

Meriç Nehri (Edirne) Boyunca Nehir Suyuyla Sulanan Çeltiklerde Pestisit Kalıntıları

Çağatay Kulaksız¹ , Abdullah Akgün²  

¹Pilab Özel Gıda ve Yem Analiz ve Kontrol Laboratuvarı, Edirne

²Trakya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Edirne

Geliş Tarihi (Received): 11.07.2019, Kabul Tarihi (Accepted): 06.03.2020

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): abdullahakgun@trakya.edu.tr (A. Akgün)

☎ 0 284 226 12 18 📠 0 284 226 12 24

ÖZ

Bu çalışmada, Meriç Nehri'nden (Edirne) sulanarak üretilen çeltiklerde kullanılan zirai ilaç kalıntılarının insan ve çevre sağlığı açısından yasal değerlerin üstünde olup olmadığı araştırılmıştır. Edirne, 2018 yılında yaklaşık 410.000 ton çeltik üretimiyle Türkiye'nin en büyük çeltik üreticisi olup, Türkiye'nin toplam üretiminin %44'ünü karşılamaktadır. Çeltik yaşam evresi boyunca suda olduğundan, üretiminde yabancı ot ve bitki zararlılarına karşı kaçınılmaz olarak tarım ilacı kullanılmaktadır. Buna ek olarak, Bulgaristan'daki Meriç havzasında da çeltik üretimi yapıldığından bu bölgeden suyla taşınabilen pestisitlerin bu bölgedeki çeltiklere bulaşma ihtimali olabileceği dikkate alınmıştır. Gıdalardaki ilaç kalıntılarının neden olabileceği olumsuzluklar dikkate alınarak yapılan yasal düzenlemeler ile her pestisit etken maddesi için belli bir maksimum kalıntı limiti belirlenmiş veya bazılarının kullanımı yasaklanmıştır. Bu çalışma üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada analizi yapılacak olan çeltik örnekleri 2018 yılında Edirne'de Meriç Nehri boyunca 25 ayrı noktadan toplanmıştır. İkinci aşamada toplanan çeltikler sap ve kavuzlarından ayrılarak kurutulmuş ve örnekler analiz edilinceye kadar uygun koşullarda muhafaza edilmiştir. Son aşamada test edilen pestisit aktif bileşenlerinin 365'i LC/MS-MS ile kalanları GC-MS sistemleri ile taranmıştır. Analizler sonucunda çeltik ve pirinç örneklerinde, azoksistrobin (0.094-0.033 mg/kg), siprokonazol (0.029-0 mg/kg), epoksikanazol (0.018-0 mg/kg), prokloraz (0.063-0.019 mg/kg), profoksidim (0.021-0 mg/kg), propikonazol (0.116-0.043 mg/kg), tebukonazol (0.045-0.017 mg/kg) ve trifloksistrobin (0.076-0.023 mg/kg) pestisitleri belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, analiz edilen çeltik ve pirinç örneklerinde bulunan pestisit kalıntı miktarının, Türk Gıda Kodeksi ve Avrupa Birliği'nin ilgili pestisit kalıntı limitleri mevzuatında yer alan limitlerin altında olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Pestisit, Çeltik, Pirinç, Meriç nehri

Pesticide Residues in Rice Paddies Irrigated Along Meriç River in Edirne (Turkey)

ABSTRACT

In this study, the pesticide residue levels in rice paddies irrigated by river water along the Meric River were determined in the province of Edirne in Turkey. Edirne is the Turkey's largest rice paddy producer with an annual production of around 410.000 metric tons, which accounts for as much as 44% of total Turkey's paddy production in 2018. Since paddy crop is in water throughout the life stage, pesticides are inevitably used against weeds and plant pests in production. In addition, since the rice production is being carried out in the Meric basin in Bulgaria, it may be considered that pesticides that can be transported with water from this region may be transmitted to the paddy crop in Turkey. With the legal regulations prepared by taking into consideration the negative effects of drug residues in foods, a certain maximum residue limit has been determined for the active substances of each pesticide or some of them are prohibited. This study was carried out in three stages. In the first stage, paddy samples were collected from 25 different points along the Meric River in Edirne in 2018. In the second stage, the collected rice samples were

separated from the stems and husks then dried and kept under suitable conditions until analyses. In the last stage, 365 of the pesticide active ingredients tested in this study were screened by the LC/MS-MS method while the rest were analyzed by the GC-MS method. As a result of the pesticide analyses, azoxystrobin (0,094-0,033 mg/kg), cyproconazole (0.029-0 mg/kg), epoxiconazole (0.018-0 mg/kg), prochloraz (0.063-0,019 mg/kg), profoxydim (0.021-0 mg/kg), propiconazole (0.116-0.043 mg/kg), tebuconazole (0.045-0.017 mg/kg) and trifloxystrobin (0.076-0.023 mg/kg) were determined in paddy and rice samples. Results indicated that the amount of pesticide residues in the analyzed paddy and rice samples was below the limits in the Turkish Food Codex and the European Union pesticide residue legislation.

Keywords: Pesticide, Paddy, Rice, Meric river

GİRİŞ

Çeltik dünya nüfusunun yarısından fazlasının beslenmede kullandığı bir üründür. Dünya üzerinde en çok çeltik ekilen ülkeler; Çin, Endonezya, Hindistan, Bangladeş ve Vietnam'dır. Dünya çeltik verimi 410 kg/da iken ülkemizde bu rakam 780 kg/da seviyesindedir [1]. Ülkemizde yaklaşık 30 ilde çeltik üretimi yapılmakta olup üretimin %70'i Marmara, %25'i Karadeniz bölgesindedir. En çok çeltik üretimi yapılan il Edirne (%44)'dir. Bunu sırasıyla Samsun (%15), Balıkesir (%13), Çanakkale (%7), Çorum (%6), kalanı Sinop, Tekirdağ, Kırklareli, Bursa, Çankırı, Diyarbakır ve Mersin gibi iller takip etmektedir [2]. Türkiye'de yıllık çeltik üretimi 2000'li yıllarda yaklaşık 300.000 ton iken, 2014-2019 yılları arasında yıllık üretim yaklaşık 900.000 ton olmuştur. Ancak ülkemiz çeltik üretimi ihtiyacı karşılamadığı için hemen her dönem çeltik veya pirinç ithalatı yapılmaktadır. Ülkemizin 2018 yılı çeltik ithalatı yaklaşık 60.000 ton, pirinç ithalatı ise 190.000 ton iken toplam çeltik ve pirinç ihracatımız yaklaşık 33.000 ton olarak gerçekleşmiştir [2].

Çeltik bitkisi su içinde bulunan çözünmüş oksijeni kullanarak çimlenebilen tek tahıl türüdür. Çimlenme döneminden hasat dönemine kadar geçen sürede sürekli su içerisinde olup toprak olarak seçici değildir. Su, besin maddesi ve ışık gibi faktörlerin uygun olduğu çeltik tarlalarında yabancı otlar hızla gelişim gösterirler. Çeltik üretiminde yabancı otlar ile mücadele edilmezse verimlerde %20-30 oranında azalma görülmekte aynı zamanda ürün kalitesi de düşmektedir. Bu yüzden çeltik tarımında zirai ilaç kullanımı nerdeyse zorunluluk haline gelmiştir [1].

Dünya nüfusundaki artışla beraber şehirleşme ve doğal afetlerin etkisiyle tarıma elverişli alanlar giderek azalmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü'nün (DSÖ) raporlarına göre dünya nüfusunun yarısına yakın bir kısmı yeterli beslenmemektedir ve her yıl, tahıl ürünleri başta olmak üzere yaklaşık 20 milyon ton gıda üretimi gerekmektedir. Bu ihtiyacı karşılayabilmek için, tarım alanı olarak kullanılan alanlarda birim alandan elde edilecek ürün miktarını artırmak, ürün kalitesini ve ürün miktarını artırmak için bitki hastalıkları ve yabancı otlar ile mücadele edilmesi gerekmektedir. Bitki korumada en yaygın olarak kullanılan tarımsal mücadele yöntemi, tarımsal ilaçla yapılan kimyasal mücadeledir. Bu yöntemin yaygın olma nedenleri arasında, etkinliğinin fazla olması, hızlı sonuç vermesi ve bilinçli kullanımlarda ekonomik olması sayılabilir [3].

Son yıllarda gelişmiş ülkelerde pestisit kullanımı daha kontrollü ve bilinçli olarak yapılmaktadır. Pestisit kullanımı konusunda ABD ve AB'de olduğu gibi ülkemizde de ilgili yasalar çıkarılmıştır. Bu konuda resmi örgütlerin yanında sivil toplum örgütleri de söz sahibi duruma gelmiştir. Böylece gelişmiş ülkelerde, kontrolsüz veya bilinçsiz olarak kullanılan pestisitlerin yerine, "düşük risk" veya "doğa dostu" pestisitler tercih edilmeye başlanmış, Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (EPA) gibi kurumlarca daha güvenilir bu pestisitlerin kullanımı teşvik edilmiş ve ruhsatlandırılması kolaylaştırılmıştır [4].

Kalıntı maddeleri, tarımsal üretimde kullanılan bitki ve hayvan sağlığı koruma ürünlerinin ya da bunların bozulma ürünlerinin gıdalarda kullanımından sonra kalan artıklarını ifade eder. En çok bilinen kalıntı maddeleri pestisitler, hormonlar ve veteriner ilaçlarıdır [5]. Pestisit etken maddelerinin kalıntı sorunu, genellikle kullanım aşamasında üretici ve tüketicilerin eğitim eksikliğinden kaynaklanmaktadır. İlaçlama esnasında yüksek dozajda pestisit kullanımı, hasat tarihlerine uygun bir şekilde ilaçlama yapılmaması, amaca uygun pestisit kullanılmaması ve tarım aletlerinin ilaçlamada yetersiz olması kalıntı sorununu ortaya çıkarmaktadır. Bu sorunlar eğitim, gerekli denetimler ve tarım aletlerinin doğru ilaçlama yapabilecek şekilde geliştirilmesiyle aşılabılır. Ülkemizde pestisit kullanımı diğer ülkelere oranla az olmasına rağmen bilinçsiz kullanımı sorun oluşturmaktadır. Bu sorunların önüne geçebilmek için, üretici çevreye en az zarar verecek şekilde uygun ilacı seçmeli, seçilen bu ilaçla hasat zamanına uygun olacak şekilde ilaçlama yapılmalıdır [3].

Maksimum kalıntı limiti; doğmamış bebekler ya da çocuk gibi hassas grupları da dikkate alarak, değerlendirme sırasındaki mevcut bilgiler göz önüne alınarak tüketiciye fark edilebilir herhangi bir sağlık riski teşkil etmeyen, bir bireyin vücut ağırlığı esas alınarak yaşadığı süre boyunca gıdalarla günlük olarak alabileceği pestisit miktarı limitidir [6]. Pestisit kalıntı düzeylerinin belirlenmesi konusunda AB'de 2005 yılında yayınlanan 396/2005 sayılı Bitkisel ve Hayvansal Gıdalardaki Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Hakkında Avrupa Parlamentosu ve Konsey Tüzüğü göz önüne alınarak Türkiye'de Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından 2016 yılında yayınlanan Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği ile tüketicinin yüksek seviyede korunması hedeflenmiştir

Avrupa Birliği veri tabanına dayanarak, son on yılda resmi laboratuvarlar tarafından pirinçte 3000'den fazla

pestisit kalıntısı analizi yapılmıştır. Bu örneklerin %6'sının maksimum kalıntı limitlerinin üzerinde pestisit kalıntısı içerdiği bildirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda piriñçte en sık görülen pestisitlerin; karbendazim, malathion, iprodion, tebukonazol, kuinklorak ve trisiklazol, çeltikte; buprofezin, heksakonazol, klorpirifos ve edifenfos olduğu tespit edilmiştir [7]. 2016 yılında Edirne'nin İpsala, Meriç ve Uzunköprü ilçelerinden toplanan piriñç örneklerinde; tebukonazol (0.010-0.208 mg/kg), siprokonazol (0.024-0.040 mg/kg), propikonazol (0.018-0.030 mg/kg) ve trifloksistrobin (0.098-0.116 mg/kg) arasında tespit etmiş ayrıca İpsala'dan toplanan bazı piriñç örneklerinde maksimum kalıntı limiti üzerinde trifloksistrobin bulunduğu bildirilmiştir [8].

Çeltik üretiminde pestisit kullanımı dışında, aynı zamanda Bulgaristan'daki Meriç havzasında da çeltik üretimi yapılmakta olup orada kullanılan pestisitlerinde

su ile taşınarak Edirne'de Meriç nehrinden sulanan çeltiklere bulaşması ihtimali bulunmaktadır. Ancak bu bölgede yetiştirilen piriñçlerin pestisit kalıntısı üzerine yeterli literatür olmadığı görülmüştür. Bu çalışma ile Meriç Nehri ile sulanan belirlenen noktalardan çeltik örnekleri toplanarak pestisit analizleri yapılmış ve piriñçlere bulaşma derecesi ve insan ve çevre sağlığı açısından yasal değere uygunluğu araştırılmıştır.

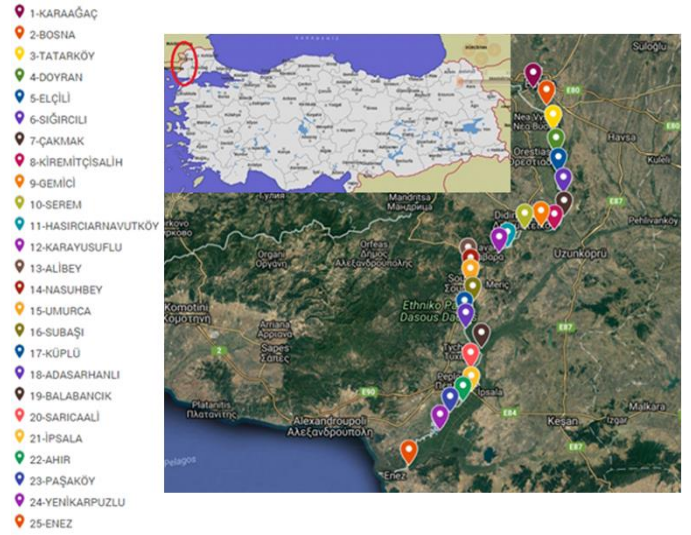
MATERYAL VE METOT

Örnek Alma

2018 yılında Edirne'de Meriç Nehri boyunca sulanan çeltik tarlalarından toplam 25 ayrı noktadan örnekleme yapılmıştır. Örnek alınan yerler Tablo 1 ve Şekil 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Çeltik örneklerinin alındığı yerler

Örnek kodu	Örnek Alınan Yer	Örnek kodu	Örnek Alınan Yer
1	Karaağaç	14	Nasuhbey
2	Bosna	15	Umurca
3	Tatarköy	16	Subaşı
4	Doyran	17	Küplü
5	Elçili	18	Adasarhanlı
6	Siğircılı	19	Balabancık
7	Çakmak	20	Sarıcaali
8	Kiremitçisalih	21	İpsala
9	Gemici	22	Ahır
10	Serem	23	Paşaköy
11	Hasırcıarnavutköy	24	Yenikarpuzlu
12	Karayusuflu	25	Enez
13	Alibey		



Şekil 1. Örneklerin alındığı noktaların harita üzerinde yerleri

Örnek alımları "Türk Gıda Kodeksi Gıdalarda Pestisit Kalıntılarının Resmî Kontrolü İçin Numune Alma Metotları Tebliği'ne" uygun şekilde gerçekleştirilmiştir [9]. Örnek alımı yapılacak tarla belirlendikten sonra dört ayrı köşesinden çeltik örnekleri toplanarak paçal yapılmıştır. Toplanan çeltik örnekleri bulaşmaları önlemek için kilitli poşetlere alınmıştır. Ardından taneler bitki sapından ayrılarak plastik kaplar içinde kurutulmuş ve laboratuvarında analiz edilinceye kadar 3°C'de muhafaza edilmiştir.

Örnek Hazırlama

Saplarından ayıklanarak kurutulmuş olan çeltikler ve kavuzları soyularak elde edilen piriñçler bıçaklı laboratuvar öğütücüsü ile toz hale getirilmiştir. Öğütülen örnekler steril poşetlere alınmıştır. Bulaşmayı önlemek için her öğütme işlemi sonrasında öğütücü temizlenmiştir.

Kimyasallar ve Cihazlar

Pestisit kalıntı analizleri için, analitik saflıkta ($\geq 95\%$) referans standart maddeler (Dr. Ehrenstorfer GmbH Augsburg, Almanya) ve kromatografik saflıktaki asetonyitril ($\geq 99,9\%$) (J.T. Baker, ABD); asetik asit (100%), formik asit ($98,0-100\%$), metanol ($\geq 99,9\%$) (Merck, Almanya); amonyum format ($\geq 99,9\%$) (Sigma Aldrich, Almanya), örnek ekstraksiyonu için QuEChERS ekstraksiyon tuzu ve ayırıcı katı faz ekstraksiyon (d-SPE) kiti (5892-5775; 5981-5188, Agilent, ABD) kullanılmıştır. Analiz aşamaları için kullanılan cihazlar ise, laboratuvar öğütücüsü (Retsch Grindomix GM200, Almanya), vorteks karıştırıcı (Dragon Lab, Türkiye), soğutmalı santrifüj (Nüve NF 800R, Türkiye), ultra saf su cihazı (Lan Shan, LSRO-801A, Tayvan), analitik terazi (Radwag As 60/220.R2, Polonya) ve ayarlanabilir mikropipetlerdir (Mettler Toledo Rainin Pipet-Lite XLS, ABD).

LC-MS/MS Sistemi

Çalışmamızda pestisit kalıntılarını belirlemek için LC-MS/MS sistemi (Agilent Technologies, CA, ABD) (1260 HPLC, 6420 kütle dedektörü, G1311B pompa ünitesi, G1329B otomatik örnekleyici, G1316A kolon fırını ile Agilent Poroshell 120 SB-C18 Kolon, 3.0x100 mm, 2.7 µm) kullanılmıştır. Cihazda hareketli faz A olarak, 900 mL su üzerine 0.5 mL formik asit ve 1 mL amonyum format (5 M'lik) eklenerek 1000 mL'ye tamamlanmış çözelti, hareketli faz B olarak metanol kullanılmıştır. Hareketli faz akış hızı 0.6 mL/dk. olarak ayarlanmıştır. Hareketli faz gradient programı ise 0-0.2 dk/A fazı %80, 1.6 dk./A fazı %30, 6.5-8 dk./ %5 A fazı, 8.1-13 dk./ %80 A fazı olarak uygulanmıştır. Standart ve örneklerin cihaza enjeksiyon hacmi 10 µL olup, kolon fırın sıcaklığı 35°C olarak ayarlanmıştır. Kütle dedektörü kısmında, gaz sıcaklığı 350°C, gaz akışı 11 L/dk. ve nebülizer basıncı 50 psi olarak ayarlanmış ve "Dynamic MRM" modunda tarama yapılmıştır.

GC-MS Sistemi

Örneklerdeki diğer pestisit kalıntılarının belirlenmesi için GC-MS sistemi (Agilent Technologies, CA, ABD) (7890B-5977B GC-MSD, G4513A otomatik örnekleyici ile Agilent HP-5MS Kapiler Kolon, 30m x 0.25 mm, 0.25 µm) kullanılmıştır. Cihazın çalışma koşulları olarak; 'Pulsed Splitless' enjeksiyon modu ve 2 µL enjeksiyon hacmi kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 2.8 mL/dk. akışa ayarlı sabit basınç modunda helyum gazı kullanılmıştır. Cihazda inlet başlangıç sıcaklığı 250°C'ye ayarlanmış, enjeksiyondan sonra 0.1 dakika beklenerek sonrasında 310°C'ye çıkmıştır. Kolon fırını sıcaklığı başlangıçta 40°C 2 dakika beklemeli, 150°C (40°C/dakika artış, beklemesiz), 200°C (9°C/dakika artış, beklemesiz), 280°C (16°C/dakika artış, 4 dakika beklemeli) ve son olarak 310°C (5 dakika beklemeli) olacak şekilde uygulanmıştır.

Örnek Ekstrasyonu

Öğütülmüş haldeki çeltik ve pirinç örneklerinde pestisit tayini, AOAC'nin gıdalardaki pestisit kalıntıları tayin metodunun modifiye edilmesiyle gerçekleştirilmiştir [10]. Buna göre 10 g homojenize edilmiş örnek ± 1 mg hassasiyetle 50 mL'lik falkon tüpüne tartılmıştır. Tartılan örnek üzerine 17 mL su, 10 mL %1 asetik asit içeren asetonitril ve QuEChERS ekstraksiyon tuzu (6 g MgSO₄, 1.5 g NaOAc) eklenerek kuvvetlice çalkalanmıştır. 30 saniye vortekslenerek, karıştırıcıda 400 rpm'de 10 dakika çalkalanmıştır. Çalkalama işlemi sonrasında 10 dakika boyunca 4000 rpm'de santrifüj edilmiştir. 6 mL asetonitril fazı (üst faz) 15 mL'lik dSPE clean-up tüpüne aktarılarak 1 dakika boyunca vortekslenmiştir. dSPE clean-up tüpü 10 dakika boyunca 4000 rpm devirde santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminden sonra, çözelti 0.20 µm'lik şırınga filtresinden geçirilerek vialle alınmıştır.

Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Hazırlanan örnekler LC-MS/MS ve GC-MS cihazlarında analiz edilmiş ve 365 pestisit etken madde LC-MS/MS ile 71 pestisit etken madde ise GC-MS ile olmak üzere toplamda 436 adet pestisit etken madde taranmıştır. LC-MS/MS ve GC-MS için pestisit etken maddelerinin 1000 mg/L stok çözeltisinden 50 µg/L, 100 µg/L, 200 µg/L, 500 µg/L, 750 µg/L, 1000 µg/L kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Standart ekleme yöntemiyle her bir kalibrasyon noktası için ayrı ayrı 450 µL temiz matris ve 50 µL kalibrasyon çözeltilerinden alınarak kalibrasyon noktaları oluşturulmuştur. Sonuçların değerlendirilmesinde öncelikle örnek taranarak var/yok değerlendirmesi yapılmıştır. Değerlendirmede herhangi bir etken madde tespit edilemezse sonuç "<LOQ" olarak verilmiştir. Ancak örnekte raporlama limiti üzerinde tespit edilen bir sonuç olduğunda "gıda ve yemde pestisit kalıntıları analizi için analitik kalite kontrol ve metod validasyonu prosedürleri rehber dokümanı" içinde yer alan numunenin kontrolü "C-17, C40, D2, D8, ve E3" maddeleri göz önüne alınarak uygunluk değerlendirmesi yapılmıştır [11]. Uygunluk değerlendirmesi için; iyon oranları karşılaştırılırken aynı partide analiz edilen kalibrasyon standartlarına ait ortalama iyon oranı hesaplanmış ve bunun %30 tolerans limiti dahilinde uygunluğu kontrol edilmiş, alıkonma süresinin kalibrasyon standardı ile ± 0.1 dakika toleransla uyumlu ve iki paralel örnek sonucu arasındaki farkın ortalamasının %30'un altında olduğu kontrol edilmiştir. Değerlendirme aşaması sonucunda tüm şartların sağlanması durumunda sonuç raporlanmıştır [11]. Elde edilen sonuçların değerlendirilmesi için Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği, pirinç için kullanımına izin verilen pestisitlerde kabul edilebilir en yüksek kalıntı limitleri ve AB pirinçte pestisitlerin en yüksek kalıntı limitleri, pirinç için değerlendirmesi devam eden pestisitlerde en yüksek kalıntı limitleri listesi kullanılmıştır [12, 13].

BULGULAR VE TARTIŞMA

Çeltik ve Pirinç Örneklerinin Pestisit Analiz Sonuçları

Pestisit etken maddelerinin tespiti için kullandığımız yöntem performansının belirlenmesine yönelik, 0.01 mg/kg konsantrasyon seviyesinde 5 tekrarlı geri kazanım çalışması yapılmıştır. Çalışmamızda pirinç ve çeltikte tespit edilen pestisit etken maddelerine ilişkin hesaplanan geri kazanım, bağlı standart sapma (RSD) ve doğrusalık değerleri Tablo 2'de; LC-MS/MS ve GC-MS'de örneklerde bulunan pestisitler için tespit edilen iyon ise bilgileri Tablo 3 ve 4'te verilmiştir.

Elde ettiğimiz bu değerler, SANTE'ye göre ölçüm limiti (LOQ) metot performans kriterleri olan %70-120 geri kazanım ve ≤20 RSD koşullarını sağladığı için bunu karşılayan en düşük konsantrasyon değeri olan 0.01 mg/kg, bu çalışmadaki LOQ değeri olarak belirlenmiştir [11].

Tablo 2. Çeltik ve pirinçte tespit edilen pestisitlerin metot performans değerleri

Pestisit Etken Madde	Geri Kazanım (%)	RSD	Doğrusallık (R ²)
Azoksistrobin	101.42	0.0666	0.9996
Siprokonazol	100.84	0.1166	0.9974
Epoksikonazol	97.02	0.0983	0.9990
Profoksidim	104.34	0.1569	0.9987
Propikonazol	101.89	0.0704	0.9993
Tebukonazol	99.11	0.1071	0.9984
Trifloksistrobin	99.90	0.0759	0.9988
Prokloraz	95.85	0.0763	0.9992

Tablo 3. LC-MS/MS'de örneklerde tespit edilen pestisit etken maddelerine ilişkin iyon bilgileri

Pestisit Etken Madde	İyon Geçişi	Ana İyon	Yardımcı İyon
Azoksistrobin	404.1 -> 372.1	404.1	372.1
Siprokonazol	292.1 -> 125.0	292.1	125
Epoksikonazol	330.1 -> 121.0	330.1	121
Profoksidim	466.0 -> 280.0	466	280
Propikonazol	342.1 -> 69.1	342.1	69.1
Tebukonazol	308.1 -> 124.9	308.1	124.9
Trifloksistrobin	409.1 -> 145.0	409.1	145

Tablo 4. GC-MS'de örneklerde tespit edilen pestisit etken maddesine ilişkin iyon bilgileri

Pestisit Etken Madde	İyon 1	İyon 2	İyon 3
Prokloraz	180	70	307.9

Analiz edilen çeltik örneklerinde elde edilen pestisit kalıntısı sonuçları Tablo 5'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre 5 noktada çeltik örneklerinde pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Bu çeltikler sırasıyla; 3-Tatarköy, 10-Serem, 15-Umurca, 17-Küplü, 20-Sarıcaali'den alınan örneklerdir. Çeltik örneklerinde toplam 8 farklı pestisit etken maddesi belirlenmiş olup bunlar; trifloksistrobin, prokloraz, epoksikonazol, profoksidim, tebukonazol, propikonazol, azoksistrobin ve siprokonazoldir.

Çeltik örneklerinde LC-MS/MS cihazında yapılan analizler sonucunda Edirne/Merkez'e bağlı Tatarköy'den alınan 3 numaralı örnekte 0.076 mg/kg trifloksistrobin, Edirne/Meriç ilçesine bağlı Serem köyünden alınan 10 numaralı örnekte 0.018 mg/kg epoksikonazol, Umurca köyünden alınan 15 numaralı örnekte 0.021 mg/kg profoksidim, Küplü beldesinden alınan 17 numaralı örnekte 0.045 mg/kg tebukonazol tespit edilmiştir. Edirne/İpsala ilçesine bağlı Sarıcaali köyünden alınan 20 numaralı örnekte de 0.116 mg/kg propikonazol, 0.094 mg/kg azoksistrobin ve 0.029 mg/kg siprokonazol tayin edilmiştir. GC-MS cihazı kullanılarak analizi yapılan çeltik örneklerinde ise Edirne/Meriç ilçesine bağlı Serem köyünden alınan 10 numaralı örnekte 0.063 mg/kg, Küplü beldesinden alınan 17 numaralı örnekte 0.095 mg/kg prokloraz tespit edilmiştir.

Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'ne göre çeltik örneklerinde kavuz uzaklaştırıldıktan sonra maksimum kalıntı limitleri uygulandığından, örneklerde kavuz uzaklaştırıldıktan

sonra elde edilen pirinç pestisit analiz sonuçları Tablo 6'da verilmiştir. Yapılan çalışmalarda, pestisit kalıntısı konsantrasyonlarının pirinç işleme sırasında etkilenebilir olduğu ve genellikle son ürünlerde daha düşük olduğu bildirilmiştir [7]. Çalışmamızda elde edilen sonuçlara göre de çeltiğe göre pirinçte daha düşük pestisit kalıntıları tespit edilmiştir.

Çeltiklerin kavuzları soyulduktan sonra elde edilen pirinç tanelerinde yapılan analizler sonucunda 4 farklı noktada pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Bu pirinçler sırasıyla; 3-Tatarköy, 10-Serem, 17-Küplü, 20-Sarıcaali'den alınan örneklerdir. Pirinç örneklerinde 5 farklı pestisit etken maddesi belirlenmiş olup bunlar; trifloksistrobin, prokloraz, tebukonazol, propikonazol ve azoksistrobindir.

Pirinç örneklerinde LC-MS/MS cihazı kullanılarak yapılan analizler sonucunda Edirne/Merkez'e bağlı Tatarköy'den alınan 3 numaralı örnekte 0.023 mg/kg trifloksistrobin, Edirne/Meriç ilçesine bağlı Küplü beldesinden alınan 17 numaralı örnekte 0.017 mg/kg tebukonazol, Edirne/İpsala ilçesine bağlı Sarıcaali köyünden alınan 20 numaralı örnekte de 0.043 mg/kg propikonazol, 0.033 mg/kg azoksistrobin tespit edilmiştir. GC-MS cihazı kullanılarak analizi yapılan pirinç örneklerinde ise Edirne/Meriç ilçesine bağlı Serem köyünden alınan 10 numaralı örnekte 0.019 mg/kg, Küplü beldesinden alınan 17 numaralı örnekte 0.036 mg/kg prokloraz tespit edilmiştir.

Tablo 5. Çeltikte elde edilen pestisit kalıntısı analiz sonuçları

Örnek Kodu	Örnek Alınan Yer	Tespit Edilen Pestisit	Miktar (mg/kg)	Tayin Limiti (LOQ) (mg/kg)	Kullanılan Cihaz
1		<LOQ	-	0.01	-
2		<LOQ	-	0.01	-
3	Tatarköy	Trifloksistrobin	0.076	0.01	LC-MS/MS
4		<LOQ	-	0.01	-
5		<LOQ	-	0.01	-
6		<LOQ	-	0.01	-
7		<LOQ	-	0.01	-
8		<LOQ	-	0.01	-
9		<LOQ	-	0.01	-
10	Serem	Prokloraz	0.063	0.01	GC-MS
		Epoksikonazol	0.018	0.01	LC-MS/MS
11		<LOQ	-	0.01	-
12		<LOQ	-	0.01	-
13		<LOQ	-	0.01	-
14		<LOQ	-	0.01	-
15	Umurca	Profoksidim	0.021	0.01	LC-MS/MS
16		<LOQ	-	0.01	-
17	Küplü	Prokloraz	0.095	0.01	GC-MS
		Tebukonazol	0.045	0.01	LC-MS/MS
18		<LOQ	-	0.01	-
19		<LOQ	-	0.01	-
20	Sarıcaali	Propikonazol	0.116	0.01	LC-MS/MS
		Azoksistrobin	0.094	0.01	LC-MS/MS
		Siprokonazol	0.029	0.01	LC-MS/MS
21		<LOQ	-	0.01	-
22		<LOQ	-	0.01	-
23		<LOQ	-	0.01	-
24		<LOQ	-	0.01	-
25		<LOQ	-	0.01	-

Tablo 6. Pirinçte elde edilen pestisit kalıntısı analiz sonuçları

Örnek Kodu	Örnek Alınan Yer	Tespit Edilen Pestisit	Miktar (mg/kg)	Tayin Limiti (LOQ) (mg/kg)	Kullanılan Cihaz	TGK Limiti (mg/kg)	Avrupa Birliği Limiti (mg/kg)
1		<LOQ	-	0.01	-	-	-
2		<LOQ	-	0.01	-	-	-
3	Tatarköy	Trifloksistrobin	0.023	0.01	LC-MS/MS	5.0	5.0
4		<LOQ	-	0.01	-	-	-
5		<LOQ	-	0.01	-	-	-
6		<LOQ	-	0.01	-	-	-
7		<LOQ	-	0.01	-	-	-
8		<LOQ	-	0.01	-	-	-
9		<LOQ	-	0.01	-	-	-
10	Serem	Prokloraz	0.019	0.01	GC-MS	1.0	1.0
11		<LOQ	-	0.01	-	-	-
12		<LOQ	-	0.01	-	-	-
13		<LOQ	-	0.01	-	-	-
14		<LOQ	-	0.01	-	-	-
15		<LOQ	-	0.01	-	-	-
16		<LOQ	-	0.01	-	-	-
17	Küplü	Prokloraz	0.036	0.01	GC-MS	1.0	1.0
		Tebukonazol	0.017	0.01	LC-MS/MS	1.0	1.0
18		<LOQ	-	0.01	-	-	-
19		<LOQ	-	0.01	-	-	-
20	Sarıcaali	Propikonazol	0.043	0.01	LC-MS/MS	1.5	1.5
		Azoksistrobin	0.033	0.01	LC-MS/MS	5.0	5.0
21		<LOQ	-	0.01	-	-	-
22		<LOQ	-	0.01	-	-	-
23		<LOQ	-	0.01	-	-	-
24		<LOQ	-	0.01	-	-	-
25		<LOQ	-	0.01	-	-	-

Yaptığımız çalışma sonuçlarına göre, gerek çeltik gerek pirinç örneklerinde tespit ettiğimiz pestisit kalıntı miktarlarının Türk ve AB yasalarında konulan değerlerin altında kaldığı tespit edilmiştir [12, 13]. Bununla beraber çeltikte tespit ettiğimiz profoksidim etkeni, herbisit olarak darıcan ve çeltiksi darıcan yabancı otlarına karşı kullanılmaktadır. Profoksidim pestisitinin pirinç üzerindeki kavuzda kaldığı ve pirinçe geçmediği saptanmıştır. Pirinç ve çeltikte tespit edilen pestisitlere ilişkin özellikler Tablo 7’de verilmiştir. Trifloksistrobin,

prokloraz, epoksikonazol, tebukonazol, propikonazol, azoksistrobin ve siprokonazol etkenlerinin fungusit olarak çeltik yanıklığı hastalığına karşı kullanılmaktadır. Bu etkenlerden bazılarının kavuz yüzeyinden pirince geçtiği fakat bunun kavuz yüzeyine göre daha düşük seviyelerde kaldığı tespit edilmiştir. Yabancı otlara karşı kullanılan herbisitlerin, pirinç ekim mevsiminin erken evrelerinde nispeten daha yüksek, böcek ve mantar ilaçlarının ise sonraki evrelerde daha yüksek konsantrasyonlara sahip olduğu bildirilmiştir [14].

Tablo 7. Çeltik ve pirinçte tespit edilen pestisitler ve özellikleri

Tespit Edilen Pestisit Etken Maddesi	Kullanıldığı Hedef Hastalık / Zararlı	Pestisit Grubu	Tavsiye Edilen Kullanım Dozu	Son İlaçlama-Hasat Arası Önerilen Süre
Azoksistrobin	Çeltik Yanıklığı (<i>Pyricularia oryzae</i>)	Fungisit	100 mL/da	28 gün
Siprokonazol	Çeltik Yanıklığı (<i>Pyricularia oryzae</i>)	Fungisit	100 mL/da	56 gün
Epoksikonazol	Çeltik Yanıklığı (<i>Pyricularia oryzae</i>)	Fungisit	200 mL/da	56 gün
Prokloraz	Çeltik Yanıklığı (<i>Pyricularia oryzae</i>)	Fungisit	200 mL/da	56 gün
Profoksidim	Darıcan (<i>Echinochloa crus-galli</i>)	Herbisit	150 mL/da	30 gün
Profoksidim	Çeltiksi Darıcan (<i>Echinochloa oryzoides</i>)	Herbisit	150 mL/da	30 gün
Propikonazol	Çeltik Yanıklığı (<i>Pyricularia oryzae</i>)	Fungisit	100 mL/da	56 gün
Tebukonazol	Çeltik Yanıklığı (<i>Pyricularia oryzae</i>)	Fungisit	75 mL/da	35 gün
Trifloksistrobin	Çeltik Yanıklığı (<i>Pyricularia oryzae</i>)	Fungisit	20 g/da	35 gün

Azoksistrobin asma yaprağı, sebze ve tahıl ürünlerinde mantar hastalığı kontrolü için yaygın kullanılan ve pestisit analizlerinde limitler üzerinde tespit edilen fungusitlerinden birisidir [15, 16]. Yaygın kullanımını ve suda çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle, azoksistrobin kaçınılmaz olarak çeşitli su ortamlarına salınır ve hedef dışı türler üzerinde olumsuz etkileri olan biyolojik birikim yoluyla çeşitli organizmaların dokularına aktarılır. Kullanıldığı yerlerde su örneklerinde azoksistrobin kalıntı seviyeleri 0.01-29.70 µg/L olarak tespit edilmiş ve yarılanma ömrü yaklaşık 15.1-25.8 gün olarak bildirilmiştir [17].

Siprokonazol antibakteriyel ve bitki büyüme düzenleyicisi etkisine sahip bir tür triazol fungusittir. Genellikle yeşillik ve tahıllardaki, *Basidiomycetes*, *Ascomycetes* ve *Deuteromycetes* mantarlarının neden olduğu zararları önlemek için yaprak spreyleri şeklinde uygulanır ve suda çözünür [18]. Hemen hemen tüm triazol fungusitleri gibi, yüksek doz seviyelerinde subkronik ve kronik rahatsızlıklardan sonra kemirgenlerde karaciğer toksisitesi oluşturur [19]. Edirne’nin İpsala, Meriç ve Uzunköprü ilçelerinden toplanan 56 adet pirinç örneğinde pestisit kalıntısı üzerine yapılan bir çalışmada örneklerde 0.024-0.040 mg/kg siprokonazol tespit edilmiştir [8]. Bu değerler çeltik örneklerinde tespit ettiğimiz 0.029 mg/kg siprokonazol konsantrasyon değeriyle benzerdir. Örneklerde bu pestisitinin tespit edilmesi bu bölgelerde çeltiklerde halen çeltik yanıklığına yol açan mantar hastalıklarının devam ettiğini göstermektedir.

Epoksikonazol buğday, şeker pancarı, arpa ve yulaf ta yapraklara uygulanan yaygın bir fungusit olup, 354 gün yarılanma ömrü nedeniyle toprakta oldukça kalıcıdır. Bu nedenle, kullanıldığı yerlerde topraklardan yeraltı suyuna veya yüzey suyuna drenaj yoluyla önemli miktarlarda taşınabilir [20]. Epoksikonazolun üreme toksisitesi, gelişimsel toksisite ve hepatokarsinogenik

toksiste dahil olmak üzere çeşitli toksikolojik sonuçları olduğu kanıtlanmıştır. Gelişimsel toksisite testlerine göre, steroid hormonlarının sentezini bozma suretiyle yavrularda gelişme üzerinde engelleyici bir etkiye sahip olduğu bildirilmiştir [21]. Bu çalışmada epoksikonazol pestisitinin sadece bir örnekte 0.018 mg/kg gibi düşük bir konsantrasyonda tespit edilmiş olması endişe verici bir durumun olmadığını, bu bölgedeki çeltik üreticilerinin bilinçlendiği ve epoksikonazolun kullanımının tercih edilmediğini göstermektedir.

Prokloraz tarımda tahıl, meyve ve sebzelerin hasat öncesi ve sonrası kullanılan bir imidazol fungusittir ve gelişimsel toksisiteye neden olan bir endokrin bozucudur [22]. Üreme organları ve ilişkili hormonlar üzerinde olumsuz etkileri olduğu ve antiandrojenik etki gösterdiği bildirilen [23] prokloraz için yasal limit 1.0 mg/kg olup, çalışmamızda sadece bir çeltik örneğinde 0.063 mg/kg ve pirinç örneğinde 0.036 mg/kg gibi düşük bir konsantrasyonda tespit edilmiş olması olumlu olarak değerlendirilmiştir.

Profoksidim pirinç tarımında, *Echinochloa crusgalli* yabancı otunun ortaya çıkmasının kontrolü için kullanılan, amino asitlerin biyosentezini inhibe eden, suda ve toprakta hızlı şekilde dağılan ancak çeltik ortamında fazla kalıcı olmayan bir herbisittir [24]. Yaptığımız çalışmada çeltik örneklerinde 0.021 mg/kg profoksidim tespit edilmiş olmasına rağmen pirinçlerde tespit edilmemiş yani profoksidimin sadece kavuzda kaldığı ve kavuz ile birlikte pirinçten uzaklaştığı belirlenmiştir.

Propikonazol diğer fungusitlere göre çeşitli su organizmalarında nispeten yüksek akut toksisite gösteren ergosterol biyosentezine müdahale eden bir triazol fungusittir [25]. Edirne’nin İpsala, Meriç ve Uzunköprü ilçelerinden toplanan pirinç örneklerinde yapılan bir çalışmada 0.018-0.030 mg/kg arasında

propikonazol tespit edilmiş olup [8], bu değer yaptığımız çalışmada pirinç örneklerinde tespit ettiğimiz 0.043 mg/kg propikonazol değerleri ile benzerdir. Buna göre bölgede benzer fungal hastalıkların ve buna karşı pestisit kullanımının devam ettiği ve incelenen çeltik örneklerinde tayin edilen 0.116 mg/kg konsantrasyonda propikonazolun önemli bir kısmının kavuzda kaldığı tespit edilmiştir.

Tebukonazol ise hormonları etkileyerek insanlar için potansiyel üreme toksisite gösteren, organizmaların endokrin dengesini bozan, oksidatif stresi uyaran, metabolizmayı değiştirip ve ağır hepatik hücre yaralanmalarına neden olan bir diğer fungusittir [26]. Tebukonazol toprakta nispeten kalıcı olup, uygulama oranına bağlı olarak yarılanma ömrü 40-170 gün arasında değişmektedir [27]. Yaptığımız çalışmada pirinç örneklerinde tayin edilen 0.017 mg/kg tebukonazol tespit edilmiş olup aynı zamanda incelenen çeltik örneklerinde tayin edilen 0.045 mg/kg konsantrasyonda tebukonazol pestisitinin bir kısmının kavuzda kalarak uzaklaştığı görülmüştür.

Son olarak trifloksistrobin, 90'lı yıllardan beri kullanımı gittikçe artan, bitkilerde mantar hastalıklarının etkin kontrolü için yaygın kullanılan, kuşlar, memeliler, arılar, diğer faydalı böcekler ve toprak solucanları için toksik olmayan ancak hedef olmayan sucul organizmalar için oldukça toksik bir kimyasaldır [16]. Bu çalışma sonucunda pirinç örneklerinde 0.023 mg/kg trifloksistrobin tespit etmiş olup, bu değer bölgede yapılan diğer bir çalışmada elde edilen 0.098-0.116 mg/kg'ın altındadır [8]. Aynı zamanda, incelenen çeltik örneklerinde tayin edilen 0.076 mg/kg trifloksistrobin pestisitinin önemli bir kısmının kavuzda kalarak uzaklaştığı tespit edilmiştir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde yabancı otlar, mantar hastalıkları, böcek ve haşerelerden dolayı çeltik tarımında zirai ilaç kullanımı neredeyse zorunluluk haline gelmiştir. Bu yüzden elde edilen son ürün olan pirince pestisit kalıntısı bulaşması çok yüksek ihtimaldir. Ancak modern tekniklerle pestisit kalıntılarının hızlı ve sürekli şekilde tespit edilmesi mümkündür. Bu çalışma kapsamında 2018 yılında Edirne'de Meriç Nehri boyunca sulanan 25 ayrı noktadan alınan çeltik, bu çeltiklerden kavuzu uzaklaştırdıktan sonra elde edilen çeltik örneklerinde 5 noktada 9 çeşit pestisit kalıntısına rastlanmıştır. Pirinçte yapılan analizler sonucunda 4 farklı noktada 6 farklı pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Ancak elde edilen değerlerin, Türk Gıda Kodeksi ve AB mevzuatında ön görülen yasal limitlerin altında çıkması insan sağlığı ve çevre açısından sevindiricidir. Bununla beraber örneklerde pestisit tespit edilmiş olması, zirai ilaçları kullanan çiftçilerin son ilaçlama ile hasat arasında geçmesi gereken süreye dikkat etmemesinden veya kullanılması gereken dozdan daha fazla miktarda ilaç kullanmasından kaynaklanabileceğini düşündürmektedir. Bu araştırma sonuçları ayrıca, Bulgaristan sınırları içinde kalan Meriç havzasında da çeltik üretimi yapılmasından dolayı orada kullanılan pestisitlerinde su ile taşınarak Edirne boyunca Meriç nehrinden sulanan

çeltiklere bulaşma ihtimalinin çok az olduğunu da göstermiştir.

Tarımsal üretim ve özellikle çeltik üretimi yapan çiftçilerin, zirai ilaçların etkileri, bunların nasıl ve ne zaman kullanılması gerektiği konusunda bilgilendirilmesi her zaman önemli olacaktır. Bu konuda gerekli eğitimin kademeli olarak devlet kurumlarından kooperatiflere, kooperatiflerden de üreticilere aktarılması daha verimli ve hızlı bir etki sağlayacağı düşünülmektedir. Bunun için Tarım ve Orman Müdürlükleri, Ziraat Odaları ve Köy-Koop Birlikleri öncülüğünde organize edilecek eğitim ve saha çalışmaları ile çiftçilerin sahada karşılaşılabileceği sorunlar, yabancı otlar ve zararlılara karşı kullanabileceği ilaçlar, bu ilaçların doz ve kullanım önerileri gibi konularda çalışma yapılması önerilmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesi için 2017/229 numaralı proje kapsamında destek sağlayan Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (TÜBAP)'a ve laboratuvar çalışmalarında gerekli enstrümantal cihazların kullanılmasına olanak sağlayan Pılab Özel Gıda ve Yem Analiz ve Kontrol Laboratuvarı'na teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] Anonim. (2019a). Çeltik Hastalık ve Zararlıları ile Mücadele. https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/Bitki%20Sa%C4%9F%C4%B1%C4%9F%C4%B1%20Hizmetleri/hastalik_zararlıları_ile_m%C3%BCcadelle_dokumanları/celtik.pdf.
- [2] Anonim. (2019b). TMO 2018 Yılı Hububat Sektör Raporu. <http://www.tmo.gov.tr/Upload/Document/hububatsektorraporu2018.pdf>.
- [3] Çallı Altun, N. (2007). Katı-Faz Ekstraksiyon ve Gaz Kromatografik Metotlarla Gıda Örneklerinde Pestisit Analizleri. Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa.
- [4] Tarakçı, Ü., Türel, İ. (2009). Halk sağlığı amaçlı kullanılan pestisitlerin (Biyosidal) güvenilirlik standartlarının karşılaştırılması. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 20(1), 11-18s.
- [5] Şık, B., Certel, M., Yıldız, G. (2011). Pestisitler ve gıda güvenliği. *Gıda Mühendisliği Dergisi*, 34, 54-57s.
- [6] Şarkaya Ahat, C. (2015). Domates ve Biberde Ardeşik Pestisit Uygulamasının Pestisitlerin Parçalanma Kinetiğine Olan Etkisi. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- [7] Pareja, L., Fernandez-Alba, A.R., Cesio, V., Heinzen, H. (2011). Analytical methods for pesticide residues in rice. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 30(2), 270-291.
- [8] Atabey, T. (2016). Edirne Yöresinde Üretilen Pirinçlerde Pestisit Tayini. Yüksek Lisans Tezi,

- Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Tekirdağ.
- [9] TGK. (2011). Türk Gıda Kodeksi. Gıdalarda pestisit kalıntılarının resmi kontrolü için numune alma metotları tebliği. Tebliğ No: 2011/34.
- [10] AOAC. (2007). Association of Analytical Chemists. Pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate. In Official Methods of Analysis, 2007.01.
- [11] SANTE. (2017). European Commission Directorate General For Health and Food Safety. Method validation and quality control procedures for pesticide residue analysis in food and feed, 11813/2017.
- [12] TGK. (2016). Türk Gıda Kodeksi. Pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri yönetmeliği. 25.11.2016 tarih ve 29899 sayılı Resmî Gazete.
- [13] EURL-DataPool. (2019). European Union Reference Laboratories for Residues of Pesticides. <https://www.eurl-pesticides-datapool.eu/Member/Compound>.
- [14] Añasco, N., Uno, S., Koyama, J., Matsuoka, T., Kuwahara, N. (2010). Assessment of pesticide residues in freshwater areas affected by rice paddy effluents in Southern Japan. *Environmental Monitoring and Assessment*, 160(1-4), 371.
- [15] Bakırcı, G.T., Çınar, E., Karakaya, S. (2019). Manisa ilinden toplanan asma yapraklarında pestisit kalıntıları. *Akademik Gıda*, 17(1), 55-60.
- [16] Cao, M., Li, S., Wang, Q., Wei, P., Liu, Y., Zhu, G., Wang, M. (2015). Track of fate and primary metabolism of trifloxystrobin in rice paddy ecosystem. *Science of the Total Environment*, 518, 417-423.
- [17] Du, B., Zhang, Z., Liu, W., Ye, Y., Lu, T., Zhou, Z., Yan, L., Fu, Z., Qian, H. (2019). Acute toxicity of the fungicide azoxystrobin on the diatom *Phaeodactylum tricornutum*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 168, 72-79.
- [18] Zhang, H., Lu, X., Zhang, Y., Ma, X., Wang, S., Ni, Y., Chen, J. (2016). Bioaccumulation of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls by loaches living in rice paddy fields of Northeast China. *Environmental Pollution*, 216, 893-901.
- [19] Peffer, R.C., Moggs, J.G., Pastoor, T., Currie, R.A., Wright, J., Milburn, G., Waechter, F., Rusyn, I. (2007). Mouse liver effects of cyproconazole, a triazole fungicide: role of the constitutive androstane receptor. *Toxicological Sciences*, 99(1), 315-325.
- [20] Passeport, E., Benoit, P., Bergheaud, V., Coquet, Y., Tournebize, J. (2011). Epoxyconazole degradation from artificial wetland and forest buffer substrates under flooded conditions. *Chemical Engineering Journal*, 173(3), 760-765.
- [21] Wang, Y., Teng, M., Wang, D., Yan, J., Miao, J., Zhou, Z., Zhu, W. (2017). Enantioselective bioaccumulation following exposure of adult zebrafish (*Danio rerio*) to epoxyconazole and its effects on metabolomic profile as well as genes expression. *Environmental Pollution*, 229, 264-271.
- [22] Ohlsson, Å., Ullerås, E., Oskarsson, A. (2009). A biphasic effect of the fungicide prochloraz on aldosterone, but not cortisol, secretion in human adrenal H295R cells-underlying mechanisms. *Toxicology Letters*, 191(2-3), 174-180.
- [23] Vinggaard, A.M., Christiansen, S., Laier, P., Poulsen, M.E., Breinholt, V., Jarfelt, K., Jacobsen, H., Dalgard, M., Nelleman, C., Hass, U. (2005). Perinatal exposure to the fungicide prochloraz feminizes the male rat offspring. *Toxicological Sciences*, 85(2), 886-897.
- [24] Tsochatzis, E., Tzimou-Tsitouridou, R., Menkissoglu-Spiroudi, U., Karpouzas, D., Katsantonis, D. (2013). Laboratory and field dissipation of penoxsulam, tricyclazole and profoxydim in rice paddy systems. *Chemosphere*, 91(7), 1049-1057.
- [25] Pan, X., Cheng, Y., Dong, F., Liu, N., Xu, J., Liu, X., Wu, X., Zheng, Y. (2018). Stereoselective bioactivity, acute toxicity and dissipation in typical paddy soils of the chiral fungicide propiconazole. *Journal of Hazardous Materials*, 359, 194-202.
- [26] Dong, B., Yang, Y., Pang, N., Hu, J. (2018). Residue dissipation and risk assessment of tebuconazole, thiophanate-methyl and its metabolite in table grape by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 260, 66-72.
- [27] El Azhari, N., Dermou, E., Barnard, R.L., Storck, V., Tourna, M., Beguet, J., Karas, P.A., Lucini, L., Rouard, N., Botteri, L. (2018). The dissipation and microbial ecotoxicity of tebuconazole and its transformation products in soil under standard laboratory and simulated winter conditions. *Science of the Total Environment*, 637, 892-906.