



T.C.
BATMAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FLUOPRAM'IN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ VE MİKTAR
TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRME

AZAD ÇAĞIL

Mayıs-2024
BATMAN

**T.C.
BATMAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FLUOPRAM'IN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ VE MİKTAR TAYİNİ
İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRME**

AZAD ÇAĞIL

**Danışman
Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT**

**Mayıs-2024
BATMAN**

TEZ KABUL VE ONAYI

Azad ÇAĞIL tarafından hazırlanan “FLUOPRAM’IN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ VE MİKTAR TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRME” adlı tez çalışması 22/04/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

.....

Danışman

Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

.....

Üye

Doç. Dr. Pınar TALAY

.....

Üye

Doç. Dr. Öğr. Üyesi Günay ÖNAL

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması BATMAN ÜNİVERSİTESİ-BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ BİRİMİ tarafından BTÜBAP-2024-YL-02 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Azad ÇAĞIL

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FLUOPRAM'IN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ VE MİKTAR TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRME

AZAD ÇAĞIL

Batman Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

2024, 58 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

Doç. Dr. Pınar TALAY PINAR

Doç. Dr. Günay ÖNAL

Özet

Bu tez çalışmasında pestisist mücadelesinde kullanılan Fluopram'ın camı karbon elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışları araştırıldı. Fluopram'ın elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile Britton-Robinson (BR pH:4.0) tamponu ortamında +0.97 V civarında tersinmez bir sinyale sahip olduğu gözlemlendi. Kare-dalga voltametri tekniği kullanılarak BR (pH 4.0) içerisinde Fluopram'ın (vs. Ag/AgCl) iyi belirlenmiş bir yanıt vermiştir. Geliştirilen voltametrik teknik BR (pH 4.0) ortamında [(0.2 μ M ile 1.4 μ M)] derişim aralığında doğrusal olduğu tespit edilmiştir. Önerilen yöntem İdrar, Nehir Suyu, Portakal Suyu ve Toprak örnekleri üzerinde test edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Camı Karbon Elektrot, Fluopram, Fungusit, Pestisist, Voltametri,

ABSTRACT

MS THESIS

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF FLUOPRAM AND METHOD DEVELOPMENT FOR QUANTITY DETERMINATION

AZAD ÇAĞIL

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
BATMAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Advisor: Prof. Dr.ABDULKADİR LEVENT

2024, 58 Pages

Jury

**Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT
Do. Dr. Pınar TALAY PINAR
Do. Dr. Günay ÖNAL**

Abstract

In this thesis, the electrochemical behavior of Fluopram used in pesticide control on the glassy carbon electrode surface was investigated. The electrochemical behavior of fluopram was observed by alternating voltammetry technique in Britton Robinson buffer (BR pH:4.0) with an irreversible signal around +0.97 V. Fluopram (vs. Ag/AgCl) in BR (pH 4.0) gave a well established response using the square-wave voltammetry technique. The developed voltammetric technique was found to be linear in the concentration range [(0.2 μ M to 1.4 μ M)] in BR (pH 4.0) medium. The proposed method was tested on Urine, River Water, Orange Juice and Soil samples.

Key words: Glassy Carbon Electrode, Fluopram, Fungicides, Pesticides, Voltammetry.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmamda, çalışma süresince gerek değerli öngörülerini ve gerek isabetli ve doğru yorumlarıyla kendime çok şey kattığım, takılmış olduğum her soruma kıymetli cevaplarla yolumu açan, bilgisini paylaşmayı esirgemeyen, Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT'e rehberliğinden, çalışmamda beni sabırla ve öğrenmeyi aşıladığı için göstermiş olduğu azminden dolayı teşekkürlerimi sunarım. Bilgi ve deneyimlerini tez çalışmamda eksik etmeyen Öğr. Gör. Gülşen DOĞAN'a ve laboratuvar çalışmalarında bana desteğini esirgemeyen Dr. Mehmet ASLAN'a teşekkür ederim

AZAD ÇAĞIL
BATMAN-2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
1. GİRİŞ	1
1.1.1. Pestisit Kullanımının Tarihsel Gelişim Basamakları.....	3
1.1.2. Pestisitlerin İnsan Çevre ve Gıda Üzerindeki Zararları	4
1.1.3. Ülkemizde Pestisitlerin Kullanımı Durumu	6
1.2. Pestisit Sınıflandırılması	7
1.2.1.-Pestisitlerin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması.....	7
1.2.1.1. Organoklorlu Pestisitler	7
1.2.1.2. Organofosfatlı Pestisitler	8
1.2.1.3. Karbamat Pestisitler	8
1.2.1.4. Piretrin ve Piretroid.....	8
1.2.2. Formülasyonlarına Göre Sınıflandırılması	9
1.2.3. Kullanıldıkları Zararlı Grubuna Göre Sınıflandırılması	9
1.3. Fungisitler	10
1.4. Fluopram Hakkında Genel Bilgiler.....	11
1.5. Elektrokimya.....	13
1.6. Voltametri	13
1.7. Dönüşümlü Voltametri	14
1.8. Puls voltametrik teknikler	15
1.8.1. Diferansiyel puls voltametrisi	15
1.8.2. Kare dalga voltametrisi	16
1.9. Sıyırma Voltametrisi.....	17
1.9.1. Anodik Sıyırma Voltametrisi.....	17
1.9.2. Adsorptif Sıyırma Voltametrisi	18
1.9.3. Katodik Sıyırma Voltametrisi	18
1.9. Elektrokimyasal Sistemler	18
1.10. Voltametriye Kullanılan Çalışma Elektrotları	19
1.10.1. Camsı Karbon Elektrot	20
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	21
2.1. Fluopram.....	21
2.2. Fluopram Üzerinde Yapılan Bilimsel Çalışmalar.....	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
3.1. Materyal.....	26
3.1.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler	26
3.2. Çözeltilerin hazırlanması	26
3.2.1. Stok çözeltilerin hazırlanması.....	26

3.2.2. Destek elektroliti çözeltilerin hazırlanması	27
3.3. Voltammetrik ölçümler	27
3.4. Gerçek Numunelerin Analize Hazırlanması	28
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	30
4.1. GC Elektrot Üzerindeki Fluopram'ın Elektrokimyasal davranışın İncelenmesi .	30
4.1.1. Dönüşümlü Voltametri	30
4.1.2. Destek elektroliti ve pH etkisi	32
4.1.4. Biriktirme/sıyırma koşullarının etkisi	33
4.1.5. Kare-dalga değişkenlerinin etkisi	34
4.1.6. Analitik Çalışma Koşulları	35
4.1.7. Gerçek Numune Analizleri	37
4.1.8. Girişim	38
5. SONUÇLAR	39
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	49

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	Amper
mA	Miliamper
μ A	Mikroamper
Dk	Dakika
V	Volt
M	Molar
mM	Milimolar
μ M	Mikromolar
mV	Milivolt
mL	Mililitre
mg	Miligram
μ g	Mikrogram
s	Saniye
m	Eğim
I_p	Pik akımı
I_{pa}	Anodik pik akımı
I_{pc}	Katodik pik akımı
E	Gerilim
E_p	Pik gerilimi
E_{pa}	Anodik pik gerilimi
E_{pc}	Katodik pik gerilimi
V	Gerilim tarama hızı
ΔE_s	Gerilim Adımı
H	Hertz

1. GİRİŞ

Gıda üreticileri; üretim hacmini ve ürünlerin albenisini arttırarak, raf ömrünü uzatıp nihai tüketiciye ürünleri sağlam ulaştırmak için mahsullerini; mantar, böcek, kemirgen ve parazitlerden korumak amacıyla, 20. yüzyılın ortalarından beri tüm dünyada yaygın bir şekilde pestisit kullanmaktadır (Masia ve ark., 2014). Pestisitler, gıda tedarik miktarını azaltan, insan sağlığını ve konforunu tehlikeye atan; bitkilerde hastalığa neden olan canlı organizmaların biyolojik süreçlerine müdahale eden kimyasal maddelerdir. Bu nedenle, zararlıların yayılmasını en aza indirmek, ürünlerin potansiyel verim kaybı ve kalitesinin düşmesinden korumak için mahsul üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Kehlenbeck ve ark., 1994).

Küresel olarak, toplamda yaklaşık 9.000 böcek ve akar türü, 50.000 bitki patojeni türü ve 8.000 yabancı ot türü mahsullere zarar vermektedir (Zhang ve ark., 2011). Rakamlar yaklaşık olarak hesaplandığında; böcekler %15, patojenler ve yabancı otların her biri %13, hasat sonrası hasare istilasında ise %10'unun ürün kayıplarına neden olduğu tahmin edilmektedir (Bernardes ve ark., 2015). Sürekli artan dünya nüfusu karşısında, zararlılardan kaynaklanan mahsul kayıplarını azaltmak için pestisit kullanılarak üretim güvenlik altına alınmaktadır. Bu nedenle tarım ürünlerinin yaklaşık üçte birinin pestisit kullanılarak üretildiği düşünülmektedir. Haşelerden kaynaklı oluşan zararlar pestisit kullanılmadığı takdirde meyvelerde %78 sebzelerde %54 ve tahıllarda %32'ye kadar ulaşabilmektedir. Pestisitlerin kullanımıyla haşereden kaynaklı zararların önemli ölçüde azaldığı bildirilmektedir. (Pimentel,1997). Pestisit kullanımı olmaması durumunda üretim kaybı artar ve gıda fiyatlarını olumsuz yönde etkilemektedir. Oluşan bu sebeplerden dolayı çiftçiler küresel pazarda rekabet gücünü kaybetmesi söz konusudur. Pestisit kullanımıyla beraber ürünlerde verim artması, raf ömrünün uzaması, maliyetlerin düşmesi ve tüketicilere daha uygun fiyatlarla tedarik edilmesi beklenilmektedir.(Aktar ve ark).

Küresel ısınmanın neden olduğu, tarım alanlarında bozulmalar ve su kaynaklarındaki azalmalar nedeni ile arz, gıda talebine artışı karşılamada yetersiz kalmaktadır (Dubey ve Mailapalli, 2016). İklim değişikliği ile böcek ve diğer zararlıların neden olduğu kayıplar artmaktadır. Bu durum kullanılan pestisit miktarının daha da arttırılmasına neden olmaktadır. ABD'nin daha sıcak olan Florida eyaletinin güneyinde tatlı mısırdaki *lepidopteran* zararlısının kontrolü için kuzey ve daha soğuk bölgelere kıyasla üç ila altı

kat daha fazla pestisit uygulaması zararlı kontrolü için yapılmaktadır (Heeb ve ark., 2019; Hatfield ve ark., 2011).

Kontrol edilmediği takdirde insan faaliyetlerine, alt yapı ve günlük yaşamdaki malzemelerde aksaklıklara neden olan organizmalar nedeni ile kamusal alanlarda farkında olmadığımız yerlerde de pestisitler rol almaktadır. Elektrik hatlarının altında büyüyen istenmeyen otlar, otoyollardaki bitki örtüsünün kontrol edilmesi, yol kenarlarının temizlenerek görünürlüğünün artırılması, parklarda sulak alanlarda yabancı otların kontrolü, insan sağlığını hastalık taşıyan organizmalardan korumak, rahatsızlık veren zararlıların önlenmesi, estetik kalitenin korunması için kullanılmaktadır. Evlerimizde; temizlik malzemesi ve dezenfektanlar sıklıkla pestisit içermektedir. Kozmetik ürünler, gıda ambalaj paketlerinde, kâğıt sanayi ürünlerinde, süs havuzlarında yosunların oluşmasına engel olmak amacıyla, boyalarda, macunlarda, halılarda güve önlemek amacı ile sıtma kontrol altına alınmasında kullanılmaktadır (Damalas, 2009). Pestisitler; hava, su, toprak ve yiyeceklerdeki kalıntı yoluyla insanlar ve diğer canlıları için risk oluşturabilmektedir. Havada bulunan toz partükülleri vasıtası ile bulunduğu yerden kilometrelerce uzağa taşınabilir. Bilinçsiz pestisit kullanımı toprak yüzeyinden yer altı su kaynaklarının kirlenmesine sebep olabilir. Gıda ürünleri ile pestisitlerin aynı alanda depolanması gıda depolayan ürünlerde düzenli olarak kontrol yapılmaması sağlık açısından önemli risk taşımaktadır. Toprakta pestisit nasıl parçalandığı, kullanıldığı toprak tipleri ve uygulama miktarları toprakta neden olabileceği kirlilik değerlendirmesinde önemli verilerdendir (Güler, 1997).

Zararlıları kontrol altına almak için genellikle tarım sektöründe kullanılan bu kimyasal bileşiklerin çevre ve insan sağlığına doğrudan ya da dolaylı olarak olumsuz etkileri olduğu bilinmektedir. Uygulama esnasında kullanıcının solunum yolu ya da temas yolu ile maruz kalabileceği gibi, nihai tüketicinin pestisit kalıntısı bulunan ürün tüketmesi sağlık kaynaklı riskler oluşturmaktadır. Pestisitlerin, tarım mahsullerine uygulanması ile toprakta bırakabileceği kalıntı miktarı, sulama ve yağmur suları ile yer altı su kaynaklarına karışarak doğal kaynaklarda sebep olduğu kirlilik düzeyi analiz edilmelidir. Ülkelerin gıda ürünleri İthalat-ihracatında kullandıkları yasal prosedür gereği pestisit kalıntı limitlerine uyulması için hangi oranda ne kadar pestisit kalıntısına ürünün maruz kaldığı tespiti gereklidir. Günümüze kadar pestisitlerin analizinde kullanılan çeşitli yöntemler (spektrofotometrik ve kromatografik) mevcuttur. Bu

yöntemler maliyetleri pahalı uygulaması zaman alan yöntemlerdir. Bu çalışmada mantar zararlılarına karşı pestisit olarak kullanılan Fluopram bileşiği için uygun bir elektranalitik yöntem geliştirilerek sonuçları nihai ürün, meyve suyu, toprak ve su kaynakları için değerlendirilmiştir.

1.1.1. Pestisit Kullanımının Tarihsel Gelişim Basamakları

Yeni bir buluş olmayan pestisitlerin tarihi Sümer, Yunan ve Romalılarına kadar uzanmaktadır. Böcek zararlılarına karşı kullanılmasının ilk kaydı 4500 yıl öncesi Sümerler tarafından kükürt bileşiklerini böcek ve akarların kontrolü için kullanmalarına dayanmaktadır. Çinliler 3200 yıl önce vücut bitlerini kontrol altına almak için civa ve arsenik bileşiklerinden yararlanmışlardır. Kimya endüstrisinin yokluğu nedeni ile tüm ürünler doğrudan mevcut hayvan, bitki veya mineral kaynaklardan elde ediliyordu. Samanı, bitki kırpıntılarını, yengeç, balık ve hayvansal atıkları yakıp dumanın meyve bahçesine yayılarak mahsulü küf ve böceklerden korumak için kullanmışlardı. Böcekler üzerinde krizantem çiçeğinin kurutulmuş yapraklarından piretrum elde ederek, 2000 yılı aşkın süredir kullanılmaktadır (Unsworth., 2010).

İnorganik sentetik malzemelerin kullanılmaya başlandığı 1870-1945 yılları arasında, İsveç'te meyve ve patatesten mantar hastalığına karşı bakır ve kükürt bileşiklerini kullanmışlar ve o zamandan beri bakır sülfat bazlı inorganik kimyasal karışımlar kullanılmaktadır (Bernardes, 2015).

1945 yılından sonra pestisit kullanımında DDT (diklorodifeniltrikloroetan), BHC (benzen heksaklorür), aldrin, dieldrin, endrin ve 2,4-D (2,4-diklorofenoksiasetik asit)'in piyasaya sürülmesiyle hızlı bir artış yaşanmıştı. Bu yeni kimyasallar etkiliydi, kullanımı kolaydı, ucuzdu ve dolayısıyla son derece popülerdi. Ancak sürekli kimyasal baskı altında bazı zararlılar pestisitlere karşı genetik olarak dirençli hale geldi, hedef olmayan organizmalar zarar gördü ve pestisit kalıntıları sıklıkla beklenmedik yerlerde ortaya çıkmıştır (Ross, 2005). 1962 yılında Carson'un 'Sessiz Bahar' kitabının yayımlanmasıyla halkın pestisit kullanımına olan güveni sarsılmıştı. Kitapta pestisitlerin çevre, özellikle de kuşlar üzerindeki zararlı etkileri iddia edilmekteydi. Dahası, Carson kimya endüstrisini dezenformasyon yaymakla ve kamu görevlilerini endüstrinin iddialarını eleştirmeden kabul etmekle suçladı. Her ne kadar bu raporun kalitesi ciddi şekilde eleştirilmiş olsa da pestisitlerin risklerine bu kitapta her zamankinden daha fazla dikkat

çekilmiştir. DDT 1972’de ABD’de hedef dışı bitki ve hayvanlara zarar vermesi, dokularda birikerek kalıcı hasara neden olma gibi nedenlerden dolayı yasaklanmıştır (Zhang, 2011).

70’li ve 80’li yıllarda Avrupa Birliği (AB), birçok pestisit yasaklayan katı düzenlemeler getirmiştir. O andan itibaren, bu maddelerin “şu anda kullanılan” veya “modern” pestisitler olarak adlandırılan yeni grupları, en eskilerinin yerine piyasaya sürülmüştür. (B.Gilbert-Lopez ve ark., J. Kromatogr. A 2010. M. Gomez-Ramos ve ark. J. Kromatogr. A 2013 B. Kmellar ve ark. Talanta 2011).

1.1.2. Pestisitlerin İnsan Çevre ve Gıda Üzerindeki Zararları

Bu ajanlar, haşere istilasından kaynaklanan mahsul kayıplarını azaltmada çok önemli bir rol oynamaktadır. Ancak pestisitlerin aşırı kullanımının sakıncaları vardır ve bunların yanlış kullanımı ciddi sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Ek olarak, bu ajanların yaygın kullanımı, sebze dokularına nüfuz etme kabiliyeti nedeniyle uzun vadede önemli çevresel değişikliklere ve tahribata yol açabilir. Pestisit kullanımının, çiftçilerin ilaçlama ile hasat aralığı arasındaki süreye dikkat etmemesi, insan sağlığını ve çevreyi nasıl büyük ölçüde etkilediğine ilişkin endişeler söz konusudur (Abdulra'uf ve Tan, 2013). Ayrıca, son yıllarda böceklerin hem türleri hem de popülasyonu azalmış sebep olarak pestisit kullanımı önemli faktörlerden biri olarak değerlendirilmiştir. Pestisit uygulamasının, böcek popülasyonunda azalma ve dünya çapında böcek türlerinin yok oluşuyla ilişkilendiren raporlar da bulunmaktadır. Radboud Üniversitesi Nijmegen ve Entomoloji Derneği Krefeld'deki bilim insanları, 1980'lerden bu yana Batı Avrupa'nın 100'den fazla doğa rezervindeki böcek türlerini ve popülasyonunu araştırdılar ve *Orbroicher Bruch* doğa böcek popülasyonunun %78 oranında azaldığını buldular. Bir böcek tuzak kaydı verilerinde, 1989'da 143 uçan sinek türünün, 2014'te ise 104 türün bulunduğunu göstermiştir (Jin, 2017). Tarımda uygulamanın artışı ile habitat kayıpları, iklim değişikliği, istilacı türlerin artması, kirlilik gibi başka nedenler de söz konusudur. Ayrıca pestisit kullanımının ABD’de çayır kuşlarının azalmasıyla ilişkili olduğu bildirilmektedir (Sánchez-Bayo ve Wyckhuys, 2019). Küresel pestisit kullanımının biyolojik çeşitlilik kaybına da yol açmış olabileceği düşünülmektedir (Kumar ve diğerleri, 2013; Zhang ve diğerleri, 2011). Dünya üzerinde 20.000'den fazla arı türü bulunmaktadır ve bunlar dünyadaki 107 ana ürünün %90'ından fazlasını

polenlemektedir. Ancak son yıllarda arı popülasyonları önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Dünya genelinde balın %75'inde, asetamiprid, klotianidin, imidakloprid, thiacloprid ve thiamethoxam dahil olmak üzere, özellikle neonikotinoidler olduğu rapor edilmiştir (Harvard School of Public Health, 2015; Sheridan ve ark., 2017). Neonikotinoidlerin dünya çapında arı sayısındaki azalmaya önemli katkıda bulunan bir faktör olduğu belirlenmiştir. Pestisitlerin uygulama hataları, toprak kirliliğine, gıda güvenliği problemlerine neden olabileceği, uygulama esnasında iş güvenliği malzemeleri içeren araç gerek kullanmama, insan sağlığında olumsuz etkileri ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Greenpeace, 2013 yılında Çin'de kullanılan pestisitlerin %70'inin bitkiler tarafından absorbe edilmediğini, bunun yerine toprağa ve yeraltı sularına sızdığını bildirmiştir (Fan, 2017). Chen ve ark., (2005) insektisitler %7,16, kemirgen öldürücüler %6,47 ve herbisitlerden %3,42'si kaynaklanan pestisit zehirlenmelerini bildirmişlerdir (Zhang ve ark., 2011). İnsan zehirlenmelerine yol açan başlıca pestisitler, toplam vakaların %86,02'sini oluşturan yüksek derecede toksik organofosforlu pestisitlerdir (Zhang ve ark., 2011). Haziran 2017'de yayınlanan bir araştırma, 2006 ile 2015 yılları arasında Çin'in doğusundaki Zhejiang eyaletinde yaklaşık 3000 çocuğun pestisitlerden zehirlendiğini ve çoğu vakanın tarım mevsiminde meydana geldiği tespit edilmiştir (Fan, 2017). Ayrıca pestisit kullanımı geçmiş yıllarda çeşitli insan/hayvan hastalıklarına yol açmış ve insan doğurganlığı ve zekâ katsayısının (IQ) zarar görmesine de sebep olmuştur (Chen ve diğerleri, 2004; Zhang ve diğerleri, 2011; Zhang, 2018).

Kullanıcı hatalarından kaynaklı olarak meydana gelebilecek olumsuz etkileri; kusma, cilt tahrişi, zihinsel karışıklık, baş ağrıları ve böbrek sorunları, üreme sistemi üzerindeki etkiler, hatta kanser ve ölüm gibi uzun vadeli etkilerle pestisit ilişkili tutulmaktadır (Debnath ve Khan, 2017). İnsanlar çevre, beslenme vb. yoluyla düşük konsantrasyonlarda pestisit kalıntılarına maruz kalmaktadır. Bilim insanları henüz veriler olmadığı için insan sağlığındaki etkileri ile ilgilenmektedir. Ayrıca son zamanlarda bu bileşiklerin çevredeki yaygınlığı, etkileri ve aralarındaki sinerjiye ilişkin endişeler ortaya çıkmıştır (Gilbert-López ve ark.,2010). Herhangi bir gıda numunesi, uygulama alanlarından geniş bir alana yayılıp çevreye ve besin zincirine ulaştığı için pestisit kalıntıları içermeye karşı hassastır (Ak Malik ve ark., 2010). Gıda numuneleri için pestisit kalıntıları, dünya çapında çeşitli yasal otoriteler tarafından temel olarak pestisitlerin kullanımında kalite, etkinlik ve güvenlikle ilgili olarak düzenlenmiştir.

Ancak küresel olarak uyumlu hale getirilmiş bir mevzuat bulunmamaktadır. AB, maksimum kalıntı seviyelerini (MRL) belirlemiştir (Avrupa Komisyonu, 1999). Genel olarak MRL'ler, ürün ve pestisit kombinasyonuna bağlı olarak 0,01-10 mg/kg aralığındadır. En düşük olanı yasaklı bileşiklerin özelliğidir çünkü ulaşılabilir minimum tespit limiti (LOD'ler) olarak, mevcut ölçüm yöntemlerindeki küçük yanlışlıklar nedeniyle sıfır değeri LOD'nin altında kabul edilir (Bateman, 2003).

Pestisit kalıntılarının analizi, yalnızca insan sağlığının korunması için değil, aynı zamanda ticari ve resmi kontrol amaçları için de temel bir aracı temsil etmektedir (Masiá., 2013). Günümüzün küresel pazarında gıda ürünlerinin güvenliği ve kalitesi tüketiciler, hükümetler ve üreticiler için giderek artan bir endişe kaynağıdır. Gıda güvenliği ve halkın sağlık algısı ile ilgili konular, tüm gıda ürünleri için giderek daha önemli hale gelmiştir (Schans., 2013). Bu bileşiklerin eser düzeylerde çoklu kalıntı analizi 70'li yıllardan bu yana gerçekleştirilmesine rağmen, pestisitlerin analizi hala bir zorluk olmaya devam etmektedir. Çünkü karmaşık matrislerde düşük konsantrasyonlarda farklı kimyasal sınıflar mevcuttur. Bu nedenle, daha yüksek geri kazanımlara ve daha düşük tespit limitlerine sahip çoklu kalıntı analitik yöntemlerinin geliştirilmesine devam edilmesi ve bunlara en son yeniliklerin dahil edilmesi gerekmektedir (Maggioni., 2013; Gallart-Ayala). Kalıntı miktarının tayini için standartlaştırılmış gaz kromatografisi, yüksek performanslı sıvı kromatografisi, sıvı kromatografisi-kütle spektrometrisi, ultra yüksek kromatografi gibi birçok kromatografik yöntem, tandem kütle spektrometrisi ile birleştirilmiş performanslı sıvı kromatografisi ve elektron yakalama dedektörü ve kütle spektrometrisi metotları yaygın olarak kullanılmaktadır (Ahmadi ve Khazaei, 2024).

1.1.3. Ülkemizde Pestisitlerin Kullanımı Durumu

Ülkemizde, Ankara Zirai Mücadele İlaç ve Aletleri Enstitü Kalıntı Analiz Laboratuvarı'nın 1959 yılında kurulması ile ilk pestisit kalıntı çalışmaları Otacı ve Güvener tarafından yapılmıştır (Delen ve ark., 2005). Gıda ürünlerindeki kalıntı pestisit değerleri için dünya da kullanılan en çok Avrupa Birliği Direktifleri iken, Ülkemizde Ocak 2005 tarihli 11-25697 sayılı Resmi gazete yayınlanan "Türk Gıda Kodeksi Gıdalarda Maksimum Bitki Koruma Ürünleri Kalıntı Limitleri Tebliği" geçerlidir (Anonim, 2005). Pestisitlerin (MRL) maksimum kalıntı limitleri Birleşmiş Milletler

Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) Kodeks Limitleri ve EPA (ABD çevre koruma ajansı) limitleri kullanılmaktadır (Tiryaki, 2011).

1.2. Pestisit Sınıflandırılması

Pestisitler kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre farklılık göstermektedir. Drum (1980), yaygın olarak kullanılan sınıflandırma yöntemi 1-kimyasal yapısı, 2-formülasyon şekli ve 3-pestisitinin etki ettiği organizmalar şeklinde yapılmaktadır (Yadav ve ark., 2015).

Pestisitler sınıflandırılmasında genellikle kimyasal ve aktif bileşenlerine dayalı yöntem pestisitlerin etkinliği, fiziksel ve kimyasal özellikleri, uygulama yöntemi, uygulama esnasında tedbirlerin giderilmesi ve kullanım oranlarının belirlenmesinde yararlıdır. Bu sınıflandırma şekline göre; organoklor, organofosfat, karbamat, piretrin ve piretroid 4 ana sınıfa ayrılır (Kaur ve ark., 2019).

1.2.1.-Pestisitlerin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması

1.2.1.1. Organoklorlu Pestisitler

Kimyasallar yapısal olarak beş ya da daha fazla klor atomu sahiptir. Çevrede kolaylıkla yok olmayan ve insan yağ dokusunda birikme potansiyeli olan kararlı kimyasallardır. İnsanlarda bu bileşikler veya bunların metabolitleri çoğunlukla merkezi sinir sistemi seviyesinde çalışarak enzimatik sinir zarlarını ve elektrofizyolojik özellikleri değiştirerek sinir hücresi zarı boyunca K^+ ve Na^+ akışının kinetiğinde değişikliklere yol açarak (Narahashi ve ark., 1992) akut zehirlenmeden ölüm ve apneden kaynaklanan nöbetler gibi semptomlara neden olabilir (Tordoir ve Sittert, 1994). Yapısal olarak beş sınıfa ayrılırlar (Blus, 2002).

1. (DDT), (DDE) diklorodifenildikloroetilen (DDD) Diklorodifenildikloroetan
2. (HCH), Heksaklorodikloheksan
3. Aldrin, dieldrin, endrin, heptaklor, siklodienler
4. Toksafen
5. Mireks ve klordekon

Bazı organoklorinlerin (DDT, DDE ve DDD gibi) yarılanma ömrü 15 yıldır. Aldrin ve toksafen gibi kimyasallar için sırasıyla 365 ve 9 gündür (Sparling, 2016).

Organoklorinlerin çoğu akut toksitesi yüksek konsantrasyonlar da meydana gelir doğal koşullar altında ölüm yavaş olabilir ve sıklıkla kronik hastalıklar ve bitkinlik şeklinde seyretmektedir. DDT insan vücudundan 50 yıl ve üzerinde kalabilmektedir. Bu nedenle kullanımları dünya da çoğu ülkede yasaklanmıştır (Mrema ve ark., 2013).

1.2.1.2. Organofosfatlı Pestisitler

Fosforik asitten türetilen, bazı esterler organofosfatlı pestisitler dünyada kullanılan pestisitlerin %45'ini oluşturduğu bilinmektedir. Hedeflenen canlı üzerinde sinir sisteminde etkili olmaktadır. İnsanlarda merkezi sinir sistemi üzerinde bulunan asetilkolin enzimini bloke etmektedir. Baş dönme, koma, mide bulantısı, baş ağrısı, kramplar, kasılmalar, tepki kaybı ve hatta öldürücü etkileri insanlar üzerinde bulunmaktadır. Çevrede kalıcı etki bırakmadan uygulama sonrası kısa sürede parçalanırlar(Sulbatos, 1994).

1.2.1.3. Karbamat Pestisitler

Herbisitler, insektisitler, nematisitler ve fungusitler olarak kullanılır ve karbamatlar olarak adlandırılan azı organik ester bileşiklerdir. Canlıların sinir sistemi üzerinde etkileri bulunmaktadır. Genel olarak toksit özelliği organofosfatlar ve organoklorinlerden daha kısa sürmektedir (Garcia ve ark., 2012; Winder, 2004).

1.2.1.4. Piretrin ve Piretroid

Kenya'da bulunan krizantem diğer ismi ile piretrin olarak bilinen çiçeklerin piretrum özlerinden elde edilen doğal böcek öldürücülerdir. Merkezi sinir sistemi üzerinde çalışarak sinir hücresi zarındaki sodyum katyon kanallarının dinamiklerinde dalgalanmalara sebep olarak, sodyum kanallarının açılma süresinin artmasına neden olur.Sodyum katyon akışı hem omurgalılarda hem de böceklerde membran boyunca uzanır (He, 1994; Kamita ve ark., 2005;Perry ve ark., 2013). Bu pestisitlere büyük miktarda ihtiyaç duyulması ve doğal organik piretrum üretimi için gerekli olan uçucu yağların giderek artan kıtlığı nedeniyle, bilim adamları sentetik piretroid üretimine yöneldiler. Çoğu piretroid insektisit, kuşlara ve memelilere karşı düşük toksisite; böcekleri öldürmek için çok düşük dozlar gerektirdiğinden eklembacaklılara karşı yüksek toksisite; doğrudan suya uygulandığında balıklar için oldukça toksiktir; ve özellikle çiğneyen böceklere karşı hızlı etki gösterir. Pek çok piretroid insektisit, kuru

kalıntılar üzerinde yürüdüklerinde böcek zararlıları tarafından emilebilmesine rağmen, toprağa ve organik maddeye sıkı bir şekilde yapıştıkları için yeraltı zararlılarını öldürmek için toprağa nüfuz etmede etkili değildirler. Ayrıca suda çok az çözünürler (Gupta ve Crissman, 2013; Seppo Saari ve ark., 2019). Bugün 1000'den fazla farklı piretroid kullanılıyor, ancak Amerika Birleşik Devletleri'nde bir düzineden azı mevcut. Piretroidler, evcil hayvan şampuanları, insan saç biti tedavileri, evcil hayvan spreyleri, topikal sivrisinek kovucular ve tabii ki işletmeler, evler ve çiftlikler için böcek ilacı spreyleri gibi birçok ticari ürün türünde aktif madde olarak kullanılmaktadır.

1.2.2. Formülasyonlarına Göre Sınıflandırılması

1. Toz ilaçlar (Dust)
2. Islanabilir toz ilaçlar (WP)
3. Emülsiyon konsantre ilaçlar (E.C veya E.M.)
4. Solüsyon konsantre ilaçlar (SC)
5. Suda çözünebilir toz ilaçlar (SP)
6. Y azlık ve kışlık yağlar
7. Granüller (G)
8. Peletler
9. Tabletler
10. Toz tohum ilaçları
11. Sıvı tohum ilaçları
12. Aerosoller
13. Zehirli yemler
14. Kapsül şekli verilmiş formülasyonlar
15. Akıcı Konsantreler (FC)
16. Kuru akışkanlar

1.2.3. Kullanıldıkları Zararlı Grubuna Göre Sınıflandırılması

1. Böcekleri öldürenler (İnsektisit)
2. Fungusları öldürenler (Fungusit)
3. Fungusların faaliyetini durduranlar (Fungustatik)
4. Yabancı otları öldürenler (Herbisit)
5. Örümcekleri öldürenler (Akarisit)

6. Bakterileri öldürenler (Bakterisit)
7. Yaprak bitlerini öldürenler (Afisit)
8. Kemirgenleri öldürenler (Rodentisit)
9. Nematodları öldürenler (Nematosit)
10. Salyangozları öldürenler (Molluskisit)
11. Algleri öldürenler (Algisit)
12. Kuşları öldüren veya kaçırınlar (Avensit)
13. Kaçırıcılar (Repellent)
14. Çekiciler (Atrakant)

1.3. Fungusitler

Mantarlar, tarladaki ürünlere zarar verirken depolanan ürünler üzerinde mitotoksinler salgılayarak hasat sonrası kayıplara neden olmaktadır. Mitotoksinler insanlar üzerinde kansere, karaciğer hasarına ve böbrek yetmezliğine neden olan güçlü ajanlardır. Küf gibi havadaki mikroskobik patojenlerin pişmiş gıdalar üzerinde çoğalması ve gıdanın tüketimine engel olmasına yol açtığı durumlar ortaya çıkmaktadır. Sıcaklığın yüksek olduğu tropikal veya subtropikal bölgelerde mantarın mahsül kaybına etkisi büyük ölçüde görülebilir (Santra ve Banerjee, 2020).

Modern tarım sisteminin artan yoğunluğuna paralel olarak 20. yüzyılın ortalarından bu yana mahsullerdeki mantar hastalıkları küresel gıda güvenliğini tehdit etmektedir. Besin zincirindeki ekonomik kayıpların azaltılarak sürdürülebilirliği antifungallerin geniş çapta kullanılmasına bağlı kalmaktadır. Fungisitlerin toprak mikroorganizmaları üzerindeki etkisi, tipik olarak geniş spektrumlu öldürme ve antimikrobiyalleri engelleme, toprak bakterilerinin yanı sıra hedef olmayan toprak mantarlarına karşı toksik potansiyelleri bulunmaktadır. Tek anahtar enzimleri inhibe eden fungusitler, plazma zarının bütünlüğü mikrotübül hücre iskeleti ve mitokondriyal solunum üzerinde etkileri bulunmaktadır (Steinberg ve Gurr, 2020).

1966 yılında Schmelling ve Kulkain tarafından karboksinin ilk sentezinden bu yana, Amid fungusitler bitki hastalıkları ile mücadelede kullanılmaktadır. Son yıllarda amid türevleri yüksek antifungal aktivitelerinden dolayı fungusit olarak geliştirilerek ticarileştirilmiştir (ASABE–CSBE ve Joint, 2014). Süksinaz dehidrojenaz inhibitörleri (SDHI'ler) grubu, günümüz fungusitlerin önemli kısmını temsil etmektedir.

Mitokondriyal solunum zincirinde yer alan bir enzim olan süksinat dehidrojenazın inhibasyonu ile biyokimyasal etki şeklidir. İnhibisyon ile elektron akışı kesintiye uğradığı için hücresel solunum bozulmaktadır (Keon ve ark., 1991).

1.4. Fluopram Hakkında Genel Bilgiler

Bir piridiletilamid bileşiği Fluoypram, (N-(2-(3-kloro-5-(triflorometil)-2-pridinil)etil)-2-(triflorometil) benzamid), tarım ürünlerinde çeşitli ascomy-cetes ve döteromisetslere karşı koruma sağlayan geniş spektrumlu bir nematisit, tohum işleme maddesi, tarım ürünlerinin depolanmasında koruyucu ve diğer birçok uygulama için yaygın olarak kullanılabilen bir fungusit olarak piyasaya 2013 yılında çıkmıştır (Abad-Fuentes ve ark., 2015). Fluopram, benzersiz bir etki alanına sahip bir süksinat dehidrojenaz inhibitörü (SDHI) fungusitidir. Mitokondriyal solunum zinciri içindeki süksinat dehidrojenazı inhibe ederek, elektron taşınmasını bloke eder, mantarlarda spor çimlenmesini, germ tüpünün uzamasını, miselyum büyümesini ve sporlanmayı engelleyerek etki etmektedir. Fluopram ayrıca, süksinat dehidrojenaz katalizli adenosin trifosfat sentezini engelleyerek oksidatif fosforilasyonu inhibe ederek nematodları da felç eder. Hareketsiz kalarak ölmelerine neden olur. Nematod geç yumurtadan çıkmasına neden olarak büyümesini kesintiye uğratır (Faske and Hurd., 2015).

Dünya genelinde salatalık ve domateste büyük ürün kayıplarına neden olan *Oidium sphaerotheca fuliginea* ve *erysiphe cichoracearum* mantarlarının neden olduğu külleme hastalığının önlenmesi için damla sulama veya yaprak spreyi şeklinde uygulanan geniş spektrumlu fungusit mantarın normal solunum sürecini engelleyerek patojen üzerinde etki gösterir. Yaprak ve kök yoluyla emilerek bitki boyunda dağıtılır. Ürünlerin yenilebilir kısımlarına kolay taşınabileceğinden insanlar için yüksek toksik risk taşımaktadır (Vargas- Pérez ve ark., 2020). Fluopram, domates, birçok meyve sebze nematod kontrolünde domateslerde kök ur nematodlarında, kirazlarda yaprak lekesi ve külleme kontrolünde, üzüm gri küf iyileştirmede, asma ve sofralık üzüm, yumuşak çekirdekli ve sert çekirdekli meyveler, sebzeler ve tarla bitkileri de dahil olmak üzere 70'ten fazla mahsul için çeşitli patojenlerin (*Sclerotinia spp*, *Monilia spp*) kontrolünde kullanılabileceği bildirilmiştir (Proffer ve ark., 2013; Vitale ve ark., 2016; Jİ ve ark., 2019).

Pamuk ve yer fıstığındaki nematod kontrolü için ABD’de 2015 yılından bu yana kullanılmaktadır. Soya fasulyesindeki kist nematodu (*Heterodera glycines*) ve mantar patojeni *Fusarium virguliforme* ve nematodların kullanılabilir bir ilaç olarak tescil edilmiştir (Beeman ve Tylka, 2018).

Muz yetiştiriciliğinde hastalıkların erken teşhis edilmesi ile muz yaprak lekesi, antraknoz ve kabukta görülen hastalıkları kontrol etmek için kullanılabilmektedir. Birden fazla etkiye neden olduğu için muz yetiştiriciliği yapılan bölgelerde kullanımı giderek artmaktadır (Zhou ve ark., 2021).

Mantar hastalıklarının tespit edilip kontrol altına alınması, ürün verimliliği ve çiftçinin gelirinin artmasına neden olmaktadır. Mantar ilaçlarının yoğun bir şekilde kullanımı, hastalıklarda direnç gelişmesine, uygulama sırasında çiftçilere, çevrede yaşayan insanlara, gıdada olası kalıntılar yoluyla tüketicilere ve toprakta birikerek çevreye yönelik risklere neden olmaktadır (Dehne ve ark., 2014). Fungusitlerin kullanımı çevrede ve tarım ürünlerinde önemli kalıntılara neden olmuş, insan ve hedef olmayan canlılar uzun süreli toksite etkisi yaratmıştır. Giderek daha fazla çiftçi hastalıkların kontrolü için fungusit kullanmaktadır. Birleşik Krallıkta çiftçilerin %60’ı vegetatif dönem başlangıcında en az bir fungusit kullandığı tesbit edilmiştir (Sierotzki ve ark., 2013).

Toprak mikroorganizmalarının solunum ve biyokütle değerlerinde kısa vadede geri kazanılamayan önemli olumsuz etkileri vardır. Zhang ve ark., (2014) Fluopram uygulamasının ardından toprak mikrobiyal topluluğunda meydana gelen mikrobiyal değişiklikleri inceledikleri çalışmaya dayanarak, Fluopram ilavesinin mikrobiyal solunum, mikrobiyal biyokütle, bakteriler ve mantarlar üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğunu ayrıca Fluopram uygulaması, mikrobiyal topluluk yapısında ve fonksiyonel çeşitlilikte >90 günlük bir tedavi süresinden sonra bile düzelmeyen ciddi değişikliklere sebep olduğunu belirtmişlerdir.

Modern tarımda pestisitler yüksek verim elde etmek için gereklidir. Pestisitlerin kullanımının artmasıyla birlikte uygulama işlemi sırasında bunların bir kısmı yüzey toprağında kalarak su kaynakları vasıtası ile yer altı sularına sızarak çevresel güvenlik sorunlar oluşturabilirler (Zhou ve ark., 2021).

MRL'ler uluslararası ticaret amaçlı ilk kez 1966 yılında FAO/WHO pestisit kalıntıları ortak toplantısı tarafından Codex'e önerilmiştir. Codex, gıda standartları, klavuzlar ve ilgili metinleri geliştirmek amacıyla 1063 yılında FAO ve WHO tarafından oluşturulan uluslararası bir organdır. MRL'nin kalıntı tanımından, numune tanımından ve sayısal bir değerden oluşmaktadır. Gıda güvenliğini sağlamak amacı ile birçok ülke de fluopyam için maksimum kalıntı limiti (MRL) belirlenmiştir. Avrupa birliği bu limiti birçok meyve ve sebze için 0,01-1,00 mg/kg olarak kabul etmiştir (MacLachlan ve Hamilton, 2010).

1.5. Elektrokimya

Elektrokimya, elektron transferlerinin elektrot ve çözelti ara yüzeylerinde incelendiği bir bilim dalıdır. İlk olarak Volta'nın volta pili ve elektrik akımı kaynağının keşfi, elektrokimya alanının hızlı gelişimine öncülük etmiştir. Faraday, 1835'te yaptığı çalışmada anot, katot, iyon, elektrot ve elektrolit kavramlarını tanımlayarak elektrokimyaya yeni bir bakış açısı getirmiştir (Zoski, 2006). Elektroanalitik teknikler, kimya ve elektrik bağlantısı arasındaki etkileşimi kullanarak elektriksel ve kimyasal ölçümler yapar. Bu ölçümler, çevresel izleme, endüstriyel kalite ve biyomedikal analiz gibi birçok farklı alanda kullanılır (Wang, 2006).

1.6. Voltametri

Voltametri, 1922'de Jaroslav Heyrovsky tarafından polarografi üzerine yapılan çalışmalarla geliştirilmiştir. Bu elektrokimyasal yöntem, bir çalışma elektrodunun polarize olduğu koşullarda uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesine dayanır. Voltametrik teknikler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir ve genellikle çalışma elektrotlarının yüzey alanı milimetre-kare ile mikrometre-kare arasında değişir. Elde edilen akım-potansiyel eğrisine voltamogram denir. Voltametri, tam derişim polarizasyonu şartlarında çalışır; bu, elektrokimyasal hücredeki akımın ölçülmesini içerir. Potansiyometrik ölçümler ise polarizasyonun olmadığı şartlarda yapılır. Voltametri, derişim polarizasyonunun etkilerini azaltmak veya gidermek için gerekli önlemleri almayı gerektirir ve bu, elektrogravimetri ve kulometride farklılık gösterir. Ayrıca, voltametri sırasında analitin minimum miktarda harcanması dikkate alınırken, elektrogravimetri ve kulometride hemen hemen tüm madde bir reaksiyon

ürününe dönüştürülür. Voltametri için üçlü elektrot sistemi kullanılır. Kullanılan bu üçlü elektrotlar; çalışma elektrotu, referans elektrotu ve yardımcı elektrottur. Çalışma elektrotları genellikle civa, platin, altın, karbon gibi elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Referans elektrotu çalışma süresi boyunca potansiyeli sabit kalan elektrottur. Genellikle kullanılan elektrot Ag/AgCl elektrotudur. Yardımcı olarak kullanılan elektrotsa genellikle platin tel kullanılmaktadır.

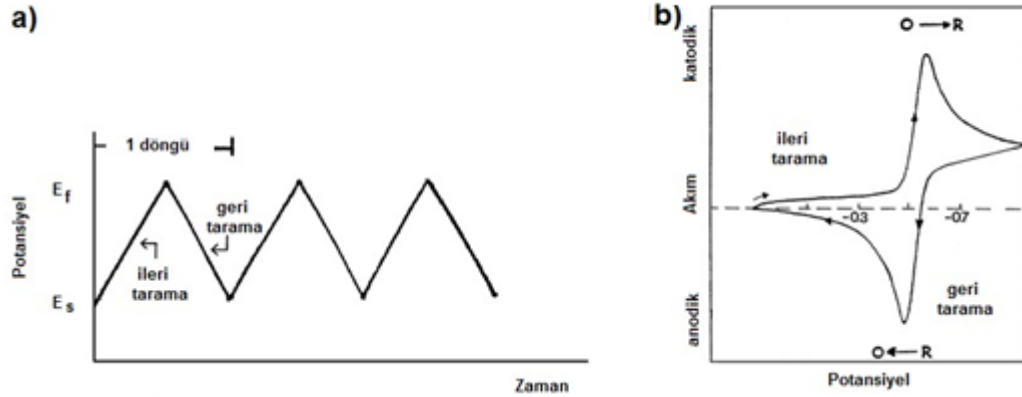
Bu sistemde, potansiyel çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına uygulanır ve akım çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında ölçülür. Bu düzenleme, hemen hemen hiç akımın çalışma ile referans elektrot arasından geçmemesini sağlar. Referans elektrodun potansiyeli genellikle sabittir, ancak akım artışıyla birlikte potansiyel değişebilir. Üçlü elektrot sistemi, gerilim uygulanabilirken oluşan akımın ölçülmesine izin verir ve bu sayede potansiyel kaymalarının önüne geçilir. Çalışma elektroduna uygulanan potansiyel negatif yönde arttırıldığında, elektrot üzerindeki indirgenme tepkimesi hızlanır ve genellikle katodik akım oluşur. Eğer potansiyel pozitif yönde arttırılırsa, elektrot anot olarak davranır ve anodik akım oluşur. Çalışma elektrodunun hangi potansiyel değerlerinde katot, hangi potansiyel değerlerinde anot olarak davranacağı, elektroaktif maddenin, ortamın ve elektrotun türüne bağlıdır.

Voltametrimin bazı avantajları bulunmaktadır;

- Geniş bir sıcaklık aralığında çalışabilme imkânı
- Yüksek hassasiyet
- Yüksek seçicili
- Hızlı analiz süreleri (birkaç saniye)
- Eş zamanlı algılama imkânı
- Düşük alt tayin sınırında çalışabilme

1.7. Dönüşümlü Voltametri

DV tekniği, akımın potansiyel değeriyle ilişkisini değerlendirir. Potansiyel değerleri dönüşümlü olarak taranır ve akımdaki değişim, düzenli aralıklarla çizilen değişen potansiyel değerlerine karşı görüntülenir



Şekil 1.1. (a) DV’de elektroda uygulanan potansiyel-zaman gerilimi, (b) DV’de tarama sonrası elde edilen akım gerilim eğrisi

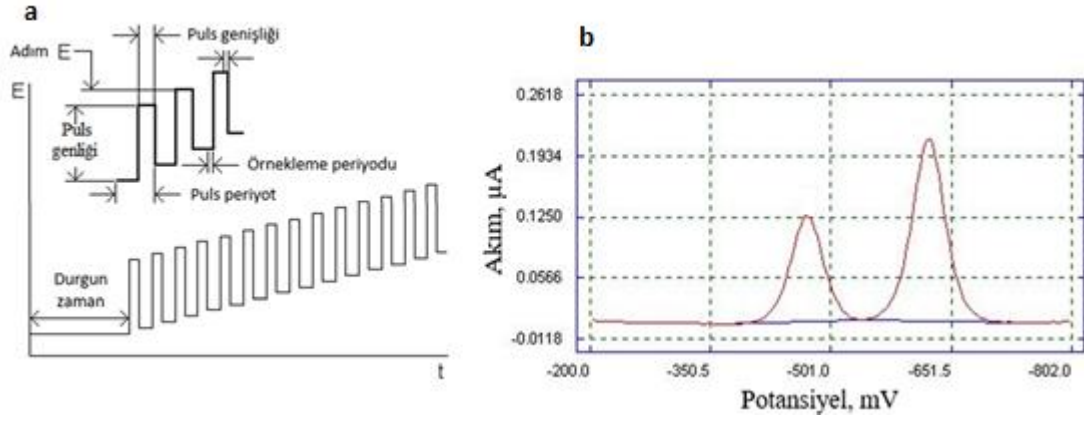
Bu yöntem, miktar belirleme için uygun olmasa da maddenin redoks davranışı hakkında önemli bilgiler sunar. Elde edilen voltammogramlar, oksidasyon veya redüksiyonun gerçekleştiği gerilim, adım sayısı, yüzeyde tutulma, tersinirlik, elektrot reaksiyonunun kimyasal reaksiyonla birlikte gerçekleşme durumu ve oksidasyon veya redüksiyon ürünlerinin kararlılık durumunu belirlemek için kullanılabilir.

1.8. Puls voltametrik teknikler

Bu voltammetrik teknik ardışık artan genlikli darbelerden oluşur. Darbeler arasında düzenli bir potansiyelde bekleyen elektrotlar, bekletilen potansiyelde analitik bir reaksiyon gerçekleştirmez. Akım ölçüldükten sonra yaklaşık 40 ms bekledikten sonra darbe uygulanır ve uygulama sırasında yükleme akımı sıfıra yaklaşır. Sürekli kısa darbeler nedeniyle analitik parçacıklar akışa geçer. Oluşan voltamogram, sigmoidal bir yapıya sahiptir. Bu teknik, klasik polarografiye göre 5-10 kat daha duyarlıdır (Wang, 2006).

1.8.1. Diferansiyel puls voltametrisi

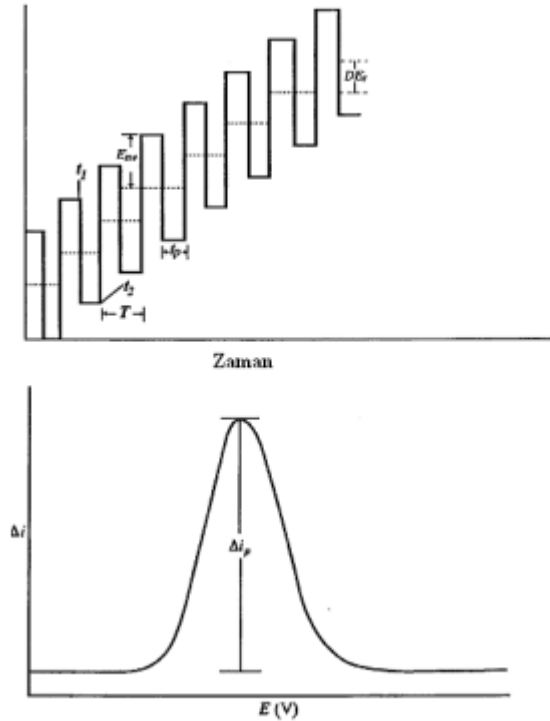
DPV, ölçülen akımdaki sığa bileşenini azaltmak ve seçiciliğini artırmak için bir pulsun akımlardaki farklılıkları ölçmek için kullanılan bir tekniktir. Bu teknik ile, 0.04 ile 0.05 V arasında değişen yarı dalga potansiyelleri olan maddelerde bile farklı konumlarda maksimum pikler elde edilebilir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. (a) Analog cihazlarda DPV'e ait uyarma sinyali; (b) DPV voltamogramı

1.8.2. Kare dalga voltametrisi

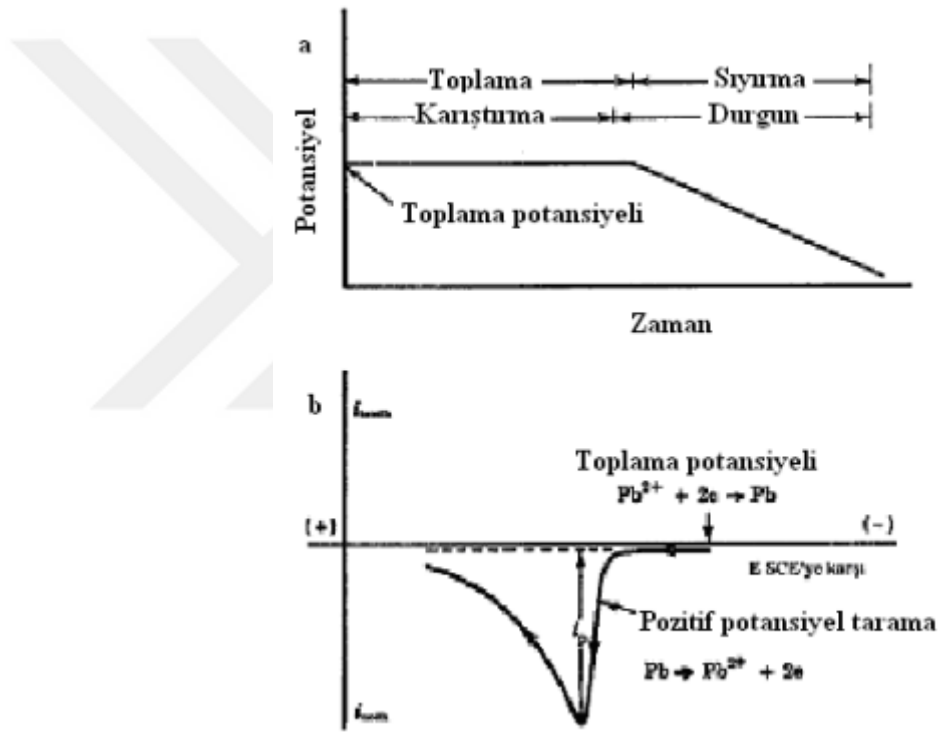
Bu teknik ile üst üste basamakların bindirildiği simetrik olan kare dalgalarının birleşiminden oluşan dalga yöntemidir. Tüm kare dalga dönüşümleri için bir tane ileri yöndeki pulsun sonunda ve bir tane de ters yöndeki pulsun sonunda akım iki kez tekrarlanır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3.. Kare dalga uyarı sinyali ve voltamogramı

1.9. Sıyırma Voltametrisi

Sıyırma Voltametrisi (SV), eser miktardaki metalleri ölçmek için son derece duyarlı bir elektrokimyasal yöntemdir. Bu yöntem, iki aşamalı bir teknik olarak işlev görür. İlk aşama, çözeltideki metal iyonlarının küçük bir kısmının cıva elektrotuna elektrolitik olarak tutunarak metallerin yoğunlaştırılmasını içerir. Bu aşamayı, tortunun çözülmesini içeren sıyırma aşaması (ölçüm aşaması) takip eder (Şekil 1.4). Biriktirme ve ölçüm aşamalarının doğasına bağlı olarak, sıyırma analizinin farklı varyasyonları kullanılabilir (Bond ve ark., 1997).



Şekil 1.4. Doğrusal Taramalı Sıyırma Voltametersinde (a)Uyarı Sinyali (b)Pb²⁺ için sıyırma voltamogramı

1.9.1. Anodik Sıyırma Voltametrisi

Anodik Sıyırma Voltametrisi (ASV) bazı metallerin tayinini belirlemek için kullanılan bir tekniktir. ASV genellikle cıvada çözünmesi mümkün olan ağır metallerin tayini yönteminde kullanılır. Elektrot öncelikli olarak negatif olan bir potansiyelde bekletilerek, metal iyonları ve cıvanın amalgam meydana getirilip indirgenmesini

sağlanmaktadır. Bu yöntemle biriken metallere sonra anodik tarama yardımıyla elektrottan uzaklaştırılıp yükseltgenme pikleri oluşan tipik voltamogramlar bulunur.

1.9.2. Adsorptif Sıyırma Voltametrisi

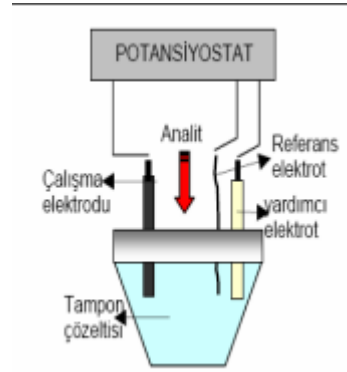
Adsorptif toplama yönteminin başlıca iki üstünlüğü mevcuttur. İlk olarak metalin istenilen her hangi bir değeri toplandığı şeklinde olması üstünlük sağlamada. İkinci üstünlüğü analitin elektrot üzerinde bulunan monomoleküler şeklinde toplanabilir şekilde olmasıdır. İndirgeme akımı bu nedenle etkin olan türlerin difüzyonundan genellikle bağımsız bir şekildedir.

1.9.3. Katodik Sıyırma Voltametrisi

Bu teknikte; cıva içerisinde çözünmeyen, genellikle başta anyonik maddeler analizinde kullanılan voltametrik bir yöntemdir. Cıvanın buradaki görevi inert bir elektrot değildir ve aktif bir elektrottur. Cıva elektrot birbiriyle daha az çözünen tuz oluşumu yapan anyonların analizlerinde kullanılması mümkün olmuştur.

1.9. Elektrokimyasal Sistemler

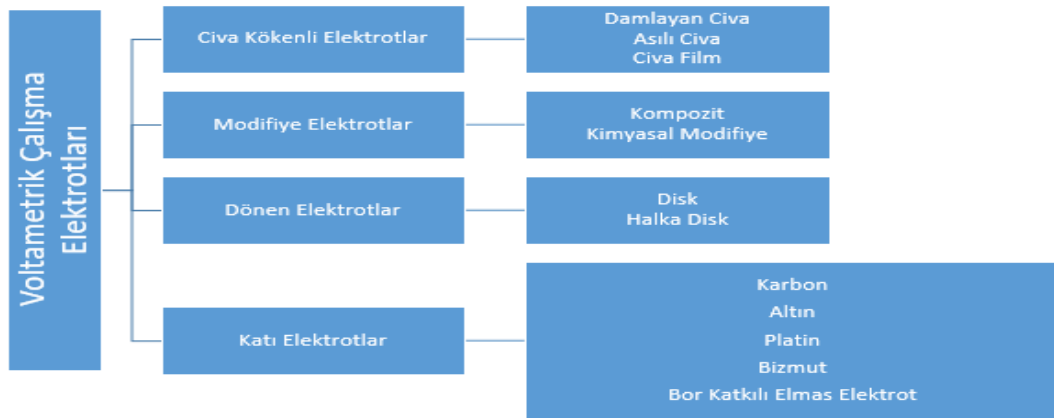
Elektrokimyasal hücre, iki veya daha fazla elektrot (iletken) ve bir destek elektrolit çözeltisi kullanarak çalışan bir sistemdir (Şekil 1.5). Bu hücrede, elektrotlar analiz için kullanılan indikatör veya çalışma elektrodu ile referans elektrot olarak bilinen elektrotlardan oluşur. Elektrolit ise bu elektrotlar arasında bulunan temas çözeltisidir. Potansiyometrik ölçümler sırasında, hücreden akım geçmediği için iki elektrotlu bir sistem yeterlidir. Bu durumda, çalışma elektrodundaki potansiyel, referans elektrotun sabit potansiyeline bağlı olarak belirlenir. Voltametrik ölçümlerde ise hücreye harici bir potansiyel uygulanır ve akım ölçülür. Ancak, çözeltinin direncinden kaynaklanan potansiyel düşüşü nedeniyle, bu uygulanan potansiyel hücre boyunca kontrol edilemez. Bu nedenle, akım ölçen devrelerde, karşıt elektrotun polarizasyonu gereklidir. Üç elektrotlu bir sistem ise daha iyi potansiyel kontrolü sağlar. Bu mekanizmada, potansiyel kontrolü için çalışma elektrodu referans elektrotla ilişkilendirilir. Akım ise çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot arasında hareket eder. Bu yapı, daha hassas ve kontrol edilebilir potansiyel ölçümleri sağlamak için kullanılır.



Şekil 1.5. Voltametrik hücre

1.10. Voltametrinde Kullanılan Çalışma Elektrotları

Çalışma elektrodu, elektrokimyasal sistemde yüzeyinde madde ile yükseltgenme ve indirgenme olaylarının gerçekleştiği elektrottur. Elektrot, reaksiyon türüne bağlı olarak katodik, anodik, indirgeyici veya oksitleyici olabilir. Voltametrik ölçümlerde çalışma elektrodunun malzemesi, ölçümlerin doğruluğunu etkiler. Ayrıca, çalışma elektrodunun yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonun tekrarlanabilir bir yanıt ve yüksek bir sinyal-gürültü oranına sahip olması önemlidir. Çalışma elektrodunun seçiciliği, etken maddenin redoks davranışı ve artık akım gibi iki temel faktöre bağlıdır. Potansiyel aralığı, elektrik iletkenliği, yüzey tekrarlanabilirliği, mekanik özellikler, maliyet ve toksisite gibi parametreler de önemlidir (Zhou ve ark., 2010). Voltametrinde yaygın olarak kullanılan çalışma elektrotları şekil 1.6’da kısaca özetlenmiştir.



Şekil 1.6. Voltametrik analizlerde kullanılan çalışma elektrotları.

1.10.1. Camsı Karbon Elektrot

Camsı karbon elektrotlar (GCE):

Camsı karbon, üstün potansiyel penceresi, kimyasal inertliği, mükemmel elektriksel ve mekanik özellikleri ve tekrarlanabilir açısından rahat olması nedeniyle oldukça yaygın kullanılmayı etkili kılmıştır. Malzemenin hazırlanışı, inert bir atmosferde yeniden modellenen formaldehit - fenol reçine gövdesinin hassasiyetle kontrol edilen bir ısıtma şeklindedir. Karbonizasyon işlemi, nitrojen, oksijen ve hidrojenin eliminasyonunu gerçekleştirmek için 300-1200°C aralığında oldukça yavaş şekilde meydana gelir.

Camsı karbonun yapısı, çapraz bağlı grafit benzeri tabakaların ince, birbirine dolanmış şeritlerini içerir. Yoğunluğun yüksek ve gözenek boyutunun küçük olmasından dolayı emprenye etmeye ihtiyaç yoktur. Bununla beraber, tekrarlanabilir ve aktif camsı karbon elektrotları oluşturmak ve analitik performanslarını yükseltmek için çoğunlukla bir yüzey ön işlemi uygulanır. Bu ön işlem çoğunlukla parlatma bezi yüzeyinde üst üste daha küçük alümina parçacıkları ile cilalama yoluyla gerçekleştirilir. Bu işlemden sonra elektrot, kullanımı yapılmadan saf su yardımıyla yıkanmalıdır.

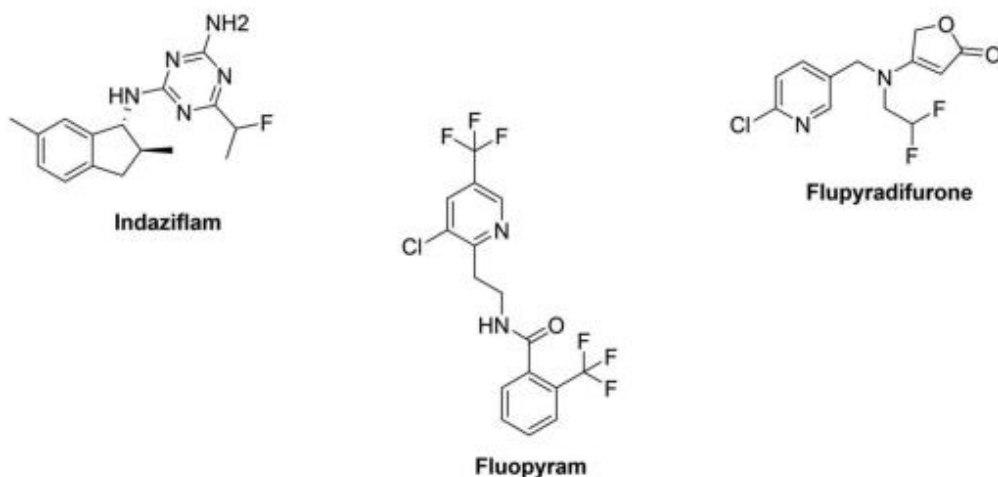
Karbon temelli elektrotlar arasında yer alan GC elektrot elektrokimyasal çalışmalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Levent ve ark., 2014; Yiğit ve ark., 2016; Aral ve ark., 2021; Altun ve ark., 2023; Kiliç ve ark., 2024)

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Fluopram

Modern çiftçilik için birincil zorluk, çevre veya doğal kaynaklar üzerindeki olumsuz etkiyi en aza indirirken gıda üretim kalitesini ve miktarını artırmaktır. Ziraî kimyasallar, sürdürülebilir tarımda zararlıların ve hastalıkların yok edilmesinde kaçınılmaz bir bileşendir, ancak aşırı kullanımları doğrudan veya kasıtsız olarak suyu, havayı ve toprağı kirleterek ekosisteme zarar verebilir. Pestisitler su kütlelerine sızma, uçucu hale gelme ve toprak parçacıklarına emilme potansiyeline sahiptir. Pestisit kalıntı birikiminin başlıca geçici rezervuarı topraktır. Adsorpsiyon, liç ve bozunma, bir pestisit in toprakta görüldüğü akıbetinden sorumlu ana prosedürlerdir. Suda ve toprakta, tehlikeli pestisit kalıntılarının kalıcılığı toprağın, suda yaşayan organizmaların ve yeraltı suyunun kalitesini etkiler. Pestisitlerin sulama amacıyla uygulanması, yeraltı sularının kirlenmesine neden olarak besin zincirinin kirlenmesine neden olur. Hindistan'da, içme suyu örneklerinden başta heksakloroheksan, diklorodifeniltrikloroetan, endosülfan, endrin, aldrin, dieldrin ve heptaklor izomerleri olmak üzere organoklorlu pestisitler tanımlanmıştır. Pestisitlerin topraktaki akıbetinin değerlendirilmesi ve daha derin toprak katmanlarına, nihayetinde yer altı sularına taşınması, risk değerlendirmesi için gereklidir. Fluopiram, N-[2-[3-kloro-5 (trifluorometil)-2-piridil]etil]- α,α,α -trifluoro-orto toluamid, Bayer Crop Science tarafından 2010 yılında piyasaya sürülen yeni bir piridinil etil benamid pestisittir. Lahana, patates ve domates gibi birçok üründe kök-ur nematodlarına, kist nematodlarına, diğer toprak nematodlarına, beyaz küf, erken yanıklık, külleme ve Alternaria kahverengi lekesine karşı etkilidir. Hindistan'da, Hindistan Hükümeti Merkezi İnsektisit Kurulu ve Kayıt Komitesine (CIB & RC) göre fluopiram için tescilli formülasyon %34,48 w/w SC'dir ve domatesteki kök düğümünü kontrol etmek için nematod olarak kullanılması tavsiye edilir. Nematod (*Meloidogyne incognita*). Fluopram, esas olarak nematod yönetiminde toprağı ıslatmak için kullanılan, toprağı uygulanan bir pestisittir. Toprağı pestisit in ıslatması ayrıca toprakta yüksek kalıntı seviyelerine yol açar ve daha yüksek fluopiram seviyeleri toprakta hızlı fluopiram hareketliliğine yol açarak çevre ve diğer toprak organizmaları için tehlike oluşturabilir. Fluopram 25°C'de $3,10 \times 10^6$ Paat gibi çok düşük bir buhar basıncına sahiptir ve bu daha fazla toprak kalıntısının oluşmasına yol açar. Fluopiram'ın yeraltı sularında her yerde bulunma skoru (GUS) 3,23'tür (yüksek sızıntı), bu da fluopiram'ın topraktan bir akifere süzülme ve akış yoluyla yüzey su kütlelerine taşınma konusundaki

yüksek potansiyelini gösterir. Toprakta, Fluopram ana meta bolit fluopiram benzamidi oluşturur. Chawla ve arkadaşları, 250 (standart doz) ve 500 (çift doz) g a.i. ha⁻¹ 0,19 ve 0,59 mg kg⁻¹ idi ve metaboliti fluopiram benzamid kalıntısı saptanmadı. Dolmalık biber meyve ve yapraklarında fluopiram benzamid tespit edilmiş ve ana bileşiğin %0.5 4.4'ünü oluşturmuş, ancak toprakta tespit edilmemiştir. Matadha ve ark. ayrıca fluopiram benzamidin toprakta tespit edilmediğini ancak nar yapraklarında tespit edildiğini bildirmiştir. Fluopram'ın çevresel akıbeti ve dağılması ve Hint toprakları altında yıkanması hakkında yetersiz veriler mevcuttur. Bu nedenle, farklı yağış koşullarında, Hindistan'ın Kerala kentindeki başlıca mahsul yetiştirme alanlarını temsil eden laterit (Ultisol) ve kırmızı tınlı (Oxisol) topraklarda fluopiramın liç davranışını incelemek için bir girişimde bulunuldu.



Şekil 2.1. Indaziflam, Fluopram ve Fluopyradifurone'nin kimyasal yapısı

2.2. Fluopram Üzerinde Yapılan Bilimsel Çalışmalar

Literatürde yaptığımız en iyi kaynak araştırmasına göre Fluopram üzerinde herhangi bir elektrokimyasal çalışmaya rastlanılmamıştır. Farklı matris ortamlarında fluopramın analizi için spektrofotometrik ve kromatografik tekniklerin kullanıldığı tespit edilmiştir. Bu çalışmaların özeti çizelge 2.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Fluopramın farklı ortamlarda analizi için önerilen analitik teknikler

Analit	Teknik	LOD/LOQ/LLOQ	Matris	Kaynak
Fluopram	GC-MS	LOQ 10 µg/kg-1	Karpuz	Dong ve ark., 2014

Fluopram	LC-MS/MS	LOD ng/L 0.1, 0.1, 0.5, LOQ ng/L 0.5, 0.5, 0.2	Aritılmış su, yüzey su, atık su	Gulkowska ve ark., 2014
Fluopram	QuEChERS-UPLC- MS/MS	LOQ 10 µg kg ⁻¹	Elma, çilek, domates, ıspanak	Abad-Fuentes ve ark., 2015
Fluopram	UHPLC-MS/MS QuEChERS	LOD 0.1 µg/kg LOQ 0.2 µg/kg	Lahana, kereviz, çilek, üzüm	Wu ve ark., 2015
Fluopram	LC-MS/MS	0.01µg/Kg	Balık dokusu	Gan ve ark., 2016
Fluopram	LC-MS/MS QuEChERS	LOQ 0.05 mg kg ⁻¹	Soğan (<i>Allium cepa</i>)	Patel ve ark., 2016
Fluopram	GC-NPD	LOQ 10 µg/kg ⁻¹	Elma	Podbielska ve ark., 2017
Fluopram	GC-MS/MS Mikro QuEChERS	LOQ 0.20 mg kg ⁻¹ LOD 0.10 mg kg ⁻¹)	Eklem bacaklılar ve gasropodar	Stöckelhuber ve ark., 2017
Fluopram	HPLC-ESI-MS-MS	LOD 59.3 ng m ⁻³ LOD 22.4 ng	hava	Di Filippo ve ark., 2018
Fluopram	EC/LC/MS, LC-MS/MS, (HRMS)	LOD 0.017 mg kg ⁻¹	Karaciğer mikrozoamları	Mekonnen ve ark., 2018
Fluopram	LC-MS/MS, QEchers	LOQ 0,05 mg kg-1	Salatalık (Cucumis sativus), Toprak	Chawla ve ark., 2018
Fluopram	using d-SPE combined with DLLME followed by UHPLC-MS/MS.	LOD 0.03 µg/kg LOQ 0.01 µg/kg	Karpuz	Junxue Wu ve ark., 2019
Fluopram	immünoanalizler	0,05 µg L ⁻¹	Erik ve Üzüm	Ceballos-Alcantarilla ve ark., 2019
Fluopram	UHPLC - orbitrap-MS	LOQ 10 µg/kg ⁻¹ LOD 5 µg/kg ⁻¹	Salatalık, Kiraz domates	Vargas- Pérez ve ark., 2020

Fluopram	UHPLC-MS/MS QuEChERS	LOQ mg kg ⁻¹ Concentrated strawberry purée 0.038–0.22 Strawberry purée 0.010–0.18 Strawberry pulp 0.021–0.070 Apple purée 0.006	İşlenmiş meyve	Valera-Tarifa ve ark., 2020
Fluopram	LC-MS/MS QuEChERS	LOD 4 µg/kg LOQ 12 µg/kg pistachio	Fındık (<i>Corylus avellana</i> L.)	Cebi ve ark., 2021
Fluopram	UHPLC-MS/MS	LOD 0.0015 mg kg ⁻¹ LOQ 0.0055 mg kg ⁻¹	ntep Pistacia fıstığı, hurma ve toprak	Mahdavi ve ark., 2021
Fluopram	LC-MS/MS	LOQ 0,025 mg kg ⁻¹	Elma ve kiraz	Lamfalusy ve Soros, 2021
Fluopram	UPLC-MS/MS	LOD 2.12 mg kg ⁻¹ LOQ 6.99 mg kg ⁻¹	Tütün	Xiong ve ark., 2021
Fluopram	GC-MS	LOD 0,003 mg kg ⁻¹ LOQ 0,01 mg kg ⁻¹ ,	Nar	Matadha ve ark., 2021
Fluopram	chromatographic conditions	LOD 0,008 mg/kg	Toprak	Zhou ve ark., 2021
Fluopram	LC-MS/MS QuEChERS	-	Laterit toprakta, kırmızı tınlı toprakta ve su	Nadeethara Lohithaswan ve ark., 2022
Fluopram	LC-MS/MS	112.3 ± 22.5 <LOQ	Tatlı kiraz (sweet cherry)	Bilkova ve ark., 2022
Fluopram	QuEChERS LC-MS/MS	LOQ 0.05 mg/ kg ⁻¹	Mango ve nar	Tripathy ve ark., 2022
Fluopram	HPLC-DAD ile birleştirilmiş LLE-LTP	LOD 4,0 µg L ⁻¹ LOQ 6,0 µg L ⁻¹	Su	de Freitas ve ark., 2022
Fluopram	QuEChERS LC-QQQ- MS/MS	The LOD and LOQ of the developed method were in the range of 0.05–2.65 ug/kg and 0.16–8.82 ug/kg, respectively.	Toprak ve havuç	Yang ve ark., 2022
Fluopram	QuEChERS GC-MS/MS	LOQ 0,06 mg kg ⁻¹	Soğan (onion)	Sharma ve ark., 2022

Fluopram	GC-MS/MS QuEChERS	LOQ 0.01 µg/kg	Meyve (muz, üzüm, narenciye) ve sebzelerde (domates, salatalık, börölce, biber, patlıcan, patates)	Ren ve ark., 2023
----------	----------------------	----------------	--	----------------------



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Aşağıda analiz için kullanılan malzemeler listelenmiştir.

Çizelge 3.1. Analiz için kullanılan malzeme ekipmanlar

Analiz cihazı	(AUTOLAB-Metrohm 128 N)
Elektrotlar	Yardımcı elektrot: Platin tel (MF 1032, BAS) Karşılaştırma elektrot: Ag/AgCl (3 M NaCl) (MF 1063; BAS); Çalışma elektrot: GCE
Deney hücresi	Cam, Hücre
Karıştırma sistemi	Manyetik, Magnet
pH metre	Termo scientific Orion 3 star pH metre
Duyarlı terazi	Precisa (XB220A)
Otomatik makro ve mikro pipetler	(Çeşitli ölçülerde)
Çeşitli ölçülerde cam malzemeler	Çözelti şişeleri, pipet, cam tüpler balon joje, mezür, erlen, deney tüpleri, beher

3.1.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasında kullanılan reaktif ve kimyasalların satın alındıkları firma özellikleri Çizelge 3.2.'de özetlenmiştir

Çizelge 3. 2. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Fluopram (32462)	Merck
Sülfirik Asit	Merck
Aseton	Merck
Asetik Asit	Merck
Fosforik Asit	Merck
Sodyum klorür	Sigma
Sodyum hidroksit	Sigma
Hidroklorik asit	Sigma
Di sodyum monohidrojen fosfat	Merck
Borik Asit	Merck

3.2. Çözeltilerin hazırlanması

3.2.1. Stok çözeltilerin hazırlanması

Merck'den satın alınan Fluopram (32462-Merck) etken maddesi etanolde 1.355×10^{-3} M olacak şekilde hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler buzdolabında saklandı.

3.2.2. Destek elektroliti çözeltilerin hazırlanması

Deneylerde destek elektrolit çözeltisi olarak; asetat (ABS), fosfat (PBS) ve Britton-Robinson (BR) çözeltileri kullanıldı. ABS tamponu için; hazırlanan 0.04 M CH_3COOH çözeltisine 5.0 M NaOH ilave edilerek pH 4.8'e ayarlandı. PBS tamponu için 0.04 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine 5.0 M NaOH veya 5.0 M HCl çözeltisi ilave edilerek uygun pH değerine ayarlandı. Bu çözelti ile pH 3.0, 4.0 ve 7.4'te çalışıldı. BR çözeltisi için 0.04 M H_3BO_3 (2.472g), 0.04 M H_3PO_4 (2.69 mL) ve 0.04 M CH_3COOH (2.29 mL) karışımı hazırlandıktan sonra 5.0 M NaOH çözeltisi eklenerek uygun pH değerine ayarlandı. Bu tamponla pH 2-12 aralıkların da çalışıldı. Hazırlanan destek elektrolit çözeltiler cam şişelere konularak buzdolabında saklandı.

3.3. Voltammetrik ölçümler

Voltammetrik çalışmalarda üçlü elektrot sistemi kullanıldı. GCE çalışma elektrot, Ag/AgCl referans elektrot ve platin tel karşıt elektrot olarak kullanıldı. Camsı karbon elektrotunu kullanmadan önce ilk olarak pamuğun yüzeyine bırakılan alimüna ile temizlendikten sonra ilk önce alkol ile yıkanıp ardından destile su ile temizlenme işlemi yapıldı. Temizlenmiş olan camsı karbon elektrotu 10 dakika boyunca ultrasonic banyoda kaldıktan sonra kullanıma hazır hale getirildi. Bu işlem sonunda alınan her örnekten sonra ilk önce alkol daha sonra ise destile su ile yıkandıktan sonra pamuk yüzeyinde bulunan alimüna çözeltisiyle temizlenip tekrar sırasıyla alkol ve destile su ile yıkanıp kullanıma hazır hale getirildi. 1.0×10^{-4} M Fluopramın döngüsel voltamogramları, BR (pH 4.0) tampon çözeltisinde art arda üç döngülü 0.1 V/ s tarama hızında ve 0.025 V/s- 0.4V/s aralığında hız taramasına ait voltomogramlar kaydedildi. (0.0 V)-(+1.4 V)-(0.0 V) gerilim tarama aralığında DV'leri kayıt altına alınmıştır. GCE molaritesi bilinen Fluopram etken maddeli analiz hücresinde karıştırma işlemi uygulanarak 120 saniye boyunca karıştırma yapıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra 0.0V-1.4V gerilim aralığında KDV tekniği ile elektrokimyasal süreçleri araştırıldı. KDV ölçümleri optimum elektrolit ortam belirlendikten sonra biriktirme parametreleri biriktirme süresi (0.0 s- 180s) ve biriktirme potansiyeli (0.0V- 0.8 V)

aralığında çalışıldı. Sonrasında cihaz parametreleri olan step (0.001V-0.007V), modülasyon genliği (0.01V- 0.07 V) ve frekans (10Hz-80Hz) aralıklarında çalışılıp optimize edilmiştir. Deneyler laboratuvar koşullarında yapılarak ölçümler üç kez tekrarlandı.

3.4. Gerçek Numunelerin Analize Hazırlanması

Meyve suyu numunelerinin hazırlanması: Çözeltilerin hazırlanması için taze sıkılmış portakal suyu kullanılmıştır. Bu amaç için 10 mL 2 deney tüpü portakal suyu hazırlanmıştır. Bu deney tüpünden birisine 9 mL meyve suyu ve 1 mL Fluopram stok çözeltisi eklenmiştir. Diğer deney tüpüne sadece 10 mL meyve suyu ilave edilmiştir. Bu iki deney tüpü 25 °C’de 3 saat boyunca ultrasonic banyoda etkileşimin gerçekleşmesi için karıştırıldı. Daha sonra her iki deney tüpünden ayrı ayrı 100 µL alınıp 5 mL destek çözeltisi ile tamamlanmıştır. Daha önce de ifade edildiği gibi voltamogramlar kaydedilmiştir. Elde edilen voltamogramlar analiz için değerlendirilmiştir. Standart katma yöntemi kullanılarak voltamogramlardaki anodik pik akımlarından % geri kazanım ve miktar tayini hesaplamaları ile geliştirilen voltammetrik yöntemin doğruluğu ve kesinliği ile ilgili hesaplamalar yapılmıştır.

Nehir suyu numunelerinin hazırlanması: Analiz için nehir suyu Batman çevresinden geçen dicle nehirinden temin edilmiştir. Bu amaç için 10 mL’lik 2 deney tüpü nehir suyu hazırlanmıştır. Bu deney tüpünden birisine 9 mL nehir suyu ve 1 mL Fluopram stok çözeltisi eklenmiştir. Diğer deney tüpüne sadece 10 mL nehir suyu ilave edilmiştir. Bu iki deney tüpü 25 °C’de 3 saat boyunca ultrasonic banyoda etkileşimin gerçekleşmesi için karıştırıldı. Daha sonra her iki deney tüpünden ayrı ayrı 100 µL alınıp 5 mL destek çözeltisi ile tamamlanmıştır. Daha önce de ifade edildiği gibi voltamogramlar kaydedilmiştir. Elde edilen voltamogramlar analiz için değerlendirilmiştir. Standart katma yöntemi kullanılarak voltamogramlardaki anodik pik akımlarından % geri kazanım ve miktar tayini hesaplamaları ile geliştirilen voltammetrik yöntemin doğruluğu ve kesinliği ile ilgili hesaplamalar yapılmıştır.

Toprak numunesinin analize hazırlanması: Toprak örnekleri Batman üniversitesinin bahçesinde alınmıştır. Toprak numunesi laboratuvar sıcaklığında filtre kâğıdı üzerinde kurutuldu. Kurutulmuş 25 g toprak numunesi 150 mL aseton ile iki kez ekstraksiyonu

yapıldı(Pınar ve ark., 2020). Daha sonra aseton çözeltisi buharlaştırıldı. Bu işlemten sonra numune 25 mL'lik balon jojeye aktararak metanol çözeltisi ilave edilmiştir. Bu çözelti 25 °C'de 1 saat boyunca ultrasonic banyoda karıştırıldı. Bu numune hazırlama işlemleri iki ayrı numune için uygulanmıştır. Bu numunelerden birisine 1 mL Fluopram stok çözeltisi eklenmiştir. Daha sonra bu numunelerden ayrı ayrı 100 µL alınıp 5 mL BR (pH 4) destek çözeltisi ile seyreltilmiştir. Daha önce ifade edildiği gibi voltamogramlar kaydedilmiştir. Standart katma yöntemi kullanılarak voltamogramlardaki anodik pik akımlarından % geri kazanım ve miktar tayini hesaplamaları ile geliştirilen voltammetrik yöntemin doğruluğu ve kesinliği ile ilgili hesaplamalar yapılmıştır.

İdrar numunelerin hazırlanması: İdrar numuneleri sağlıklı ve gönüllü erkek bir kişiden temin edilmiştir. 10 mL'lik 2 idrar numunesi analiz için hazırlanmıştır. Bu idrar numunelerinden birisi 9 mL idrar ve 1 mL Fluopram stok çözeltisi şeklinde hazırlanmıştır. Diğer idrar numunesi için karşılaştırma amaçlı olarak Fluopram stok çözeltisi katılmamıştır. Bu iki deney tüpü 25 °C'de 1 saat boyunca ultrasonic banyoda karıştırıldı. Daha sonra bu deney tüplerinden ayrı ayrı 100 µL alınıp 5 mL BR (pH 4) destek çözeltisi ile seyreltilmiştir. Daha önce de ifade edildiği gibi voltamogramlar kaydedilmiştir. Standart katma yöntemi kullanılarak voltamogramlardaki anodik pik akımlarından % geri kazanım ve miktar tayini hesaplamaları ile geliştirilen voltammetrik yöntemin doğruluğu ve kesinliği ile ilgili hesaplamalar yapılmıştır.

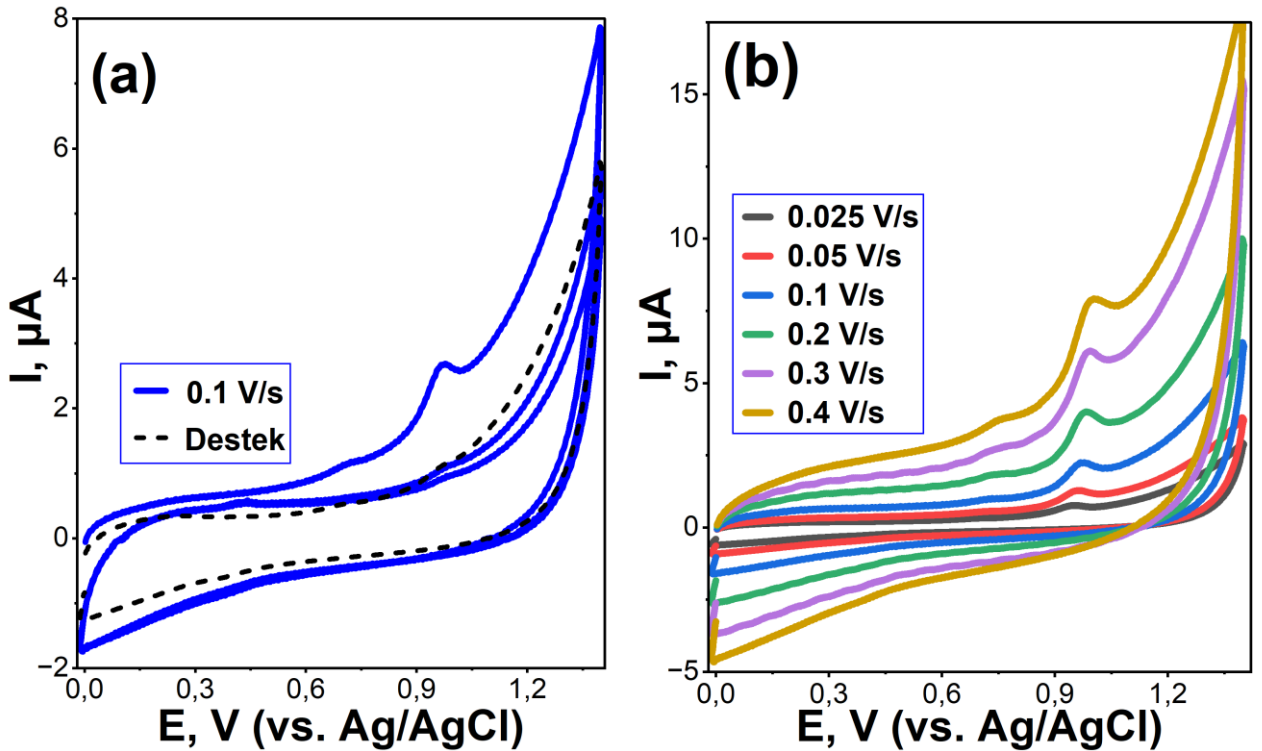
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. GC Elektrot Üzerindeki Fluopram'ın Elektrokimyasal davranışın İncelenmesi

Fluopram etken maddesinin pik yapısı ve gerilimi üzerindeki elektrokimyasal değişimlerin saptanması ve değerlendirilmesi camısı karbon elektrotu kullanılarak DV ve KDV teknikleriyle araştırılarak farklı pH ve destek elektrolit çözeltilerinde ölçümler alındı.

4.1.1. Dönüşümlü Voltametri

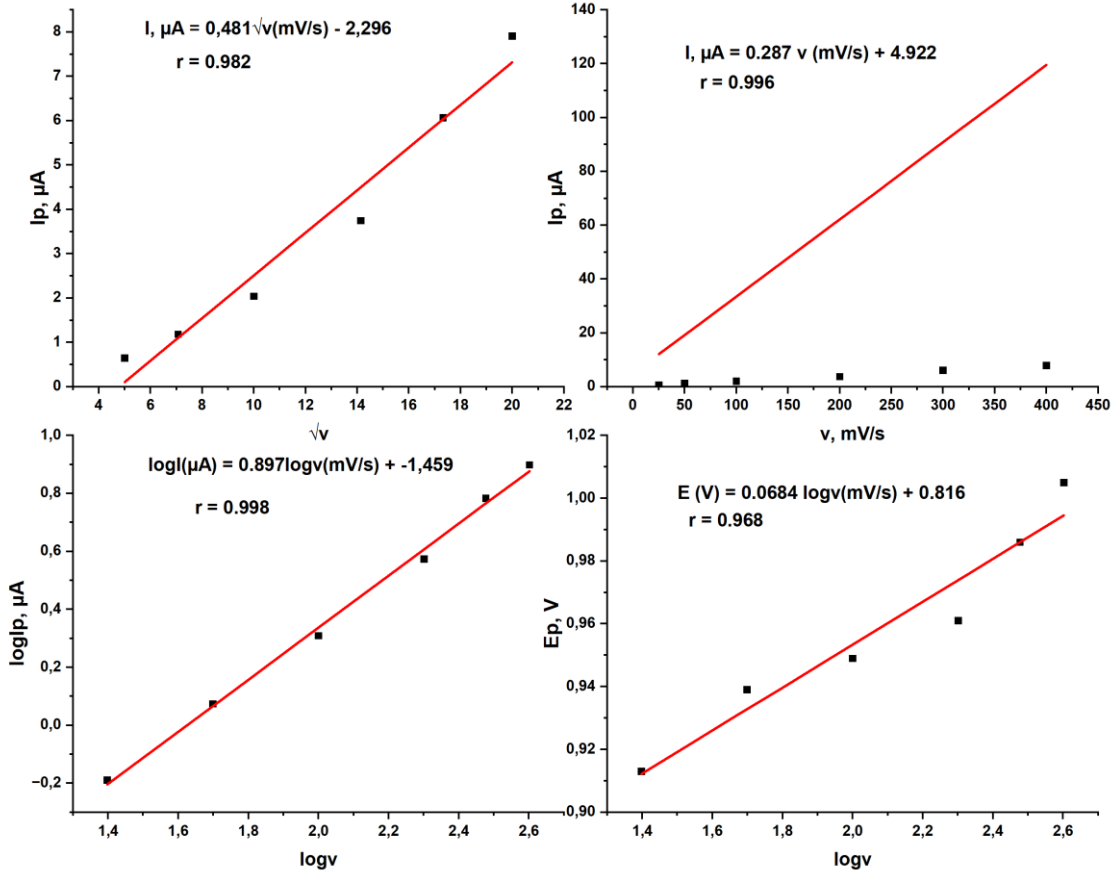
Pestisist olarak kullanılan 1.0×10^{-4} M Fluopramın döngüsel voltamogramları, BR (pH 4.0) tampon çözeltisinde art arda üç döngülü 0.1 V/ s tarama hızında ve 0.025 V/s- 0.4V/s aralığında hız taramasına ait voltomogramlar kaydedildi (Şekil 4.1). (0.0 V)-(+1.4 V)-(0.0 V) gerilim tarama aralığında DV'leri kayıt altına alınmıştır. DV'de pik akımı, pik gerilimi ve tarama hızının değişimiyle elektrot yüzeyinde bir takım elektrokimyasal değişimler meydana gelir. Bu durum adsorpsiyon difüzyon ve/veya elektron transferi mekanizmaları gibi elektrokimyasal olayların tespitine dair bilgiler sunar



Şekil 4.1. Fluopramın camısı karbon elektrot kullanılarak BR (pH 4.0) içinde için elde edilen dönüşümlü voltamogramları **(a)** Üç döngülü voltamogram; (0.1 V/s tarama hızı) **(b)** Tarama hızları 0.025 V/s- 0.4 V/s aralığındaki voltamogramlar

Çizelge 4.1 Döngüsel voltametri tekniği ile farklı gerilim tarama hızlarında elde edilen oksidasyon pik akımı ve pik gerilim değerleri

v (mVs ⁻¹)	I_p (μ A)	$\sqrt{v}$ (mVs ⁻¹)	E_p (V)	$\text{Log}v$ (mVs ⁻¹)	$\text{Log}I_p$ (μ A)
25	0.647	5	0.913	1.398	-0.1891
50	1.185	7.071	0.939	1.699	0.07372
100	2.038	10	0.949	2	0.3092
200	3.746	14.142	0.961	2.301	0.57357
300	6.067	17.321	0.986	2.477	0.78297
400	7.908	20	1.005	2.602	0.89807



Şekil 4.2. ($E_p/\log v$) ve ($\log v/\log I_p$), tarama hızı/akım ($\sqrt{v}/I_p$), (v/I_p) grafikleri farklı tarama hızlarında elde edilmiştir.

Elektrokimyasal çalışmalar sırasında, çalışma elektrodundaki süreçte $I_p/\sqrt{v}$ ve I_p/v eğrilerinin doğrusal olması, sürecin difüzyonun etkisi altında olduğunu gösterir. $\log I_p$ - $\log v$ doğrusunun eğiminin 1 olması ve I_p/v eğrisinin doğrusal olması durumu,

sürecin adsorpsiyon kontrollü olduğunu gösterir. Eğimi 0.5 ile 1 arasında olan $\log I_p - \log v$ eğrisiyle sürecin adsorpsiyon varlığının difüzyon katkılı olduğunu gösterir. Tam difüzyon incelemesi için ise ($\log I_p - \log v$ eğrisinin eğimi=0.5) sürecin dengeli bir difüzyonla gerçekleştiği varsayılır (Laviron ve Degrand, 1980).

Çizelge 4.1'deki verilere göre, $\log I_p - \log v$ arasındaki bağlantının ve I_p/v arasındaki doğrusal değişim eğiminin 0.897 civarında bulunması, GCE üzerindeki etkisi difüzyon kontrollü adsorbsiyon ile gerçekleştiğini yorumlandırmaktadır.

Öte yandan ve Şekil 4.2'de gösterildiği gibi, 25-400 mV s^{-1} aralığındaki pik gerilimlerinin pozitifte doğru kayması, tersinir bir elektrokimyasal tepkimenin karakteristik özelliklerini yansıtmaktadır.

Tarama hızı ile oksidasyon pik voltajı arasındaki ($E_p - \log v$) ilişkisi aşağıdaki gibidir:

$$E_p(\text{V}) = 0.0684 \log v (\text{mV s}^{-1}) + 0.816 (r = 0.968).$$

E_p ve v arasındaki ilişki tersinir bir elektrot işlemi için şu şekilde ifade edilir (Laviron, 1979):

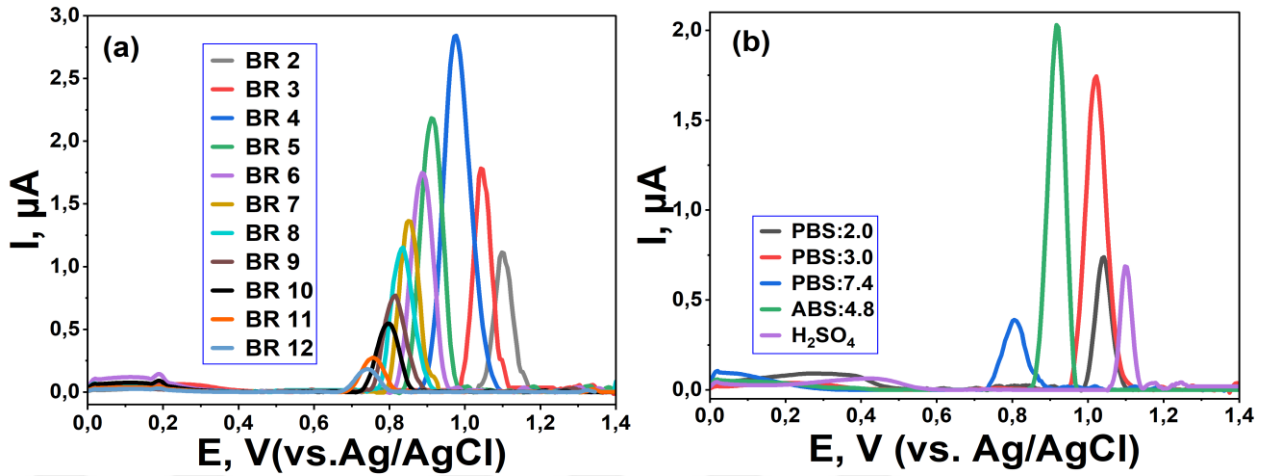
$$E_p = E^0 + (2.303RT / \alpha nF) \log (RTk^0 / \alpha nF) + (2.303RT / \alpha nF) \log v$$

Burada n redoks reaksiyonunda aktarılan elektronları α ise yük aktarım katsayısını göstermektedir. F (96480 C mol^{-1}), R ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ve T (298 K) formül sabitleridir. Eğimi 0.0684 olan $E_p - \log v$ ilişkisinde elde edilmiştir. Bu denklemde αn değeri 0.86 olduğu hesaplanmıştır. α' nın 0.5 olarak kabul edildiği durumlarda, bu durumun tamamen tersinir olan elektrot sistemleri için geçerli olduğu görülmektedir. Böylelikle $n = 1.72$ (yaklaşık 2) değeri elde edilir.

4.1.2. Destek elektroliti ve pH etkisi

Fluopramın elektrokimyasal davranışını derinlemesine incelemek için pH ve elektrolit ortamının oksidasyon pik akımı ve pik potansiyeli üzerindeki etkisi ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir. Bunun için farklı pH çalışma aralığını içeren destek elektrolitleri, BR (2.0 - 12.0) tamponu, ABS (pH 4.8) ve PBS (2.0, 3.0, 7.4) ve 0.5 M H_2SO_4 çözeltileri kullanılmış ve 5 μM derişimdeki Fluopram farklı pH aralıklarında KD

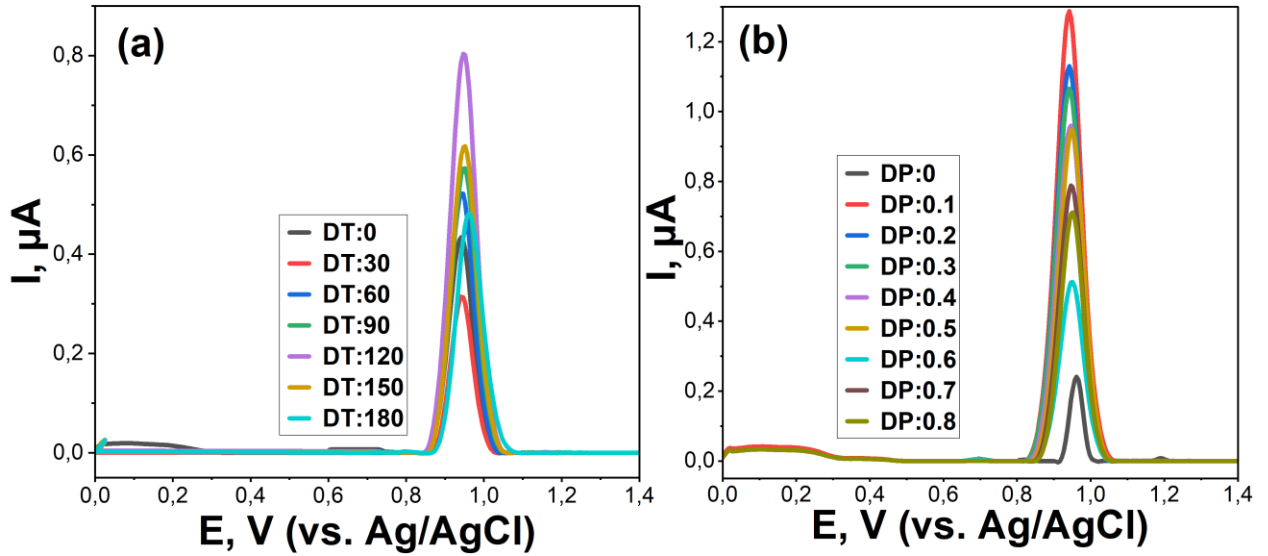
voltamogramları kaydedilerek pik akımları okunmuştur. pH değerleri arttıkça pik gerilimin negatifine doğru kaydığı şekil 4.3'te gözlenmektedir.



Şekil 4.3. 5 µM derişimdeki Fluorimın farklı destek elektrolit ortamlarında kaydedilen KD voltamogramları (a) BR (pH 2.0-12.0) (b) PBS (pH 3.0, 4.0, 7.4), 0.5 M H_2SO_4 ve ABS (pH 4.8). Biriktirme parametreleri: 0 V/ 120 saniye. KDV parametreleri: step gerilimi, 0.02 V; Modülasyon genliği, 0.08V; Frekans, 70.

4.1.4. Biriktirme/sıyırma koşullarının etkisi

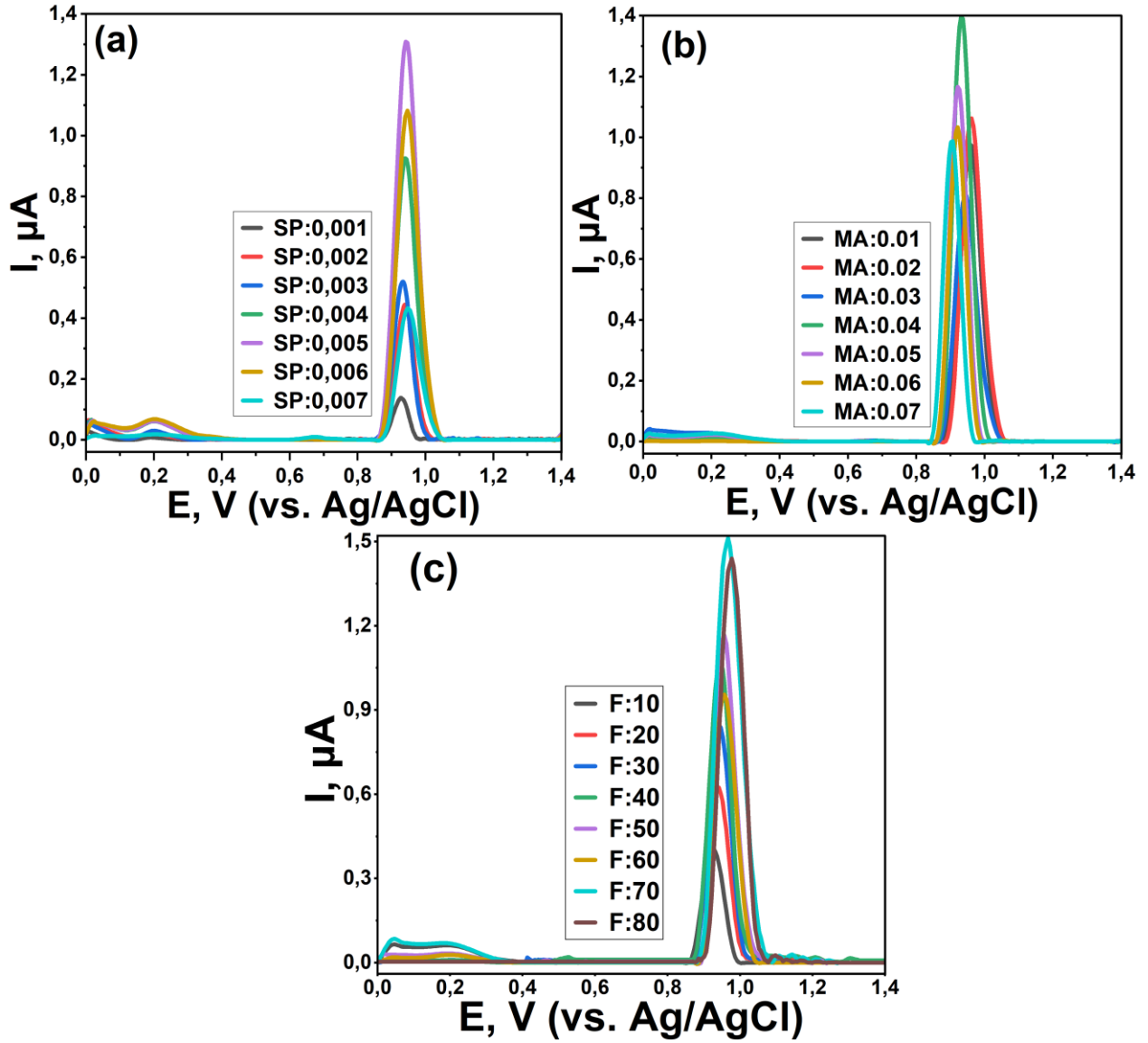
Tezin bu kısmında, Fluorim etken maddeli ilacın GCE kullanılarak adsorptif özellikleri incelendi. 2.5 µM derişimdeki Fluorim için BR (pH 4.0) içerisinde biriktirme süresi ve biriktirme gerilimi şartlarının etkileri incelenmiştir. Biriktirme gerilimi değeri 0.0 V'da sabit tutularak biriktirme süresinin sinyal üzerine olan etkisi 0-180 s aralığında incelendi. Sinyal 120 s değerine kadar arttıktan sonra, düşüş görülmektedir. Öte yandan sıyırma pik akımı- biriktirme gerilimi ilişkisi 0.0 V ile 0.8 V aralığında ve biriktirme süresi 120 s koşulunda analiz edildiğinde; biriktirme gerilimi ile pik akımı 0.1 V'a kadar arttığı gözlemlendi. 0.1 V biriktirme geriliminden sonra yükseltgenme pik sinyal şiddetinin düştüğü gözlemlendi. Bu inceleme sonucunda biriktirme süresi = 120 s ve biriktirme gerilimi = 0.1 V en uygun değer olarak kullanılmaya karar verildi (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. 2.5 μM derişimdeki Fluopramın BR (pH 4.0) ortamında (a) biriktirme süresi (0.0 s-180s) (b) biriktirme potansiyeli 0.0V-0.8V) aralığında KD voltamogramları. KDV parametreleri: step, 0.02 V; Modülasyon genliği, 0.08V; Frekans, 70

4.1.5. Kare-dalga değişkenlerinin etkisi

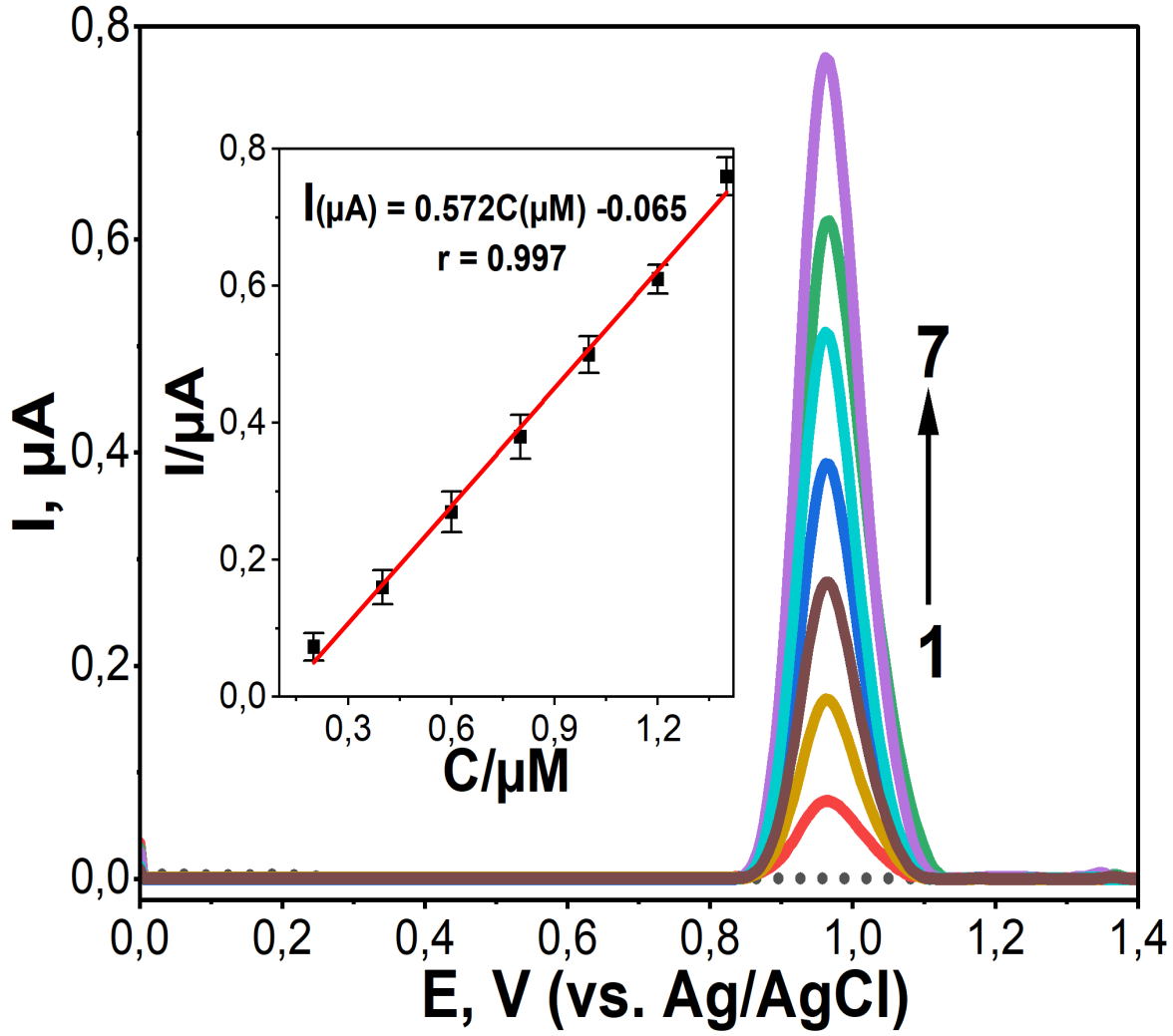
KDV değişkenleri ile en duyarlı ve simetrik voltamogramların oluşması için optimum cihaz parametrelerinin belirlenmesi amacıyla KD parametreleri (kare dalga frekansı, 10-80 Hz; adım gerilimi, 0.001V-0.007 V; amplitüd, 0.01V- 0.07V) etkisi araştırılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler 2.5 μM Fluopram içeren optimum BR (pH 4.0) destek çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Her değişken için diğeri iki değişkenin değerlerinin sabit kaldığı şartlarda voltamogramlar kaydedilmiştir. Frekans ve amplitüd sabit tutulduğunda, adım gerilimi 0.005 V değerine kadar sinyal şiddetlerinde artış gözlenirken bu değerden sonra pik sinyal değerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Frekans ve adım gerilimi değerleri sabit tutulup, amplitüd değeri değiştirildiğinde 0.04V'a kadar pik şiddetinde bir artış olurken bu değerden sonra anodik pik akım şiddetinde azalma görülmüştür. Amplitüd ve adım potansiyeli sabit tutulup, frekans değerleri değiştirildiğinde 70 Hz'e kadar pik sinyal şiddetinin yükseldiği ve bu değerden sonra pik şiddetinde azalma görülmüştür. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde en uygun KD parametreleri aşığıdaki gibi kabul edilmiştir; adım potansiyeli 0.005 V, amplitüd 0.04 V ve frekans 70 Hz.



Şekil 4.5. 2.5 μM derişimdeki Fluopramın BR (pH 4.0) ortamında (a) Adım potansiyeli (0.001 V-0.007 V) (b) Amplitud 0.01 V-0.07 V (c) Frekans (10 Hz- 80 Hz) aralığında KD voltamogramları. DT/DP:120 s/0.1 V

4.1.6. Analitik Çalışma Koşulları

Bu tez çalışmasında, geliştirilen voltametrik tekniğin GCE üzerinde analitik performans özellikleri çalışma aralığı, duyarlılık ve tekrarlanabilirlik için en uygun BR (pH 4.0) ortamında deneyler yapılmıştır. GCE kullanılarak standart Fluopram maddesinden uygun koşullarda eklemeler yapılarak KD voltamogramları kaydedildi. Her başarılı Fluopram eklemesinden sonra GCE üzerinde +0.97 V civarındaki analitik sinyalin düzgün bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Analitik sinyalin 0.2 μM ile 1.4 μM arasında doğrusal [$I(\mu\text{A})=0.572 C(\mu\text{M}) -0.065$, $r=0.997$, $n=7$] olarak değiştiği tespit edilmiştir.

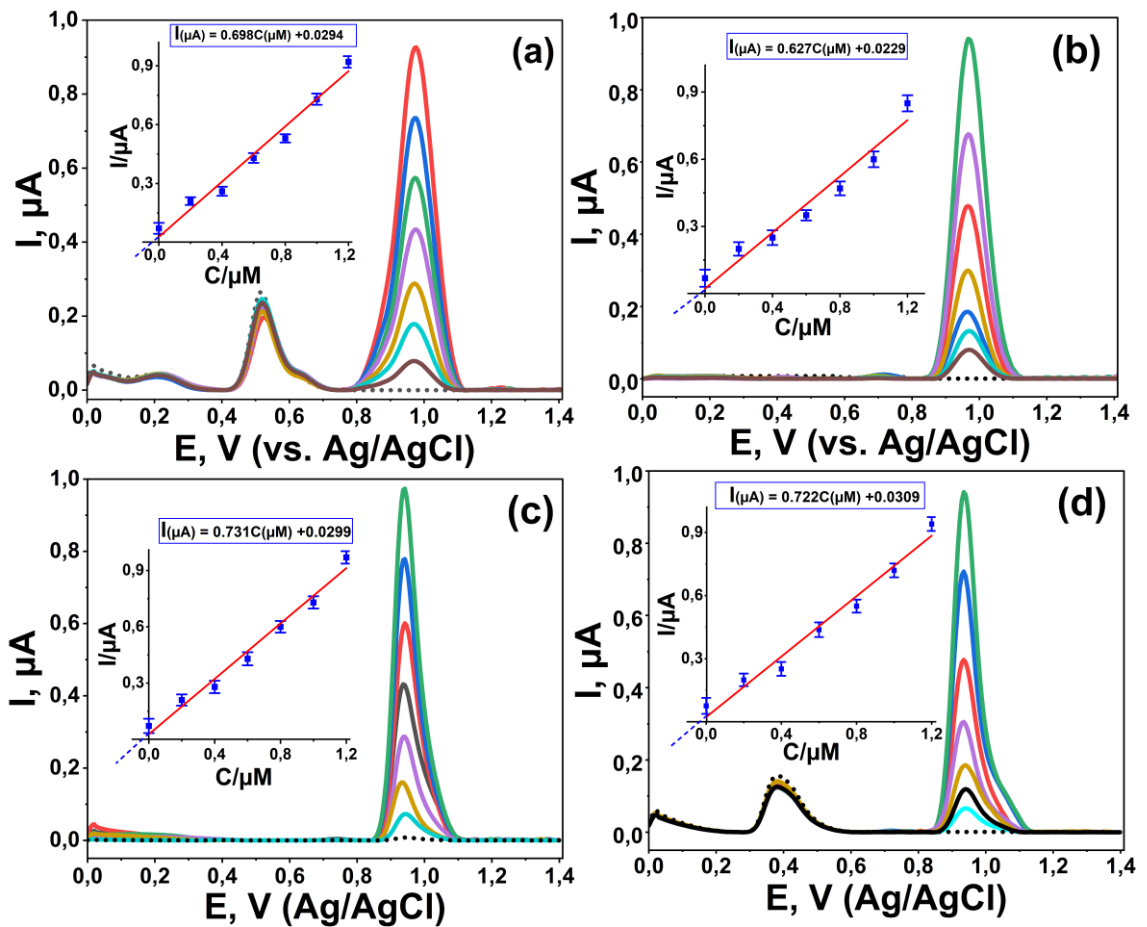


Şekil 4.6. Fluopramın farklı derişimlerinin [(0.2 μM ile 1.4 μM)] BR (pH 4.0) içerisinde kaydedilen KDV değişkenleri ve I_p/C Fluopram kalibrasyon eğrisi. Biriktirme gerilimi ve süresi; 0.1 V/120s. Kare dalga parametreleri; frekans, 70 Hz; adım gerilimi, 0.005V; amplitüd, 0.04V.

LOD ile LOQ değerleri sırasıyla 0.01 μM ve 0.033 μM olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlardan görüldüğü üzere GCE üzerinde geliştirilen voltametrik tekniğin iyi bir analitik doğrusallık ve duyarlılığa sahip olduğu söylenebilir. Bu tez çalışmasında geliştirilmiş olan voltametrik yöntemin tekrar edilebilirliğini bulmak amacıyla, GCE yüzeyinde BR (pH 4.0) ortamında 0.2 μM Fluopram çözeltisi, en ideal deney koşullarında hazırlanarak ve aynı gün içinde bu çözeltilerin 10 defa KD voltamogramları alınarak kaydedilmiştir. Gün içi kesinlik olarak, bu voltamogramların oksidasyon pik akımı ve gerilimlerin değerleri okunup bulunan sonuçlar değerlendirilmiştir. Bu sonuçlara göre oksidasyon pik akımı ve gerilim için % BSS değerleri sırasıyla % 3.46ve % 0.24 olarak hesaplanmıştır.

4.1.7. Gerçek Numune Analizleri

GC elektrot üzerinde geliştirilen voltametrik yöntemin analitik uygulaması; idrar numunesi, toprak numunesi, taze portakal suyu numunesi ve nehir suyu numunelerine uygulanarak geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Bölüm 3.4 de ifade edildiği gibi numuneler analize hazırlanmıştır. Ayrıca bölüm 3.3 de verilen voltammetrik yöntem takip edilerek optimum koşullarda KD voltamogramları kaydedilmiştir (şekil 4.7). Standart katma yöntemi kullanılarak geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.2’de özetlenmiştir.



Şekil:4.7. Standart katma tekniği kullanılarak Fluopramin (a) İdrar, (b) Nehir suyu, (c)Toprak ve (d) Portakal suyu numunelerinde analizi. Biriktirme ve KDV parametreleri şekil 4.6’da verilmiştir.

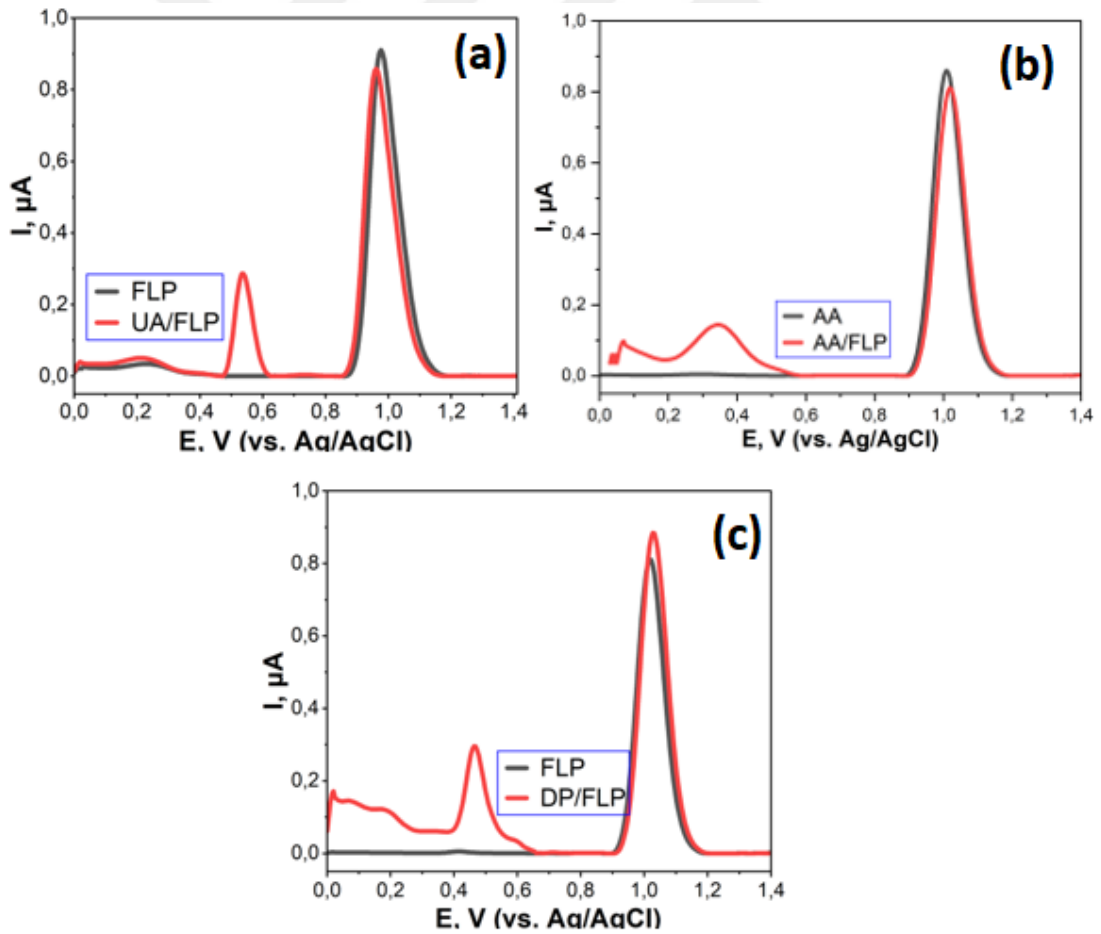
Çizelge 4.2. Standart katma yöntemi kullanılarak idrar, nehir suyu, toprak ve portakal suyu numunelerinde floupramin analiz sonuçları

	İdrar	Nehir suyu	Toprak	Portakal
İlave edilen ($\mu\text{g/mL}$)	0.0397	0.0397	0.0397	0.0397
Bulunan ($\mu\text{g/mL}$)*	0.0421	0.0365	0.0409	0.0429
% Geri Kazanım $\pm$ % BSS*	106 ± 3.16	92 ± 3.42	103 ± 3.65	108 ± 3.12

*Sonuçlar üç analizin ortalamasıdır.

4.1.8. Girişim

Çalışmamızda optimum koşullarda biyolojik sıvılarda bulunma olasılığı olan girişim oluşturabilecek, Ürik asit, Askorbik asit, Dopamin vs. bileşiklerine ait bir analitik sinyaller saptanmamıştır. Fluopram bu maddelerin bulunduğu ortamlarda çalışılabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.8. 1.4 μM derişimdeki Fluopramın BR (pH 4.0) ortamında (a) Ürik asit (b) Askorbik asit (c) Dopaminle girişim çalışması ile ilgili KD voltamogramları. KDV parametreleri şekil 4.6'da verilmiştir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında GC elektrota uygulanan elektrokimyasal optimizasyon süreci ile Fluopramın yükseltgenmesi üzerinde mükemmel elektrokatalitik etki göstermiştir. Bu çalışmanın birinci bölümünde Fluopramın GC elektrot yüzeyinde yükseltgenme davranışları, KDV ve DV teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Ortamın pH'nın, destek elektroliti cinsinin ve ilgili madde derişiminin yükseltgenme olayı üzerine etkileri duyarlı bir şekilde araştırılmıştır. Bunun için fosfat tamponu (pH 3.0, 4.0, 7.4), asetat tamponu (pH 4.8), BR tamponu (pH 2.0-12.0) kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucu en uygun ortamın keskin, tekrar edilebilir ve oldukça duyarlı pikin elde edildiği pH 4.0 BR tamponu olduğu bulunmuştur. DV tekniği ile pH 4.0 BR tamponunda $25-400 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızlarında kinetik incelemeler yapılmıştır. Bu incelemelerde $\sqrt{v}/i_p$, v/i_p ve $\log v/\log i_p$ verileri incelenmiştir. Fluopramın GC elektrot yüzeyinde +0.97 V civarında tersinmez bir yükseltgenme dalgası verdiği ve bu dalganın $25-400 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızı aralığında pozitifte kaydığı ve yükseltgenme pikinin difüzyon kontrollü adsorbsiyon olduğu anlaşılmıştır. Ep ile v arasındaki ilişki $[E \text{ (V)} = 0.0684 \log v \text{ (mVs}^{-1}) + 0.816 \text{ (} r = 0.968)]$ den GC elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal süreçte yaklaşık 2 elektronun katkı sunduğu gözlenmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde ise GC elektrot kullanılarak Fluopram için geliştirilen voltametrik teknik, şekil 4.6'da gösterildiği gibi BR (pH 4.0) ortamında $0.034 \mu\text{M}$ ile $0.306 \mu\text{M}$ μM derişim aralığında mükemmel bir doğrusallık $[i_p(\mu\text{A})=0.572 C(\mu\text{M}) -0.065 \text{ (} r=0.997, n=7)]$ saptanmıştır. LOD ile LOQ değerleri sırasıyla $0.01 \mu\text{M}$ ve $0.033 \mu\text{M}$ olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrilerine ait validasyon hesaplamaları yapıp, gün içi kesinlik değerleri yükseltgenme pik akımı ve gerilimi kapsamında BSS değerleri sırasıyla %3.46 ve % 0.24 olarak hesaplanmıştır. Farklı matriks ortamlarında katkı maddelerinin çalışmamızı etkilemediğini, geliştirilen yöntemlerin Fluopramın için seçici ve doğruluğunu kanıtlamak için geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Geliştirilen voltametrik teknik Fluopramın İdrar numunesi, Toprak Numunesi, Portakal Suyu numunesi ve Nehir suyu numunelerine basit, hızlı ve başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

KAYNAKLAR

- Abad-Fuentes, A., Ceballos-Alcantarilla, E., Mercader, J. V., Agullo, C., Abad-Somovilla, A., Esteve-Turrillas, F. A., Determination of succinate-dehydrogenase-inhibitor fungicide residues in fruits and vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 2015, 407, 4207–4211.
- Abad-Fuentes, A., Ceballos-Alcantarilla, E., Mercader, J.V. et al. Determination of succinate-dehydrogenase-inhibitor fungicide residues in fruits and vegetables by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem* 407, 4207–4211 (2015). <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8608-3>
- Ahmadi, S., & Khazaei, S. (2024). Determination of pesticide residues in fruits: a systematic review and meta-analyses. *Journal of Food Composition and Analysis*, 106012.
- Akdemir, B., Güneş, S. and Genç, A., 2009, Artificial neural network training models in prediction of concrete compressive strength using euclidean normalization method, 3rd *Int. Conf. on Complex Systems and Applications-ICCSA 2009*, Le Havre-France, 160-165.
- Aktar, W.; Paramasivam, M.; Sengupta, D.; Purkait, S.; Ganguly, M.; Banerjee, S. Impact assessment of pesticide residues in fish of Ganga river around Kolkata in West Bengal. *Environ. Monit. Assess.* 2008, 157, 97–104. [CrossRef] [PubMed]
- Altun, A., Yardim, Y., & Levent, A. (2023). Investigation of the electrochemical properties of benzo [k] fluorene using a glassy carbon electrode and development of a square-wave voltammetric method for its quantification. *Journal of Chemical Sciences*, 135(1), 8.
- Anonim, 2005. Türk Gıda Kodeksi Gıdalarda Maksimum Bitki Koruma Ürünleri Kalıntı Limitleri Tebliği. Ocak 2005 (Tebliğ No:2004/42), Resmi Gazete 11, Sayı: 25697.
- Anonim, 2006, Tarım istatistikleri özeti, DİE Yayınları, No;12, Ankara, 22-23.
- Anonymous, 1989, Farm accountancy data network, an A-Z of methodology” Commission Report of the EC, Brussels, 16-19.
- Aral, T., Önal, G., Keskin, E., & Levent, A. (2021). Firstly Electrochemical Examination of Myosmine at Glassy Carbon Electrode: Sensitive Determination in Tobacco Leaves by Differential Pulse Voltammetry. *Electroanalysis*, 33(11), 2392-2399.
- ASABE–CSBE, A., & Joint, A. S. A. B. E. (2014). Chinese New Issued Maximum Residue Limits for Pesticides in Food Has Enhanced Accordance with International standards for Pesticide Residues.
- Beeman, A. Q. and Tylka, G. L. 2018. Assessing the effects of ILeVO and VOTiVO seed treatments on reproduction, hatching, motility, and root penetration of the soybean cyst nematode, *Heterodera glycines*. *Plant Disease* 102:107–13.

- Bernardes, M.F.F.; Pazin, M.; Pereira, L.C.; Dorta, D.J. Impact of Pesticides on Environmental and Human Health. In *Toxicology Studies—Cells, Drugs and Environment*; IntechOpen: London, UK, 2015; pp. 195–233.
- Bernardes, M.F.F.; Pazin, M.; Pereira, L.C.; Dorta, D.J. Impact of Pesticides on Environmental and Human Health. In *Toxicology Studies—Cells, Drugs and Environment*; IntechOpen: London, UK, 2015; pp. 195–233.
- Bilkova, A., Knapova, P., Suran, P., Kwiecien, J., Svec, F., & Sklenarova, H. (2022). Effect of storage conditions on content of pesticide residues in sweet cherries. *Food Chemistry: X*, 13, 100185.
- Blus, L. J. (2002). Organochlorine pesticides. In *Handbook of ecotoxicology* (pp. 337-364). CRC Press.
- Brandenburg, R., Royals, B., Taylor, S., Malone, S., Jordan, D., & Hare, A. (2021). Responses of tobacco thrips and peanut to imidacloprid and fluopyram. *Crop, Forage & Turfgrass Management*, 7(2), e20116.
- Cai DW. 2008. Understand the role of chemical pesticides and prevent misuses of pesticides. *Bulletin of Agricultural Science and Technology*, 1: 36-38
- Ceballos-Alcantarilla, E., Agulló, C., Abad-Somovilla, A., Abad-Fuentes, A., & Mercader, J. V. (2019). Highly sensitive monoclonal antibody-based immunoassays for the analysis of fluopyram in food samples. *Food chemistry*, 288, 117-126.
- Cebi, N., Manav, O. G., & Olgun, E. O. (2021). Analysis of pesticide residues in hazelnuts using the QuEChERS method by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Microchemical Journal*, 166, 106208.
- Corliss, R., 1993, *Pacific Overtures Times*, 142 (11), 68-70.
- Council, N.R. The Future Role of Pesticides in US Agriculture; National Academies Press: Cambridge, MA, USA, 2000.
- Çağatay Güler, Zakir Çobanoğlu, “Pestisitler”, Çevre Sağlığı Temel Kaynak dizisi No:52, T.C. Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Ankara, 1997
- Damalas, C. A. (2009). Understanding benefits and risks of pesticide use. *Sci. Res. Essays*, 4(10), 945-949.
- Dasgupta, D., 1998, Artificial immune systems and their applications, *Springer-Verlag*, Berlin - Heidelberg, 45-52.
- De Castro, L. N. and Von Zuben, F. J., 2000, Artificial immune systems: Part I- Basic theory and applications, *DCA-RT 02/00, Brasil*, 23-28.
- de Freitas, L. V. P., de Paula Terra, G., de Souza Santos, S., Sicupira, L. C., & Silvério, F. O. (2022). Optimization and validation of liquid–liquid extraction with low-temperature purification (LLE-LTP) for determining fluopyram fungicide in water samples using HPLC-DAD. *Analytical Methods*, 14(30), 2945-2952.
- Debnath, M., & Khan, M. S. (2017). Health concerns of pesticides. *Pesticide residue in foods: Sources, management, and control*, 103-118.

- Dehne, H. W., Deising, B., Fraaije, U., Gisi, D., Hermann, D., Mehl, A., ... & Lyr, H. (2014). Modern fungicides and antifungal compounds VII. Proceedings of the 17th International Reinhardsbrunn Symposium, April 21-25 2013, Friedrichroda, Germany. In *Modern fungicides and antifungal compounds VII. Proceedings of the 17th International Reinhardsbrunn Symposium, April 21-25 2013, Friedrichroda, Germany.*. Deutsche Phytomedizinische Gesellschaft eV Verlag.
- Delen, N., Durmusoglu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C., Burçak, A., 2005. Türkiye’de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Organizmalarda Duyarlılık Azalması Sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre. Ankara, 3-7 Ocak.
- Di Filippo, P., Pomata, D., Riccardi, C., Buiarelli, F., De Gennaro, M., Console, C., ... & Puri, D. (2018). Determination of pesticides in the respirable fraction of airborne particulate matter by high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Analytical Letters*, 51(4), 600-612.
- Dong B and Hu J. Dissipation and residue determination of fluopyram and tebuconazole residues in watermelon and soil by GC-MS. *Int J Environ Anal Chem* 94:493–505 (2014).
- Dong B and Hu J. Dissipation and residue determination of fluopyram and tebuconazole residues in watermelon and soil by GC-MS. *Int J Environ Anal Chem* 94:493–505 (2014).
- Drum, C. (1980). Soil chemistry of pesticides. USA: PPG Industries, Inn.
- Dubey, A., & Mailapalli, D. R. (2016). Nanofertilisers, nanopesticides, nanosensors of pest and nanotoxicity in agriculture. *Sustainable Agriculture Reviews: Volume 19*, 307-330.
- Faske, T. R., & Hurd, K. (2015). Sensitivity of *Meloidogyne incognita* and *Rotylenchulus reniformis* to Fluopram. *Journal of nematology*, 47(4), 316.
- Gallart-Ayala, H., Moyano, E., & Galceran, M. T. (2008). Liquid chromatography/tandem mass spectrometry (highly selective selected reaction monitoring) for the analysis of isopropylthioxanthone in packaged food. *Journal of Chromatography A*, 1208(1-2), 182-188.
- Gan, J., Lv, L., Peng, J., Li, J., Xiong, Z., Chen, D., & He, L. (2016). Multi-residue method for the determination of organofluorine pesticides in fish tissue by liquid chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 207, 195-204.
- Garcia, F. P., Ascencio, S. C., Oyarzún, J. C. G., Hernandez, A. C., & Alavarado, P. V. (2012). Pesticides: classification, uses and toxicity. Measures of exposure and genotoxic risks. *J. Res. Environ. Sci. Toxicol*, 1(11), 279-293.
- Gilbert-López, B., García-Reyes, J. F., Lozano, A., Fernández-Alba, A. R., & Molina-Díaz, A. (2010). Large-scale pesticide testing in olives by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry using two sample preparation methods based on matrix solid-phase dispersion and QuEChERS. *Journal of Chromatography A*, 1217(39), 6022-6035.

- Gulkowska, A., Buerge, I. J., & Poiger, T. (2014). Online solid phase extraction LC–MS/MS method for the analysis of succinate dehydrogenase inhibitor fungicides and its applicability to surface water samples. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 406, 6419-6427.
- Gupta, R. C., & Crissman, J. W. (2013). Agricultural chemicals. In *Haschek and Rousseaux's Handbook of Toxicologic Pathology* (pp. 1349-1372). Academic Press.
- Güler, Ç., & Pestisitler, Ç. Z. (1997). Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No: 52. *Basım. Ankara: TC Sağlık Bakanlığı, Sağlık Projesi Genel Koordinatörlüğü yayını*, 9-10.
- Güneş, S. ve Polat, K., 2009, Elektrokardiyogram (EKG) aritmi teşhisinde en az kareli destek vektör makinaları kullanımına dayalı medikal teşhis destek sistemi, *13. Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı, BİYOMUT-2009*, İstanbul, 170-173.
- Hassaan, M. A., & El Nemr, A. (2020). *Egyptian Journal of Aquatic Research*.
- Hatfield, JL, Boote, KJ, Kimball, BA, Ziska, LH, Izaurralde, RC, Ort, D., ... ve Wolfe, D. (2011). İklimin tarım üzerindeki etkileri: bitkisel üretime etkileri. *Tarım bilimi dergisi* , 103 (2), 351-370.
- He, F. (1994). Synthetic pyrethroids. *Toxicology*, 91(1), 43-49.
- Heeb, L., Jenner, E. ve Cock, MJ (2019). İklim açısından akıllı haşere yönetimi: Çiftliklerin ve peyzajların değişen haşere tehditlerine karşı dayanıklılığının artırılması. *Zararlı Bilimi Dergisi* , 92 (3), 951-969.
- Holland, M., 2002, *Guide to citing Internet sources* [online], Poole, Bournemouth University, http://www.bournemouth.ac.uk/library/using/guide_to_citing_internet_sourc.html [Ziyaret Tarihi: 4 Kasım 2002].
- Hrynko, I., Kaczyński, P., Pietruszyńska, M., & Łozowicka, B. (2023). The effect of food thermal processes on the residue concentration of systemic and non-systemic pesticides in apples. *Food Control*, 143, 109267.
- Ji, X., Li, J., Dong, B., Zhang, H., Zhang, S. ve Qiao, K. (2019). Çin'de domates üretiminde güney kök-ur nematodu yönetimi için Fluopramin değerlendirilmesi. *Bitki Koruma*, 122, 84-89.
- Kamita, S. G., Kang, K. D., Hammock, B. D., & Inceoglu, A. B. (2010). 10 genetically modified baculoviruses for pest insect control. *INSECT CONTROL*.
- Kaur, R., Mavi, G. K., Raghav, S., & Khan, I. (2019). Pesticides classification and its impact on environment. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci*, 8(3), 1889-1897.
- Kehlenbeck, H., Krone, C., Oerke, E. C., & Schönbeck, F. (1994). The effectiveness of induced resistance on yield of mildewed barley/Zur Ertragswirksamkeit induzierter Resistenz bei Gerste nach Mehltaubefall. *Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz/Journal of Plant Diseases and Protection*, 11-21.

- Keon, J. P., White, G. A., & Hargreaves, J. A. (1991). Isolation, characterization and sequence of a gene conferring resistance to the systemic fungicide carboxin from the maize smut pathogen, *Ustilago maydis*. *Current genetics*, 19, 475-481.
- Kiliç, A., Aslan, M., & Levent, A. (2024). Investigation of the electrochemical properties of edoxaban using glassy carbon and boron-doped diamond electrodes and development of an eco-friendly and cost effective voltammetric method for its determination. *Analytical Biochemistry*, 685, 115386.
- L.B. Abdulra'ufet al. Multivariate study of parameters in the determination of pesticide residues in apple by headspace solid phase microextraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry using experimental factorial design *Food Chem.* (2013)
- Lamfalussy, T., & Soros, C. (2021). Development of analytical protocol for the investigation of transformation products of pre-harvest fungicides in fruits using LC-MS/MS methods. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 38(7), 1206-1217.
- Levent, A., Altun, A., Yardım, Y., & Şentürk, Z. (2014). Sensitive voltammetric determination of testosterone in pharmaceuticals and human urine using a glassy carbon electrode in the presence of cationic surfactant. *Electrochimica acta*, 128, 54-60.
- MacLachlan, D. J., & Hamilton, D. (2010). Estimation methods for maximum residue limits for pesticides. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 58(2), 208-218.
- Maggioni, S., Balaguer, P., Chiozzotto, C., & Benfenati, E. (2013). Screening of endocrine-disrupting phenols, herbicides, steroid estrogens, and estrogenicity in drinking water from the waterworks of 35 Italian cities and from PET-bottled mineral water. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 1649-1660.
- Mahdavi, V., Behbahan, A. K., Moradi, F., & Aboul-Enein, H. Y. (2021). Analysis of alternative new pesticide (fluopyram, flupyradifurone, and indaziflam) residues in pistachio, date, and soil by liquid chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 30(4), 373-383.
- Malik, A. K., Blasco, C., & Picó, Y. (2010). Liquid chromatography–mass spectrometry in food safety. *Journal of Chromatography A*, 1217(25), 4018-4040.
- Masiá, A., Moliner-Martinez, Y., Muñoz-Ortuño, M., Pico, Y., & Campíns-Falcó, P. (2013). Multiresidue analysis of organic pollutants by in-tube solid phase microextraction coupled to ultra-high performance liquid chromatography–electrospray-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1306, 1-11.
- Masiá, Ana, Cristina Blasco, and Yolanda Picó. "Last trends in pesticide residue determination by liquid chromatography–mass spectrometry." *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 2 (2014): 11-24.
- Mason, J., 1832, Map of the countries lying between Spain and India, 1:8.000.000, London: Ordnance Survey.

- Matadha, N. Y., Mohapatra, S., & Siddamallaiiah, L. (2021). Distribution of fluopyram and tebuconazole in pomegranate tissues and their risk assessment. *Food chemistry*, 358, 129909.
- Mekonnen, T. F., Panne, U., & Koch, M. (2018). Prediction of biotransformation products of the fungicide fluopyram by electrochemistry coupled online to liquid chromatography-mass spectrometry and comparison with in vitro microsomal assays. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 410, 2607-2617.
- Mrema, E. J., Rubino, F. M., Brambilla, G., Moretto, A., Tsatsakis, A. M., & Colosio, C. (2013). Persistent organochlorinated pesticides and mechanisms of their toxicity. *Toxicology*, 307, 74-88.
- Nadeethara Lohithaswan, E., George, T., & Kumar Subhachandrakumar, V. (2022). Effect of differential addition of water on mobility of fluopyram in two different soils of Kerala. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-12.
- Narahashi, T., Frey, J. M., Ginsburg, K. S., & Roy, M. L. (1992). Sodium and GABA-activated channels as the targets of pyrethroids and cyclodienes. *Toxicology letters*, 64, 429-436.
- Özbay, Y., 1999, EKG aritmilerini hızlı tanıma, Doktora Tezi, *Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Batman, 10-15.
- Özgören, M., 2006, Flow Structure in the downstream of square and circular cylinders, *Flow Measurement and Instrumentation*, 17 (4), 225-235.
- Patel, B. V., Chawla, S., Gor, H., Upadhyay, P., Parmar, K. D., Patel, A. R., & Shah, P. G. (2016). Residue decline and risk assessment of fluopyram+ tebuconazole (400SC) in/on onion (*Allium cepa*). *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 20871-20881.
- Perry, A. S., Yamamoto, I., Ishaaya, I., & Perry, R. Y. (2013). *Insecticides in agriculture and environment: retrospects and prospects*. Springer Science & Business Media.
- Pınar, P. T., Allahverdiyeva, S., Yardım, Y., & Şentürk, Z. (2020). Voltammetric sensing of dinitrophenolic herbicide dinoterb on cathodically pretreated boron-doped diamond electrode in the presence of cationic surfactant. *Microchemical Journal*, 155, 104772.
- Pimentel D. 1997. Techniques for Reducing Pesticide Use: Environmental and Economic Benefits. John Wiley and Sons, Chichester, USA
- Podbielska M, Szpyrka E, Piechowicz B, Zwolak A, and Sadło S. Behavior of fluopyram and tebuconazole and some selected pesticides in ripe apples and consumer exposure assessment in the applied crop protection framework. *Environ Monit Assess* 189:1–11 (2017).
- Proffer, T. J., Lizotte, E., Rothwell, N. L., & Sundin, G. W. (2013). Evaluation of dodine, Fluopram and penthiopyrad for the management of leaf spot and powdery mildew of tart cherry, and fungicide sensitivity screening of Michigan populations of *Blumeriella jaapii*. *Pest management science*, 69(6), 747-754.
- R.Bateman Chapter 8 Rational Pesticide Use: Spatially and Temporally Targeted Application of Specific Products. Optimising Pesticide Use (2003)

- Ren, S., Zhang, Y., Zhang, S., Lu, H., Liang, X., Wang, L., ... & Zhang, C. (2023). Residue behavior and dietary risk assessment of fluopyram in cowpea and determination in nine foodstuffs. *Frontiers in Environmental Science*, 11, 1105524.
- Ross, G. Risks and benefits of DDT. *Lancet* 2005, 366, 1771–1772. [CrossRef]
- Sanchez-Bayo, F., & Wyckhuys, K. A. (2019). Response to" Global insect decline: Comments on Sánchez-Bayo and Wyckhuys (2019)". *Biological Conservation*, 233, 334-335.
- Santra, H. K., & Banerjee, D. (2020). Natural products as fungicide and their role in crop protection. *Natural bioactive products in sustainable agriculture*, 131-219.
- Sharma, N., Mandal, K., & Sharma, S. (2022). Dissipation and risk assessment of fluopyram and trifloxystrobin on onion by GC–MS/MS. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(53), 80612-80623.
- Sierotzki, H., & Scalliet, G. (2013). A review of current knowledge of resistance aspects for the next-generation succinate dehydrogenase inhibitor fungicides. *Phytopathology*, 103(9), 880-887.
- Sparling, D. W. (2016). Organochlorine pesticides. *Ecotoxicology Essentials*, 69-107.
- Steinberg, G., & Gurr, S. J. (2020). Fungi, fungicide discovery and global food security. *Fungal Genetics and Biology*, 144, 103476.
- Stöckelhuber, M., Müller, C., Vetter, F., Mingo, V., Lötters, S., Wagner, N., & Bracher, F. (2017). Determination of pesticides adsorbed on arthropods and gastropods by a Micro-QuEChERS approach and GC–MS/MS. *Chromatographia*, 80, 825-829.
- Sultatos, L. G. (1994). Mammalian toxicology of organophosphorus pesticides. *Journal of toxicology and environmental health, Part A Current Issues*, 43(3), 271-289.
- Tiryaki, O., 2011. Pestisit Kalıntı Analizlerinde Kalite Kontrol ve Kalite Güvencesi. Erciyes Üniversitesi Yayınları No: 182, Nobel Yayın Dağıtım Tic. A. ., Ankara.
- Tordoir, W. F., & van Sittert, N. J. (1994). Organochlorines. *Toxicology*, 91(1), 51-57.
- Tripathy, V., Sharma, K. K., Mohapatra, S., Siddamallaiiah, L., Matadha, N. Y., Patil, C. S., ... & Sharma, K. (2022). Persistence evaluation of fluopyram+ tebuconazole residues on mango and pomegranate and their risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-11.
- Unsworth, J. (2010). History of pesticide use. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Mai2010Available online: <http://agrochemicals.iupac.org/index.php>.
- Valera-Tarifa, N. M., Santiago-Valverde, R., Hernández-Torres, E., Martínez-Vidal, J. L., & Garrido-Frenich, A. (2020). Development and full validation of a multiresidue method

- for the analysis of a wide range of pesticides in processed fruit by UHPLC-MS/MS. *Food chemistry*, 315, 126304.
- Van der Schans, M. J., Hulst, A. G., van der Riet-van Oeveren, D., Noort, D., Benschop, H. P., & Dishovsky, C. (2013). New tools in diagnosis and biomonitoring of intoxications with organophosphorothioates: Case studies with chlorpyrifos and diazinon. *Chemico-biological interactions*, 203(1), 96-102.
- Vargas- Pérez, M., Egea González, F. J., & Garrido Frenich, A. (2020). Dissipation and residue determination of Fluopram and its metabolites in greenhouse crops. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 100(13), 4826-4833.
- Vargas- Pérez, M., Egea González, F. J., & Garrido Frenich, A. (2020). Dissipation and residue determination of fluopyram and its metabolites in greenhouse crops. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 100(13), 4826-4833.
- Vitale, A., Panebianco, A., & Polizzi, G. (2016). Baseline sensitivity and efficacy of Fluopram against *Botrytis cinerea* from table grape in Italy. *Annals of Applied Biology*, 169(1), 36-45.
- Winder, C. (2004). Occupational toxicology of the nervous system. In *Occupational Toxicology* (pp. 168-196). CRC Press.
- Wu, J., Zhi, S., Jia, C., Li, X., Zhu, X., & Zhao, E. (2019). Dispersive solid- phase extraction combined with dispersive liquid- liquid microextraction for simultaneous determination of seven succinate dehydrogenase inhibitor fungicides in watermelon by ultra high performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Journal of separation science*, 42(24), 3688-3696.
- Wu, Y. L., Chen, R. X., Zhu, Y., Zhao, J., & Yang, T. (2015). Simultaneous determination of sixteen amide fungicides in vegetables and fruits by dispersive solid phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 989, 11-20.
- Xiong, W., Jing, H., Guo, D., Wang, Y., & Yang, F. (2021). A Novel Method for the Determination of Fungicide Residues in Tobacco by Ultra-performance Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry Combined with Pass-Through Solid-Phase Extraction. *Chromatographia*, 84(8), 729-740.
- Yadav, I. C., Devi, N. L., Syed, J. H., Cheng, Z., Li, J., Zhang, G., & Jones, K. C. (2015). Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: A comprehensive review of India. *Science of the Total Environment*, 511, 123-137.
- Yang, Y., Yang, M., Zhao, T., Pan, L., Jia, L., & Zheng, L. (2022). Residue and risk assessment of fluopyram in carrot tissues. *Molecules*, 27(17), 5544.
- Yiğit, A., Yardım, Y., Çelebi, M., Levent, A., & Şentürk, Z. (2016). Graphene/Nafion composite film modified glassy carbon electrode for simultaneous determination of paracetamol, aspirin and caffeine in pharmaceutical formulations. *Talanta*, 158, 21-29.

- Zhang WJ, Jiang FB, Ou JF. 2011. Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, 1(2): 125-144
- Zhang, K.; Zhang, B.-Z.; Li, S.-M.; Zeng, E.Y. Regional dynamics of persistent organic pollutants (POPs) in the Pearl River Delta, China: Implications and perspectives. *Environ. Pollut.* 2011, 159, 2301–2309. [CrossRef]
- Zhang, W. (2018). Global pesticide use: Profile, trend, cost/benefit and more. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, 8(1), 1.
- Zhang, Y., Xu, J., Dong, F., Liu, X., Wu, X., & Zheng, Y. (2014). Response of microbial community to a new fungicide Fluopram in the silty-loam agricultural soil. *Ecotoxicology and environmental safety*, 108, 273-280.
- Zhou, J., Liang, S., Cui, Y., Rong, Y., Song, J., & Lv, D. (2021). Study on environmental behaviour of Fluopram in different banana planting soil. *Scientific Reports*, 11(1), 15346.,