	0,384	0,198	0,103	0,265

*: ug/kg.



ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Cihan Torlak

Doğum Yeri ve Tarihi : Batman, 25.03.1991

E-Posta : cihantrlk@hotmail.com - cihantrlk3972@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans:** 2015, Kırklareli Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü.

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Trakya Bölgesinde Ayçiçeği Tarımında Kullanılan İmidazolin Grubundan Olan İmazamoks Herbisitinin Kalıntı Düzeylerinin Uygulama Ortamında (toprak, su ve bitki) ve İlgili Gıda Ürünlerinde (yağ ve bal) İzlenmesi ve Değerlendirilmesi (TÜBİTAK-2015 *Bursiyer*) tamamlandı.
- İki farklı pH ortamında yetiştirilen ayçiçeği bitkisinde herbisit olarak kullanılan imazamoks ile ağır metal düzeyleri arasındaki ilişkinin açıklanması (Destekleyen Kuruluşlar KLÜ. -BAP/121 *Araştırmacı*) devam ediyor.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Torlak C., Körükçü B., C., Kurşun F. Özcan C., 2018. Investigation of Correlation between Nickel and Imazamox in Soil Samples in Kırklareli and Kavakli Regions. *8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (8th BBCAC)*, May 9-11, 2018 Istanbul, Turkey.