



Araştırma Makalesi/Research Article

## Çanakkale Batak Ovasında Su ve Sediment Örneklerinde Herbisit Kalıntılarının Araştırılması

Zübeyde Nur Top<sup>1</sup> 

Osman Tiryaki<sup>2\*</sup> 

<sup>1</sup> Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Bitki Koruma Anabilim Dalı, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye

<sup>2</sup> Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye

\*Sorumlu yazar: osmantiryaki@yahoo.com

Geliş Tarihi: 15.08.2022

Kabul Tarihi: 31.10.2022

### Öz

Sucul sistemlerin pestisitlerle kontaminasyonu son yılların en önemli çevre problemidir. İçme suları ve sulama suları için önemli bir riskdir. Aşırı pestisit kullanımı sucul sistemlerin kontaminasyonuna neden olur. Herbisitlerin direkt toprağa uygulanması, toprak ve su kirliliği odağında daha da önem kazanmaktadır. Bu çalışmanın amacı, Çanakkale İli-Batakovaşı bölgesinden alınan sediment ve su örneklerinde herbisit kalıntılarının araştırılmasıdır. Kalıntı analizleri QuEChERS LC-MS/MS sistemi ile yapılmıştır. Metod doğrulama (verification) için, blank sediment ve su örnekleri, herbisitlerin 1\*LOQ ve 8\*LOQ seviyelerinde spike (pestisitlerle muamele) edilmiştir. Tüm metodun geri alımı, sediment örnekleri için %16.65 (n=80) RSD değeri ile %76.05 olarak; su örnekleri için ise %20.01 (n=40) RSD değeri ile %83,12 olarak bulunmuştur. Bu değerler SANTE'nin belirlediği geri alım (%60-140) ve tekrar edilebilirlik ( $\leq 20\%$ ) limitleri ile uyumludur. En yüksek kalıntısı bulunan herbisit Terbutylazine olup, sedimentte 2878 ppb; su örneğinde ise 524 ppb olarak bulunmuştur. Sediment örneklerinde en fazla sayıda örnekte kalıntısı bulunan herbisit Terbutylazine (9 örnekte)'dir. En fazla sayıda herbisit içeren örnekler sedimentler için, 12 nolu örnekte 6 adet herbisit; sular için ise 30 nolu örnekte 4 adet bulunmuştur. Her iki numunenin alındığı yer de çeşme ve yakın çevresidir.

**Anahtar Kelimeler:** Sediment, Su, Pestisit Kalıntısı, Metod Doğrulama, QuEChERS

### Investigation of Herbicide Residues in Sediment and Water Samples in Çanakkale Batak Ovası

#### Abstract

Contamination of aquatic systems with pesticides is the important environmental problem in recent years and a significant risk for drinking and irrigation water. Excessive pesticide use causes contamination of aquatic systems. The direct application of herbicides to the soil is also more important at the point of soil and water contamination. The aim of this study is to investigate herbicide residues in sediment and waters, sampled from -Batak ovası - Çanakkale region. Residue analyses were performed with the QuEChERS LC-MS/MS system. For method verification, blank sediment and waters were spiked at 1\*LOQ and 8\*LOQ of herbicides. Overall recovery of the method was 76.05% with an RSD of 16.65% (n=80) and 83.12% with an RSD of 20.01% (n=40) for the sediment and water samples, respectively. These values are fit with required recovery (60-140%) and repeatability ( $\leq 20\%$ ) limits. Highest herbicide concentrations in water and sediment, with the 524 ppb and 2878 ppb and respectively, were from Terbutylazine. The highest number of residues in sediment samples is Terbutylazine (9 samples). The highest number of herbicide was in No.12, with 6 herbicides; for waters, with 4 herbicides was sample No. 30. Both samples were taken from water fountain and its immediate surroundings.

**Keywords:** Sediment, Water, Pesticide Residues, Method Verification, QuEChERS

#### Giriş

Pestisitler modern tarımın ana bileşenidir. Pestisit kullanımı zararlı organizmalar nedeniyle oluşan kayıpları azaltır ve üretimin artmasını sağlar. Ancak pestisitlerin, özellikle de herbisitlerin aşırı ve bilinçsiz kullanımı ve çevrede uzun süre kalmaları toprak ve su kirliliğine, canlılar için toksisiteye sebep olur (Tiryaki ve Temur, 2010; Hathout ve ark., 2022). Herbisitlerin en önemli bir kısmı,

süzülme, yıkanma ve atmosferde birikme yoluyla yeraltı ve yüzey sularına ulaşırlar. Sucul sistemlerin herbisitlerle bulaşması insanlarda olumsuz etkiler yaratır ve yaşayan canlıların endokrin sistemlerinde büyük zararlar oluşturur (Tiryaki ve ark., 2010).

Su kaynaklarının pestisitlerle kontaminasyonu çevrenin korunması ve sürekliliği açısından önemli problemidir. Ancak bu kimyasalların toksik ve kontaminasyon kaynağı olabileceğinden dolayı ruhsat bilgileri ve çevre ve insan sağlığı yönüyle çok dikkatli uygulanması gerekir. Çevresel çalışmalar sediment analizlerini de içermelidir, çünkü sedimentler sucul sistemlerde fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseslerin integrasyonu ile oluşur (Brondi ve ark., 2011).

Koçyiğit ve Sinanoğlu (2019) QuEChERS analiz yöntemi ile Alanya ve çevresinin en önemli su kaynağı olan Alara Çayında pestisit kalıntıları araştırmıştır. Simazine ve bazı diğer herbisitlerin de analiz edildiği çalışmada, pestisitlerin dedeksiyon limitleri 0.23 ve 9.67 ppb arasında değişmiştir. Analiz sonuçlarına göre kalıntılar dedeksiyon limitlerinin altında bulunmuştur. Araştırmacılar 1 nolu (Alarahan-Çakallar Bölgesi) su örneklerinde 1.35 ppb simazine kalıntısı bulmuşlar ve bunun maksimum izin verilebilir çevresel kalite standardı olan 4 ppb den az olduğunu vurgulamışlardır.

AbdelGhani ve Hanafi (2016) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada sulara pestisit analizi için QuEChERS-GC-MS metodu geliştirmişler ve valide etmişlerdir. Geri alımlar %1.8-15.4 sınırlarındaki RSD değerleri ile %85.3 -107 arasında bulunmuştur. Kalibrasyonun doğrusalılığı güvenilir sınırlar arasında ve dedeksiyon limiti de 0.3-4 µg/L arasında bulunmuştur. Matris etkisinin de araştırıldığı çalışmada valide edilmiş metotla Nil Nehri'nden alınan örneklerde analizler yapılmıştır. Örneklerin hiçbirinde dedeksiyon limitinin üzerinde kalıntı bulunamamıştır.

Hindistan'da Gomati Nehri sularında GC-MS/MS ile yapılan bir çalışmanın metot validasyonu bölümünde geri alım değerleri %14 RSD ile %76.6-96.2 arasında bulunmuştur. Su örneklerinde 0-0.024 µg/ml arasında Hexachlorocyclohexane (HCH), 0- 0.127 µg/ml arasında Endosulfan, 0- 0.041 µg/ml arasında dicofol, 0- 0.035 µg/ml arasında alachlor (herbisit), 0- 0.107 µg/ml arasında heptachlor ve 0- 0.135 µg/ml arasında butachlor (herbisit) bulunmuşlardır. Bunlar nehrin ekosistemini değiştiren kimyasallardır (Trivedi ve ark., 2016).

Brondi ve ark (2011) QuEChERS- GC-MS sistemi ile su ve sediment örneklerinde pestisit kalıntı analizi yapmışlardır. Metodu SANTE kriterleri ile valide etmişler ve geri alım değerlerini su örnekleri için %12 RSD ile %63-116 arasında, sediment örnekleri için ise %16 RSD ile %48-115 arasında bulmuşlardır. Su ve sediment örnekleri için dedeksiyon limitini, sırasıyla 0.003 mg/L ve 0.02 mg/kg olarak bulmuşlardır.

Yurtkuran ve Saygı (2013) Kızılırmak Deltası-Karaboğaz Gölü çevresinde su ve sedimentlerde pestisit kalıntı analizlerini QuEChERS yöntemiyle yapmışlardır. 8 pestisit kalıntısı bulmuşlardır. Bunlardan 2 si linuron ve molinate herbisittir. Su ve sediment örneklerinde en yüksek kalıntısı bulunanlar, sırasıyla tebufenozide ve etofenprox'dur. Molinate herbisiti en yüksek kalıntı değerlendirmesinde ikinci sırada bulunmuştur. Akuatik risk değerlendirmesinde malathion, oxamyl ve etofenprox kabul edilemez seviyede bulunmuştur.

Yıldırım ve Ozcan (2007) Troya Bölgesi'nde yaptıkları çalışmada 13 farklı yerde su örnekleme yapmışlardır. 4 örneklemede methoxychlor,  $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan,  $\alpha$ -HCH ve  $\beta$ -HCH tespit etmişlerdir. Bunlar arasında endosulfan en fazla tespit edilen pestisit olmuştur.

Polat ve Tiryaki (2022)'nin Troia tarım topraklarının insektisit yükünün belirlenmesi için yaptıkları çalışmada 49 adet toprak örneği alınmıştır. Toplam 23 adet insektisit kalıntısı tespit edilmiştir. Toprakta insektisit kalıntıları 0.99- 77.7 µg/kg arasında değişmiştir. En fazla sayıda örnekte tespit edilme sırası şu şekilde bulunmuştur; chlorantraniliprole> imidacloprid> pyridaben> clothianidin> indoxacarb.

QuEChERS metodunun genellikle tarımsal ürünlerde (Anastassiades ve ark., 2003; Lehotay, 2007), özellikle de meyve ve sebzelerde, pestisit kalıntılarının analizlerinde başarılı bir şekilde kullanıldığı belirtilmektedir (Polat ve Tiryaki, 2019; Çatak ve Tiryaki, 2020; Polat ve Tiryaki, 2020; Polat, 2021). Bu metot aynı zamanda toprak (Nagel, 2009; Temur ve ark, 2012; Zaidon ve ark., 2019; Vickneswaran ve ark., 2021), su ve sediment örneklerinde de verimli bir şekilde kullanılmaktadır (AbdelGhani ve Hanafi, 2016; Brondi ve ark., 2011; Koçyiğit ve Sinanoğlu (2019).

Bu çalışmada Çanakkale'de çok yoğun tarım yapıldığı Kumkale ovasında su kaynakları ve sedimentlerde pestisit kalıntılarının belirlenerek, bölgedeki olası pestisit kirliliğinin ortaya çıkartılması amaç edinilmiştir. Analizlerde toprak ve su örnekleri için de güvenilir sonuçlar veren QuEChERS LC-MS/MS yöntemi kullanılmıştır.

**Materyal ve Yöntem****Kimyasallar ve Çözücüler**

Pestisit standartları Dr. Ehrenstorfer GmbH (Wesel, Germany) ve Chem Service (West Chester, PA, USA) firmalarından temin edilmiştir. Ekstraksiyon için QuEChERS ekstraksiyon kiti (6 g MgSO<sub>4</sub> and 1.5 g NaOAC) clean up için ise QuEChERS clean-up kiti [1.2 g MgSO<sub>4</sub>] 400 mg primary and secondary amines (PSA, 40 µm partikül büyüklüğü) ve 400 mg C<sub>18</sub>] ve filtre için 0.22 µm şırınga filtre (Membrane Solutions, Plano, TX, USA) kullanılmıştır. Asetonitril (MeCN) ve asetik asit (HAc) gibi kullanılan diğer solventler analitik saflıktadır.

**Cihazlar ve Kromatografik Koşullar**

Pestisit analizleri Acquity UPLC BEH C<sub>18</sub> kolon (1.7 mm, 100 x 2.1 mm) bağlanmış LC-MS/MS cihazında yapılmıştır. Akış oranı 0.35 mL/dak, enjeksiyon hacmi 1 µL ve toplam koşum süresi 15 dak'dır. 10 mM NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> in metanol (B) ve 10 mM NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> in water pH 5 (A) dan oluşan gradient program kullanılmıştır.

**Su ve Sediment Örneklerinin Toplanması**

Çalışma alanı, tarımsal faaliyetlerin çok yoğun yapıldığı Çanakkale'nin Merkez ilçesine bağlı Kumkale Ovası'dır. Bu bölgedeki Kumkale, Halileli, Tevfikiye Çıplak, Kalafat ve Pınarbaşı köylerine ait arazilerden Nisan 2021 tarihinde, 17 su ve 17 sediment örneği alınmıştır. Örnek alma noktalarının GPS-UTM sistemi ile belirlenen koordinatları ise Çizelge 1'de verilmiştir. Su örnekleri cam kaplarda laboratuvara buz kutusu ile taşınmıştır. Sediment örnekleri temiz plastik polietilen kilitli poşetlere konarak (Adeyinka ve ark., 2019, Zaidon ve ark., 2019) laboratuvara taşınmıştır.

Table 1. Sampling points and their coordinates  
Çizelge 1. Örnek alma noktaları ve koordinatları

Örnek Kodu	Örnek Alma Noktaları		
	Adı	Koordinat	Rakım, m
1	Küçük Menderes	35S 432479 4427283	3
2	Kanal	35S 430048 4419127	18
3	Dere kenarı	35S 432820 4422115	14
4	Su birikintisi	35S 433864 4422221	21
5	Kanal	35S 436628 4420635	28
6	Kanal	35S 438641 4416380	25
7	Kanal	35S 438179 4417046	29
8	Kanalet	35S 434514 4415710	23
9	Kanal	35S 432632 4418288	16
10	Kanal	35S 430839 4419834	20
11	Kanal	35S 430041 4419127	23
12	Çeşme	35S 430284 4425758	21
13	Kanal	35S 437608 4425083	24
14	Kanal	35S 437916 4424992	27
15	Kanal	35S 434205 4425953	11
16	Dere	35S 431443 4426650	3
17	Kanal	35S 431995 4424587	11

SEDİMENT ÖRNEKLERİ

Örnekler analiz edilinceye kadar derin dondurucuda (-20°C) saklanmıştır. Hava kuru sediment örnekleri 2 mm elekten geçirilmiştir (USEPA, 2007). Kör (blank) sediment ve su örnekleri pestisit içermediği bilinen alanlardan toplanmış, geri alım denemelerinde ve matrisli kalibrasyonlarda kullanılmıştır.

Table 1 (cont.). Sampling points and their coordinates  
Çizelge 1 (devamı). Örnek alma noktaları ve koordinatları

	Örnek Kodu	Örnek Alma Noktaları		
		Adı	Koordinat	Rakım, m
SU ÖRNEKLERİ	18	Kanalet	35S 433972 4425647	5
	19	Küçük Menderes	35S 432477 4427298	3
	20	Dere	35S 432826 4422111	13
	21	Su birikintisi	35S 433864 4422221	21
	22	Kapya altı	35S 436396 4421291	48
	23	Kanal	35S 436628 4420635	28
	24	Kanalet	35S 437495 4417940	30
	25	Kanal	35S 439348 4416288	21
	26	Kanal	35S 438637 4416689	26
	27	Kanalet	35S 432612 4420179	20
	28	Kanal	35S 432486 4418616	17
	29	Çeşme	35S 430294 4425756	21
	30	Çeşme	35S 437602 4425079	24
	31	Kanal	35S 438165 4424877	27
	32	Kanal	35S 435410 4424662	4
	33	Kanal	35S 432498 4427130	3
	34	Dere	35S 431451 4426656	4

### Analizler

Geri alım çalışması için spike edilmiş örneklerin ve bölgeden alınan su ve sediment örneklerin analizinde modifiye edilmiş QuEChERS metodu kullanılmıştır (Brondi ve ark., 2011; Zaidon ve ark., 2019; Vickneswaran ve ark., 2021). 10 g su veya sediment örneği 50 ml'lik santrifüj tüpüne konmuştur. Sediment örnekleri üzerine 100 µL of HaC sonra da 15 ml MeCN, su örnekleri üzerine de %1 oranında amonyum hidroksit içeren 10 ml MeCN eklenerek çalkalanmıştır. Daha sonraki analiz basamakları Şekil 1 de gösterilmiştir. Kromatografik analizler Çanakkale İl Gıda Kontrol Laboratuvarı'ndaki, LC- MS/MS cihazı ile yapılmıştır.



Figure 1. Analytical steps of the QuEChERS method followed in the analyzes.

Şekil 1. Analizlerde izlenen QuEChERS yönteminin analitik basamakları..

**Analiz Metodunun Doğrulaması (Verification)**

Metot doğrulaması, geri alım, kesinlik, LOQ ve doğrusalılık gibi SANTE (2021) dökümanında belirtilen parametrelere göre yapılmıştır. Fortifikasyon çalışması için her herbisitın 1x LOQ (hesaplama limiti, limits of quantification) ve 8x LOQ spike seviyesine karşılık gelecek şekilde 100 µL pestisit spike solüsyonu 10 g blank toprak örneğine eklenmiştir. Bu test 5 tekrarlı yapılmıştır. Şekil 1 de gösterilen analiz prosedürü takip edilmiştir. Herbisit kalıntı hesabı matrisli kalibrasyon eğrisi ile yapılmıştır. Geri alımlar Denklem 1'e göre hesaplanmıştır.

$$Geri\ alım\ (\%) = \frac{Bulunan\ onsantrasyon\ (\mu g\ kg)}{Spike\ edilen\ konsantrasyon\ (\mu g\ kg)} \quad (1)$$

**Bulgular ve Tartışma**  
**Metodunun Performansı**

Sekiz adet herbisit standardının kalibrasyon kurvesi çeşitli konantrasyon sınırlarında (matrisli kalibrasyon) ve çeşitli korelasyon katsayıları (R<sup>2</sup>) ile doğrusal olarak bulunmuştur (Çizelge 2). Herbisitlerin alıkonma zamanları (ki herbisit pikleri arasında interferans yoktur) ve analitik fonksiyon [matrisli kalibrasyon eğrilerinde kalibrasyon denklemi analitik fonksiyon olarak bilinir ve kantitatif hesaplamada bu denklem kullanılır (Tiryaki ve ark., 2008)] Çizelge 2 de görülmektedir

Table 2. Retention times (tR), calibration equations (5 levels), concentration limits and correlation coefficients (R<sup>2</sup>) of the analyzed herbicidesÇizelge 2. Analiz edilen herbisitlerin, alıkonma zamanları (tR), kalibrasyon denklemleri (5 seviyeli), konsantrasyon sınırları ve korelasyon katsayıları (R<sup>2</sup>)

Herbicide	Alıkonma zaman tR, dak	Analitik fonksiyon	Konsantrasyon sınırı, ppb	Korelasyon katsayısı, R <sup>2</sup>
Ethofumesate	8.49	$y = -25.0734 x^2 + 24389.9 x + 192.919$	1-200	0.99985
Linuron	8.44	$y = -12.3204 x^2 + 18068.3 x - 326.992$	1-200	0.99982
Metolachlor/Metolachlor-S	9.36	$y = -63.8246 x^2 + 109998 x - 8956.44$	1-200	0.99998
Pendimethalin	10.96	$y = -1.6281 x^2 + 8724.81 x + 262.007$	2-400	0.99992
Simazine	6.73	$y = -19.8021 x^2 + 38340 x - 54.627$	1-200	0.99996
Terbuthylazine	8.63	$y = -46.2291 x^2 + 65181.6 x + 12932.8$	1-200	0.99992
Terbutryn	9.28	$y = -164.11 x^2 + 219500 x - 13366.6$	1-200	0.99993
Thiobencarb	10.08	$y = -12.7382 x^2 + 25225.4 x + 555.149$	1-200	0.99989

Denklem 1 ile her iki spike seviyesinde hesaplanan herbisit geri alım, RSD ve LOQ değerleri sediment ve su örnekleri için, sırasıyla, Çizelge 3 ve Çizelge 4’de verilmiştir.

Çizelge 3’de görüldüğü gibi sediment örneklerinden herbisitlerin geri alımları, %1.35-18.70 arasındaki RSD değerleri ile %63.68-96.24 arasında bulunmuştur. Her herbisit için veri sayısı (n) 10 adettir. Sediment örnekleri için çalışılan metodun tüm geri alımı %16.65 RSD değeri ile %76.05 olarak bulunmuştur (n=80). Çizelge 4’de su örneklerinden herbisitlerin geri alımları %81.60-105.0 arasında, RSD değerinin de %1.41-5.64 arasında olduğu görülmektedir. Su örnekleri için çalışılan metodun tüm geri alımı %20.01 RSD değeri ile %83.12 olarak bulunmuştur (n=40). Sediment ve su örnekleri için bulunan geri alım değerleri, %60-140 arasında verilen limit değerleri ve RSD ( $\leq$  %20) ile uyumludur (SANTE, 2021). Bu bulgular QuEChERS metodunun sediment ve su örneklerinde herbisit analizi için doğru ve hızlı bir analiz metodu olduğunu göstermektedir.



Table 3. LOQ, recovery and RSD values obtained in method verification studies with sediment samples  
Çizelge 3. Sediment örnekleri ile metot doğrulama çalışmalarında elde edilen, LOQ, geri alım ve RSD değerleri

Herbisit	LOQ µg/kg	Spike seviyesi						Geri alım % (Doğruluk)	RSD % (Kesinlik)* **
		1xLOQ			8xLOQ				
		Bulunan µg/kg	Geri alım %*	RSD %**	Bulunan µg/kg	Geri alım %	RSD %		
Ethofumesate	1	0.845	84.48	7.23	7.699	96.24	1.03	90.36	8.24
Linuron	1	0.670	67.4	5.99	6.758	84.48	2.24	75.76	12.75
Metolachlor/ Metolachlor-S	1	0.8	80.00	2.92	7.216	92.20	1.99	85.10	6.73
Pendimethalin	2	1.398	69.92	2.66	12.23	76.42	1.76	73.17	5.13
Simazine	1	0.717	71.68	1.69	7.037	88.00	1.35	79.82	10.84
Terbuthylazine	1	0.704	70.40	2.67	6.889	86.13	1.99	78.26	10.81
Terbutryn	1	0.66	66.25	7.33	6.88	85.94	2.24	77.19	14.10
Thiobencarb	1	0.637	63.68	6.92	5.597	69.96	18.70	66.82	14.64
Metot tüm geri alımı (accuracy):% 76.05 (n=80; SD=12.66; %RSD= 16.65)									

\*5 tekrerrün (analitik porsiyon) ortalaması; \*\*n=5 ; \*\*\*n=10

Table 4. LOQ, recovery and RSD values obtained in method verification studies with water samples  
Çizelge 4. Su örnekleri ile metot doğrulama çalışmalarında elde edilen, LOQ, geri alım ve RSD değerleri

Herbisit	LOQ µg/kg	Spike seviyesi						Geri alım % (Doğruluk)	RSD % (Kesinlik)* **
		1xLOQ			8xLOQ				
		Bulunan µg/kg	Geri alım %*	RSD %**	Bulunan µg/kg	Geri alım %	RSD %		
Metolachlor/ Metolachlor-S	1	0.88	82.8	3.82	7.68	95.95	1.51	89.36	8.19
Simazine	1	0.87	86.51	4.21	8.00	100.04	2.65	93.23	8.30
Terbuthylazine	1	0.82	81.60	5.64	7.58	94.76	1.41	88.18	8.66
Terbutryn	1	0.89	89.9	3.88	8.37	105.0	0.65	97.3	8.35
Metot tüm geri alımı : %83.12 (n=40; SD=17.22; %RSD=20.01)									

\* 5 tekrerrün (analitik porsiyon) ortalaması; \*\*n=5 ; \*\*\* n=10

Yurtkuran ve Saygı (2013) QuEChERS yöntemi ile Linuron herbisitinin geri alımını su örneklerinde %97 (RSD=%12), sediment örneklerinde ise %92 (RSD=%8) olarak bulmuşlardır. Brondi ve ark (2011) ise QuEChERS- GC-MS sistemi ile su ve sediment örneklerinde pestisit geri alım değerlerini su örnekleri için %12 RSD ile %63-116 arasında, sediment örnekleri için ise %16 RSD ile %48-115 arasında bulmuşlardır. AbdelGhani ve Hanafi (2016) de sularda pestisit geri alım değerlerini %1.8-15.4 sınırlarındaki RSD değerleri ile, %85.3 -107.0 arasında bulmuşlardır. Bu çalışmalardaki bulgular da bizim bulgularımızdaki değerler gibi SANTE (2021) kılavuzunda belirtilen kıstaslara uygundur.

#### Analiz Sonuçları

Bu çalışmada örneklenen sediment ve sularda 8 herbisit tespit edilmiştir. Bunlardan simazine terbutryn ve thiobencarb yasaklı herbisitlerdir. Örneklerinin alındığı yerler ile ilgili bilgiler Çizelge

1’de verilmiştir. Ayrıca PPDB veri bankasından alınan ilgili herbisitlerin ekotoksikolojik ve çevresel özellikleri Çizelge 5’de verilmiştir (PPDB, 2022).

### Sediment Örnekleri

Sediment örneklerinde bulunan kalıntılar Çizelge 5’te geniş olarak verilmiştir. 13 nolu örnekte terbuthylazine en yüksek seviyede (2878 ppb) bulunmuştur. Terbuthylazine için bu sırayı 15 nolu örnek (2479 ppb) ve 12 nolu örnek (960 ppb) izlemiştir. En fazla sayıda örnekte kalıntısı bulunan herbisitlerde terbuthylazine (toplam 9 örnekte) 1. sırada gelmekte, bunu pendimethalin (toplam 7 örnek) ve metolachlor/metolachlor-S (toplam 6 örnekte) izlemektedir. En fazla sayıda herbisit içeren örnekler; 12. 13 ve 15 nolu örneklerde 6’şar adet herbisit bulunmuştur. 5, 7, 14 ve 16 nolu örneklerde 3’er adet herbisit bulunmuştur. 12 nolu örnek çeşme kenarlarından alınan sediment örneğidir. 13 ve 15 nolu örnek ise kanallardaki su çekilmiş bölgelerden alınmıştır. (Çizelge 5).

### Su Örnekleri

Su örneklerinde bulunan kalıntılar Çizelge 6’da verilmiştir. 30 nolu örnekte terbuthylazine en yüksek seviyede (524 ppb) bulunmuştur.

Table 5. Detected herbicides in sediment samples

Çizelge 5. Sediment örneklerinde tespit edilen herbisitler

Herbisit	Örnek kodu	Sonuç $\pm$ SD. ppb*	Kalıcılık durumları (PPDB)	DT <sub>50</sub> Yarı ömrü, gün (su-sediment)	WHO zehirlilik sınıfı**
Ethofumesate	13	3.84 $\pm$ 0.93	Orta derece kalıcı (tarla koşulları)	591	U
Linuron	12	2.47 $\pm$ 0.24	Orta derece kalıcı	24	II
	13	2.47 $\pm$ 0.94			
Metolachlor/Metolachlor-S	5	6.28 $\pm$ 0.13	Orta derece kalıcı	365	II
	7	1.08 $\pm$ 0.18			
	12	260 $\pm$ 16.7			
	14	2.59 $\pm$ 0.76			
	15	37.1 $\pm$ 1.97			
Pendimethalin	16	1.45 $\pm$ 0.11	Kalıcı	16	I
	5	2.08 $\pm$ 0.13			
	7	1.02 $\pm$ 0.14			
	12	113 $\pm$ 1.99			
	13	372 $\pm$ 75.8			
	14	1.5 $\pm$ 0.2			
Simazine	15	781 $\pm$ 16.62	Orta derece (sularda)	6	U
	12	0.71 $\pm$ 0.17			
	13	11.8 $\pm$ 1.81			
	15	31.8 $\pm$ 35.8			
Terbuthylazine	5	10.2 $\pm$ 0.17	Orta derece kalıcı	72	II
	7	7.66 $\pm$ 2.04			
	10	4.89 $\pm$ 4.56			
	12	960 $\pm$ 150			
	13	2878 $\pm$ 111			
	14	18 $\pm$ 1.39			
	15	2479 $\pm$ 327.2			
	16	23.2 $\pm$ 2.12			
17	3.52 $\pm$ 0.98				
Terbutryn	12	651 $\pm$ 20.2	Orta derece kalıcı	60	II
	13	71.3 $\pm$ 15.2			
	15	21.85 $\pm$ 1.82			
Thiobencarb	4	0.52 $\pm$ 0.05	Kalıcı değil	94.9	I
	15	1.52 $\pm$ 0.1			
	16	4.34 $\pm$ 0.12			

\*Üç tekrarlı analiz ortalaması

\*\* I. Yüksek derecede tehlikeli, II. Orta derece tehlikeli, III. Hafif tehlikeli, U. tehlike oluşturma olasılığı düşük



30 nolu örnekte 4 adet (metolachlor/metolachlor-S, simazine, terbuthylazine ve terbutryn). 31 nolu örnekte ise 2 adet (Metolachlor/Metolachlor-S ve terbuthylazine) herbisit bulunmuştur. 30 nolu örnekte bulunan simazine kalıntısı (1.38 ppb) sular için izin verilebilir kalite standardında (Resmî Gazete, 2015) belirtilen 4 ppb'lik sınırın altındadır. Ancak yine 30 nolu örnekte tespit edilen terbutryn kalıntısı (1.17 ppb) bu standartta verilen limitin (0.34 ppb) üzerindedir. Yine 30 nolu örnek çeşme altı su haznesinden (dibek) alınmıştır. (Çizelge 6).

Koçyiğit ve Sinanoğlu (2019) Alara Çayı'ndan alınan 1 nolu (Alarahan-Çakallar bölgesi) su örneklerinde 1.35 ppb simazine kalıntısı bulmuşlar ve bunun maksimum izin verilebilir çevresel kalite standardı olan 4 ppb den az olduğunu vurgulamışlardır.

Table 6. Pesticides detected in water samples  
Çizelge 6. Su örneklerinde tespit edilen pestisitler

Herbisit	Örnek kodu	Sonuç $\pm$ SD, ppb	MAK ÇKS Nehirler ve Göller/ Kıyılar ve Geçiş suları (ppb)**
Metolachlor/Metolachlor-S	30	148.5 $\pm$ 10.12	4/4
	31	0.72 $\pm$ 0.01	
Simazine	30	1.38 $\pm$ 0.08	
Terbuthylazine	30	524 $\pm$ 0.08	
	31	0.05 $\pm$ 0.02	
Terbutryn	30	1.17 $\pm$ 0.08	0.34/ 0.034

\*\* Su için İzin verilebilir çevresel kalite standardı (Resmî Gazete 2015).

Sediment ve su örneklerinde bulunan bu herbisitlerden simazine 2011'de yasaklanmıştır.

Sonuç olarak çeşme dibeginden alınan su örneklerinde ve çeşmenin çevresindeki su giderleri yakınından alınan sediment örneklerindeki herbisit kalıntıları dikkat çekmektedir.

### Sonuç ve Öneriler

Pestisit kalıntısının varlığının araştırıldığı bu çalışmadan anlaşıldığı üzere tespit edilen bazı pestisitlerin konsantrasyonları her ne kadar tayin limitlerinin altında kalsa da bazı numunelerde birden çok herbisit bulunması dikkat çekmektedir. Su örneklerinde 30 nolu numunede 4 adet herbisit bulunmuştur. Bu numune çeşme dibeginden alınmıştır. İlaç ambalajlarının çeşmede yıkanması sonucu bu kirlilik oluşmuş olabilir. Sediment örneklerinde ise 12, 13 ve 15 nolu numunelerde altışar adet herbisit bulunmuştur. 12 nolu numune de çeşme gideri civarından alınan sediment örneğidir. Su örneklerinden 30 nolu örnekte bulunan terbutyrin kalıntısı (1.17 ppb) su kalitesi yönetmeliğinde belirtilen limitin (0.34 ppb) üzerindedir.

Yasaklı herbisitlerin (simazine, terbutryn ve thiobencarb) bulunması ise eskiye dayalı bir kirliliği akla getirmektedir. Yasaklı olmadığı dönemlerde kullanılmasıyla sediment ve toprakta birikim yapmış olabilir.

Özetle, pestisit kullanımına çok büyük özen gösterilmelidir. Özellikle herbisitler toprağa uygulandıktan kalıcılık çok önemlidir. Herbist kirliliğinin önceki sezonlardan da kalabileceği dikkate alınarak, özellikle kalıcı olanları kullanılmamalıdır.

**Teşekkür:** Bu çalışma birinci yazarın Yüksek Lisans Tezinin bir bölümüdür. Çanakkale İl Gıda Kontrol Laboratuvarına kromatografik analizler için teşekkür ederiz.

### Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

### Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

**Kaynaklar**

- AbdelGhani, S.B., Hanafi, H.A., 2016. QuEChERS method combined with GC–MS for pesticide residues determination in water. *Journal of Analytical Chemistry*. 71 (5): 508-512.
- Adeyinka, G. C., B. Moodley, G. Birungi., P. Ndungu, 2019. Evaluation of organochlorinated pesticide (OCP) residues in soil, sediment and water from the Msunduzi River in South Africa. *Environmental Earth Sciences*. 78 (6): 1-13
- Anastassiades, M., Lehotay, S.J., 2003. *Journal Of Aoac International*. 86 (2).
- Brondi, S. H. G., Macedo, A. N., Vicente., G. H. L., Nogueira, A. R. A., 2011. Evaluation of the QuEChERS method and gas chromatography– mass spectrometry for the analysis pesticide residues in water and sediment. *Bull Environ Contam Toxicol*. 86:18–22
- Çatak, H., Tiryaki, O., 2020. Insecticide residue analyses in cucumbers sampled from Çanakkale open markets. *Turkish Journal of Entomology*. 44 (4): 449-460.
- Hathout, A. S., E. Saleh, O. Hussain, M. Amer, A.-T. Mossa, A. A. Yassen., A. S. M. Fouzy., 2022. Determination of pesticide residues in agricultural soil samples collected from Sinai and Ismailia Governorates. *Egypt. Egyptian Journal of Chemistry*. 65 (3): 415-425.
- Lehotay, S. J., 2007. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulphate: collaborative study. *Journal of AOAC International*. 90 (2): 485-520
- Nagel, T.G., 2009. The QuEChERS Method- A new approach in pesticide analysis of soils. *Journal of Horticulture, Forestry and Biotechnology*. 13: 391.
- Polat, B., Tiryaki, O., 2019. Determination of some pesticide residues in conventional grown and IPM- grown tomato by using QuEChERS method. *J.Environmental Sci. and Health B*. 54(2): 112–117
- Polat, B., Tiryaki, O., 2020. Assessing washing methods for reduction of pesticide residues in *Capsicum annuum* pepper with LC-MS/MS, *Journal of Environmental Science and Health. Part B*, 55(1): 1-10.
- Polat, B., 2021. Reduction of some insecticide residues from grapes with washing treatments. *Turkish Journal of Entomology*. 45 (1): 125-137.
- PPDB, 2022. Pesticides Properties Data Base, <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm> (19.08.2022).
- Resmi Gazete, (2015), Yüzeysel su kalitesi yönetimi yönetmeliğinde değişiklik yapılmasına dair yönetmelik, Resmi Gazete, Tarih: 15,Nisan 2015, Sayı: 29327, <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2015/04/20150415-18.htm>, (19.08.2022).
- SANTE, 2021. Guidance SANTE 11312/2021.Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed, SANTE.
- Temur, C., Tiryaki, O., Uzun, O., Basaran, M., 2012. Adaptation and validation of QuEChERS method for the analysis of trifluralin in wind-eroded soil. *Journal of Environmental Science and Health. Part B*. 47 (9): 842-850.
- Tiryaki, O., Canhilal, R., Horuz, S., 2010. Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 26 (2):154-169.
- Tiryaki, O., Temur, C., 2010. The fate of pesticide in the environment. *Journal of Biological and Environmental Sciences*. 4(10). 29-38.
- Tiryaki, O., Baysoyu, D., Secer, E., Aydın, G., 2008. Testing the stability of pesticides during sample processing for the chlorpyrifos and malathion residue analysis in cucumber including matrix effects. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*. 80: 38–43.
- Trivedi, P., Singh. A., Srivastava. A., Sharma. V.P., Pandey. C.P., Srivastava. L.Z., Malik. S., 2016. An assessment of water quality of gomati river particular relevant to physicochemical characteristics. pesticide and heavy metal. *Journal of Engineering Research and Application*. ISSN: 2248-9622. 6.(9) (Part -2):66-75.
- Koçyiğit, H. Sinanoğlu, F., 2019. Yüzeysel sularda pestisit kalıntısının araştırılması çalışma örneği; Alanya Alara Çayı. *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*. 5 (2): 224-236.
- USEPA., 2007. Method 1699: Pesticides in water. soil. sediment. biosolids. and tissue by HRGC/HRMS: Environmental Protection Agency. Washington. USA. EPA-821-R-08-001. 96 pp. (Web page [https://www.nemi.gov/methods/method\\_summary/9690](https://www.nemi.gov/methods/method_summary/9690)), (12.08.2022).
- Vickneswaran, M. J. C., Carolan., B. White. 2021. Simultaneous determination of pesticides from soils: a comparison between QuEChERS extraction and Dutch mini-Luke extraction methods. *Analytical Methods*. 13 (46): 5638-5650.
- Yıldırım, İ., H. Özcan, 2007. Determination of pesticide residues in water and soil resources of Troia (Troy). *Fresenius Environmental Bulletin*. 16 (1): 63-70.
- Yurtkuran, Z., Saygi, Y., 2013. Assessment of Pesticide Residues in Karaboğaz Lake from Kızılırmak Delta, Turkey. *Bull Environ Contam Toxicol*. 91, 165–170. <https://doi.org/10.1007/s00128-013-1037-0>

Zaidon, S. Z. Y. Ho. H. Hamsan. Z. Hashim. N. Saari., S. M. Praveena. 2019. Improved QuEChERS and solid phase extraction for multi-residue analysis of pesticides in paddy soil and water using ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Microchemical Journal*. 145: 614-621.