

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

**KASTAMONU MERKEZ KÖYLERİNDE ÜRETİLEN BAZI SEBZELERİN
YASAKLI ORGANOKLORLU PESTİSİT DÜZEYLERİNİN
BELİRLENMESİ**

Şükran ASLAN

**Danışman
Jüri Üyesi
Jüri Üyesi**

**Dr. Öğr. Üyesi Nesrin İÇLİ
Doç. Dr. Hilal YILDIZ
Dr. Öğr. Üyesi Deren TAHMAS KAHYAOĞLU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
SÜRDÜRÜLEBİLİR TARIM VE TABİİ BİTKİ KAYNAKLARI
ANABİLİM DALI**

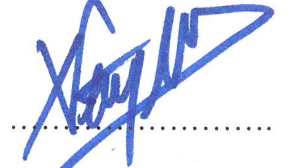
KASTAMONU-2019

TEZ ONAYI

Şükran ASLAN tarafından hazırlanan "**Kastamonu Merkez Köylerinde Üretilen Bazı Sebzelerin Yasaklı Organoklorlu Pestisit Düzeylerinin Belirlenmesi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve **oy birliği** ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Sürdürülebilir Tarım Ve Tabii Bitki Kaynakları Ana Bilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Nesrin İÇLİ
Kastamonu Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Hilal YILDIZ
Nevşehir Hacı Bektaş Veli
Üniversitesi



Jüri Üyesi

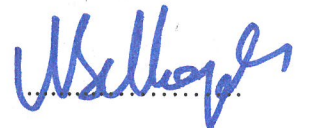
Dr. Öğr. Üyesi Deren
TAHMAS KAHYAOĞLU
Kastamonu Üniversitesi



02/07/2019

Enstitü Müdürü

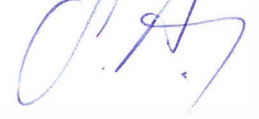
Doç. Dr. Nur BELKAYALI



TAAHHÜTNAME

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildirir ve taahhüt ederim.

Şükran ASLAN



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KASTAMONU MERKEZ KÖYLERİNDE ÜRETİLEN BAZI SEBZELERİN YASAKLI ORGANOKLORLU PESTİSİT DÜZEYLERİNİN BELİRLENMESİ

Şükran ASLAN
Kastamonu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Sürdürülebilir Tarım ve Tabii Bitki Kaynakları
Ana Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Nesrin İÇLİ

Bu çalışmada Kastamonu Merkez Köylerinde üretim yoğunluğu en fazla olan sebzelerden sarımsak, patates ve semizotu oluşan toplam 35 adet numunede bulunan yasaklı organoklorlu pestisit kalıntı düzeyleri GC/MS yöntemiyle belirlenmiştir. Bu çalışmada incelediğimiz 23 Organoklorlu Pestisit (OKP)'den 20 tanesi en az bir numunede tespit edilmiştir. En sık rastladığımız pestisit kalıntısı 35 numunenin 10'unda tespit edilen p,p'-DDT olmuştur. Çalışmamızda 24 sebze numunesinde en az 1 pestisit kalıntısı tespit edilirken (%67) 12 numunede hiç bir pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Bir sarımsak numunesinde tespit edilen OKP kalıntılarının bazılarının (Σ DDT, aldrin ve dieldrin, metoksiklor, endosulfanlar, HCH'ler, heptaklorlar ve endrin) konsantrasyonları MRL'lerden oldukça yüksek bulunmuştur. Bu sarımsak numunesinin MRL'leri aşanları bu limitlerin yaklaşık 28 katı (alfa-HCH) ila 90 katı (aldrin+dieldrin) arasındadır.

Anahtar Kelimeler: Organoklorlu pestisit, sebze, toksisite, GC-MS, QuEChERS

2019, 42 sayfa

Bilim Kodu: 1214

ABSTRACT

MSc. Thesis

DETERMINATION OF BANNED ORGANOCHLORINE PESTICIDE LEVELS OF SOME VEGETABLES PRODUCED IN KASTAMONU CENTRAL VILLAGES

Şükran ASLAN
Kastamonu Univercity
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Sustainable Agriculture and Natural Plant Resources
Master of Science

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Nesrin İÇLİ

In this study, forbidden organochlorine pesticide residues in garlic, potato and purslane, which are the most concentrated vegetables in Kastamonu Central Villages, were determined by GC / MS method. Twenty of the 23 OCPs we examined in this study were detected in at least one sample. The most common pesticide residue was p, p'-DDT detected in 10 of 35 samples. In our study, at least 1 pesticide residue was detected in 24 vegetable samples (67%) and no pesticide residue was found in 12 samples. The concentrations of some of the OKP residues (Σ DDT, aldrin and dieldrin, methoxychlor, endosulfans, HCHs, heptachlor and endrin) detected in a garlic sample were found to be significantly higher than MRLs. Exceeding the MRLs of this garlic sample is about 28 times (alpha-HCH) to 90 times (aldrin + dieldrin) of these limits.

Keywords: Organochlorinated pesticide, vegetable, toxicity, GC-MS, QuEChERS

2019, 42 pages

Science Code: 1214

TEŞEKKÜR

Tez konumun verilmesinde, araştırmamın ve tez yazımının her aşamasında desteğini esirgemeyen, çok büyük emekleri olan değerli hocam ve danışmanım Dr. Öğretim Üyesi Nesrin İÇLİ'ye çalışmam boyunca beni motive edip titiz ve hevesli olarak çalışmaya yönlendirdiği için sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Bu araştırmayı maddi olarak destekleyen Kastamonu Üniversitesi Rektörlüğü'ne, araştırmamda kullanılan materyallerin teminine destek veren BAP'a (K-HIZDES/2017-15) alışmamın laboratuvar aşamalarında bana titizlikle yardımcı olan ve emeği geçen çok sayıdaki numunenin analizinde sabırla zamanlarını ayıran Merlab personeline ve arkadaşım Kübra ESKİOğLU'na ayrıca numune temin etme aşamasında araç ve eleman desteği sağlayan Kastamonu Ziraat Odası'na teşekkür ederim.

Son olarak manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve çalışma arkadaşlarıma teőekkürlerimi bir borç bilirim.

Şükran ASLAN
Kastamonu, Temmuz, 2019

İÇİNDEKİLER

	sayfa
TEZ ONAYI.....	ii
TAAHHÜTNAME.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ	x
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL ÇERÇEVE	7
3.YÖNTEM.....	14
3.1. Materyal.....	14
3.1.1. Numunelerinin Temin Edilmesi	14
3.1.2. Numunelerin Hazırlanması.....	14
3.1.3.Kullanılan Araçlar	16
3.1.4. Kullanılan Kimyasallar.....	17
3.2. Yöntem	18
3.2.1. Ekstraksiyon	18
3.2.2. QuEChERS Ekstraksiyon Metodu.....	18
3.2.3. Clean-up.....	18
3.2.4. Sebze Numunelerinde Nem Tayini.....	20
3.2.5. Sebze Numunelerinde Kül Tayini	21
3.2.6. Sebze Numunelerinde pH Tayini.....	22
3.3. İstatistiksel Analiz	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	23
4.1.Sonuçların istatistiki değerlendirilmesi	32
5. SONUÇLAR	36
KAYNAKLAR	38
ÖZGEÇMİŞ	42

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

MRL	Türk Gıda Kodeksi ve Avrupa Birliği'nce Belirlenen Maksimum Kalıntı Düzeyi
ml	Mililitre
ng	Nanogram
ng/g	Nanogram/Gram
ng/m	Nanogram/Metre
ppt	Trilyonda bir
ppb	Milyarda bir
ppm	Milyonda bir

Kısaltmalar

LC-MS/MS	Sıvı Kromatografisi/Kütle Spektrometresi
FAO/WHO	Gıda ve Tarım Örgütü/ Dünya Sağlık Örgütü
BHC	Benzenheksaklorür
DDT	Diklorodifeniltrikloroetan
Σ DDT	DDT ve Türevleri
K _a	Kuru Ağırlık
GC-MS	Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi
HCH	Hekzaklorosikloheksan
KOK	Kalıcı Organik Kirleticiler
OKP	Organoklorlu Pestisit
OFP	Organofosforlu Pestisit
DDE	Diklorodifenildikloroetilen
DDD	Diklorodifenildikloroetan
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrakerbonlar
PCB	Poliklorlu bifenil

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 3.1. Numune kodları ve anlamları	15
Tablo 3.2. GC-MS Analiz Koşulları	19
Tablo 3.3. İncelenen KOK' lerin sınıflandırılması.....	20
Tablo 4.1. Sebze Numunelerinde Nem, Kül, pH Tayini Sonuçları.....	23
Tablo 4.2. Pestisit analizi sonuçları	25
Tablo 4.3. TÜİK bitkisel üretim verileri ve kişi başı sebzelerin günlük tüketim miktarları	30
Tablo 4.4. Çalışmada tespit edilen pestisitlerin konsantrasyonlarının MRL ve ADI değerleri ile kıyaslanması.....	31
Tablo 4.5. Sebze gruplarına göre analiz parametrelerinin sonuçlarının karşılaştırılması	33
Tablo 4.6. Pestisit türlerine ait Spearman korelasyon testi sonuçları	34

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Sayfa

Fotoğraf 3.1. Öğütme Evresindeki Sebze Numuneleri	14
Fotoğraf 3.2. SHIMADZU QP 2010 ULTRA GC-MS cihazı	16



1.GİRİŞ

Pestisitler; tarımsal üretim aşamalarında (yetiştirme, depolama, taşıma, dağıtım veya çeşitli gıda ürünlerine dönüştürülmek üzere işleminden geçme gibi) pestlerin (böcekler, kemirgenler, istenmeyen bitkiler, virüsler bakteriler gibi) zararlılarını minimum düzeye indirmek için kullanılan kimyasal maddelerdir (Miller ve Leschewski, 2012).

Gıda ürünlerinde veya yemlerde pestisit kullanımını sonucu kalan maddelere pestisit kalıntıları denir. Pestisit kalıntıları, pestisitlerin dönüşüm ürünleri, metabolitleri, reaksiyon ürünleri ve toksikolojik önemi olabilen safsızlıklar gibi tüm pestisit türevlerini içerir. Bu kimyasal değişme veya parçalanma ürünleri de son kalıntı olarak ifade edilir (Tatlı, 2006).

İyi tarım uygulamaları (Good Agricultural Practices - GAP) ile üretimi yapılan gıda ürünlerinde veya yemlerde yasal olan pestisit kalıntı miktarları limitleri vardır. Bu limitleri, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Organizasyonu (FAO)' nun bünyesinde bulunan Kodeks Alimentarius Komisyonu (CAC), ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA), AB Komisyonu gibi kurumlar belirlemekte ve yönetmelikler düzenleyerek uygulamada bu limitlerin esas alınmasını sağlamaktadırlar. Son yıllardagıda ürünlerinde ve yemlerde pestisit kalıntı düzeylerinin araştırılması büyük önem kazanmıştır. Pestisit kalıntı düzeylerini belirlemek için yapılan analizler hem bakanlıkların laboratuvarlarında hem de özel laboratuvarlarda da yapılmaktadır (Tiryaki, 2003).

Pestisitler kullanım amaçlarına göre; insektisitler, herbisitler ve fungusitler olarak sınıflandırılmaktadır. Kimyasal yapılarına göre ise organoklorlular, organofosforlular, karbamatlar, doğal ve sentetik piretroidler olarak dört ana grup şeklinde sınıflandırılmaktadırlar (Saner vd., 2007).

Tarım ürünlerinin yapısına, pestisitlerin türüne, iklim koşullarına, formülasyon şekline ve uygulama miktarlarına göre pestisitlerin, uygulandıkları ürünlerde bileşimlerinin bozulmadan kalmasüreleri farklılık göstermektedir. Organofosforlu pestisitlerin

bileşimleri çoğunlukla kısa sürede kalıntı bırakmadan bozulur ya dakaybolur. Organoklorlu pestisitler (OKP) ise uzun süre tarım ürünleri üzerinde kalmaktadır (Tiryaki, 2010).

Güvenilir bir pestisit; üretim alanındaki zararlı canlıları kontrol edebilmesi, kültüre alınan ürünlere zarar vermemesi, zaman geçtikçe ekolojik olarak kabul edilebilir ürünlere dönüşmesi, uygulama alanının dışına yayılmaması ve uygulandığı alanda birikmemesi gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir (Kumburvd., 2005).

Yıllardır kullanılan pestisitler çeşitli yollarla havaya, suya ve toprağa karışmakta, bazı ürünlerde ise kalıntı olarak kalmakta veya çeşitli dokularda birikme eğilimi göstermektedirler (Türköz ve Hışıl, 2008).

Pestisitler çevrede, uygulandıktan sonra hemen sedimentasyon, adsorpsiyon ve buharlaşma gibi yollarla yayılırlar. Parçalanma ve dönüşümleri ise farklı kimyasal ve biyolojik aşamalarda gerçekleşir. Kimyasal aşamalar genellikle su ve atmosferde yükseltgenme, indirgenme, hidroliz ve fotoliz, biyolojik aşamalar ise toprakta ve üzerinde yaşayan canlılarda yükseltgenme, indirgeme, hidroliz ve birleşme reaksiyonları şeklinde gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar sonrasında daha çok veya daha az toksisiteye sahip yeni bileşikler ortaya çıkabilmektedir (Linde, 1994).

İnsanlarda pestisitlerden kaynaklanan zehirlenmeler deri, solunum veya sindirim yolları ile pestisitlerin vücuda alınmasıyla gerçekleşmektedir. Bu zehirlenmeler akut (bir defada tek bir dozdan) veya kronik (uzun sürede birikim sonucu) olmak üzere iki türdür. Kronik zehirlenme gıda ürünlerindeki pestisit kalıntılarının vücuda alımı ile oluşmaktadır ve akciğer hastalıkları, kanser, beyinde hasar, karaciğer ve böbrekte nekrozlar gibi etkileri görülebilmektedir. Pestisitlere uzun süre maruz kalındığında sinir sisteminde, solunum sisteminde, dolaşım sisteminde, sindirim sisteminde, deri ve gözlerde ciddi hasarlar görülebilmektedir (Tatlı, 2006).

Son yıllarda, bu şekilde görülen pestisit zararlarını minimum düzeye indirmeyi amaçlayan çalışmalarda büyük gelişmeler kaydedilmiştir ve bu çalışmaların sonucunda oldukça gelişmiş çoklu kalıntı (multiresidue) analizi metotları ortaya çıkmış ve günümüzde kullanılmaya başlanmıştır. Zirai ürünlerde yapılan bu tür çoklu

kalıntı analizlerinde aynı anda 100'den fazla pestisite ait kalıntı düzeyi belirlenebilmektedir (Yu vd., 1997). Solvent ile ekstraksiyon, sıvı-sıvı partision, sıvı-katı adsorbsiyon gibi geleneksel pestisit analiz metotları hala sıklıkla kullanılsa da, son dönemde kullanılmaya başlanan çoklu kalıntı analizleri daha seçici ekstraksiyon metotlarını içermektedir. Katı faz ekstraksiyonu ve super kritik sıvı ekstraksiyonu bu metotlardan bazılarıdır. Bu metotlar uygulanabilirliğinin ve seçiciliğinin iyi olması kadar doğruluğu ve kesinliğinin oldukça fazla olması nedeniyle de tercih edilmektedir. Bu yöntemlerle yapılan analizlerde analiz hızı ve otomasyon derecesi artmakta, analitik ve zararlı solvent atılımı azalmaktadır (Schenckvd., 1994; Voorheesvd., 1998; Yoshiivd., 1999; Fiddlervd., 1999; King 1998; Lehotayvd., 1995; Hopper 1997; Swamivd., 1997).Ekstrakte edilen pestisit kalıntılarının ayırımı, belirlenmesi ve miktarının saptanması, Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography - HPLC), Gaz Kromatografisi (GC) gibi cihazlarda oldukça seçici detektörler kullanarak yapılmaktadır. Bu konuda en çok tercih edilen elektron yakalama dedektörlü gaz kromatografisi (GC/ECD) ile pestisit kalıntılarının tanımlanması ve miktarsal analizlerinin yapılması, sonra da Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi (GC/MS) ile doğrulanmasıdır (Sherman,1999).

Pestisit analizleri uygulamasında prosedür, gıdaların ortalama üç dakika homojenizasyonu ve aseton veya etil asetat gibi çözücüler kullanılarak yapılan sıvı ekstraksiyonu ile başlar ve saflaştırma ve konsantrasyon işlemleri ile devam eder. Kullanılan yöntemler, gıda numunesinin aseton gibi solventlerle ekstrakte edilmesini ve sıvı-sıvı partisionla saflaştırılmasını daha sonrada GC/MS veya HPLC ile analizlerini kapsar (Jing ve Amirav, 1997).

Meyve ve sebzelerde farklı yapıdaki yüksek sayıda pestisit farklı matrikslerde analiz edilmelerine olanak sağlayan hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli ekstraksiyon metodu olarak tanımlanan "QuECHERS" (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) metodunda tek tip çözgen ile hem polar hem de apolar karakterli pestisitlerin ekstraksiyonu gerçekleştirilmekte, aynı zamanda ilave bir konsantre etme işlemine ihtiyaç duyulmadan, hem GC/MS hem de Sıvı kromatografisi- kütle spektrometresi (LC/MS-MS) ile analiz yapılabilmektedir. Geleneksel olarak kullanılan pestisit analiz metotlarının birçoğuna kıyasla QuECHERS metodunun olumlu yanları oldukça

fazladır. Bu yöntemle farklı polarite ve uçuculuk değerlerine sahip pestisitlerde yüksek geri kazanımlar (>% 85) elde edilmiştir. İç standart kullanımı ile gıda ürünlerinin su içerikleri nedeniyle oluşabilecek hacimsel hataların önüne geçilerek, doğruluğu ve kesinliği yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Analiz süresi kısadır ve birden fazla numune ile aynı anda çalışılabilmektedir. QuECHERS metodunda çözgen tüketimi ve atık oluşumu oldukça azdır ve işgücü maliyeti oldukça düşüktür. Sınırlı alan ve ekipmanla ekstraksiyon yapılabilmektedir (Anastassiades vd., 2005).

Tarımsal ürünler hasat edildikten sonra doğrudan ya da gıda işleme tesislerine taşınıp, çeşitli işlemlerden geçirildikten sonra yurt içi ve yurt dışı pazara sunulmaktadır. Üretim alanlarında zirai ilaçların kontrolsüz ve bilinçsiz bir şekilde uygulanması ve ürünlerin programa uyulmadan (erken) hasat edilmesi pestisit kalıntı miktarlarının yüksek olmasına neden olmaktadır. Yüksek pestisit kalıntıları ihracatta büyük sorun teşkil etmektedir. Yasal olarak izin verilen maksimum kalıntı miktarlarını aşan düzeyde pestisit içeren ürünler ülkeler tarafından kabul görmemekte ve birçok ürün alındığı ülkeye geri gönderilmektedir. Bu durum hem üreticiye hem ürünü alan ve işleyen firmalara maddi sıkıntılar yaratarak ihracata büyük oranda zarar vermektedir. İhraç edilen ürünler, geri dönene kadar geçen süre içerisinde hem kalite kayıplarına hem de değer kayıplarına uğramaktadır. Ülkemizde de bilinçsizce yanlış doz ve yanlış zamanlarda uygulanan zirai ilaçlar nedeniyle ihracatta büyük sorunlar yaşanmaktadır. Ülkemizde üretimi yapılan sebzelerde karşılaşılan sorunlar genellikle KOK grubuna giren pestisitlerden kaynaklanmaktadır (Aslansoy, 2012).

Kalıcı organik kirleticiler (KOK) doğada bulunmayan, insan yapımı, yapısında çoğunlukla klor içeren karbon temelli (organik) bileşiklerden oluşan kimyasal maddeler grubudur. Çevre ve insan sağlığı için en tehlikeli kimyasal zehirlerin büyükbir kısmı bu grupta yer alır (İstanbulluoğlud., 2013). Kimyasal ve biyolojik bozunmaya karşı oldukça dayanıklıdırlar. Doğada yıllarca bozulmadan ya da ayrışmadan kalabilirler. Suda çözünürlükleri düşüktür ancak yağda veya yağ içeren dokularda iyi derecede çözünür ve birikebilirler. Bu durum insan sağlığı için zararlı etkilere neden olmaktadır (Dağlıoğlu, 2009). KOK' lerin tehlikeli olmasının üç ana nedeni vardır. Bunlar; toksisite, kalıcılık, biyoakümülyasyon özelliklerine sahip olmalarıdır. Bu özelliklerin en fazla kaygı uyandıranı biyoakümülyasyondur. Mayıs

2001 tarihinde aralarında Türkiye'nin de bulunduğu 125 ülke İsveç'in Stockholm kentinde, çevre ve insan sağlığını korumak amacıyla KOK sınıfı pestisitlerin sınırlandırılmasını veya tamamen ortadan kaldırılmasını içeren bir anlaşma imzalamışlardır. Bu anlaşma Stockholm Konvansiyonu'dur (İstanbulluoğlu ve Tekbaş, 2013). Tarımsal ilaçların kullanımı bir taraftan tarımsal üretimi artırırken diğer taraftan bilinçsiz ve hatalı kullanım sonucu doğrudan ya da dolaylı yollardan insan ve çevre sağlığı problemlerine sebep olmaktadır (Karakaya ve Boyraz, 1992). İnsanlar bu pestisitlere yalnızca tarımsal zararlıları yok etmek için kullanırken değil bu kimyasalların bulaştığı gıdaları yiyerek de maruz kalırlar (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Bu kimyasallar plasenta yoluyla fetüse, anne sütü yoluyla da bebeğe geçebilmektedirler. Bu niteliklerin sonucu olarak uzun yıllar sonra da maruziyet bölgelerinde yaşayan insanların vücudunda bu maddelerin kalıntılarına rastlanabilmektedir (İstanbulluoğlu ve Tekbaş, 2013).

OKP, KOK sınıfına giren tarımsal ilaçlardır. Organoklorlular; yapılarında, karbon, hidrojen ve klor atomları ihtiva eden bir gruptur. DDT, aldrin, dieldrin, heptaklor, endosülfan, lindan, endrin bu gruba örnek verilebilir. Çevreye verdikleri zararlar nedeniyle bu grubun üyelerinin kullanımı yasaklanmaktadır (Çetinkaya, 2018).

Bu tez için öncelikle Kastamonu ilinde KOK sınıfı OKP' ler ile muhtemel kirletilmiş alan veya alanların nereler olabileceği araştırılmıştır. Bu amaçla tez danışmanı tarafından Kastamonu Ziraat Odası Başkanlığı, Kastamonu ilinin en eski zirai ilaç bayileri ve Kastamonu İl Tarım ve Orman Müdürlüğü ile yapılan görüşmelerde verilen bilgiler örtüşerek, muhtemel kirli alanın Kastamonu ili merkezinden Taşköprü ovasına doğru olan ve Kastamonu Şeker Fabrikasının 3 km ilerisine kadar yer alan merkez köyleri olduğu verisi ortaya çıkmıştır. Dahası görüşme yapılan bazı kişiler (ziraat mühendisleri) bu maddelerin yasaklandıktan sonra da bu alanlarda 98'lere kadar kullanıldığına şahit olduklarını belirtmişlerdir. Bu nedenle bu çalışma kapsamı bu alandaki merkez köyler ve civarında yetiştirilen sebzelerin incelenmesini içermektedir. Tez kapsamında numunelerde araştırılan KOK sınıfı pestisitler ve metabolitleri ise aldrin, endrin, cis-klordan, trans-klordan, alfa-HCH, beta-HCH, gama-HCH (Lindan), o,p'DDD, p,p'DDD, o,p'DDE, p,p'DDE, o,p'-DDT, p,p'DDT, heptaklor, cis-heptaklorepoksit, trans-heptaklorepoksit, heptaklorobenzen, dieldrin,

alfa-endosülfan, beta-endosülfandır. Bu tez çalışması ile ülkemizin tarım arazilerinde uzun yıllar kullanılmış, günümüzde ise yasaklanmış ve kullanımını durdurulmuş olmalarına rağmen zararlı etkilerini hala görmeye devam ettiğimiz KOK sınıfına giren organoklorlu bileşiklerin Kastamonu'nun Alatarla'ya kadar olan alanda kalan köylerinde yetiştirilen bazı sebzelerdeki (sarımsak, patates, semizotu) kalıntı miktarlarının tespit edilmesi ve bu miktarların yasal limitleri aşp aşmadığına bakılarak olası toksik etkiler ile sağlık risklerinin ortaya konması amaçlanmıştır. Bu bölgede, kullanılan yasaklı organoklorlu bileşiklerin kullanım miktarı, kullanım süreleri ya da bölgede yaşayan insanların sağlığına olan zararlı etkilerini inceleyen herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Bu bölgede günümüzdeki KOK sınıfına giren organoklorlu bileşiklerin kalıntı durumu ve geçmişten günümüze süregelen etkilerini tespit etmek ile ilgili çalışmaların yapılması son derece önemli olup ortaya çıkan pestisit miktarları yasal limitlerin üzerinde çıkması halinde bu kimyasallardan kaynaklanabilecek zararlı etkileri bertaraf etmek için gerekli önlemlerin alınması sağlanabilir.

2. KURAMSAL ÇERÇEVE

Hussain vd. (2002), çalışmalarında, Mutlan bölgesindeki üretim alanlarından temin ettikleri farklı üç çeşit mango numunesinde sipermetrin, metamidofos, monokrotofos, siflutrin, dieldrin ve metil paratyon gibi sık uygulanan pestisitlerin kalıntı düzeylerini araştırmışlardır. Numunelerin analizleri ECD ile gerçekleştirilmiştir. Organik çözücü olarak sikloheksan ve etilasetat uygulanmıştır ve clean-up aşamasında Jel Permeasyon Kromatografisi (GPC) kullanılmıştır. Analiz sonuçlarına göre; numunelerin tamamında pestisit kalıntı düzeyleri Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü/ Dünya Sağlık Örgütü (FAO/WHO)' nun saptadığı kritik düzeylere uygun bulunmuştur.

Ochiai vd. (2005), yaptıkları çalışmada, sebze-meyvelerde ve yeşil çayda sık görülen klorlu, karbamatlı, fosforlu gibi 85 pestisit çeşidinde, pestisitlerin beş ana sınıfının belirlenmesinde kullanılan termal desorpsiyon ve GC-MS'in birleştirildiği SBSE (çabuk bar sorptif ekstraksiyon) yöntemini geliştirmişlerdir. Bu yöntem ile sebze, meyve ve yeşil çayda pestisit kalıntılarının ppb cinsinden düzeyleri tespit edilmiştir. Tespit edilen pestisit düzeyleri arasında organoklorlu pestisit olarak ıspanakta 0,0015 ppm düzeyinde p,p'-DDD kalıntısı tespit etmişlerdir.

Amoah vd. (2006), küçük çiftlik tarımında gayri resmi atık sulama suyu kullanılması sonucunda, üretimi yapılan sebzeleri tüketen Ganalı şehir nüfusunun tehlikeli pestisit kalıntılarına maruz kalma seviyesini belirlemek ve karşılaştırmak amaçlı bir çalışma yapmışlardır. Çalışma kapsamında 3 büyük Gana kentinde 9 büyük pazar ve 12 özel satış noktası: Accra, Kumasi ve Tamale'den toplam 180 adet sebze örneği (marul, lahana ve taze soğan) rastgele toplanmıştır. Örnekler marul yaprakları üzerindeki pestisit kalıntısı, toplam ve fekal koliformlar ve her üç sebzenin üzerindeki helmint yumurta sayımı için analiz edilmiştir. Marul örneklerinin % 78'inde Klorpirifos, % 31'inde lindan (gamalin 20), % 36'sında endosülfan (diodan),% 11'inde lambda-siyelohittrin ve% 33'ünde DDT tespit edilmiştir. Kaydedilen kalıntıların çoğu tüketim için maksimum kalıntı limitini aşmıştır. Birçok sebze taze veya az pişmiş olarak tüketildiğinden, araştırma, Gana ve

komşu ülkelerde yaygın olan yoğun sebze üretiminin halk sağlığını mikrobiyolojik ve pestisit içeriği bakımından tehdit ettiğini göstermektedir.

Zohair vd. (2006), çalışmalarında organik çiftliklerden gelen topraklarda ve bu topraklarda üretilen 4 çeşit organik patates ve üç çeşit organik havuçta PAH, PCB ve OKP kalıntı analizi yapmışlardır. Patates ve havuçlarda tespit ettikleri pestisit konsantrasyonları sırasıyla 8.42 ± 0.93 ila 40.1 ± 4.9 ppb Σ PAH, 0.83 ± 0.19 ila 2.68 ± 0.94 ppb Σ PCB ve 8.09 ± 0.83 ila 133 ± 27 ppb Σ OKP'dir. Analiz sonuçlarında PCB'ler ve OKP'lerin havuç ile arasında anlamlı ve aynı yönlü bir korelasyon tespit ettiklerini belirtmişlerdir.

Barriada-Pereira vd. (2007), yaptıkları çalışmada sebze numunelerinde (marul, domates, ıspanak, patates, şalgam yaprağı ve yeşil fasulye) OKP'lerin belirlenmesi için basınçlı sıvı ekstraksiyonu (PLE) yöntemi kullanılmıştır ve mikrodalga destekli ekstraksiyon (MAE) yöntemi ile karşılaştırılmıştır. PLE'yi etkileyen önemli parametreler sıcaklık, statik ekstraksiyon süresi ve ekstraksiyon solventi gibi prosedürler olduğu bulunmuştur. Adsorban olan bir karbon kartuşu kullanılarak faz ekstraksiyonu (SPE) ile ekstraktların temizlemesi yapılmıştır. Pestisitler GC – ECD ile belirlenmiştir. İncelenen matrislerde önerilen yöntemlerle çalışılan pestisitlerin çoğu için göreceli standart sapmalar %15'den daha düşük çıkmıştır.

Akdoğan (2008), tarafından yapılan çalışmada pestisitlerin yaş meyve ve sebzelerdeki pestisit kalıntı düzeylerini belirlemek için yapılan GC analizler farklı kalibrasyon yöntemleri kullanılarak tekrarlanmış ve bu kalibrasyon yöntemlerinin kıyaslaması yapılmıştır. Bununla birlikte standart katma ve iç standart kalibrasyon yöntemlerinin olasılıkları da araştırılmıştır. Saf standart, internal standart, standart katma ve “standart katma + internal standart” kalibrasyon olasılıkları ile analizler gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları validasyon çalışmaları yardımıyla doğrusallık, tekrar edilebilirlik, tekrar üretilebilirlik, doğruluk ve geri kazanım açısından ele alındığı ve OFP'lerin FP detektör ile analizinde kesinlikle standart katma kalibrasyon metodunun uygulanması gerektiği ve “standart katma + iç standart kalibrasyon” metodlarının birlikte uygulanmasının daha fazla doğruluk ve kesinlik sağladığı belirlenmiştir.

Dağlı (2008), Konya bölgesinde yapılan çalışmada buğdaylarda organik klorlu pestisit kontaminasyonu gaz kromatografik yöntemle belirlenmiştir. Sonuçlar Avrupa Birliği (EC) Direktifleri ve WHO/FAO'ya göre değerlendirilmiştir. Buğday numunelerinin tamamında cis-klordan ve metoksiklor kalıntıları bulunmuştur. Numunelerde görülen çeşitli organik klorlu pestisitlerin kalıntı miktarları EC ve WHO/FAO'nun belirlediği MRL'lerinin üzerinde çıkmıştır. Aldrin, trans-klordan ve metoksiklor 1'er numunede, oksiklordan ise 8 numunede EC veya WHO/FAO MRL'lerinin üzerinde çıkmıştır.

Güler vd. (2010), Konya ilinde yapmış oldukları çalışmada buğdayda OKP kalıntısı araştırmışlardır. Kirlilik seviyelerini Avrupa Topluluğu Direktiflerine göre belirlemişlerdir. 36 adet buğday örneklerinin tamamında cis-klordan ve metoksiklor kalıntısı tespit etmişlerdir. Örneklerde en yüksek OKP 'lerin klordan izomerleri, metoksiklor, DDT ve metabolitleri, aldrin, beta-HCH, heptaklor ve lindan olduğunu bildirmişlerdir. Tespit ettikleri pestisit kalıntı düzeyleri 34 örnekte TE ile 0,0131 ppm aldrin, 25 örnekte TE ile 0,0036 ppm dieldrin, 33 örnekte TE ile 0,0233 ppm trans-klordan, 34 örnekte TE ile 0,0106 ppm o,p'-DDD, 35 örnekte TE ile 0,0040 ppm p,p'-DDD, 35 örnekte TE ile 0,0095 ppm o,p'-DDE, 35 örnekte TE ile 0,0016 ppm p,p'-DDE, 35 örnekte TE ile 0,0018 ppm o,p'-DDT, 30 örnekte TE ile 0,0064 ppm p,p'-DDT ve 26 örnekte TE ile 0,0014 ppm alfa-endosülfan olmuştur. Pestisit kalıntılarının çoğunu EC MRL değerlerinin altında bulduklarını fakat bazı kalıntı düzeylerinin EC MRL değerlerinin üzerinde bulduklarını bildirmişlerdir.

Taga ve Bilgin (2010), çalışmalarında, Türkiye'nin Ege ve Akdeniz bölgelerinden toplanan narenciye meyve örneklerinde (mandalina, portakal ve limon) OKP ve OFP pestisit kalıntılarını araştırılmıştır. 210 numunenin 105'inde (%50) en az bir tip pestisit kalıntısı bulunmuştur. 5 limon örneğinde ise (%2,4), kuinalfos seviyeleri TGK ve ABMRL değerlerinin üzerinde bulunmuştur. Bu 5 limon örneğinde MRL'yi aşan kuinalfos kalıntısının miktarı 0,055 ila 0,078 ppm olarak tespit edilmiştir.

Bakırcı vd. (2010), tarafından yapılan çalışmada amacı Türkiye'nin Ege Bölgesinde yetişen sebze ve meyvelerdeki pestisit kalıntıları incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında 2010'dan 2012'ye kadar bölgeden toplam 1423 adet meyve ve sebze numunesi toplanmıştır. Numuneler, 186 adet pestisit kalıntı konsantrasyonlarını

belirlemek için analiz edilmiştir. Analizlerde tandem kütle spektrometresi (UPLC / MS / MS) ve QuEChERS ekstraksiyon metodu, GC-MS ve GC-ECD yöntemi kullanılmıştır. Sonuçlar, her pestisit için MRL'lere göre değerlendirilmiştir. Buna göre nar, karnabahar ve lahanası numunelerinin hiçbirinde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. 754 numunede tespit edilen pestisit kalıntı düzeyleri MRL'nin altında çıkmıştır. Meyve numunelerinin % 8,4' ü, sebze numunelerinin ise % 9,8' inin MRL'lerin üzerinde pestisit kalıntısı içerdiği görülmüştür. MRL değerleri en çok roka, salatalık, limon ve üzüm de aşılmıştır. Kayısı, havuç, kivi ve pırasada tespit edilen tüm pestisitlerin kalıntı düzeyleri MRL'nin altında çıkmıştır. Asetamiprid, klorpirifos ve karbendazim en çok saptanan pestisit kalıntıları olmuştur.

Chen vd. (2011), bu çalışmada, Çin'in Xiamen kentinden toplanan meyve ve sebzelerde seçilen pestisitlerin ve fungusitlerin kalıntılarının değerlendirilmesi amaçlanmıştır. 22 pestisit kalıntı konsantrasyonunu belirlemek için GC-ECD kullanılmıştır. Pestisit kalıntıları içeren 1135 örnekten (%37,7), pakchoi lahanası, baklagiller ve yaprak hardalı pestisit kalıntılarının en sık tespit edildiği ürünler olmuştur ve bu ürünlerin sırasıyla %17,2, %18,9 ve %17,2' si MRL' leri aşmıştır. En sık tespit edilen pestisit kalıntısı analiz edilen örneklerin %18,7'sinde bulunan sipermetrin olmuştur.

Sungur ve Tunur (2012), yapmış oldukları çalışmada Türkiye Hatay ilinin farklı bölgelerinde yetişen çeşitli sebze ve meyve örneklerinde 175 pestisit kalıntı analizi yapmışlardır. QuEChERS ekstraksiyon yöntemini kullanmışlardır. Domates, erik ve kayısı örneklerinde tespit ettikleri kalıntı düzeylerini MRL değerlerinin altında bulmuşlardır. Analizde inceledikleri 12 pestisit kalıntı düzeylerini (asetamiprid, karbendazim, klorpirifos, fenarimol, fludioksonil, heksitiazoks, imidakloprid, metalaksil, piridaben, piriproksifen, diabendazol, tridimenol) 0,003 ila 0,759 ppm arasında tespit etmişlerdir. Sadece salatalık örneklerinde asetamiprid kalıntılarını MRL sınırından yüksek seviyelerde, diğer örneklerde tespit ettikleri kalıntı miktarlarının ise MRL sınırından düşük olduğunu bildirmişlerdir.

Lozowicka vd. (2014), Kazakistan'da yapmış oldukları çalışmada 80 tahıl örneğinde pestisit kalıntısı araştırmışlardır. Analiz ettikleri 180 pestisit arasından DDT ve

metabolitleri, aldrin, diazinon ve gama-HCH gibi yasaklı pestisitleri bulmuşlardır. Örneklerin %77,5'inde hiçbir kalıntı tespit edemediklerini ifade etmişlerdir. Örneklerin %13,75'inde tespit edilen kalıntı düzeylerini MRL değerlerinin altında olduğunu ve örneklerin %8,75'inde tespit edilen kalıntı düzeylerini MRL değerlerinin üzerinde olduğunu belirtmişlerdir.

Esturk vd. (2014), yapmış oldukları çalışmada 120 numunede (maydonoz, marul ve ıspanak) pestisit kalıntı düzeylerini araştırmışlardır. Tüm ıspanak maydonoz veya marul örnekleri 3 veya daha fazla pestisit kalıntısı tespit etmişlerdir. Maydonozda karbendazim (%100), diklorfos (%100), fenarimol (%40), pendimetalin (%95), marulda diazinon (%30), diklorfos (%100), pendimethalin (%92,5), fenitoat (%12,5), ıspanakta karbendazim (%45), simoksanil (%85), diklorfos (%100) ve fenarimol (%85) tespit edilen önemli pestisit kalıntılarıdır. Kalıntı limitlerini 28 maydonoz , 20 marul ve 40 ıspanak örneğinde MRL değerlerinin üzerinde tespit etmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda tespit ettikleri pestisit kalıntı seviyelerinin MRL değerlerine göre ciddi bir halk sağlığı sorunu olduğunu bildirmişlerdir.

Al-Shamary vd. (2016), Katar ' da yapmış oldukları çalışmada sebze ve meyvelerde 127 örnekte OKP kalıntılarını incelemişlerdir. Örneklerin %90'ında kalıntı düzeylerini MRL değerlerinin üzerinde bulmuşlardır. Örneklerde en sık rastlanan OKP, örneklerin %75'inde bulunan heptaklor olmuştur. Ve bu değerleri 2,29 ila 7,64 ppb arasında tespit etmişlerdir. Yıkanan ve yıkanmamış örnekler arasında yapılan karşılaştırmada önemli bir fark gözlemlenemediklerini belirtmişlerdir ($p>0,05$).

Özcan (2016), Kırklareli' de yaptığı çalışmada, kabak, kiraz, domates, muz, biber, marul, semizotu, yeşil fasulye, salatalık ve soğan numunelerinde pestisit kalıntı düzeyini araştırmıştır. Sebze numuneleri QuEChERS ekstraksiyon yöntemi ile analiz için hazırlanmıştır ve GC-MS ile pestisit kalıntı düzeyleri belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda Σ HCH, aldrin, heptaklor, dieldrin, endosülfan, metoksiklor ve Σ DDT'un konsantrasyonlarının, LOD ve LOQ sınırlarına uygun olduğu tespit edilmiştir. Pestisitler için elde edilen konsantrasyonlar incelenen tüm sebze numunelerinde TE-73,6 ppb aralığında bulunmuştur. Salatalık dışında sebze örneklerinde alfa-endosülfan konsantrasyonları belirlenmemiştir (9,25 ppb). Ek olarak

salatalıktaki alfa-HCH, beta-BHC, heptaklor, aldrin, heptaklor-endo-epoksit, endrin ve metoksiklor miktarı MRL sınır değerine uygun belirlenmiştir. Tüm numunelerde endrin konsantrasyonları MRL değerinden 1,2 ila 7,4 kat daha yüksek bulunmuştur. Bu nedenle, heptaklorun semizotu ve salatalıktaki miktarları MRL değeri üzerinde, sırasıyla 1,02 ila 1,07 kat daha yüksek bulunmuştur. Endrin aldehit miktarı marul ve salatalıkta belirlenmemiştir. Kiraz ve domatesteki OKP'lerin konsantrasyonları, endrin hariç MRL değerlerinin altında bulunmuştur.

Özcan ve Balkan (2017), Kırklareli' de yaptıkları çalışmada domates, patlıcan ve salatalık üretiminde OKP kullanım seviyesi araştırmışlardır. Sebze örneklerinde 18 OKP tespit edilmiştir. Çalışılan tüm sebzelerde pestisit konsantrasyonlarının TE-123ppb aralığında olduğu kanıtlanmıştır. OKP'lerin tamamı, endrin ve metoksiklor hariç, yasal limitin altında bulunmuştur.

Polat ve Tiryaki (2018), Çanakkale'de açıkta domates yetiştiriciliğinde zararlılarla entegre savaşım ve geleneksel savaşım yapılan üretim yerlerindeki pestisit kalıntıları araştırmıştır. Araştırma için belirlenen alanlarda Tarım ve Orman Bakanlığı Standart Örneklem Metodu kullanılarak domates numuneleri toplanmıştır. Numuneler QuEChERS metodu ile ekstrakte edilmiştir. Kromatografik analizler LC-MS/MS cihazında gerçekleştirilmiş ve pestisit etken maddeleri belirlenmiştir. Çıkan sonuçlarda numunelerde tespit edilen pestisit kalıntı düzeylerinin hiçbiri MRLdeğerlerinin üzerinde bulunmamıştır. Sadece klorpirifos-metil, fenamidon, propamokarb ve pinmetanil' in kalıntı düzeyi saptama alt sınırının (LOQ) üzerinde çıkmıştır. Ancak bu değerler MRL'nin çok altındadır.

Tuna ve Kaya (2019), İzmir' de yaptıkları çalışmada, Buca, Bornova ve Karşıyaka ilçelerinin haftalık pazarlarından gelişigüzel topladıkları 42 adet meyve ve sebze (asma yaprağı, çilek, domates, kiraz, şeftali, kabak,patlıcan, hıyar, üzüm, biber, patates, portakal, nar ve limon) numunesinde sık rastlanan pestisit kalıntı miktarlarını araştırmışlardır. Analizler QuEChERS metodu ile yapılmıştır, LC-MS/MS ve GC/MS sistemlerinde kromatografik analizler gerçekleştirilmiştir. Çıkan sonuçlarda; asma yaprağında fungusit türevlerinden boskalit ve dimetomorfun kalıntı düzeyi MRL' ye göre oldukça yüksek bulunmuştur, miklobutanil ve penkonazol düzeyi ise MRL

değerlerine yakın bulunmuştur. Portakalda insektisitlerden fenvalarate ve esfenvalarate türevleri MRL değerlerinin üzerinde bulunmuştur. Limonda ise insektisitlerden klorpirifos, sipermetrin ve piriproksifen türevleri MRL değerlerinin üzerinde, fenvalerat ve esfenvalerat türevleri ise sınır değerlere yakın bulunmuştur. Diğer numunelerde pestisit kalıntı düzeyleri MRL'nin altında çıkmış ve bazılarında hiç bulunmamıştır. Çalışmada incelenen 42 numuneden 35' inde MRL değerlerinin aşılmadığı görülmüştür.



3. YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Numunelerinin Temin Edilmesi

Numune toplama işlemleri için Kastamonu Ziraat Odası tarafından araç ve teknik personel desteği sağlanmıştır. Yapılan araştırmalarda edinilen verilere göre muhtemel kirliliğin Kastamonu il merkezinden Taşköprü ovasına doğru olan ve Kastamonu Şeker Fabrikasının 3 km ilerisine kadar yer alan merkez köyleri olduğu ortaya çıkmıştır. Çalışmanın kapsama alanındaki tarım alanlarını içine alan 18 farklı köy ve burada üretim yapan çiftçilerimizden üretim yoğunluğu en fazla olan sebzelerden 23 adet sarımsak, 6 adet patates ve 6 adet semizotu olmak üzere toplam 35 adet numune temin edilmiştir. Numune almada kullanılan materyal ve diğer sarf malzemeler ise piyasadan temin edilmiştir. Çalışmamızda yer alan numunelere ait kodlar ve anlamları Tablo 3.1.'de sunulmuştur.

3.1.2. Numunelerin Hazırlanması

Toplanan numuneler ekstraksiyon ve analize kadar -18°C 'de ki soğuk hava deposunda saklanmıştır. Sebze numunelerini analize hazır hale getirmek amacıyla önce kabuk kısımları ayrılmıştır daha sonra öğütücüden geçirilmiştir.



Fotoğraf 3.1. Öğütme Evresindeki Sebze Numuneleri

Tablo 3.1. Numune kodları ve anlamları

1P	Bahçeoğul Köyü'nden Recep Değirmenci retimi olan patates numunesi
2P	Sirasğtler Köyü'nden Mehmet Odabaşı retimi olan patates numunesi
3S	Kayalı Köyü'nden Bayram Baturoğlu retimi olan semizotu numunesi
4S	Ortaboğaz Köyü'nden İsmail Kayserilioğlu retimi olana semizotu numunesi
5S	Ortaboğaz Köyü'nden Mustafa Kayserilioğlu retimi olan semizotu numunesi
6S	Pehlivan Köyü'nden İsmail Köseoğlu retimi olan semizotu numunesi
7S	Hatip Köyü'nden Grhan Bayraktar retimi olan semizotu numunesi
8P	Yukarı Batak Köyü'nden Kemal ınaroğlu retimi olan patates numunesi
9P	Halaçlı Köyü'nden Ali zkur retimi olan patates numunesi
10P	Eşen Köyü'nden Aydın Demirci retimi olan patates numunesi
12S	Kayalı Köyü'nden İhsan Baturoğlu retimi olan semizotu numunesi
13P	Koru Köyü'nden Cemile Kubat retimi olan patates numunesi
14Sa	Uzunkavak Köyü'nden Zeki Kuşçu retimi olan sarımsak numunesi
15Sa	Germeç-Uzunkavak Köyü'nden Hasan Sarıoğlu retimi olan sarımsak numunesi
16Sa	Uzunkavak Köyü'nden Yaşar Vardar retimi olan sarımsak numunesi
17Sa	Halaçlı Köyü'nden Osman Kalyoncuoğlu retimi olan sarımsak numunesi
18Sa	Halaçlı Köyü'nden Ali zkul retimi olan sarımsak numunesi
19Sa	Uzunkavak Köyü'nden Şkr Akarsu retimi olan sarımsak numunesi
20Sa	Bk Köyü'nden Atilla Ktlemmez retimi olan sarımsak numunesi
21Sa	Uzunkavak Köyü'nden Nihat Şahin retimi olan sarımsak numunesi
22Sa	Uzunkavak Köyü'nden Mustafa Tunç retimi olan sarımsak numunesi
23Sa	Germeç-Akarca Köyü'nden İsmail Kuşçu retimi olan sarımsak numunesi
24Sa	Halaçlı Köyü'nden Adil Tuncer retimi olan sarımsak numunesi
25Sa	Germeç Köyü'nden Nail Kuşçu retimi olan sarımsak numunesi
26Sa	Batak Köyü'nden Bayram Karaca retimi olan sarımsak numunesi
27Sa	Ayvalı Köyü'nden Zeynel Ellialtı retimi olan sarımsak numunesi
28Sa	Ayvalı Köyü'nden Halime elik üretimi olan sarımsak numunesi
29Sa	Ayvalı Köyü'nden Abdullah Demircioğlu retimi olan sarımsak numunesi
30Sa	Batak Köyü'nden Temel ınar retimi olan sarımsak numunesi
31Sa	Yukarı Batak Köyü'nden Şükran Karagözoğlu retimi olan sarımsak numunesi
32Sa	Halaçlı Köyü'nden Süleyman Dağlı retimi olan sarımsak numunesi
33Sa	Oğulky Köyü'nden Recep Değirmenci retimi olan sarımsak numunesi
34Sa	Ova Köyü'nden Şevket Bayrakdar retimi olan sarımsak numunesi
35Sa	Oğulky Köyü'nden Mustafa Kasap retimi olan sarımsak numunesi
36Sa	Kayalı Köyü'nden Bayram Baturoğlu retimi olan sarımsak numunesi

3.1.3.Kullanılan Araçlar

- Öğütücü
- Sartorius CPA225D Hassas Terazi
- VELP SCIENTIFICA CLASSIC Vortex Mikseri
- Mezür (10 ml)
- HERMLE Z 326 K Soğutmalı Santrifüj
- Şırınga ve Şırınga Filtresi
- Pastör Pipetleri
- Spatüller
- Alüminyum Numune Kapları
- Etüv
- Desikatör
- HUMAN POWER 2 Saf Su Sistemi
- WTW INOLAB MULTİ 9420 SET K Tip pH, İletkenlik ve Oksijen Ölçer
- Cam Büret (50 ml)
- SHIMADZU QP 2010 ULTRA GC-MS



Fotoğraf 3.2. SHIMADZU QP 2010 ULTRA GC-MS cihazı

3.1.4. Kullanılan Kimyasallar

- Dr. Ehrenstorfer Almanya firmasından temin edilen Organik klorlu Pestisit Karışım Standardı: Pesticide-Mix 71 (ISO 17034 Reference Material) kullanılmıştır.
- RESTEK Türkiye firmasından temin edilen ve içerisinde: 6 mg MgSO₄, 1,5g NaOAc kimyasalları bulunan Q-sep QuEChERS Q150 Ekstraksiyon tuzu kullanılmıştır.
- RESTEK Türkiye firmasından temin edilen ve içerisinde: 4 g magnezyum sülfat (MgSO₄), 1 g sodyum klorür (NaCl), 1 g trisodyum sitrat dihidrat ve 0,5 g disodyum hidrojen sitrat seskuihidrat kimyasalları bulunan Q-sep QuEChERS Q110 kiti kullanılmıştır.
- RESTEK Türkiye firmasından temin edilen ve içerisinde: 1200 mg magnezyum sülfat, 400 mg PSA ve 400 mg C18-GCB kimyasalları bulunan Q-sep QuEChERS Dspe Clean-up kiti kullanılmıştır.
- ISOLAB Asetonitril (C₂H₃N) kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Ekstraksiyon

3.2.2. QuEChERS Ekstraksiyon Metodu

- Öğütme işleminden geçirilip küçük parçalar haline getirilmiş olan sebze numuneleri, darası alınan hassas terazide 10'ar gram tartılarak 50 ml'lik temiz tüplere alınmıştır.
- Tüplere alınan numunelerin üzerine 10 ml asetonitril ilave edilmiştir. Önce elle ardından vortex tüp karıştırıcıda toplamda ortalama 3 dakika çalkalanmıştır.
- İçerisinde 4 g MgSO₄, 1 g NaCl, 1 g trisodyum sitrat dihidrat, 0,5 g disodiumhydrogencitratesesquihydratekimyasalları bulunan Q-sep Q110 tüplere ilave edilmiştir. Hızlı bir şekilde yaklaşık 2 dakika boyunca elle çalkalanmıştır.
- Bu işlemlerin ardından tüpler soğutmalı santrifüjde 3500 rcf'te 5 dakika santrifüjlenmiştir.

3.2.3. Clean-up

- Santrifüjlenen tüplerdeki karışımlar da oluşan üst faz Q-sep QuEChERS dSPE 15 ml'lik tüplere alınarak elde yaklaşık iki dakika çalkalanmıştır.
- Soğutmalı santrifüjde dSPE tüpleri 5000 rcf te 2 dakika santrifüjlenmiştir.
- Santrifüjlenen karışımlarda oluşan üst faz şırınga ile alınmıştır. Şırıngaya alınan bu üst faz 0,25 µm'lik mikro filtreden geçirilerek her numune ikişer vialde alınmıştır.
- Vialler GC-MS'e yerleştirilerek analiz edilmiştir.

KOK sınıfı pestisit analizleri, üniversitemiz Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan SHIMADZU GC-MS QP 2010 ULTRA Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) cihazı ile yapılmıştır. Bu cihazın kullanımı kolay, ekonomik ve oldukça yüksek performansa sahiptir. Ayrıca MS dedektörünün pestisit kütüphanesi de bulunduğundan elde edilen sonuçların kütüphane taraması ile doğrulanabilmesi

adına bu analiz yöntemi tercih edilmiştir. GC-MS analiz koşulları Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. GC-MS Analiz Koşulları

Kolon	RTX-5MS Kapiler kolon (30m; 0.25 mm; 0.25 μ m)
Taşıyıcı Gaz	Helyum
Kolon Fırın Sıcaklığı	60°C
Enjeksiyon Sıcaklığı	280°C
Enjeksiyon Modu	Splitless
Enjeksiyon Hacmi	2 μ l
Dedektör Gerilim	1 kV
Fırın Sıcaklık Programı	60°C'de 5 dk, 60°C'den 280°C'ye 5°C/dk artışla, 280°C'de 6dk. Toplam 55 dk.
Interface Sıcaklığı	230°C
İyon Kaynağı Sıcaklığı	230°C

Tablo 3.3. İncelenen KOK'lerin sınıflandırılması

aldrin	insektisit
alfa-endosülfan	insektisit
alfa-HCH	fungusit
beta-endosülfan	insektisit
beta-HCH	fungusit
cis-klordan	insektisit
dieldrin	insektisit
endrin	insektisit
gama-HCH	fungusit
heksaklorobenzen	fungusit
heptaklor	insektisit
heptaklor-ekso-epoksit	insektisit
heptaklor-endo-epoksit	insektisit
kuintozen	fungusit
metoksiklor	insektisit
o.p'-DDD	insektisit
o.p'-DDE	insektisit
o.p'-DDT	insektisit
p.p'-DDD	insektisit
p.p'-DDE	insektisit
p.p'-DDT	insektisit
teknazen	insektisit
trans-klordan	insektisit

3.2.4. Sebze Numunelerinde Nem Tayini

Nem analizinde kullanılacak olan alüminyum kapların sabit tartıma hazır hale gelmesi için öncelikle alüminyum nem kaplarına numara verilmiş ardından bu kaplar 105°C etüvde yarım saat bekletilmiştir. Kaplar etüvden çıkarıldıktan sonra kapakları kapalı bir şekilde desikatöre yerleştirilmiştir ve oda sıcaklığına gelene kadar yaklaşık 45 dakika bekletilmiştir.

Sabit tartım için hazırlanmış olan kaplarındarası alınmış, hassas terazide kapakları kapalı bir şekilde tartılmış ve boş ağırlıkları kaydedilmiştir. Darası alınmış alüminyum nem kaplarının içine sebze numunelerinden 2-3g eklenmiş ve kapakları kapatılarak dolu ağırlıkları hesaplanmış ve kaydedilmiştir. Bu işlemin ardından alüminyum nem kapları kapakları açık halde 105°C'ye ayarlanmış etüve yerleştirilmiştir ve 2 saat bekletilmiştir. 2 saat sonunda etüvden çıkarılan kaplar kapakları kapatılarak oda

sıcaklığına gelene kadar yeniden desikatöre yerleştirilmiş ve 45 dakika bekletilmiştir. Yine kapakları kapalı bir şekilde hassas terazide tartılarak etüvde kurutulduktan sonraki ağırlıkları da kaydedilmiştir (Anonim, 2015).

Yüzde nem tayini aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

$$\text{Nem miktarı(\%)} = \frac{\text{Dolu ağırlık (g)} - \text{Etüvde kurutulduktan sonraki ağırlık (g)}}{\text{Dolu ağırlık (g)} - \text{Boş ağırlık (g)}} * 100$$

Numunelerin % nem oranlarının tayin edilebilmesi için alüminyum nem kaplarının dolu ağırlık miktarlarından etüvde kurutulduktan sonraki dolu ağırlık miktarı çıkarılmıştır ve elde edilen sonuç alüminyum nem kaplarının dolu ağırlık miktarından boş ağırlık miktarının çıkarılmasıyla elde edilen sonuca bölünmüştür. Çıkan sonuç, yüzdesinin alınması amacıyla 100 ile çarpılmıştır.

3.2.5. Sebze Numunelerinde Kül Tayini

Gıdalardaki mineral ve tuz içeriğine kül denilmektedir. Kül tayini, belli miktarda numunenin yakılıp küllendirilerek mineral ve tuz içerik ve miktarlarının saptanması ilkesine dayanır.

Kül tayini işlemine başlamadan bir gün önce porselen krozeler içerisine nitrik asit (HNO₃) koyularak bir gün bekletilmiştir. Ertesi gün krozeler önce musluk suyu ile iyice çalkalanmış daha sonra saf sudan geçirilmiştir, kurutulduktan sonra krozeler sabit tartıma hazır hale gelmiştir. İşleme başladığında öncelikle krozeler boş olarak tartılmış ve her bir krozenin darası kaydedilmiştir. Daha sonra numunelerden 5g tartılarak krozelere alınmıştır. Krozeler sıcaklığı 500 °C'a ayarlanan kül fırınında 7-8 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda eğer karbonlaşmış kısım varsa süre biraz daha uzatılmıştır. Daha sonra kül fırınından çıkarılan krozeler desikatöre alınarak oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiş ve tartımları yapılmıştır.

Yüzde kül tayini aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

$$\text{Kül miktarı(\%)} = \frac{\text{Kül Miktarı (g)}}{\text{Numune Miktarı}} * 100$$

Kül Miktarı (g) =Fırınlanmış Ağırlık - Boş Ağırlık

Numune Miktarı=Dolu Ağırlık - Boş Ağırlık

3.2.6. Sebze Numunelerinde pH Tayini

Öncelikle pH metrenin kalibrasyon ayarı yapılmıştır. Daha sonra pH metrenin elektrotu hazırlanan numunenin içine daldırılmıştır. Elektrotun numune ile iyice temas etmesi için elektrot numunenin içinde 2 veya 3 tur döndürölüp ardından sabitlenip bir süre bekletilmiştir. Gösterge ekranında sabitlenen değeri okuma yapılarak kayıt edilmiştir (Anonim, 2013).

3.3. İstatistiksel Analiz

Analizlerde Kastamonu Üniversitesi'nce sağlanan SPSS 22 programı kullanılmıştır. Grupların normalliği Shapiro-Wilk testi, homojenliği Levene's testi ile kontrol edilmiştir. Test sonuçlarına göre grupların çoğunluğu homojen olsa da normal dağılım göstermedikleri için grupların analiz parametreleri sonuçlarının ortalamalarının karşılaştırılması için non-parametrik testlerden Kruskal Wallis testi kullanılmıştır. Analiz edilen pestisit türlerine ait sonuçlarının arasında bir ilişki olup olmadığını araştırmak için de yine non-parametrik Spearman korelasyon testi kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmamızda sebze numunelerinin nem, kül, pH analizleri de yapılmış olup bu analizlerin sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Sebze Numunelerinde Nem, Kül, pH Tayini Sonuçları

Numune Kodu	pH	% Nem	% Kül
1P	5,092	62,88	1,05
2P	5,830	77,74	1,08
3S	4,682	87,38	2,08
4S	4,390	86,84	1,91
5S	5,685	86,60	3,89
6S	5,495	89,59	2,45
7S	4,263	87,92	1,76
8P	6,508	76,00	0,82
9P	6,527	75,47	0,74
10P	5,199	69,16	1,10
12S	7,450	88,68	6,97
13P	5,995	81,97	2,01
14Sa	5,885	60,88	0,89
15Sa	5,865	64,11	0,76
16Sa	5,630	63,06	0,72
17Sa	5,700	62,65	0,74
18Sa	5,917	64,29	0,73
19Sa	6,150	61,71	0,86
19Sa	6,150	61,71	0,86
20Sa	5,851	62,03	1,02
21Sa	5,719	60,38	0,91
22Sa	5,788	62,54	0,90
23Sa	6,008	60,83	1,00
24Sa	5,943	63,08	0,92
25Sa	5,952	60,05	0,78
26Sa	5,829	60,60	0,82
27Sa	5,951	64,24	0,90
27Sa	5,951	64,24	0,90
28Sa	5,782	61,04	0,76
29Sa	5,986	61,30	0,87
30Sa	5,931	59,95	0,95
31Sa	5,769	66,52	0,69
32Sa	5,900	60,65	1,01
33Sa	5,782	61,30	0,86
34Sa	5,795	65,27	0,99
35Sa	5,862	62,16	1,18

Tablo 4.1.'in devamı

36Sa	5,847	61,55	1,20
------	-------	-------	------

Yapılan çalışmada tespit edilen KOK sınıfı OKP kalıntılarının ppb cinsinden konsantrasyonları Tablo 5.'de verilmiştir. Bu çalışmada incelediğimiz 23 OKP'den 20 tanesi en az bir numunede tespit edilmiştir. En sık rastladığımız pestisit kalıntısı 35 numunenin 10'unda tespit edilen p,p'-DDT olmuştur. Onu 9'ar numunede görülen p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDT ve dieldrin takip etmektedir. o,p'-DDE 5 numunede bulunurken yalnız 3 numunede alfa-endosülfan kalıntısına rastlanmıştır.

Beta-endosulfan, metoksiklor ve cis-klordan ise yalnızca 2'şer numunede tespit edilmişlerdir. Alfa-HCH, beta-HCH, gama-HCH, heptaklor, heptaklor endo-epoksit, trans-klordan, aldrin, endrin ve klordan sadece 1'er numunede belirlenerek en az rastlanan KOK sınıfı OKP'ler olmuşlardır. Teknazen, heksaklorobenzen ve heptaklor ekzo-epoksit ise hiç bir numunede tespit edilmemişlerdir.

Tablo 4.2. Pestisit analizi sonuçları

Numune Kodu	o,p'-DDE (ppb)	p,p'-DDE (ppb)	o,p'-DDD (ppb)	p,p'-DDD (ppb)	o,p'-DDT (ppb)	p,p'-DDT (ppb)	Metoksiklor (ppb)	Dieldrin (ppb)	alfa-endosülfan (ppb)	beta-endosülfan (ppb)
1p	TE	TE	0,76	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
2p	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
3s	TE	0,3	TE	1,56	2,80	TE	TE	4,62	TE	TE
4s	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	1,44	TE	TE
5s	TE	TE	TE	1,42	2,62	3,74	TE	1,60	1,82	TE
6s	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	2,51	0,16	TE
7s	TE	TE	TE	TE	TE	3,65	TE	1,23	TE	TE
8p	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
9p	TE	0,38	TE	TE	TE	3,86	TE	TE	TE	TE
10p	TE	2,38	TE	5,08	7,41	6,18	7,67	2,75	TE	3,98
12s	TE	TE	TE	1,51	2,73	5,06	TE	TE	TE	TE
13p	TE	0,29	TE	1,56	TE	3,89	TE	TE	TE	TE
14sa	0,74	TE	TE	TE	TE	4,59	TE	TE	TE	TE
15sa	0,81	0,15	1,12	1,78	3,09	TE	TE	TE	TE	TE
16sa	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
17sa	TE	0,14	TE	1,83	3,16	TE	TE	TE	TE	TE
18sa	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
19sa	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
20sa	TE	TE	TE	TE	TE	3,64	TE	TE	TE	TE
21sa	0,69	0,07	TE	2,22	3,67	TE	TE	4,89	TE	TE
22sa	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
23sa	TE	0,22	TE	TE	2,91	TE	TE	TE	TE	TE
24sa	TE	TE	0,92	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
25sa	TE	TE	0,66	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
26sa	TE	TE	1,01	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
27sa	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
28sa	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
29sa	0,87	772,45	1,16	663,75	12,16	801,76	556,3	691,95	459,35	532,40
30sa	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
31sa	0,69	TE	TE	TE	TE	3,94	TE	TE	TE	TE
32sa	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	3,49	TE	TE
33sa	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
34sa	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
35sa	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
36sa	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE
Numune Kodu	alfa-HCH (ppb)	beta-HCH (ppb)	gama-HCH (ppb)	Heptaklor (ppb)	Heptaklor endo-epoksit (ppb)	cis-klordan (ppb)	trans-klordan (ppb)	Aldrin (ppb)	Endrin (ppb)	Kuintozen (ppb)
29sa	280,55	617,95	364,5	484,80	703,5	2,30	TE	203,35	729,25	TE
31sa	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	TE	2,57
34sa	TE	TE	TE	TE	TE	0,48	TE	TE	TE	TE
35sa	TE	TE	TE	TE	TE	TE	0,62	TE	TE	TE

TE: Tespit Edilemedi

Çalışmamızda 24 sebze numunesinde en az 1 pestisit kalıntısı tespit edilirken (%66,66 ≈ %67) 12 numunede hiç bir pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Sebze tipine göre irdeleme yapıldığında 6 patates numunesinin 3'ünde p,p'-DDE, p,p'-DDT ve 2'sinde p,p'-DDD, 1'inde o,p'-DDD'ye rastlanmış olup 2 patates örneğinde ise hiç pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Patateslerde en sık rastlanan kirleticiler DDT ve metabolitleri olarak karşımıza çıkmaktadır.

6 semizotu örneğinde en sık rastlanan OKP kirleticisi olarak ise karşımıza dieldrin çıkmaktadır. Dieldrin 6 semizotu numunesinin 5'inde tespit edilmiştir. Semizotlarında

rastlama sıklığı bakımından dieldrini 3'er numunede tespit edilen p,p'-DDD,o,p'-DDT ve p,p'-DDT izlemektedir.

23 sarımsak numunesinin 14 tanesinde OKP kalıntısına rastlanmış olup 5'er sarımsak numunesinde o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD,o,p'-DDT bulunurken 4'er sarımsak numunesinde ise p,p'-DDD ve p,p'-DDT varlığı belirlenmiştir. Görüldüğü gibi sarımsaklarda en sık tespit edilen OKP kirleticisi yine DDT ve metabolitleridir. Genel olarak numunelerin pestisit kalıntı düzeyleri düşük miktarlarda (0,07-7,41 ppb aralığında) tespit edilirken 29sa kodlu sarımsak numunesinde oldukça yüksek miktarlarda bulunmuştur. 29sa kodlu numunede incelediğimiz OKP pestisitlerinden 18 tanesine birden rastlanmış olup bunlardan 14 tanesinin konsantrasyonları oldukça yüksek (203,35-801,76 ppb aralığında) bulunmuştur.

Benzer şekilde, Dağlı (2008), Konya bölgesinde yapılan çalışmada buğdaylarda organik klorlu pestisit kontaminasyonu gaz kromatografik yöntemle belirlenmiştir. Sonuçlar Avrupa Birliği (EC) Direktifleri ve WHO/FAO' ya göre değerlendirilmiştir. Buğday numunelerinin tamamında cis-klordan ve metoksiklor kalıntıları bulunmuştur. Numunelerde görülen çeşitli organik klorlu pestisitlerin kalıntı miktarları EC ve WHO/FAO maksimum residual limitleri (MRL)' nin üzerinde çıkmıştır. Aldrin, trans-klordan ve metoksiklor 1'er numunede, oksiklordan ise 8 numunede EC veya WHO/FAO MRL'lerinin üzerinde çıkmıştır. Konya bölgesinde yoğun tarım yapılıyor olması ve pestisit kullanımının fazla olması değerlerin MRL'lerin üzerinde çıkmasının sebebi olarak düşünülebilir. Tarafımızdan yapılan çalışma Kastamonu'da yapıldığı ve bu bölgede tarımın yoğun olmaması nedeniyle MRL üzerinde çıkan numune sayısı daha azdır.

Sungur ve Tunur (2012), yapmış oldukları çalışmada Türkiye Hatay ilinin farklı bölgelerinde yetişen çeşitli sebze ve meyve örneklerinde 175 pestisit kalıntı analizi yapmışlardır. QuEChERS ekstraksiyon yöntemini kullanmışlardır. Domates, erik ve kayısı örneklerinde tespit ettikleri kalıntı düzeylerini MRL değerlerinin altında bulmuşlardır. Analizde inceledikleri 12 pestisit kalıntı düzeylerini (asetamiprid, karbendazim, klorpirifos, fenarimol, fludioksonil, heksitiazoks, imidakloprid, metalaksil, piridaben, piriproksifen, diabendazol, tridimenol) 0,003 ila 0,759 ppm

arasında tespit etmişlerdir. Sadece salatalık örneklerinde asetamiprid kalıntılarını MRL sınırından yüksek seviyelerde, diğer örneklerde tespit ettikleri kalıntı miktarlarının ise MRL sınırından düşük olduğunu bildirmişlerdir. Tarafımızdan yapılan çalışma da tespit edilen pestisit kalıntı düzeylerinin büyük bir kısmında benzer şekilde MRL değerlerinin altında bulunmuştur. Sungur ve Tunur'un yapmış oldukları çalışmada tespit ettikleri pestisitler ile tarafımızdan yapılan çalışmada tespit edilen pestisitler benzerlik göstermemektedir. Bunun sebebi tarım yapılan bölgede kullanılan zirai ilaçların farklı olmasından kaynaklanıyor olabilir.

Lozowicka vd. (2014), Kazakistan'da yapmış oldukları çalışmada 80 tahıl örneğinde pestisit kalıntısı araştırmışlardır. Analiz ettikleri 180 pestisit arasından yapmış olduğumuz çalışmayla benzerlik gösteren DDT ve metabolitleri, aldrin, diazinon ve gama-HCH gibi yasaklı pestisitlerin kalıntılarına rastlamışlardır. Örneklerin %77,5'inde hiçbir kalıntı tespit edemediklerini ifade etmişlerdir. Örneklerin %13,75'inde tespit edilen kalıntı düzeylerini MRL değerlerinin altında olduğunu ve örneklerin %8,75'inde tespit edilen kalıntı düzeylerini MRL değerlerinin üzerinde olduğunu belirtmişlerdir. Bulunan sonuçlar tarafımızdan yapılan çalışmayla MRL değerleri bakımından benzerlik göstermektedir. Bunun sebebi yasaklı pestisitlerin tarihi kullanımından kaynaklanıyor olabilir.

Esturk vd. (2014), yapmış oldukları çalışmada 120 numunede (maydonoz, marul ve ıspanak) pestisit kalıntı düzeylerini araştırmışlardır. Tüm ıspanak maydonoz veya marul örnekleri 3 veya daha fazla pestisit kalıntısı tespit etmişlerdir. Maydonozda karbendazim (%100), diklorfos (%100), fenarimol (%40), pendimetalin (%95), marulda diazinon (%30), diklorfos (%100), pendimethalin (%92,5), fenitoat (%12,5), ıspanakta karbendazim (%45), simoksanil (%85), diklorfos (%100) ve fenarimol (%85) tespit edilen önemli pestisit kalıntılarıdır. Kalıntı limitlerini 28 maydonoz , 20 marul ve 40 ıspanak örneğinde MRL değerlerinin üzerinde tespit etmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda tespit ettikleri pestisit kalıntı seviyelerinin MRL değerlerine göre ciddi bir halk sağlığı sorunu olduğunu bildirmişlerdir. Tarafımızdan yapılan çalışmada 29sa kodlu numunede tespit edilen kalıntı düzeylerinin haricinde diğer numunelerde tespit edilen kalıntı düzeyleri halk sağlığı açısından risk teşkil

etmemektedir. Bunun sebebi Esturk vd.'nin yapmış oldukları çalışmada inceledikleri numunelerin günlük kullanım miktarlarının fazla olmasından kaynaklı olabilir.

Al-Shamary vd. (2016), Katar ' da yapmış oldukları çalışmada sebze ve meyvelerde 127 örnekte OKP kallıntılarını incelemişlerdir. Örneklerin %90'ında kalıntı düzeylerini MRL değerlerinin üzerinde bulmuşlardır. Örneklerde en sık rastlanan OKP, örneklerin %75'inde bulunan heptaklor olmuştur. Ve bu değerleri 2,29 ila 7,64 ppb arasında tespit etmişlerdir. Yıkanan ve yıkanmamış örnekler arasında yapılan karşılaştırmada önemli bir fark gözlemlenemediklerini belirtmişlerdir ($p>0,05$). Tarafamızdan yapılan çalışmada tespit edilen en yüksek kalıntı düzeyi DDT ve metabolitlerinde gözlemlenmiştir. Bunun sebebi DDT'nin çalışma alanındaki tarihi kullanıma bağlanabilir.

Özcan (2016), Kırklareli' de yapılan çalışmada, kabak, kiraz, domates, muz, biber, marul, semizotu, yeşil fasulye, salatalık ve soğan numunelerinde pestisit kalıntı düzeyini araştırmıştır. Sebze numuneleri QuEChERS ekstraksiyon yöntemi ile analiz için hazırlanmıştır ve GC-MS ile pestisit kalıntı düzeyleri belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda Σ HCH, aldrin, heptaklor, dieldrin, endosülfan, metoksiklor ve Σ DDT' un konsantrasyonlarının, LOD ve LOQ sınırlarına uygun olduğu tespit edilmiştir. Pestisitler için elde edilen konsantrasyonlar incelenen tüm sebze numunelerinde TE-73,6 ppb aralığında bulunmuştur. Salatalık dışında sebze örneklerinde alfa-endosülfan konsantrasyonları belirlenmemiştir (9,25 ppb). Ek olarak, salatalıktaki alfa-HCH, beta-BHC, heptaklor, aldrin, heptaklor-endo-epoksit, Endrin ve Metoksiklor miktarı MRL sınır değerine uygun belirlenmiştir. Tüm numunelerde endrin konsantrasyonları MRL değerinden 1,2 ila 7,4 kat daha yüksek bulunmuştur. Bu nedenle, heptaklorun semizotu ve salatalıktaki miktarları MRL değeri üzerinde, sırasıyla 1,02 ila 1,07 kat daha yüksek bulunmuştur. Endrin aldehit miktarı marul ve salatalıkta belirlenmemiştir. Kiraz ve domatesdeki OKP'lerin konsantrasyonları, endrin hariç MRL değerlerinin altında bulunmuştur.

Endrin konsantrasyonları, MRL değerinden 1,2 ila 7,4 kat daha yüksek bulunmuştur. Bu nedenle, heptaklorun semizotu ve salatalıktaki miktarları MRL değeri üzerinde, sırasıyla 1,02 ila 1,07 kat daha yüksek bulunmuştur. Endrin aldehyde miktarı marul ve salatalıkta belirlenmemiştir. Kiraz domatesindeki OKP konsantrasyonları, endrin hariç MRL değerlerinin altında bulunmuştur. Tarafımızdan yapılan çalışmada semizotu numunelerinde en sık rastlanan OKP dieldrin olarak bulunmuştur. Bu farklılığın sebebi farklı bölgelerde bulunan tarım alanlarında farklı zirai ilaçların kullanımı ve yakın çevrelerinde yoğun tarım yapılan bölgelerden atmosferik taşınmayla oluşan kalıntı birikimi olarak düşünülebilir.

Özcan ve Balkan (2017), çalışmalarında Kırklareli'de domates, patlıcan ve salatalık üretiminde OKP'lerin kullanım seviyelerini araştırmıştır. Sebze örneklerinde 18 OKP tespit edilmiştir. Çalışılan tüm sebzelerde pestisit konsantrasyonlarının TE-123ppb aralığında olduğu kanıtlanmıştır. OKP'lerin tamamı, endrin ve metoksiklor hariç, yasal limitin altında bulunmuştur. Benzer şekilde yapmış olduğumuz çalışmada DDT ve metabolitleri hariç MRL değerlerinin üzerinde pestisit kalıntısı tespit edilememiştir.

Polat ve Tiryaki (2018), Çanakkale'de açıkta domates yetiştiriciliğinde zararlılarla entegre savaşım ve geleneksel savaşım yapılan üretim yerlerindeki pestisit kalıntılarını araştırmışlardır. Araştırma için belirlenen alanlarda Tarım ve Orman Bakanlığı Standart Örnekleme Metodu kullanılarak domates numuneleri toplanmıştır. Numuneler QuEChERS metodu ile ekstrakte edilmiştir. Kromatografik analizler LC-MS/MS cihazında gerçekleştirilmiş ve pestisit etken maddeleri belirlenmiştir. Çıkan sonuçlarda numunelerde tespit edilen pestisit kalıntı düzeylerinin hiçbiri MRL değerlerinin üzerinde bulunmamıştır. Sadece klorpirifos-metil, fenamidon, propamokarb ve pinmetanil' in kalıntı düzeyi saptama alt sınırının (LOQ) üzerinde çıkmıştır. Ancak bu değerler MRL'nin çok altındadır. Benzer şekilde tarafımızdan yapılan çalışmada sadece DDT ve metabolitlerinin kalıntı düzeyleri yüksek çıkmıştır diğer pestisitlerin kalıntı düzeyleri MRL değerlerinin altında bulunmuştur.

Taga ve Bilgin'in 2010 yılındaki çalışmasında, Türkiye'nin Ege ve Akdeniz bölgelerinden toplanan narenciye meyve örneklerinde (mandalina, portakal ve limon) OKP ve OFP pestisit kalıntılarını araştırılmıştır. 210 numunenin 105'inde (%50) en az

bir tip pestisit kalıntısı bulunmuştur. 5 örnekte ise (% 2,4), kalıntı seviyeleri TGK ve AB standartlarının MRL seviyelerinin üstünde bulunmuştur. Tarafımızdan yapılan çalışmada da benzer şekilde numunelerin %67'sinde en az bir pestisit kalıntına rastlanmıştır. Bunun nedeni tarımsal üretimde yoğun pestisit kullanımı olarak düşünülebilir.

Çalışmamızda sebze numunelerinde tespit edilen KOK sınıfı OKP kalıntılarının hepsi yasaklı pestisitler olup sebze numunelerinde bulunmaması gereklidir. Ancak bir risk değerlendirmesi yapabilmek için Avrupa Birliği düzenlemelerinde yer alan (Reg (EC) No 396/2005) MRL ile çalışmamızın sonuçlarının kıyaslanması yapılmıştır. Çalışmamızda tespit edilen pestisitlere ait MRL değerleri ve kabul edilebilir günlük alım (ADI) seviyeleri Tablo 4.3.'te verilmiştir. Ayrıca yine risk değerlendirmesi yapmak adına ADI seviyelerinin aşılmadığının belirlenmesi için tüm numunelerin günlük alım seviyeleri (EDI) hesaplanmıştır. Bu hesabı yapmak için aşağıdaki formül kullanılmıştır. $EDI = (\text{sebzedeki kalıntı konsantrasyonu} \times \text{günlük sebze tüketimi}) / \text{vücut ağırlığı}$

Tablo 4.3. TÜİK bitkisel üretim verileri ve kişi başı sebzelerin günlük tüketim miktarları

Sebze adı	Yıllık üretim (2018 yılına ait veriler) (ton/yıl)	kişi başı günlük tüketim (kg)
Patates	4550000	0,15
Semizotu	4382	0,00015
Sarımsak (kuru+yaş)	143207	0,005

Günlük kişi başı ilgili sebzelerin tüketim miktarları ise TÜİK 2018 yılı bitkisel üretim istatistiklerinde bulunan yıllık üretim miktarlarının Türkiye nüfusuna ve 365 güne bölünmesi ile bulunmuştur. Türkiye nüfusu yine TÜİK verilerine göre 31 Aralık 2018 itibariyle 82 milyon 3 bin 882 kişi olup hesaplarda yaklaşık olarak 82 milyon

kullanılmıştır. Ortalama vücut ağırlığı 70 kg olarak alınmıştır. TÜİK bitkisel üretim verileri ve kişi başı sebzelerin günlük tüketim miktarları Tablo 4.3.'de verildiği gibidir.

Tablo 4.4. Çalışmada tespit edilen pestisitlerin konsantrasyonlarının MRL ve ADI değerleri ile kıyaslanması

Numune Kodu	Pestisit Miktarı (ppm)	Pestisit	MRL (ppm)			ADI (mg/kg vücut ağırlığı/gün)
			Patates	Semizotu	Sarımsak	
1p	<0,001	ΣDDT (p,p'DDT+o,p'DDT+p,p'-DDE+p,p'-DDD)	0,05	0,05	0,05	0,01
3s	0,005					
5s	0,008					
7s	0,004					
9p	0,004					
10p	0,021					
12s	0,009					
13p	0,006					
14sa	0,006					
15sa	0,007					
17sa	0,006					
20sa	0,004					
21sa	0,007					
23sa	0,003					
24sa	<0,001					
25sa	<0,001					
26sa	<0,001					
29sa	2,252					
34sa	0,004					
3s	0,005	Dieldrin (Aldrin+Dieldrin)	0,01	0,01	0,01	0,0001
4s	0,001					
5s	0,002					
6s	0,003					
7s	0,001					
10p	0,003					
21sa	0,005					
29sa	0,895					
32sa	0,003					
5s	0,002	Endosulfan (alfa+beta) endosulfan+endosulfan sulfat	0,05	0,05	0,1	0,006
6s	<0,001					
10p	0,004					
29sa	0,992	Metoksiklor	0,01	0,01	0,01	0,1
10p	0,008					
29sa	0,556					
29sa	0,280	Alfa-HCH	0,01	0,01	0,01	-
29sa	0,618	Beta-HCH	0,01	0,01	0,01	-
29sa	0,365	Gama-HCH	0,01	0,01	0,01	0,005
29sa	1,188	Heptaklor (heptaklor+heptaklor epoksitler)	0,01	0,01	0,01	0,0001

Tablo 4.4.'ün devamı

29sa	0,002	Klordan (cis+trans klordan)	0,01	0,01	0,01	0,0005
34sa	<0,001					
35sa	<0,001					
29sa	0,729	Endrin	0,01	0,01	0,01	0,0002
31sa	0,003	Kuintozen	0,02	0,02	0,05	0,01

Tablo 4.4.'de görüldüğü üzere 29sa kodlu örnek dışında bütün sebze numunelerinin kalıntı düzeyleri MRL'lerin altında bulunmuştur. 29sa kodlu numunede ise tespit edilen 18 OKP kalıntısının 14 tanesinin (Σ DDT, aldrin ve dieldrin, metoksiklor, endosülfanlar, HCH'ler, heptaklorlar ve endrin) konsantrasyonları MRL'lerden oldukça yüksek (203,35-801,76 ppb aralığında) bulunmuştur. Bu sarımsak numunesinin MRL'leri aşanları bu limitlerin yaklaşık 28 katı (alfa-HCH) ila 90 katı (aldrin+dieldrin) arasındadır. Bu numunede Σ DDT ise MRL'nin 45 katı tespit edilmiştir.

Numunelerdeki kalıntıların miktarları üzerinden hesaplanan EDI değerlerinin hiç biri ADI seviyelerini aşmamıştır. Örneğin MRL'nin 90 katı bulunan 29sa kodlu numunenin dieldrin olarak ifade edilen aldrin+dieldrin miktarı (895,3 ppb) göz önüne alınarak hesaplanan EDI miktarı 0,00006 ppb vücut ağırlığı/gün olarak bulunmuş olup bu değer dieldrin için verilen 0,0001 ppb vücut ağırlığı/gün ADI değerinden küçüktür.

4.1.Sonuçların istatistiki değerlendirilmesi

Analiz edilen sebzeler; patates, semizotu ve sarımsaktan oluşan üç gruptur. Yalnızca 1'er adet numunede tespit edilen pestisit kalıntısı türleri yetersiz veri nedeniyle istatistiki analize tabi tutulmamıştır. Grupların normalliği Shapiro-Wilk testi, homojenliği Levene testi ile kontrol edilmiştir. Normallik testi sonuçlarına göre anlamlılık (p) değeri 0,05 olarak alınmış olup tüm gruplara ait analiz sonucu değişkenlerinin p değerleri 0,05'ten küçük olduğu için gruplar hiçbir analiz parametresinde normal dağılım göstermemişlerdir. Yine Levene testi sonuçları grupların analiz parametreleri değişkenlerinde homojen dağıldığını göstermiştir. Test sonuçlarına göre grupların çoğunluğu homojen olsa da normal dağılım göstermedikleri

için grupların analiz parametreleri sonuçlarının ortalamalarının karşılaştırılması için non-parametrik testlerden Kruskal Wallis testi kullanılmıştır. Kruskal Wallis testi sonuçlarına farklı gruplara ait analiz parametrelerinin sonuçları arasında istatistiki olarak anlamlı bir farklılık yoktur (Tablo 4.5). Bu durumun sebebi olarak gruplar farklı sebze türlerinden oluşsa da yakın coğrafik bölgede yer alan tarlalarda yetiştirmeleri görülmektedir. Numune sayıları çok fazla olsaydı gruplar arası farkların istatistiki olarak anlamlı çıkabileceği de düşünülmektedir.

Tablo 4.5. *Sebze gruplarına göre analiz parametrelerinin sonuçlarının karşılaştırılması*

Kruskal Wallis Test İstatistikleri																																
Sebze tipi	o,p'DDE			p,p'DDE			o,p'DDD			p,p'DDD			o,p'DDT			p,p'DDT			Alfa-endosülfan			Beta-endosulfan			Metoksiklor			Dieldrin				
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2			
N	6	6	23	6	6	23	6	6	23	6	6	23	6	6	2	6	6	2	6	6	2	6	6	2	6	6	2	6	6	2	6	6
Ki-kare	2,935			3,035			1,591			1,513			,916			3,543			5,201			1,603			1,603			8,951				
P (Asimp)	,230			,219			,451			,469			,633			,170			,074			,449			,449			,011				
Gruplar sebze tiplerine göre oluşturulmuş olup 3 grup istatistiki analize alınmıştır. Sebze tipi 1: patates; 2: semizotu; 3: sarımsak ; N: Bir gruptaki toplam numune sayısı																																

Analiz edilen pestisit türlerine ait sonuçlarının arasında bir ilişki olup olmadığını araştırmak için de yine non-parametrik Spearman korelasyon testi kullanılmıştır. Test sonuçları Tablo 4.6.'da verilmiştir.

Tablo 4.6. Pestisit türlerine ait Spearman korelasyon testi sonuçları

		o,p'DDE	p,p'DDE	o,p'DDD	p,p'DDD	o,p'DDT	p,p'DDT	Metoksiklor	Dieldrin	Alfa-endosulfan	Beta-endosulfan
o,p'DDE	Spearman korelasyon katsayısı	1,000	,316	,336*	,396*	,396*	,353*	,301	,212	,218	,301
	p	.	,064	,049	,018	,018	,037	,078	,222	,209	,078
	N	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
p,p'DDE	Spearman korelasyon katsayısı	,316	1,000	,140	,737**	,729**	,332	,524**	,356*	,121	,524**
	p	,064	.	,423	,000	,000	,052	,001	,036	,488	,001
	N	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
o,p'DDD	Spearman korelasyon katsayısı	,336*	,140	1,000	,161	,161	-,045	,270	-,024	,187	,270
	p	,049	,423	.	,356	,356	,795	,116	,893	,283	,116
	N	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
p,p'DDD	Spearman korelasyon katsayısı	,396*	,737**	,161	1,000	,875**	,403*	,524**	,490**	,299	,524**
	p	,018	,000	,356	.	,000	,016	,001	,003	,081	,001
	N	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
o,p'DDT	Spearman korelasyon katsayısı	,396*	,729**	,161	,875**	1,000	,278	,524**	,486**	,299	,524**
	p	,018	,000	,356	,000	.	,106	,001	,003	,081	,001
	N	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
p,p'DDT	Spearman korelasyon katsayısı	,353*	,332	-,045	,403*	,278	1,000	,505**	,217	,294	,505**
	p	,037	,052	,795	,016	,106	.	,002	,211	,086	,002
	N	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Metoksiklor	Spearman korelasyon katsayısı	,301	,524**	,270	,524**	,524**	,505**	1,000	,477**	,402*	1,000**
	p	,078	,001	,116	,001	,001	,002	.	,004	,017	.
	N	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Dieldrin	Spearman korelasyon katsayısı	,212	,356*	-,024	,490**	,486**	,217	,477**	1,000	,529**	,477**
	p	,222	,036	,893	,003	,003	,211	,004	.	,001	,004
	N	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Alfa-endosulfan	Spearman korelasyon katsayısı	,218	,121	,187	,299	,299	,294	,402*	,529**	1,000	,402*
	p	,209	,488	,283	,081	,081	,086	,017	,001	.	,017
	N	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Beta-endosulfan	Spearman korelasyon katsayısı	,301	,524**	,270	,524**	,524**	,505**	1,000**	,477**	,402*	1,000
	p	,078	,001	,116	,001	,001	,002	.	,004	,017	.
	N	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35

*. 0,05 anlamlılık düzeyinde korelasyon.

** . 0,01 anlamlılık düzeyinde korelasyon.

Korelasyon sonuçlarına göre o,p'DDE ile o,p'DDD, p,p'DDD, o,p'DDT ve p,p'DDT arasında aynı yönlü ve anlamlı bir ilişki ($p<0,05$) bulunmaktadır. p,p'DDE ile p,p'DDD ve o,p'DDT arasında aynı yönlü ve çok anlamlı bir ilişki ($p<0,01$); p,p'DDD ile p,p'DDE ve o,p'DDT arasında aynı yönlü ve çok anlamlı bir ilişki ($p<0,01$) ve p,p'DDD ile p,p'DDT arasında yine pozitif korelasyon ($p<0,05$); o,p'DDT ile p,p'DDE, p,p'DDD arasında güçlü pozitif korelasyon ($p<0,01$); p,p'DD ile o,p'DDE ve p,p'DDD pozitif korelasyon ($p<0,05$) görülmektedir. Bu pestisitler zaten DDT ve metabolitleri olduğu için aralarında korelasyon bulunması son derece doğaldır. Alfa-endosulfan ile metoksiklor ve beta-endosulfan arasında pozitif anlamlı bir ilişki, alfa-endosulfan ile dieldrin arasında ise güçlü pozitif bir ilişki olduğu görülmüştür. Beta-endosulfan ile p,p'DDE, p,p'DDD, o,p'DDT, p,p'DDT, Metoksiklor ve Dieldrin arasında aynı yönlü ve çok anlamlı bir ilişki ($p < 0,01$); beta-endosulfan ile alfa-endosulfan arasında pozitif korelasyon bulunmaktadır. Metoksiklor ile p,p'DDE, p,p'DDD, o,p'DDT, p,p'DDT ve dieldrin arasında aynı yönlü ve çok anlamlı bir ilişki olduğu; Dieldrin ile de p,p'DDD, o,p'DDT arasında yine güçlü pozitif korelasyon ($p<0,01$) olduğu Tablo 84.6.' dan anlaşılmaktadır. DDT ve türevleri ile diğer pestisitler (metoksiklor, dieldrin, alfa-endosulfan ile beta-endosulfan) aynı dönemlerde çok yoğun şekilde kullanıldıkları için sebzelerde bulunmaları arasında bir korelasyon bulunması şaşılabilecek bir durum olmayıp aksine beklenebilir bir sonuçtur.

5. SONUÇLAR

Çalışmamızda KOK sınıfına giren organoklorlu bileşiklerin Kastamonu'nun Alatarla'ya kadar olan alanda kalan köylerinde yetiştirilen bazı sebzelerdeki (sarımsak, patates, semizotu; toplam 35 numune) kalıntı miktarlarının tespit edilmesi ve bu miktarların yasal limitleri aşıp aşmadığına bakılarak olası toksik etkiler ile sağlık risklerinin ortaya konması amaçlanmıştır. Sonuçlar sebzelerin %67'sinin bu pestisitlerle kontamine olduğunu gösterirken 11 numunede hiç bir pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Çalışmaya konu olan 23 OKP kalıntısının 20 tanesinin belirlenebilmiş olması yıllar önce yasaklansa bile bu pestisitlerin günümüzdeki sebze üretimlerini bile etkileyebildiğinin bir kanıtıdır.

Sebze tipine göre bakıldığında patateslerde en sık rastlanan kirletici olarak DDT ve metabolitleri karşımıza çıkmaktadır. Semizotu numunelerinin en sık rastlanan OKP kirleticisi olarak ise karşımıza dieldrin çıkmaktadır. Semizotlarında rastlama sıklığı bakımından dieldrini yine 3'er numunede tespit edilen p,p'-DDD, o,p'-DDT ve p,p'-DDT izlemektedir. Sarımsak numunelerinin %60,86'sında OKP kalıntısına rastlanmış olup sarımsaklarda en sık tespit edilen OKP kirleticisi yine DDT ve metabolitleridir.

Genel olarak numunelerin pestisit kalıntı düzeyleri düşük miktarlarda (0,07-7,41 ppb aralığında) tespit edilirken 29sa kodlu sarımsak numunesinde oldukça yüksek miktarlarda bulunmuştur. 29sa kodlu numunede incelediğimiz OKP pestisitlerinden tespit edilen OKP kalıntılarının bazılarının (Σ DDT, aldrin ve dieldrin, metoksiklor, endosulfanlar, HCH'ler, heptaklorlar ve endrin) konsantrasyonları MRL'lerden oldukça yüksek bulunmuştur. Bu sarımsak numunesinin MRL'leri aşanları bu limitlerin yaklaşık 28 katı (alfa-HCH) ila 90 katı (aldrin+dieldrin) arasındadır. Bu oldukça endişe verici olup hala yıllar önce yasaklanmış pestisitlerin risk teşkil edebileceğini göstermektedir. Bu numunede çok sayıda pestisit kalıntısının yüksek düzeyde tespit edilmesi yetiştirildiği toprağın çok sayıda pestisit çeşidinin yoğun kullanımına maruz kaldığını göstermekte ve belkide yasaklandıktan sonra bile kullanıldığına işaret etmektedir.

Yine de sevindirici olan numunelerdeki kalıntıların miktarları üzerinden hesaplanan EDI değerlerinin hiç biri ADI seviyelerini aşmamış olmasıdır. Bu 29sa kodlu numune için bile böyle ortaya çıkmış olup EDI değerlerinin ADI'ları aşmamasının nedeni günlük kişi başına düşen sarımsak tüketiminin son derece az olmasıdır. Unutulmaması gereken bir noktada pestisit kalıntılarında bir çok kaynak nedeniyle maruz kaldığımız için toplam EDI düzeylerini bilmenin gerçek riskleri ortaya koyacağıdır. Kişisel kullanım miktarlarının farklılık gösterebileceği bölgelerde bu durum daha tehlikeli sonuçlar doğurabilir. Bununla birlikte başka kaynaklardan alınan kalıntı değerleri de günlük kullanım miktarı düşünüldüğünde göz ardı edilmemelidir. Sonuç olarak KOK sınıfına giren OKP'lerin kalıntı durumu ve geçmişten günümüze süregelen etkilerini tespit etmek ile ilgili yeni çalışmaların yapılması son derece önemli olup ortaya çıkan pestisit miktarlarının yasal limitlerin üzerinde olması halinde bu kimyasallardan kaynaklanabilecek zararlı etkileri bertaraf etmek için gerekli önlemlerin alınması sağlanabilir.

29sa örneği dikkate alınarak, pazarlarda satışa sunulan tarımsal ürünlerin denetiminin gerekliliğinin ne kadar önemli olduğu ve yetkililerin bu konuda gereken önlemleri alması hususu da bu araştırmanın sonuçları ile ortaya çıkmıştır.

KAYNAKLAR

- Akdoğan, A. (2011). Bazı pestisitlerin kromatografik ayrılmaları ve tayinleri. Doktora Tezi. *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Denizli.
- Akdoğan, İ. (2008). Pestisit Kalıntılarının Gaz Kromatografik Analizinde Kalibrasyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi. *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. İstanbul.
- Al-Shamary, N. M., Al-Ghouti, M. A., Al-Shaikh, I., Al-Meer, S. H., & Ahmad, T. A. (2016). Evaluation of pesticide residues of organochlorine in vegetables and fruits in Qatar: statistical analysis. *Environmental monitoring and assessment*, 188(3), 198.
- Amoah, P., Drechsel, P., Abaidoo, R. C., & Ntow, W. J. (2006). Pesticide and pathogen contamination of vegetables in Ghana's urban mvdeets. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 50(1), 1-6.
- Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Štajnbaher, D., & Schenck, F. J. (2003). Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of AOAC International*, 86(2), 412-431.
- Anonim, (2013). Soil Quality-Determination of pH. Ankara.
- Anonim, (2015). Toprakta Verimlilik Analizleri. Laboratuvar Hizmetleri. Ankara.
- Aslansoy, Z. (2012). *Ozonlama İşleminin Limondaki Pestisit Kalıntıları Üzerine Etkisi*. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana.
- Bakırcı, G. T., Acay, D. B. Y., Bakırcı, F., & Ötleş, S. (2014). Pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region, Turkey. *Food Chemistry*, 160, 379-392.
- Barriada-Pereira, M., González-Castro, M. J., Muniategui-Lorenzo, S., López-Mahía, P., Prada-Rodríguez, D., & Fernández-Fernández, E. (2007). Comparison of pressurized liquid extraction and microwave assisted extraction for the determination of organochlorine pesticides in vegetables. *Talanta*, 71(3), 1345-1351.
- Beyhan, T. A. Ş. (2011). Gaga gölü (Ordu, Türkiye) su kalitesinin incelenmesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 2(1), 43-61.
- Cangi, R., Yanar, Y., Yağcı, A., Topçu, N., Sucu, S., & Dülgeroğlu, Y. (2014). Narince üzüm çeşidinin yapraklarında fvdli fungusit uygulamaları ve salamura yöntemlerine bağlı olarak fungusit kalıntı düzeylerinin belirlenmesi. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 31(2), 23-30.

- Çetinkaya, N. (2018). Fide Üretim Tesisleri Simülasyonunda Ozon Gazı ile Dezenfeksiyon Olanakları Üzerinde Araştırmalar. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 55(4), 51-60.
- Chua, J. H., Chrisman, J. J., & Sharma, P. (1999). Defining the family business by behavior. *Entrepreneurship theory and practice*, 23(4), 19-39.
- Colume, A., Cardenas, S., Gallego, M., & Valcarcel, M. (2001). Semiautomatic multiresidue gas chromatographic method for the screening of vegetables for 25 organochlorine and pyrethroid pesticides. *Analytica Chimica Acta*, 436(1), 153-162.
- Dağlı, Z. (2008). Konya bölgesindeki buğdaylarda organik klorlu pestisit seviyelerinin araştırılması. Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Konya.
- Dağlıoğlu, N., Gülmen, M. K., Akcan, R., Efeoğlu, P., Yener, F., & Ünal, İ. (2010). Determination of organochlorine pesticides residues in human adipose tissue, data from Çukurova, Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 85(1), 97-102.
- Esturk, O., Yakar, Y., & Ayhan, Z. (2014). Pesticide residue analysis in parsley, lettuce and spinach by LC-MS/MS. *Journal of food science and technology*, 51(3), 458-466.
- Gezici, A. R., Okay, O., Ergün, R., Dağlıoğlu, E., & Ergüngör, F. (2004). Rare intracranial manifestations of frontal osteomas. *Acta neurochirurgica*, 146(4), 393-396.
- Guler, G. O., Cakmak, Y. S., Dagli, Z., Aktumsek, A., & Ozparlak, H. (2010). Organochlorine pesticide residues in wheat from Konya region, Turkey. *Food and Chemical Toxicology*, 48(5), 1218-1221.
- Güler, Ç., & Çobanoğlu, Z. (1997). Su kalitesi. TC Sağlık Bakanlığı.
- Hussain, S., Masud, T., & Ahad, K. (2002). Determination of pesticides residues in selected varieties of mango. *Pak. J. Nutr*, 1(1), 41-42.
- İstanbuluoğlu, H., & Tekbaş, Ö. F. (2013). Kalıcı organik kirleticiler (KOK). *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 70(3), 163-174.
- İstanbuluoğlu, H., Oğur, R., Tekbaş, Ö. F., & Bakir, B. (2013). Süt ve süt ürünlerinde ağır metal kirliliği. *Türkiye Klinikleri Journal of Medical Sciences*, 33(2), 410-419.
- Jing, H., & Amirav, A. (1997). Pesticide analysis with the pulsed-flame photometer detector and a direct sample introduction device. *Analytical chemistry*, 69(7), 1426-1435.

- Karakaya, M., & Boyraz, N. (1992). Gıda kirlenmesinde pestisitler ve korunma yolları. *Çevre Dergisi*, 4, 11-15.
- Kumbur, H., Özer, Z., & Özsoy, H. D. (2005). Tarım İlaçlarının (Pestisitlerin) Çevresel Etkileri ve Mersin İli'nde Kullanım Düzeyleri. *GAP, IV. Tarım Kongresi*, 21-23.
- Linde, A. (1994). Hybrid inflation. *Physical Review D*, 49(2), 748.
- Lozowicka, B., Kaczynski, P., Paritova, A. E., Kuzembekova, G. B., Abzhalieva, A. B., Sarsembayeva, N. B., & Alihan, K. (2014). Pesticide residues in grain from Kazakhstan and potential health risks associated with exposure to detected pesticides. *Food and Chemical Toxicology*, 64, 238-248.
- Miller, S., & Leschewski, A. (2012). Economic impacts of the IR-4 project and IR-4 project programs. *East Lansing: Center for Economic Analysis, Michigan State University*.
- Ochiai, N., Sasamoto, K., Kanda, H., Yamagami, T., David, F., & Sandra, P. (2004). Multi-residue method for determination of 85 pesticides in vegetables, fruits and green tea by stir bar sorptive extraction and thermal desorption GC-MS. *GERSTEL Global Analytical Solutions AppNote*, 4.
- Özcan, C. (2016). Determination of organochlorine pesticides in some vegetable samples using GC-MS. *Polish Journal of Environmental Studies*, 25(3).
- Özcan, C., & Balkan, S. (2017). Multi-residue determination of organochlorine pesticides in vegetables in Kırklareli, Turkey by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 72(7), 761-769.
- Polat, B., & Tiryaki, O. (2018). Çanakkale İli Açık Alan Domates Yetiştiriciliğinde Pestisit Kalıntılarını QuEChERS Yöntemi ile Araştırılması. *ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 6(1), 71-79.
- Saner, S., Ömeroğlu, P. Y., Karadağ, A., (2007). Tarım İlaçları ve Gıda Güvenliği AB ile Son Yasal Düzenlemeler, Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi Bildiriler Kitabı.
- Schenck, F. J., & Lehotay, S. J. (2000). Does further clean-up reduce the matrix enhancement effect in gas chromatographic analysis of pesticide residues in food?. *Journal of Chromatography A*, 868(1), 51-61.
- Sungur, Ş., & Tunur, Ç. (2012). Investigation of pesticide residues in vegetables and fruits grown in various regions of Hatay, Turkey. *Food Additives and Contaminants: Part B*, 5(4), 265-267.

- Tağa, Ö. (2007). Ege ve Akdeniz bölgelerinde yetişen narenciye ürünlerindeki pestisit kalıntı düzeylerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Tekirdağ.
- Taga, O., & Bilgin, B. (2010). Determination of 107 pesticide residues in citrus fruits by gas chromatography/mass spectrometry. *Asian Journal of Chemistry*, 22(3), 2367.
- Tatlı, Ö. (2006). Ege bölgesine özgü bazı yaş meyve, sebze ve kurutulmuş gıda ürünlerinde pestisit kalıntı düzeylerinin tespiti. Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Adana.
- Tiryaki, O. (2003). Nükleer ve Kromatografik tekniklerle pestisit kalıntılarının analiz edilmesi. *VIII. Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi*, 15-17.
- Tiryaki, O., & Aysal, P. (2005). Applicability of TLC in multiresidue methods for the determination of pesticides in wheat grain. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 75(6), 1143-1149.
- Tiryaki, O., Canhilal, R., & Horuz, S. (2010). Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 26(2), 154-169.
- Tuna, A. L., & Tutku, K. A. Y. A. (2019) İzmir İlindeki Üç Halk Pazarından Alınan Meyve ve Sebze Örneklerindeki Pestisit Kalıntı Miktarının Araştırılması. *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 6(1), 32-38.
- Türköz, G., Baydar, T., Sözbilen, M., & Hışıl, Y. (2008). Oleuropein ve ekstraksiyon yöntemleri. I. *Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi*, 17-18.
- Yiğit, N., Öktem, A., & Yentür, G. (2012). Bazı meyve ve sebzelerde pestisit kalıntılarının analizinde yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ile çoklu kalıntı analiz metodunun geliştirilmesi. *Bitki Koruma Bülteni*, 52(4), 375-394.
- Yu, L., Schoen, R., Dunkin, A., Firman, M., & Cushman, H. (1997). Rapid identification and quantitation of diphenylamine, o-phenylphenol, and propargite pesticide residues on apples by gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of agricultural and food chemistry*, 45(3), 748-752.
- Zohair, A., Salim, AB, Soyibo, AA ve Beck, AJ (2006). Organik tarımdan elde edilen sebzelerde polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH), poliklorlu bifeniller (PCB) ve organoklor pestisit kalıntıları. *Kemosfer*, 63 (4), 541-553.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Şükran ASLAN
Doğum Yeri ve Yılı : Yerköy 1985
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : sukranaslan_26@hotmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Erdoğan Akdağ Anadolu Öğretmen Lisesi
Lisans : Akdeniz Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Tarla Bitkileri Bölümü
Yüksek Lisans : Kastamonu Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Sürdürülebilir
Tarım ve Tabii Bitki Kaynakları Ana Bilim Dalı