

İLAÇ UYGULAMA PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİNDE KALİTATİF VE KANTİTATİF ANALİZ YÖNTEMLERİNİN İNCELENMESİ

Bahadır SAYINCI* Saim BASTABAN
Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları Bölümü 25240 Erzurum

*e-mail: bsayinci@atauni.edu.tr

Geliş Tarihi: 20.10.2008

Kabul Tarihi: 10.03.2009

ÖZET: İlaçlama ünitelerinin uygulama performanslarını belirlemek için çeşitli kalitatif ve kantitatif yöntemler geliştirilmiştir. Uygulamalarda hata varyansını azaltmak için çok sayıda örneğin analizi yapıldığından, ölçüm yöntemlerinin pratik, kolay ve ekonomik olması arzu edilir. Kalitatif yöntemlerde ölçümler, görüntü işleme programlarıyla yapılmaktadır. Bu yöntemde örnekleme materyali olarak suya duyarlı, yağa duyarlı kartlar ve kromekote kartları kullanılmakta ve neme duyarlı olduklarından uygun olmayan şartlarda renk değiştirerek görüntü işleme kaliteleri bozulmaktadır. Kantitatif yöntemlerde ise filtre kağıdı, petri kabı ve bitki yaprağı gibi örnekleme materyalleri kullanılmakta ve uygulamalarda püskürtme sıvısına pestisit yerine gıda boyası karıştırılmaktadır. Bu yöntemde yüzeyden yıkanan maddenin bozulmadan tamamen çözücüye karışması, kullanılan örnekleme materyalinin özelliğine bağlıdır. Ayrıca uygulamadan sonra yüzeyde tutunan madde, açık havada solar radyasyona maruz kaldığından bozulabilmekte ve çözeltinin konsantrasyonu değişebilmektedir. Bu çalışmada kalitatif ve kantitatif analiz yöntemlerinde görüntü işleme kalitesini, renk maddelerinin bozulmasını ve renk maddelerinin geri kazanımını etkileyen faktörler literatür bilgileri ışığında derlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Görüntü İşleme Analizi, Suya Duyarlı Kart, Renk Maddelerinde Bozulma, Geri Kazanım

INVESTIGATION OF QUALITATIVE AND QUANTITATIVE ANALYSIS METHODS IN EVALUATING SPRAY APPLICATION PERFORMANCE

ABSTRACT: Various qualitative and quantitative methods were developed for the determination of spray application performance. These methods are desired to be practical, easy and economic because of analyzing lots of samples to decrease error variance. The measurements in quantitative methods were made with image processing software. Water-sensitive, oil-sensitive and kromekote cards are used as sampling materials and their image processing quality is spoiled by changing color at the unsuitable conditions because of their sensitivity to humidity. Sampling materials such a filter paper, petri dishes and plant leaf are used in quantitative methods and food dye is mixed to spray liquid instead of pesticide in the spray application. At this method, the mixing of dye completely washed from surface without degradation, depends on the properties of the used sampling material. On the other hand, dye deposited on the surface after the application may be degraded due to its explosion to solar radiation at the open atmosphere and this can change the concentration of solution. In this study, the factors affecting the recovery of color dyes, degradation of dye materials and image processing quality in qualitative and quantitative methods were reviewed regarding up to date literatures.

Keywords: Image Processing Analysis, Water Sensitive Paper, Degradation of Dye, Spray Recovery

1. GİRİŞ

İlaçlamada aktif maddenin hedefe ulaşması, yüzeyde tutunması, penetrasyonu ve dağılım düzgünlüğü gibi özellikler, uygulama performansını belirleyen faktörlerdir. Bunların değerlendirilmesinde çeşitli kalitatif ve kantitatif yöntemler kullanılmaktadır.

Kalitatif yöntemlerde damla spektrumu ve damla yoğunluğu belirlenebilmekte, damlaların yüzeyde kapladığı alan yüzde olarak ölçülebilmektedir. Bu yöntemde su bazlı ilaç damlalarının analizinde suya duyarlı (Womac, 2001; Wolf, 2005) ve kromekote kartlar (Piché et al., 2000a), yağ esaslı damlalar için yağa duyarlı kartlar (Salyani, 1999; Fox et al., 2001) kullanılmaktadır. Örnekleme materyali olarak kullanılan bu kartlar, bitki tacı içine yerleştirildiğinde veya bağıl nemi yüksek olan bir ortamda kullanıldığında, nemin etkisiyle renk değiştirerek özelliğini yitirmektedir. Bunun sonucu olarak görüntü analizinde kartların işlenebilme özelliği azalmaktadır.

Kantitatif analizlerde yüzeyde tutunan madde miktarı belirlenmekte ve ölçümler kütleli ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) veya hacimsel ($\mu\text{l}/\text{cm}^2$) olarak değerlendirilmektedir. Uygulamalarda yüzeyde tutunan madde miktarını

belirlemek için yapay örnekleme materyali olarak filtre kağıdı (Salyani and Whitney, 1988; Pezzi and Rondelli, 2000; Bayat and Bozdoğan, 2005), polyester kaplı alüminyum şerit "mylar sheet" (Womac et al., 1992; Salyani, 1993), alüminyum plaka (Gupta and Duc, 1996) ve petri kabı (Smith et al., 2000; Zhu et al., 2002, 2004) örnekleri kullanıldığı gibi bitki yapraklarından (Parnell et al., 1999; Smith et al., 2000; Scudeler and Raetano, 2006; Ade et al., 2007; MacIntyre-Allen et al., 2007) alınan örneklerle de kantitatif ölçümler yapılabilmektedir.

Kantitatif yöntemde, yüzeyde tutunan maddenin bozulması, maddenin geri kazanım oranının düşük olması ve örnekleme materyalinin çözücünün konsantrasyonuna olan etkisi, analiz sonuçlarını değiştirebilmektedir. Bu nedenle, gerek örnekleme materyalinin, gerekse boyar maddenin neden olduğu etkilerin ön araştırmalarla önceden belirlenmesi, analiz sonuçlarının güvenilirliği açısından önemlidir.

Bu çalışmada, ilaç uygulama performansını değerlendirmede kullanılan örnekleme materyalleri ve özellikleri belirtilmiş, görüntü işleme yönteminde bazı analiz prosedürleri açıklanmıştır. Ayrıca püskürtme sıvısı olarak kullanılan renk maddelerinin bozulmasını

ve geri kazanımını etkileyen faktörler, literatür bilgileri ışığında derlenmiştir.

2. KALİTATİF ANALİZLER

2.1. Suyu Duyarlı Kartlar ve Görüntü İşleme Analizi

Tarımsal ilaçlama ünitelerinin performansını belirlemek amacıyla kalitatif ölçümlerde suya duyarlı kartlar kullanılmaktadır (Sumner et al. 2000). Püskürtme sonucu yüzeye temas eden damlalar, belirli bir yayılma oranıyla iz bırakmakta ve yüzeyde mavi renkli lekeler oluşturmaktadır. Bu lekelerle damla boyutu ve lekelerin kapladığı alana göre yüzey örtme oranı belirlenebilmektedir. Bu amaçla "UTHSCSA ImageTool (The University of Texas Health Science Center, USA)", "SigmaScan (Systat Software Inc., USA)" ve "Image-Pro Plus (Media Cybernetics Inc., USA)" gibi görüntü işleme programlarından yararlanılmaktadır.

Suya duyarlı kartlar, iyi bir tahminleyici olma özelliği taşıdığından, kaba ölçüm yöntemleri arasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Damla boyut analizi için farklı örnekleme materyallerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada, silikon yağı yönteminde analizlerin daha hassas yapılması gerektiği bildirilmiştir. Cam yüzeylerde ise küçük çaplı damlalar, hızlı bir şekilde buharlaştığından analiz edilemediği vurgulanmıştır. Buna karşı, suya duyarlı kartlarla damla boyut analizinin daha kolay yapıldığı; ancak kalitatif değerlendirmeler için dış ortamın olumsuz şartlarından korunması gerektiği belirtilmiştir (Degre et al. 2001).

2.2. Suyu Duyarlı Kartlarla Örneklemede Ortam Faktörü

Tarla koşullarında yürütülen çalışmalarda, özellikle sulama sonrası bitki tacı içindeki nem oranı yüksek olduğundan yaprağa yerleştirilen kartlar, kendiliğinden renk değiştirerek bozulmaktadır. Üretici firma tarafından suya duyarlı kart (Novartis, Syngenta Crop Protection, Basel, CH) yüzeyinde, damla yayılma katsayısı 20 °C sıcaklık ve %40 nispi nem ortamında belirlendiğinden (Anonymous, 2002) bu koşulların optimum olduğu da varsayılabilir.

İlaç uygulamalarının rüzgar hızının ve sıcaklığın düşük olduğu sabah vakitlerinde yapılması buharlaşma ya da sürüklenme nedeniyle oluşan kayıpları azaltmaktadır. Ancak erken vakitte yaprak yüzeyinde çığ nedeniyle oluşan nem tabakası, kartların özelliğini bozduğundan ortamın önceden kontrol edilmesi gerekmektedir (Pierce and Ayers, 2001).

Tarla çalışmalarında örnekleme için eldiven kullanılarak yapılması gerekir. Örnekleme anında da bitki özsuyla temas edilmemesi ve kartların toplandıktan sonra analiz aşamasına kadar nemden korunması önem taşımaktadır.

2.3. Suyu Duyarlı Kartlarda Analiz Prosedürleri

2.3.1. Leke analizinde görüntü çözünürlüğü

Kart görüntülerini belirli bir çözünürlükte analiz

ortamına aktarmak için optik tarayıcılar (Franz, 1993), dijital kameralar (Panneton, 2002) ve video kameralar (Salyani and Fox, 1999) kullanılmaktadır. Görüntü işleme analizinin yapıldığı çalışmalarda da, kart görüntülerinin farklı çözünürlük seviyelerinde analiz ortamına aktarıldığı saptanmıştır. Nitekim Coates and Palumbo (1997), suya duyarlı kart yüzeylerinde damlaların kaplama oranını 400 dpi çözünürlük seviyesinde belirlerken, Marçal and Cunha (2008) tarafından yürütülen bir çalışmada, leke boyut analizi için en uygun tarama çözünürlüğünün 600 dpi olduğu belirlenmiştir. Leke görüntülerinde en uygun eşik yoğunluğunun belirlenmesine yönelik Sánchez and Medina (2004) tarafından yürütülen çalışmalarda da kartlar 2400 dpi çözünürlükte taranarak, analize tabi tutulmuştur.

Suya duyarlı kartlarda 50 µm'den küçük çaplı damlaların analiz edilemediği bildirilmiştir (Coates, 1996). Çok ince yapıları damlalar, kart yüzeyine taşınabilse bile bir tarayıcı ile analiz ortamına aktarıldığında görüntü işlenebilir özelliğini yitirmektedir. Nitekim görüntüye belirli bir seviyede eşik uygulandıktan sonra küçük çaplı lekeler seçilemediğinden analiz edilememektedir.

2.3.2. Leke analizinde eşik yoğunluğunun seçilmesi

Suya duyarlı kartlarda leke büyüklüğünün ve yoğunluğunun, görüntü işleme analizinde önemli bir etkiye sahip olduğu vurgulanmaktadır. Ölçülen tek bir leke için boyut arttıkça ölçüm hassasiyeti artmaktadır. Buna karşı, leke yoğunluğu arttıkça ölçüm hassasiyetinin azaldığı bildirilmiştir (Salyani and Fox, 1994).

Leke analizinde ölçümlerin hassasiyeti, görüntüye uygulanan eşik yoğunluğuna bağlı olup, bu değer daha çok operatörün kişisel gözlemine ve deneyimine göre belirlenmektedir (Franz, 1993). Leke ve kart zemini arasındaki renk farklılığının düşük olması ve homojen olmaması bu seçimi daha da zorlaştırmaktadır. Bu konuyla ilgili Panneton (2002), kart örneklerinin sabit eşik yoğunluğunda analiz edilebilmesini sağlayan bir yöntem ileri sürmüş ve yüzey kaplama oranının $\pm\%3.5$ bağıl hatayla ölçülebildiğini saptamıştır. Bu yöntemde operatörün kişisel tahmininin de kısmen elimine edildiği belirtilmiştir.

Sánchez and Medina (2004)'nın araştırmasında ise her bir kart örneğinde seçilecek eşik yoğunluğunun görüntünün grilik seviyesine göre belirlenebileceği saptanmıştır. Buna göre yüzey kaplama analizinde görüntünün grilik seviyesine ait ortalamanın, modun ve medyanın, eşik değeri ile aralarında istatistiksel açıdan çok önemli bir ilişki bulunmuştur.

Araştırma sonucunda geliştirilen eşitlikler:

Eşik ve ortalama arasında:

$$y = 0.38 x + 78.75 (R^2 = 0.91)$$

Eşik ve mod arasında:

$$y = 0.23 x + 100.01 (R^2 = 0.70)$$

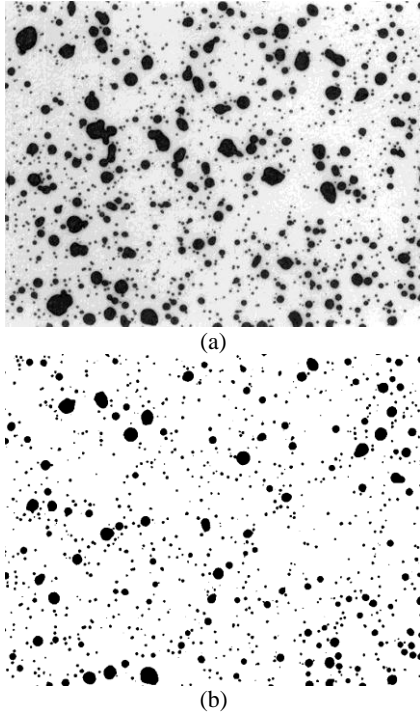
Eşik ve medyan arasında:

$$y = 0.33 x + 85.00 (R^2 = 0.86)$$

2.3.3. Leke analizinde uygun olmayanların elimine edilmesi

Leke boyut analizini sınırlandıran etmenlerden biri, yüzeye taşınan damlaların üst üste binmesidir (Fox et al., 2001; Panneton, 2002). Analizden önce bu lekeler operatör tarafından tahmin yoluyla seçilerek elimine edilmektedir (Şekil 1).

Bazı görüntü işleme programları (Bs200Pro, BAB Ltd. Şti., TR) üst üste binen lekeleri ayırt ederek boyut analizi yapabilmektedir. Ancak suya duyarlı kartlar için bu yöntemin geçerliliği ya da doğruluğu konusunda bir bilgiye rastlanmamaktadır.



Şekil 1. Suya duyarlı kart yüzeyinde leke görüntüleri; (a) leke eleme öncesi (b) leke eleme sonrası

2.3.4. Görüntü işlemede şekilsel özellikler

Leke eleme analizinde ölçüm dışı bırakılan lekeler tahmin esaslarına göre seçilmekte ve bu noktada lekenin düzgünlüğü esas alınmaktadır. Ancak bu eleme işleminde sezgisel davranıldığından, küçük çaplı lekelerin seçimi oldukça güç olmaktadır. Damla spektrumu farklı olan ünitelerle çalışıldığında lekeler arasındaki şekil farklılıkları da seçim işlemini zorlaştırdığından eleme işlemi, standardize edilememektedir.

Şekilsel özellikler “yuvarlaklık (roundness)”, “uzanım (elongation)” ve “dairesellik (compactness)” faktörleriyle (Çizelge 1) açıklanmakta ve aşağıda belirtilen formüllerle hesaplanmaktadır (UTHSCSA, 1997). Görüntü analizinde her leke için şekil faktörü kullanılarak ölçüm dışı bırakılacak lekeler için standart kabuller yapılabilir de bu konuda yapılmış bir araştırma bulunmamaktadır. Suya duyarlı kart örneklerinde, ölçüm dışı bırakılacak lekelerin standart bir değere göre seçilmesi, ölçümler arasındaki farklılıkları giderebilir.

$$R = (4 \cdot \pi \cdot A) / \text{Ç}^2$$

$$E = L_B / L_K$$

$$C = [(4 \cdot A) / \pi]^{1/2} / L_B$$

R : Yuvarlaklık (roundness)

E : Uzanım (elongation)

C : Dairesellik (compactness)

A : Alan ($\pi \cdot D^2 / 4$)

Ç : Çevre ($\pi \cdot D$)

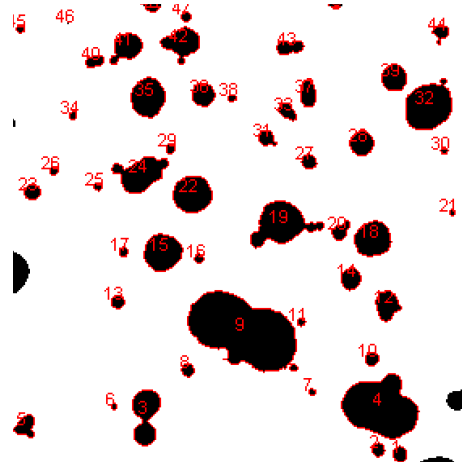
L_B : Büyük eksen uzunluğu

L_K : Küçük eksen uzunluğu

D : Çap

Çizelge 1. Leke şekil özellikleriyle ilgili örnek bir uygulama

Leke No	Uzanım (elongation)	Yuvarlaklık (roundness)	Dairesellik (compactness)
2	1.123	0.883	0.957
3	2.000	0.559	0.683
9	1.943	0.550	0.708
10	1.109	1.050	1.033
15	1.085	0.927	0.959
19	1.794	0.498	0.656
20	1.473	0.818	0.804
25	1.000	1.110	1.089
32	1.338	0.728	0.822
33	1.903	0.762	0.813
37	1.894	0.808	0.789
41	1.493	0.664	0.775



3. KANTİTATİF ANALİZLER

3.1. Yapay Örnekleme Materyallerinin Gerçek Hedefi Temsil Edebilme Özelliği

Yaprak ilaçlamasında hedefe taşınan damlaların yüzeyde tutunma etkinliği, boyutuna bağlı olduğu gibi, hedef alınan yüzeyin özelliğine göre de değişebilmektedir (Smith et al., 2000). Salyani and Hoffmann (1996) tarafından yürütülen bir araştırmada, yapay örneklerin gerçek yaprak özelliğini yansıtmadığı, özellikle uygulamadan sonra yaprak örneklerine göre yüzeyde tutunan madde miktarının daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle araştırmalarda yapay örneklerin gerçek hedefi temsil edebilme özelliklerinin göz önünde bulundurulması gerekir. Bunun yanı sıra gerek ilaç tutunması gerekse sürüklenme ölçümlerinde deneme öncesinde yapılan

ön hazırlık, örneklerin deneme yerine yerleştirilmesi ve uygulama sonrası sınıflandırılarak analiz ortamına taşınması için, daha fazla zamana ihtiyaç duyulmaktadır.

Kantitatif değerlendirmelerde kullanılan örnekleme materyallerine göre ilaç uygulama performansını iki farklı açıdan değerlendirmek mümkün olabilir:

(1) Yapay örnekleme materyali olarak filtre kağıdı, petri kabı gibi yüzeylerin kullanılması uygulama performansının, ilacın hedefe taşınma etkinliği yönüyle değerlendirilmesini gerekli kılmaktadır. Filtre kağıdında yüzey akışı olmadığından, hedefe ulaşan damlaların tümü, çok yüksek hacimli uygulamalar dışında, yüzeyde tutunabilmektedir. Petri kabı örneklerinde ise ilaç damlalarının tümü, kap içerisinde toplanmaktadır. Dolayısıyla her iki örnekleme materyalinde, ilaç damlalarının yüzeye taşınabilen kısmı analiz edilmektedir.

(2) Alüminyum şerit gibi yüzeyi oldukça pürüzsüz olan örneklerde, ilaç damlalarının yüzeyde tutunma direnci düşüktür. Bu nedenle yüzey akışı meydana gelmektedir. Dolayısıyla bu tür örnekleme materyalleri, filtre kağıdının ve yaprak yüzeyinin özelliklerini taşımadığından (Salyani and Hoffmann, 1996) uygulama performansının, ilaç tutunma etkinliği yönüyle değerlendirilmesini gerekli kılmaktadır.

3.2. Örnekleme Materyallerinde Maddenin Geri Kazanımı

Püskürtme sıvısına pestisit yerine karıştırılan fluoresans ve boyar maddelerde öncelikli olarak aranan özellik, uygulama sonrasında yüzeyde tutunan maddenin yıkanarak kolay bir şekilde geri kazanılmasıdır. Geri kazanım oranı, yüzeyden yıkanarak ölçülen madde miktarının, gerçekte yüzeyde tutunan madde miktarına oranı olup bu değer bir olması beklenir. Örnekleme materyalinin türü, renk maddesi ve yüzeyden yıkanabilirliği, yıkama süresi ve kullanılan çözücünün özelliği; maddenin geri kazanımını etkileyen faktörlerdir.

3.3. İlaç Tutunmasında Örnekleme Yüzeyi Olarak Yaprak Örneklerinin Kullanılması

Uygulamada hedef alınan yüzeyin özelliği, damlanın tutunma direncini değiştirmektedir. Smith et al. (2000) tarafından yürütülen bir araştırma sonucuna göre, yüzeyi oldukça pürüzsüz, uzun tüylü sık yoğunlukta, kısa tüylü sık yoğunlukta ve yüzeyinde kalın ve mumsu tabakaya sahip yapraklarda, 140 µm çaplı damlaların tutunma etkinliği, sırasıyla %99, %77, %65 ve %55 olarak bulunmuştur. Damla boyutundaki her 100 µm'lik artışın tutunma etkinliğini, anılan özelliklerdeki yapraklarda sırasıyla %16, %10, %8 ve %6 oranında azalttığı belirlenmiştir. Bu nedenle uygulama performansının belirlenmesinde yaprak örneklerinin kullanılması, özellikle tarla uygulamalarında daha gerçekçi bulguların elde edilmesini sağlamaktadır.

3.4. Yaprak Örneklerinin Kullanımını Sınırlayan Etmenler

Yüzeyde tutunan madde miktarını belirlemek için yaprak örnekleri kullanıldığında zamandan tasarruf edilmekte ve örnekleme sayısını arttırmak mümkün olmaktadır. Ancak birim alanda tutunan madde miktarını belirleyebilmek için yaprak alanının belirlenmesi, örnek sayısının fazla olması durumunda da soğutucuda muhafaza edilmesi ve yaprağın özsuyunu kaybetmeden kısa sürede yıkama işlemine tabi tutulması gerektiği belirtilmiştir (Salyani and Whitney, 1988).

3.5. Yıkama Yönteminde Yapay Yüzeyler ile Yaprak Örneklerinin Karşılaştırılması

Filtre kağıdında tutunan maddenin tamamen yıkanabilmesi için, belirli bir süre çözücüde bekletilmesi gerekir. Yaprak yüzeyinde tutunan maddenin çözücüye karışma zamanı, filtre kağıtlarına göre daha kısadır. Ancak yaprağın tümü yıkandığından, her örnek için yaprak yüzey alanının ayrıca ölçülmesi gerekmekte ve bu durum analiz süresini uzatmaktadır. Yapay örnekleme materyalleriyle karşılaştırıldığında bu yöntemin başlıca dezavantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Yaprak yüzeyindeki pestisit kalıntıları, toz vb. yabancı maddelerin çözücüye karışması,
- Yıkama anında yaprak özsuyunun çözücüye bulaşması,
- Yaprak, yıkama anında çözeltiyi bir miktar absorbe etmesidir (Pergher, 2001).

Bu etmenler, çözeltinin konsantrasyonunu değiştirdiği için yüzeyde tutunan madde miktarının da değişmesine neden olmaktadır (MacIntyre-Allen et al., 2007). Bazı araştırmalarda yaprağın her iki yüzeyini yıkamak için çift taraflı yıkama aparatı (Şekil 2) kullanılmıştır (Coates, 1996; Coates and Palumbo, 1997; Scudeler and Raetano, 2006). Bu aparatla yıkama yapıldığında, yaprak özsu çözücüye bulaşmamakta ve yıkama süresi kısaldığından çözücünün yaprak tarafından absorbe edilme riski elimine edilmektedir. Çift taraflı yıkama aparatının sağladığı diğer avantajlar şu şekilde sıralanabilir:

- Örnekleme alanı sabit olduğundan, yaprak yüzey alanının ölçülmesine gerek duyulmamakta,
- Yıkama işlemi tarla koşullarında yapılabilmekte,
- Yıkanan örnekler, konularına göre kolayca sınıflandırılabilen,
- Yıkama işlemi uygulamadan hemen sonra yapılabilmekte,
- Yaprak, özsuyunu kaybetmeden yıkanabilmekte,
- Yaprak örneklerinin laboratuvara taşınması sırasında bulunduğu kaba temas ederek muhtemel madde kaybı önlenmekte,
- Yıkama süresi kısa olduğundan zamandan tasarruf edilmekte,
- Yıkama işlemi pratik bir şekilde yapıldığından örnek sayısı arttırılabilmektedir.



Şekil 2. Çift taraflı yıkama aparatıyla yaprağın yıkanması

3.6. Pestisit Uygulamalarında Kantitatif Analizler

Pestisit uygulamalarında yüzeye taşınan aktif madde miktarının kantitatif olarak ölçülmesi için sıvı veya gaz kromatografisi (Womac et al., 1992; Fox et al., 1993a; Mulrooney et al., 1997; Smith et al., 2000) ve atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Derksen and Gray, 1995; Pezzi and Rondelli, 2000; Scudeler and Raetano, 2006) gibi cihazlar kullanılmaktadır. Ancak analiz prosedürleri oldukça karmaşık olan bu yöntemlerde, ölçümler için uzun bir zaman gerekmekte ve örnek sayısının fazla olması durumunda bu yöntem, zaman ve ekonomik açıdan pratik olmamaktadır (Pergher, 2001).

Yüzeyde tutunan pestisit kalıntısının yıkanmasında daha çok HNO_3 gibi asit içerikli çözücüler (Hoffmann and Salyani, 1996) veya pH'ı ayarlamak için sodyum karbonat (Zhu et al., 2004) gibi katkıları kullanılmaktadır. Yöntem gereği her yıkanan örnek, ayrı bir işlemi gerektirdiğinden hata oranı artmakta ve toplam örnek sayısı için daha fazla çözücüye gereksinim duyulmaktadır. Bu durum denemenin ekonomik boyutunu artırdığı gibi, analiz süresinin uzamasına neden olmaktadır.

3.7. Püskürtme Sıvısına Karıştırılan Renk Maddeleri

Kantitatif analizler için uygulamalarda pestisit yerine indikatör olarak çok çeşitli fluoresans ve boyar maddeler kullanılmaktadır (Çizelge 2). Fluoresans maddeler fluorometrik esaslara göre analiz edilirken, boyar maddelerin analizi kolorimetrik veya

spektrofotometrik esaslara göre yapılmaktadır.

3.8. Renk Maddelerinde Bozulma

Kantitatif ölçümlerde pestisit yerine kullanılan renk maddeleri, örnek sayısının fazla olması durumunda araştırmanın maliyeti, analizlerin daha pratik ve kısa zamanda yürütülmesi açısından avantajlar sağlamaktadır. Ancak denemeler açık hava koşullarında yürütüldüğünden bazı renk maddeleri solar radyasyon etkisiyle bozulmaktadır. Bozulma, renk maddelerinin kullanımını sınırlayan bir faktör olmamakla birlikte, dikkate alınması gereken nokta, güneşe maruz kalan maddedeki bozulma oranının düşük olması ve analiz sürecine kadar stabil kalabilmesidir. Fluoresans özellikli olmayanlar arasında solar radyasyondan etkilenme düzeyi en düşük renk maddesinin Tartrazine olduğu belirlenmiştir (Pergher, 2001). Zhu et al. (2004), püskürtme sıvısına karıştırılan fluoresans maddenin (sodyum tuzu, %30) solar radyasyondan etkilendiği varsayımıyla, maddenin bozulma düzeyinin belirlenmesine yönelik ön araştırma yürütmüşlerdir. Bunun için $0.264 \mu\text{g}/\mu\text{l}$ konsantrasyonda hazırlanan 12 adet petri kabına konulmuştur. İlk grup karanlık ortamda, ikinci grup güneş altında (33°C ve $724 \text{ W}/\text{m}^2$) ve üçüncü grup açık havada gölgede bekletilmiştir. Her bir gruptan 10 dakika ara ile alınan petri kaplarına 40 ml saf su eklenmiş ve renk maddesinin çözücüye karışması sağlanmıştır.

Çizelge 2. İlaç uygulama performansının belirlenmesinde kullanılan renk maddeleri

Renk maddeleri	Literatür
Fluorescein (Acid Yellow 73)	Holownicki et al. (2000), Zhu et al. (2004)
Sodium Fluorescent	Jensen et al. (2001), Jensen and Lund (2006), Liu et al. (2006)
Rhodamine	Wang et al. (1995), Sumner et al. (2000a, 2000b)
Brilliant Sulpho Flavin (BSF)	Bozdoğan and Bayat (2005), Baetens et al. (2007)
BASO Red	Salyani and Cromwell (1992), Pergher (2001)
Tinopal	Fox et al. (1993b), Barber et al. (2003), MacIntyre-Allen et al. (2007)
Brilliant Red	Dursun ve Çilingir (1994)
Brilliant Blue (Acid Blue 9)	Derksen and Sanderson (1996), Palladini et al. (2005)
Fluorescent Yellow	Womac et al. (1992)
Uvitex OB	Almekinders et al. (1993)
Blankophur BA	Piché et al. (2000a, 2000b)
Acid Yellow 7	Zhu et al. (2002)
Tartrazine	Ade and Rondelli (2007), Ade et al. (2007), Balsari et al. (2007)

Sıvı kromatografi cihazında okuma yapılarak 0-110 dakika arasında her çözeltinin maksimum değeri kaydedilmiştir. Karanlık ortama bırakılan çözeltinin maksimum değeri değişmez (7470) iken, güneşte ve gölgede bekleyen çözeltilerde ilk 30 dakika boyunca azalma kaydedilmiş ve bu süreden sonra ölçüm değeri sabit kalmıştır (güneşte 1635, gölgede 4440). İlaç penetrasyonunu belirlemek için bitkinin üst bölgesinden alınan örnekler için ölçümler 7470/1635 oranıyla, bitkinin orta ve alt bölgesinden alınan örnekler için ölçümler ise 7470/4440 oranıyla yapılmıştır. Böylece yıkanan örneğin konsantrasyonu, bozulmamış örneğin derişğine dönüştürülmüştür.

Hall et al. (1992), püskürtme sıvısına karıştırılan sekiz farklı fluoresans maddenin (Uvitex EC, Uvitex OB, Tinopal CBS-X, Keyacid Red 400%, Rhodamine WT, Rhodamine B, Rhodamine B Ex. 500%, Brilliant Sulphaflavine 40% a.i.) laboratuvar ve depolama koşullarında bozulma düzeylerini araştırmışlardır. Her birinden 1000 ppm (1g/l) konsantrasyonda çözelti hazırlanmış, şerit ve filtre kağıdı örneklerine 50 adet damla (350 µm) bırakılmıştır. Çözücü olarak Uvitex OB'de 2-propanol, diğerlerinde ise saf su kullanılmıştır. Madde değişimini belirlemek için örnekler normal laboratuvar koşullarında (22 °C) ışıklı ve karanlık ortama bırakılmış (0-100 min), ayrıca depolama koşullarının etkisini incelemek için 41-45 gün boyunca soğutucuda (-10 °C) muhafaza edilmiştir. Araştırma sonucuna göre, laboratuvar koşullarında ışığa maruz kalan Uvitex EC'nin fluoresans düzeyinin %82, karanlık ortamda %16 oranında azaldığı saptanmış ve sürüklenme ölçümleri için elverişsiz olduğu bildirilmiştir. Laboratuvar koşullarında ışıklı ve karanlık ortama bırakılan Uvitex OB, Keyacid Red 400% ve Brilliant Sulphaflavine 40% a.i.'nin fluoresans düzeyinde hiçbir değişim gerçekleşmemiş, diğerlerinde düşük oranlarda azalmalar saptanmıştır. Soğutucuda muhafaza edilen örneklerin fluoresans değişimi en düşük Brilliant Sulphaflavine'de (%0-%7), en yüksek Tinopal CBS-X'de (%17-%55) bulunmuştur.

Salyani (1993), ilaçlama performansının değerlendirilmesinde püskürtme sıvısı olarak kullanılan fluoresans özellikli maddelerde (Basonyl Red 485, Eosine OJ, Tinopal CBS-X) solar radyasyonun, maddenin bozulma düzeyine olan etkilerini araştırmıştır. 10 mg/l, 100 mg/l ve 1000 mg/l konsantrasyonlarda hazırlanan karışımlar polyester esaslı yüzeylere ve filtre kağıtlarına uygulanmıştır. Bu çözeltilerden 1 µl, 2 µl ve 4 µl hacminde alınmış ve yüzeylere sırasıyla 12, 6 ve 3 adet damla bırakılmıştır. Örneklerin tümü 5-120 dakika süreyle güneş ışığına (0.125 MJ/m² ve 3.963 MJ/m²) maruz bırakılmış ve laboratuvar ortamına alınarak, saf su ile yıkanmıştır. Fluorometrik esaslara göre analiz edilen çözeltilerin değişiminde konsantrasyonun ve örnekleme materyalinin önemli bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Maddenin değişimi, düşük konsantrasyonlarda daha yüksek bulunmuştur. Filtre kağıdında tutunan Eosine ve Tinopal ile polyester

esaslı yüzeyde tutunan Basonyl'ın değişim düzeyi, daha yüksek çıkmıştır. Maddenin bozulmasında damla boyutunun önemli olmadığı bildirilmiştir.

4. ÖNERİLER

İlaç uygulama performansını belirlemek için yürütülen araştırmalarda, gerek örnekleme materyalinin neden olduğu, gerekse renk maddelerinden kaynaklı değişimlerin önceden belirlenmesi, yöntemin uygunluğu ve deneme bulgularının güvenilirliği açısından önem taşımaktadır. Kalitatif ve kantitatif analizlerde, ölçüm hatalarını minimize etmek için aşağıda belirtilen konuların göz önünde bulundurulması gerekir:

- Suya duyarlı kart yönteminde, leke analizi için görüntülerin yüksek çözünürlükte analiz ortamına aktarılması gerekir.
- Sabah vakitlerinde yaprak yüzeyinin çiğ nedeniyle nemlenmesi ve sulamadan sonra bitki tacı içinde artan nem oranı, suya duyarlı kartların özelliğini bozmaktadır. Bu nedenle, gün içerisinde örnekleme için uygun bir zamanda yapılması gerekir.
- Suya duyarlı kart yüzeyinde leke analizi yapmak için görüntüye 0-255 aralığında uygun bir eşik verilmesi gerekir. Bu eşik değeri, görüntünün ortalama grilik seviyesi esas alınarak hesaplanır.
- Suya duyarlı kart görüntülerinde, damla boyut analizi yapmak için birbiriyle bitişik ya da üst üste binen lekelerin seçilerek elimine edilmesi gerekir.
- Filtre kağıdı gibi sıvıyı absorbe eden yapay örnekleme materyallerinde, maddenin geri kazanımı (yıkanabilirlik) incelenmeli ve yıkama yöntemine uygun olup olmadığı araştırılmalıdır.
- Yaprak yüzeyinde önceden var olan pestisit kalıntıları, yıkamayla çözücüye karışarak konsantrasyonun değişmesine neden olmaktadır. Bu nedenle, deneme alanının ilaçlanmamış olması gerekir.
- Yıkama sırasında yaprağın özsu, çözücüye karışarak konsantrasyonun değişmesine neden olmaktadır. Ölçümleri normalize etmek için konsantrasyon değişim aralığının belirlenmesi gerekir.
- Yıkama için toplanan yaprak örneklerinin tozlu ya da çamurlu olması, çözücünün kirlenmesine neden olmaktadır. Bu durumda yapay örnekleme materyalleri kullanılabilir.
- Püskürtme sıvısına karıştırılan bazı boyar maddeler, güneşe maruz kaldığında bozulmaktadır. Bozulma oranının belirlenerek ölçümlerin normalize edilmesi gerekir. Bu durum, yüzeyde tutunan gerçek madde miktarının belirlenmesi açısından önemlidir.
- Boyar maddenin bozulma oranı, zamanla değişmemelidir. Ön araştırma yaparak, maddenin belirli bir zaman diliminde, bozulma karakteristiği incelenmelidir.

5. KAYNAKLAR

- Ade, G., Rondelli, V., 2007. Performance of an air-assisted boom sprayer in the control of Colorado beetle infestation in potato crops. *Biosystems Engineering*, 97: 181-187.
- Ade, G., Molari, G., Rondelli, V., 2007. Recycling tunnel sprayer for pesticide dose adjustment to the environment. *Transactions of the ASABE*, 50(2): 409-413.
- Almekinders H., Ozkan, H. E., Reichard, D. L., Carpenter, T. G., Brazee, R. D., 1993. Deposition efficiency of air-assisted, charged sprays in a wind tunnel. *Transactions of the ASAE*, 36(2): 321-325.
- Anonymous, 2002. Water sensitive paper for monitoring spray distributions. CH-4002. Basle, Switzerland: Syngenta Crop Protection AG.
- Baetens, K., Nuyttens D., Verboven, P., Schampheleire, M. De, Nicolai, B., Ramon, H., 2007. Predicting drift from field spraying by means of a 3D computational fluid dynamics model. *Computers and Electronics in Agriculture*, 56(2): 161-173.
- Balsari, P., Marucco, P., Tamagnone, M., 2007. A test bench for the classification of boom sprayers according to drift risk. *Crop Protection*, 26(10): 1482-1489.
- Barber, J. A. S., Parkin, C. S., Chowdhury, A. B. M. N. U., 2003. Effect of application method on control of powdery mildew (*Blumeria graminis*) on spring barley. *Crop Protection*, 22: 949-957.
- Bayat, A., Bozdogan, N. Y., 2005. An air-assisted spinning disc nozzle and its performance on spray deposition and reduction of drift potential. *Crop Protection*, 24: 651-960.
- Bozdogan, N. Y., Bayat, A., 2005. Spray deposition and drift potential of an air-assisted atomizer (Turbofan® Sprayhead) in spraying cotton plants. *Proceedings of the 9th International Congress on Mechanization and Energy in Agriculture & 27th International Conference of CIGR Section IV: The Efficient Use of Electricity Renewable Sources in Agriculture*, Sep., İzmir, 27-29.
- Coates, W., Palumbo, J., 1997. Deposition, off-target movement, and efficacy of Capture™ and Thiodan™ applied to cantaloupes using five sprayers. *Applied Engineering in Agriculture*, 13 (2): 181-188.
- Coates, W., 1996. Spraying technologies for cotton: Deposition and Efficacy. *Applied Engineering in Agriculture*, 12 (3): 287-296.
- Degré, A., Mostade, O., Huyghebaert, B., Tissot, S., Debouche, C., 2001. Comparison by image processing of target supports of spray droplets. *Transactions of the ASAE*, 44 (2): 217-222.
- Derksen, R. C., Gray, R. L., 1995. Deposition and air speed patterns of air-carrier apple orchard sprayers. *Transactions of the ASAE*, 38(1): 5-11.
- Derksen, R. C., Sanderson, J. P., 1996. Volume, speed, and distribution technique effects on poinsettia foliar deposits. *Transactions of the ASAE*, 39(1): 5-9.
- Dursun, E., Çilingir, İ., 1994. Döner diskli memede elektostatik yükleme etkinliğinin belirlenmesi. *Tarımsal Mekanizasyon 15. Ulusal Kongresi*, 221-230, 20-22 Eylül, Antalya.
- Fox, R. D., Hall, F. R., Reichard, D. L., Brazee, R. D., Krueger, H. R., 1993a. Pesticide tracers for measuring orchard spray drift. *Transactions of the ASAE*, 9(6): 501-505.
- Fox, R. D., Reichard, D. L., Brazee, R. D., Krause, C. R., Hall, F. R., 1993b. Downwind residues from spraying a semi-dwarf apple orchard. *Transactions of the ASAE*, 36(2): 333-340.
- Fox, R. D., Salyani, M., Cooper, J. A., Brazee R. D., 2001. Spot size comparisons on oil- and water- sensitive paper. *Applied Engineering in Agriculture*, 17(2): 131-136.
- Franz, E., 1993. Spray coverage analysis using a hand-held scanner. *Transactions of the ASAE*, 36(5): 1271-1278.
- Gupta, C. P., Duc, T. X., 1996. Deposition studies of a hand-held air-assisted electrostatic sprayer. *Transactions of the ASAE*, 39(5): 1633-1639.
- Hall, F. R., Kirchner, L. M., Downer, R. A., 1992. Some practical limitations of fluorescent tracers used to measure off-target pesticide deposition. *Pesticide Formulations and Application System: 12th Volume, ASTM STP 1146*. Bala N. Divisetti, David, G. Chasin and Paul D. Berger, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- Hoffmann, W. C., Salyani, M., 1996. Spray deposition on citrus canopies under different meteorological conditions. *Transactions of the ASAE*, 39(1): 17-32.
- Holownicki, R., Doruchowski, G., Godyn, A., Swiechowski, W., 2000. Variation of spray deposit and loss with air-jet directions applied in orchards. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 77(2): 129-136.
- Jensen, P. K., Lund, I., 2006. Static and dynamic distribution of spray from single nozzles and the influence on biological efficacy of band applications of herbicides. *Crop Protection*, 25: 1201-1209.
- Jensen, P. K., Jørgensen, L. N., Kirknel, E., 2001. Biological efficacy of herbicides and fungicides applied with low-drift and twin-fluid nozzles. *Crop Protection*, 20: 57-64.
- Liu, Q., Cooper, S. E., Qi, L., Fu, Z., 2006. Experimental study of droplet transport time between nozzles and target. *Biosystems Engineering*, 95(2): 151-157.
- MacIntyre-Allen, J. K., Tolman, J. H., Scott-Dupree, C. D., Harris, C. R., 2007. Confirmation by fluorescent tracer of coverage of onion leaves for control of onion thrips using selected nozzles, surfactants and spray volumes. *Crop Protection*, 26(11): 1425-1433.
- Marçal, A. R. S., Cunha, M., 2008. Image processing of artificial targets for automatic evaluation of spray quality. *Transactions of the ASABE*, 51(3): 811-821.
- Mulrooney, J. E., Howard, K. D., Hanks, J. E., Jones, R. G., 1997. Application of ultra-low volume malathion by air-assisted ground sprayer for boll weevil (Coleoptera: Curculionidae) control. *Journal of Economic Entomology*, 90(2): 639-645.
- Palladini, L. A., Raetano, C. G., Velini, E. D., 2005. Choice of tracers for the evaluation of spray deposits. *Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.)*, 62(5): 440-445.
- Panneton, B., 2002. Image analysis of water sensitive cards for spray coverage experiments. *Applied Engineering in Agriculture*, 18(2): 179-182.
- Parnell, M. A., King, W. J., Jones, K. A., Ketunuti, U., Wetchakit, D., 1999. A comparison of motorized knapsack mistblower, medium volume application, and spinning disk, very low volume application, of *Helicoverpa armigera* nuclear polyhedrosis virus on cotton in Thailand. *Crop Protection*, 18: 259-265.
- Pergher, G., 2001. Recovery rate of tracer dyes used for spray deposit assessment. *Transactions of the ASAE*, 44(4): 787-794.
- Pezzi, F., Rondelli, V., 2000. The performance of an air-assisted sprayer operating in vines. *Journal of*

- Agricultural Engineering Research, 76: 331-340.
- Piché, M., Panneton, B., Thériault, R., 2000a. Field evaluation of air-assisted boom spraying on broccoli and potato. Transactions of the ASAE, 43(4): 793-799.
- Piché, M., Panneton, B., Thériault, R., 2000b. Reduced drift from air-assisted spraying. Canadian Agricultural Engineering, 43(3): 117-122.
- Pierce, R. A., Ayers, P. D., 2001. Evaluation of deposition and application accuracy of a pulse width modulation variable rate field sprayer. ASAE Paper No. 011077. St. Joseph, Mich.: ASAE.
- Salyani, M., Cromwell, R. P., 1992. Spray drift from ground and aerial applications. Transactions of the ASAE, 35(4): 1113-1120.
- Salyani, M., Fox, R. D., 1994. Performance of image analysis for assessment of simulated spray droplet distribution. Transactions of the ASAE, 37(4): 1083-1089.
- Salyani, M., Fox, R. D., 1999. Evaluation of spray quality by oil-water sensitive papers. Transactions of the ASAE, 42(1): 37-43.
- Salyani, M., Hoffmann, W. C., 1996. Air and spray distribution from an air-carrier sprayer. Applied Engineering in Agriculture, 12(5): 539-545.
- Salyani, M., Whitney, J. D., 1988. Evaluation of methodologies for field studies of spray deposition. Transactions of the ASAE, 31(2): 390-395.
- Salyani, M., 1993. Degradation of fluorescent tracer dyes in spray applications. Pesticide Formulation and Application System: 13th Volume, ASTM STP 1183, P. D. Berger, B. N. Devisetty, and F. R. Hall, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- Salyani, M., 1999. A technique for stabilizing droplet spots on oil-sensitive paper Transactions of the ASAE, 42(1): 45-48.
- Sánchez-Hermosilla, J., Medina, R., 2004. Adaptive threshold for droplet spot analysis using water-sensitive paper. Applied Engineering in Agriculture, 20(5): 547-551.
- Scudeler, F., Raetano, C. G., 2006. Spray deposition and losses in potato as a function of air-assistance and sprayer boom angle. Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.), 63, (6), November/December, 515-521.
- Smith, D. B., Askew, S. D., Morris, W. H., Shaw, D. R., Boyette, M., 2000. Droplet size and leaf morphology effects on pesticide spray deposition. Transactions of the ASAE, 43(2): 255-259.
- Sumner, H. R., Herzog, G. A., Sumner, P. E., Bader, M., Mullinix, B. G., 2000a. Chemical application equipment for improved deposition in cotton. The Journal of Cotton Science, 4: 19-27.
- Sumner, H. R., Rains, G. C., Sumner, P. E., 2000b. String collectors to determine lag time of injection sprayers. Applied Engineering in Agriculture, 16(5): 471-476.
- UTHSCSA, 1997. Object Analysis Plug-In. UTHSCSA Image Tool Software, Version 2.0, User's Guide, p: 55.
- Wang, L., Zhang, N., Slocombe, J. W., Thierstein, G. E., Kuhlman, D. K., 1995. Experimental analysis of spray distribution pattern uniformity for agricultural nozzles. Applied Engineering in Agriculture, 11(1): 51-55.
- Wolf, R. E., 2005. Comparing downwind spray droplet deposits of four flat-fan nozzle types measured in a wind tunnel and analyzed using DropletScan™ software. Applied Engineering in Agriculture, 21(2): 173-177.
- Womac, A. R., Mulrooney, J. E., Scott, W. P., 1992. Characteristics of air-assisted and drop-nozzle sprays in cotton. Transactions of the ASAE, 35(5): 1369-1376.
- Womac, A., Etheridge, R., Seibert, A., Hogan, D., Ray, S., 2001. Sprayer speed and venture-nozzle effects on broadcast application uniformity. Transactions of the ASAE, 44(6): 1437-1444.
- Zhu, H., Dorner, J. W., Rowland, D. L., Derksen, R. C., Ozkan, H. E., 2004. Spray penetration into peanut canopies with hydraulic nozzle tips. Biosystems Engineering, 87(3): 275-273.
- Zhu, H., Rowland, D. L., Dorner, J. W., Derksen, R. C., Sorensen, R. B., 2002. Influence of plant structure, orifice size, and nozzle inclination on spray penetration into peanut canopy. Transactions of the ASAE, 45(5): 1295-1301.