

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

**YAŞ MEYVE SEBZE ÜRÜNLERİNİN ÇEŞİTLİ KOŞULLARDA  
PESTİSİT KALINTILARININ LC-MS/MS VE GC-MS/MS İLE  
ANALİZLERİNİN KANTİTATİF TAYİNİ**

**Ayhan ELMASTAŞ**

**DOKTORA TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DİYARBAKIR  
Temmuz 2018**

T.C.  
DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ  
DİYARBAKIR

Ayhan ELMASTAŞ tarafından yapılan “YAŞ MEYVE SEBZE ÜRÜNLERİNİN ÇEŞİTLİ KOŞULLARDA PESTİSİT KALINTILARININ LC-MS/MS VE GC-MS/MS İLE ANALİZLERİNİN KANTİTATİF TAYİNİ” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Habibe ÖZMEN

Üye : Prof. Dr.Fırat AYDIN

Üye : Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI

Üye : Prof. Dr. Ali SATAR

Üye : Prof. Dr.Abdulkadir LEVENT

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 21/06/2018

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

./...../.....

Doç. Dr. Sevtap SÜMER EKER

Enstitü Müdür V.

## TEŞEKKÜR

Doktora tezimde beni yönlendiren, bilgisi, ilgisi ve desteklerini esirgemeyen Hocam, Danışmanım Sayın Prof. Dr. Fırat AYDIN'a teşekkür ederim.

Yapay mide çalışmalarında bizi yönlendiren Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Hocası 2.Danışmanım Sayın Prof. Dr. Sezgin BAKIRDER'eye teşekkür ederim.

Deneme alanın planlaması, kurulması ve meyve, sebzelerin yetiştirilmesini sağlayan Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü Hocası Sayın Dr. Öğretim Üyesi Vedat PİRİNÇ'e teşekkür ederim.

Desteklerinden dolayı Diyarbakır Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğüne, laboratuvar çalışmalarım sırasında emeği geçen arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Okumam için bana verdikleri destekler, fedakârlıklar ve cesaretlerinden dolayı anneme, babama, aileme, tez çalışmalarım 'da göstermiş oldukları sabır, anlayış ve manevi destek için eşim Emel'e teşekkürlerimi, çocuklarım Zeynep Ahsen, Zehra, Muhammed Ensar'a en içten sevgilerimi sunarım.

Ayrıca tezimiz Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: FEN.16.004 ).Desteklerinden dolayı DÜBAP'a teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	I
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	II
<b>ÖZET</b> .....	V
<b>ABSTRACT</b> .....	VI
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	VIII
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	IX
<b>KISALTMA VE SİMGELER</b> .....	XII
<b>1 GİRİŞ</b> .....	1
<b>2 KAYNAK ÖZETLERİ</b> .....	3
2.1. Pestisit Terimleri.....	3
2.2. Pestisitlerle İlgili Genel Bilgiler.....	4
2.3. Pestisitlerin Tarihçesi.....	5
2.4. Pestisitlerin Genel Sınıflandırılması.....	7
2.5. Pestisitlerin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması.....	10
2.6. Pestisitlerin Hedef Alınan Organizmaya Göre Sınıflandırılmaları.....	14
2.7. Pestisitlerde Yarılanma Ömrü.....	15
2.8. Pestisitlerin Toksikolojik Sınıflandırılması.....	15
2.9. Pestisitlerin Başlıca Kullanım Alanları.....	16
2.10. Dünya ve Türkiye’de Pestisit Kullanım Miktarları.....	16
2.11. Pestisitlerin Doğaya Yayılım Şekilleri.....	25
2.12. Pestisit Kalıntılarının Toprak’ta Birikimi.....	26
2.13. Pestisit Kalıntılarının Su Ortamında Birikimi.....	27
2.14. Gıdalarda Pestisit Kalıntı Birikimi.....	28
2.15. Pestisitlerin İnsan Vücuduna Alınma Biçimi.....	29
2.16. Pestisitlerin İnsan Sağlığına Etkileri.....	30
2.17. Kromatografi.....	32
2.17.1 Kromatografik Yöntemlerin Sınıflandırılması.....	32
2.18. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi ( HPLC).....	33
2.18.1 HPLC Cihazı ve Bileşenleri.....	34
2.19. Gaz Kromatografisi.....	38
2.19.1 Gaz Kromatografi Cihazı ve Bileşenleri.....	39
2.20. Kütle Spektrometresi.....	45

2.20.1	Kütle Spektrometresi'nin Kısımları.....	45
2.21.	Kütle Spektrometresi'nin Başlıca Uygulama Alanları.....	49
2.22.	LC-MS/MS Cihazı ve Çalışma Prensibi.....	50
2.23.	GC-MS/MS Cihazı ve Çalışma Prensibi.....	51
2.24.	LC-MS/MS ile GC-MS/MS Cihazlarının Birbirinden Ayıran Özellikleri.....	52
2.25.	Pestisit Analiz Yöntemleri.....	52
2.25.1.	QuEChERS Metodu.....	54
2.26.	Pestisitlerle İlgili Önceki Bazı Çalışmalar.....	56
<b>3</b>	<b>MATERYAL VE METOT</b> .....	<b>69</b>
3.1.	Materyal.....	69
3.2.	Sebzelerin Yetiştirilmesi ve İlaçlanması.....	69
3.3.	Araştırmada Kullanılan Tarım İlaçları.....	71
3.4.	Metot.....	72
3.4.1.	Kullanılan Alet ve Cihazlar.....	72
3.4.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	74
3.4.3.	Ana Stok Standart Çözelti Hazırlama.....	81
3.4.4.	İyon Geçişleri.....	81
3.4.5.	Metodun Kromatografik Şartları.....	91
3.4.6.	Standart Çalışma Çözeltisi Hazırlama.....	93
3.4.6.1.	Linerty Çalışması, Kalibrasyon Oluşturma.....	94
3.5.	Numunenin Hazırlanması, Ekstraksiyon ve Saflaştırma.....	104
3.6.	Hesaplama.....	105
3.7.	Pestisit Analizlerinde Validasyon Prosedürleri.....	105
3.8.	Belirsizlik Bileşenleri.....	107
3.9	Birleşik Belirsizlik ve Genişletilmiş Belirsizlik.....	108
3.10.	Yeterlilik Test Çalışmaları.....	109
<b>4</b>	<b>BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>111</b>
4.1.	Hasat Öncesi Uygulanan Tarım İlaçlarının İzlenebilir Sonuçları.....	111
4.2.	Üreticiden Toplanan Meyve ve Sebzelerde Bulunan Sonuçlar.....	119
4.2.1.	Domates Örneklerinde Bulunan Sonuçlar.....	119
4.2.2.	Hıyar Örneklerinde Bulunan Sonuçlar.....	120
4.2.3.	Biber Örneklerinde Bulunan Sonuçlar.....	122
4.2.4.	Patlıcan Örneklerinde Bulunan Sonuçlar.....	123

4.2.5.	Üzüm Örneklerinde Bulunan Sonuçlar.....	124
4.2.6.	Elma Örneklerinde Bulunan Sonuçlar.....	126
4.2.7.	Kayısı Örneklerinde Bulunan Sonuçlar.....	128
4.3.	Çeşitli Prosesler Uygulandıktan Sonra Elde Edilen Sonuçlar.....	135
4.3.1.	Sebzelerde Uygulanan Prosesler ve Sonuçları .....	135
4.3.2.	Meyvelerde Uygulanan Prosesler ve Sonuçları .....	138
4.4.	Yapay Mide Ortamında Bazı Pestisitlerin Zamanla Değişiminin İncelenmesi.....	142
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>153</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>157</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>167</b>

## ÖZET

### YAŞ MEYVE SEBZE ÜRÜNLERİNİN ÇEŞİTLİ KOŞULLARDA PESTİSİT KALINTILARININ LC-MS/MS VE GC-MS/MS İLE ANALİZLERİNİN KANTİTATİF TAYİNİ

DOKTORA TEZİ

AYHAN ELMASTAŞ

DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

2018

Bu çalışma, yaş meyve sebze ürünlerin çeşitli koşullarda pestisit kalıntılarının kantitatif analizlerini kapsamaktadır. Tez dört kısımdan oluşmaktadır.

Birinci kısımda Dicle Üniversitesi Ziraat Fakültesi bahçe bitkileri bölümü uygulama alanında domates, hıyar, patlıcan sebzeleri yetiştirilmiş ve hasattan önce ilaç uygulamaları yapıp etki süresi içinde etken maddelerin kantitatif olarak tayinleri yapılmıştır.

İkinci kısımda üreticiden toplanan 7 farklı meyve, sebze (domates, hıyar, patlıcan, biber, üzüm, elma, kayısı) örneklerinde, LC-MS/MS ile 173, GC-MS/MS ile 50 olmak üzere toplamda 223 etken maddesinin analizi yapılmıştır. Ürünlerin kalıntı taşıyıp taşımadığı incelenmiştir. Bulunan sonuçlar pestisit kalıntı yönetmenliğine göre değerlendirilmiştir.

Üçüncü kısım da, pestisit kalıntısı taşıyan örnekler için pestisit kalıntılarının azaltılmasına yönelik bazı prosesler uygulanmış ve analizleri yapılmıştır.

Dördüncü ve son kısımda yapay mide ortamında pestisit etken maddelerin davranışları zamana bağlı olarak incelenmiş ve kantitatif analizleri yapılmıştır.

Çalışma kapsamında belirlenen meyve sebze örneklerinde pestisit kalıntı analizleri, GC-MS/MS ve LC-MS/MS cihazları ile yapılmıştır.

Bu cihazlarda optimizasyon çalışmaları yapılmış ve analiz validasyon parametreleri çalışılarak analiz geçerli kılınmıştır.

223 etken maddesinin LOQ değerleri 0,010 mg/kg, geri kazanım çalışmaları %70-120 arası tespit edilmiştir. Çalışma kapsamında meyve sebze örneklerinde incelenen ve tespit edilen pestisit kalıntı etken maddeleri:

Domateste;Acetamiprid, Azoxystrobin, Chlorpyrifos, Difencanozale Imidacloprid, Trifloxystrobin, Hıyar'da; Acetamiprid, Chlorpyrifos, Dieldrin, Imidacloprid, Malathion, Trifloxystrobin, Biber'de ; Acetamiprid, Azoxystrobin, Chlorpyrifos,Patlıcan'da; Acetamiprid, Imidacloprid, Trifloxystrobin, Üzüm'de;Azoxystrobin, Boscalid, Difenconazole, Tebuconazole, Tridiamneol, Trifloxstrobın, Triticanozole, Kayısı'da; Malathion, Tebucanozole, Pranicarb, Dodine, Acetamiprid, tespit edilmiştir.

Yapay mide ile yapılan çalışmada, pestisit etken maddelerin farklı kimyasal özelliklerine göre yapay mide ortamında farklı oranda değiştiği tespit edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Meyve, Sebze, Pestisit, QuEChERS, LC-MS/MS, GC-MS/MS

## ABSTRACT

### QUANTITATIVE DETERMINATION OF ANALYSIS OF PESTICIDE REMAINS BY LC-MS / MS AND GC-MS / MS IN VARIOUS CONDITIONS OF FRESH FRUIT VEGETABLE PRODUCTS

PHD THESIS

AYHAN ELMATAŞ

DICLE UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCES  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

2018

This study includes quantitative analyzes of pesticide residues in various conditions of fresh fruit and vegetable products. The thesis consists of four parts, mainly.

In the first part, vegetables, tomatoes, cucumber and eggplant vegetables were cultivated in the application area of the garden plants section of the Dicle University Faculty of Agriculture. The application of medicines was done before harvest and quantitative determination of active ingredients was carried out during in effect.

In the second part, in total of 223 of active ingredients were analyzed in 7 different fruits and vegetables samples (tomato, cucumber, eggplant, pepper, grape, apple, apricot) collected from the manufacturer, 173 by LC-MS / MS and 50 by GC-MS / MS .

We have examined whether the products have residue or not. The results were evaluated according to pesticide residue management.

In the third part, some processes for reducing pesticide residues have been applied and analyzed for samples with pesticide residues.

In the fourth and last section, the behaviors of pesticide agents in the artificial gastric environment were investigated with time and quantitative analyzes were carried out.

Analysis of pesticide residue in fruit and vegetable samples were performed by GC-MS / MS and LC-MS / MS instruments.

Optimization studies were performed on these devices and analysis validation parameters were determined.

The LOQ values of 223 active ingredients were found to be 0.010 mg / kg and recovery efficiencies is 70-120%. In the scope of the study, the pesticide residues examined and detected in fruit and vegetable samples are as follows:



Acetamiprid, Azoxystrobin, Chlorpyrifos, Difencanoze Imidacloprid, Trifloxystrobin in tomatoes; Acetamiprid, Chlorpyrifos, Dieldrin, Imidacloprid, Malathion, Trifloxystrobin in Cucumber; Acetamiprid, Azoxystrobin, Chlorpyrifos in piper; Acetamiprid, Imidacloprid, Trifloxystrobin in eggplant; Azoxystrobin, Boscalid, Difenconazole, Tebuconazole, Tridiamneol, Trifloxystrobin, Triticanazole in grapes; Malathion, Tebucanosole, Primicarb, Dodine, Acetamiprid in apricot; were determined.

According to different chemical properties of the pesticide active substances have been determined to changes different amounts in the artificial stomach media.

**Keywords:** Fruits, Vegetables, Pesticide, QuEChERS, LC-MS/MS-GC-MS/MS



## ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1.	Pestisitler'in özelliklerine göre sınıflandırılması	8
Çizelge 2.2.	Pestisitler 'in toksikoloji açıdan sınıflandırılması	16
Çizelge 2.3.	Ruhsatlı ve yasaklı aktif madde listesi	17
Çizelge 2.4.	Kromatografik yöntemlerin sınıflandırılması	33
Çizelge 2.5.	HPLC analizlerinde kullanılan sabit fazların grup ve formülleri	37
Çizelge 2.6.	Kütle spektroskopide kullanılan iyon kaynakları	47
Çizelge 3.1.	Çalışılan pestisit aktif (etken) madde listesi ve özellikleri	75
Çizelge 3.2.	LC-MS/MS cihazında bulunan optimizasyon değerleri	90
Çizelge 3.3.	GC-MS/MS cihazında bulunan optimizasyon değerleri	91
Çizelge 3.4.	Çalışma standart çözeltilerin hazırlanması	94
Çizelge 3.5.	Yeterlilik çalışma sonuçları	109
Çizelge 4.1.	Hasat öncesi atılan ilaçların izlenebilir sonuçları	111
Çizelge 4.2.	Domates örneklerinin sonuçları	119
Çizelge 4.3.	Hıyar örneklerinin sonuçları	121
Çizelge 4.4.	Biber örneklerinin sonuçları	122
Çizelge 4.5.	Patlıcan örneklerinin sonuçları	123
Çizelge 4.6.	Üzüm örneklerinin sonuçları	125
Çizelge 4.7.	Elma örneklerinin sonuçları	127
Çizelge 4.8.	Kayısı örneklerinin sonuçları	128
Çizelge 4.9.	Çeşitli prosesler uygulandıktan sonra elde edilen sebze sonuçları	136
Çizelge 4.10.	Çeşitli prosesler uygulandıktan sonra elde edilen meyve sonuçları	139
Çizelge 4.11.	Domates örneğinde yapay mide ortam sonucu	143
Çizelge 4.12.	İmidacloprid ve Trifloxystrobin etken maddelerin özellikleri	144
Çizelge 4.13.	Spike edilen domates örneğinin yapay mide ortamı sonuçları	145
Çizelge 4.14.	Spike edilen etken maddelerin özellikleri	147

## ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1.	DDT' nin kimyasal yapısı	10
Şekil 2.2.	Chlorpyrifos, Diazinon' nun kimyasal yapısı	11
Şekil 2.3.	Aldicarb, Carbofuran' ın kimyasal yapısı	12
Şekil 2.4	Bifenthrin, Fenprothrin' in kimyasal yapısı	13
Şekil 2.5.	Pestisitlerin doğadaki hareketleri	25
Şekil 2.6.	Yüksek basınçlı likit kromatografisi (HPLC) sistemi	34
Şekil 2.7.	Gaz kromatografisi cihazının şeması	39
Şekil 2.8.	Kapiler kolon	41
Şekil 2.9.	Split inlet ve bileşenleri	42
Şekil 2.10.	Kütle spektrometresi blok diyagramı	45
Şekil 2.11.	ESI şematik görünümü	48
Şekil 2.12.	Quadropole	49
Şekil 2.13.	QqQ (Triple Quadrupole)	51
Şekil 2.14.	QuEChERS Metodunun versiyonları	56
Şekil 3.1.	45' lik violler' de tohumların çıkması	69
Şekil 3.2.	Fidelerin ekimi	70
Şekil 3.3.	Sebzelerin yetiştirilmesi	70
Şekil 3.4.	Sebzelerin olgunlaşması	71
Şekil 3.5	Imidacloprid etken maddeli ilaç	72
Şekil 3.6.	Santrifüj cihazı	73
Şekil 3.7.	LC-MS/MS cihazı	73
Şekil 3.8.	GC-MS/MS cihazı	74
Şekil 3.9.	Çalkalamalı su banyosu	74
Şekil 3.10.	Pestisit standartları	75
Şekil 3.11.	Ana stok standart hazırlama	81
Şekil 3.12.	LC-MS/MS' de scan parametreleri	82
Şekil 3.13.	LC-MS/MS' de tekli scan kromatogram (ESI +/-)	82
Şekil 3.14.	LC-MS/MS' de mix standartların scan kromatogramları (ESI +/-)	82
Şekil 3.15.	LC-MS/MS' de tekli standartların kütle spectrumu (ESI +/-)	83
Şekil 3.16.	LC-MS/MS' de mix standartların kütle spectrumu (ESI+)	83
Şekil 3.17.	GC-MS/MS scan parametreleri	83
Şekil 3.18.	GC-MS/MS' de mix scan standartların kromatogramı	84
Şekil 3.19.	GC-MS/MS' de mix standartların isim tespiti	84

<b>Şekil 3.20.</b>	GC-MS/MS' de mix standartların kütle spectrumu	84
<b>Şekil 3.21.</b>	Fragmentor parametre tablosu	85
<b>Şekil 3.22.</b>	En iyi fragmentor tespiti	85
<b>Şekil 3.23.</b>	LC-MS/MS' de Product Ion parametre tablosu	86
<b>Şekil 3.24.</b>	LC-MS/MS' de Product Ion kromotogramı	86
<b>Şekil 3.25.</b>	LC-MS/MS' de standart Product Ion spectrumu (Diflubenzuron)	86
<b>Şekil 3.26.</b>	LC-MS/MS' de collision enerji parametre tablosu	87
<b>Şekil 3.27.</b>	En iyi collision enerji tespiti (Diflubenzuron 155.8)	87
<b>Şekil 3.28.</b>	En iyi collision enerji enerjisi tespiti (Diflubenzuron 288.9)	87
<b>Şekil.3.29.</b>	MRM modta Ret time parametreleri	88
<b>Şekil 3.30.</b>	LC-MS/MS Mix standartların MRM kromotogramları (ret time)	88
<b>Şekil 3.31.</b>	Ethion etken maddesinin dakika tespiti	88
<b>Şekil 3.32.</b>	Diflubenzuron etken maddesinin dakika tespiti	89
<b>Şekil 3.33.</b>	GC-MS/MS' de mix standartların mrm kromotogramları (ret time)	89
<b>Şekil 3.34.</b>	GC-MS/MS' de bulunan etken maddelerin dakika tespiti	89
<b>Şekil.3.35.</b>	LC-MS/MS metot parametreleri	92
<b>Şekil 3.36.</b>	GC-MS/MS- GC metot parametreleri	93
<b>Şekil 3.37.</b>	GC-MS/MS- MS metot parametreleri	93
<b>Şekil 3.38.</b>	100 ng/mL konsantrasyon kromotogramı	95
<b>Şekil 3.39.</b>	2.5-5-10-25-50-100-200 ng/mL konsantrasyon kromotogramları	95
<b>Şekil 3.40.</b>	LC-MS/MS kalibrasyon tablosu hazırlama	96
<b>Şekil 3.41.</b>	Acetamprid kromotogram ve spectrumu	97
<b>Şekil 3.42.</b>	Acetamprid kalibrasyon grafiği	97
<b>Şekil 3.43.</b>	Imidachloprid kromotogram ve spectrumu	98
<b>Şekil 3.44.</b>	Imidachloprid kalibrasyon grafiği	98
<b>Şekil 3.45.</b>	Trifloxystrobin kromotogram ve spectrumu	99
<b>Şekil 3.46.</b>	Trifloxystrobin kalibrasyon grafiği	99
<b>Şekil.3.47.</b>	50 ng/mL konsantrasyon sonuçları	100
<b>Şekil 3.48.</b>	100 ng/mL konsantrasyon kromotogramı	100
<b>Şekil 3.49.</b>	2,5-5-10-25-50-100 ng/mL karşılaştırma	101
<b>Şekil 3.50.</b>	GC-MS/MS kalibrasyon tablosu hazırlama	101
<b>Şekil 3.51.</b>	Chlorpyrifos kromotogram ve spectrumu	102
<b>Şekil 3.52.</b>	Chlorpyrifos kalibrasyon grafiği	102
<b>Şekil.3.53.</b>	Bifenthrin kromotogram ve spectrumu	102

<b>Şekil 3.54.</b>	Bifenthrin kalibrasyon grafiği	103
<b>Şekil 3.55.</b>	Tecnazene kromotogram ve spectrumu	103
<b>Şekil.3.56.</b>	Tecnazene kalibrasyon grafiği	103
<b>Şekil.3.57.</b>	25 ng/mL konsantrasyon sonuçları	104
<b>Şekil.3.58.</b>	Numune ekstraksiyon aşaması	105
<b>Şekil 4.1.</b>	Domateste Imidacloprid etken madde kromotogramları	112
<b>Şekil 4.2.</b>	Domateste Trifloxystrobin etken madde kromotogramları	112
<b>Şekil 4.3.</b>	Hasat öncesi domateste bulunan etken maddelerin degradasyon grafiği	112
<b>Şekil 4.4.</b>	Hıyarda Imidacloprid etken madde kromotogramları	113
<b>Şekil 4.5.</b>	Hıyarda Trifloxystrobin etken madde kromotogramları	113
<b>Şekil 4.6.</b>	Hasat öncesi hıyarda bulunan etken maddelerin degradasyon grafiği	114
<b>Şekil 4.7.</b>	Patlıcanda Imidacloprid etken madde kromotogramları	115
<b>Şekil 4.8.</b>	Patlıcanda Trifloxystrobin etken madde kromotogramları	115
<b>Şekil 4.9.</b>	Hasat öncesi patlıcanda bulunan etken maddelerin degradasyon grafiği	115
<b>Şekil 4.10.</b>	Domates örneklerinde bulunan etken maddelerin grafiksel gösterimi	120
<b>Şekil 4.11.</b>	Hıyar örneklerinde bulunan etken maddelerin grafiksel gösterimi	121
<b>Şekil 4.12.</b>	Biber örneklerinde bulunan etken maddelerin grafiksel gösterimi	122
<b>Şekil 4.13.</b>	Patlıcan örneklerinde bulunan etken maddelerin grafiksel gösterimi	124
<b>Şekil 4.14.</b>	Üzüm örneklerinde bulunan etken maddelerin grafiksel gösterimi	126
<b>Şekil 4.15.</b>	Elma örneklerinde bulunan etken maddelerin grafiksel gösterimi	127
<b>Şekil 4.16.</b>	Kayısı örneklerinde bulunan etken maddelerin grafiksel gösterimi	128
<b>Şekil 4.17.</b>	Tüm örneklerde bulunan etken maddelerin grafiksel gösterimi	129
<b>Şekil 4.18.</b>	0.dk Trifloxystrobin ve İmidaclopridkromotogramı	143
<b>Şekil 4.19.</b>	240.dk Trifloxystrobin ve İmidaclopridkromotogramı	144
<b>Şekil 4.20.</b>	0-240.dk Trifloxystrobin ve İmidacloprid kromotogram karşılaştırması	144
<b>Şekil 4.21.</b>	Yapay mide sıvısında zamana bağlı etken madde kromotogramları	147

## KISALTMA VE SİMGELER

AB	: Avrupa Birliği
ACN	: Asetonitril
AQC	: Analitik Kalite Kontrol
DDT	: Diklorodifeniltrikloroethan
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
ECD	: Elektron Yakalama Detektörü
EFSA	: European Food Safety Authority
ESI	: Electrospray İyonizasyon
EI	: Electron İmpact
FAO	: Food and Agriculture Organization
FID	: Alev İyonlaştırma Detektörü
FPD	: Alev Fotometrik Detektör
GAP	: İyi Tarım Uygulamaları
GC	: Gaz Kromatografisi
GC-MS/MS	: Gaz Kromatografisi -Kütle Spektroskopisi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
LC-MS/MS	: Sıvı Kromatografisi -Kütle Spektroskopisi
LD <sub>50</sub>	: Populasyonda % 50 Oranında Ölüm Oluşturan Doz
LOQ	: Ölçüm Limiti
MeOH	: Metanol
MRL	: Maksimum Kalıntı Limitleri
MRM	: Çoklu Reaksiyon İzleme
MS	: Kütle Spektrometresi
NPD	: Azot-fosfor Dedektörü
PID	: Foto İyonlaştırma Detektörü
pH	: Hidrojen Gücü
ppb	: Milyarda Bir Kısım
ppm	: Milyonda Bir Kısım
PSA	: Primer Sekonder Amin
PTV	: Programlanabilir Sıcaklık Buharlaştırıcı
RSD	: Relatif Standart Sapma
SCOT	: Destek-Kaplı Açık Boru Kolon
SPME	: Katı Faz Mikro Ekstraksiyonu
T <sub>1/2</sub>	: Yarılanma Ömrü

TCD	: Termal İletkenlik Detektörü
TGK	: Türk Gıda Kodeksi
TS EN	: Türkiye Standartları Enstitüsü
OP	: Organofosfatlı Pestisitler
QuEChERS	: Hızlı, Basit, Ucuz, Etkili, Güvenli ve Kesin Analiz Metodu
UV	: Görünür Bölge
WHO	: World Health Organization
WCOT	: Duvar-Kaplı Açık Borusal Kolon
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi



## 1.GİRİŞ

Meyve ve sebzeler günlük beslenmemizin önemli kısmını oluşturmaktadır. Soframıza gelen meyve, sebzeler organik ve inorganik maddelerce zengin, iştah açıcı ve vitamin kaynağı olmasından dolayı lezzetle tüketilmekte. Düzenli meyve ve sebze tüketiminin sağlığımızla ilişkili olduğu son yıllarda sürekli dile getirilmektedir. Diet listelerin vazgeçilmezleri arasında meyve sebzeler ilk akla gelmektedir. Her meyve sebzenin içerdiği kendine has özelliklere göre birçok hastalıklara karşı iyi gelmektedir. Ancak bu faydaların olması için meyve sebzeler bünyesinde hiç kalıntı madde bulundurmamalı veya limitlerin altında içermeli.

Tarımda hastalıklara, böceklere, kuşlara, kemirgenlere vb. karşı önlemler şimdiye kadar hep alınmıştır. Zamanla tarımla uğraş çoğalmış ve daha kaliteli bol ürün elde etmek için tedbirlerde artmıştır. Dünya nüfusunun artması, ürün kayıplarının fazla olması ve tarım alanlarının iyi değerlendirilmemesi tarımda yeni arayışları beraberinde getirmiştir. Teknolojinin gelişmesi ile modern tarım uygulamaları artmış. Modern tarıma bağlı olarak elde edilen ürün miktarlarında' da artış olmuştur. Ancak ürün kayıpları yinede istenilen düzeyde azalmamıştır. Ürün kayıplarının önüne geçilmesi için kullanılan kimyasal maddeler (pestisit) etkisinin kısa sürede göstermesi ile en fazla tercih edilir hale gelmiştir.

Bir taraftan ürün kayıplarını azaltmak ve daha fazla ürün almak için kullanılan tarım ilaçların çeşidi ve miktarı günden güne artarak devam ederken, diğer taraftan'da bıraktıkları kalıntılar başta insan sağlığı üzerinde olmak üzere, çevre, su, toprak vb etmenler için zarara dönüşmektedir.

Pestisitlerin, insan sağlığına yönelik etkileri eskiden beri çalışmaların konusu olmuştur. Gıdaların kalitesini ve insan sağlığını tehdit edeceği anlaşılan pestisit kalıntıları ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Kanser oluşumun etkilerinden biride tükettiğimiz gıda maddeleri içerisindeki tarım ilaç kalıntı çeşidi ve miktarıdır. İnsan sağlığı açısından pestisit kalıntıları ile ilgili oldukça fazla çalışma bulunmaktadır.

Dünya ülkeleri ve özellikle gelişmiş ülkeler pestisit kalıntı ve miktarlarına önem verdiği için ürünlerde maksimum kalıntı limitleri (MRL) belirlemiştir. Uluslararası düzeyde, Birleşmiş Milletler bünyesinde görev yapan Dünya Sağlık Örgütü (WHO) , Gıda ve Tarım Organizasyonu (FAO)'nun bünyesinde oluşturulan Kodeks



Alimentarius Komisyonu (CAC) 1962'den; Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) 1976'dan itibaren gıda güvenliği açısından pestisit kalıntılarını değerlendirmekte ve gıdalarda bulunabilecek maksimum kalıntı limitlerini belirlemektedir (Anonymous2009).

Ülkemizde'de pestisit kalıntı limitleri Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından belirlenmektedir. Uygulamalar 91/414/EEC sayılı Avrupa Birliği Direktifi ve 396/2005/EC sayılı Avrupa Birliği Parlamentosu ve Konsey Tüzüğü'nün ilgili hükümleri dikkate alınarak ıkarılanTürk Gıda Kodeksi (TGK) Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'ne göre yapılmaktadır. AB uyum çalışmaları gereğince sürekli güncellenmektedir (Url1).

Yukarıda sayılan nedenler ve diğer sebeplerden dolayı pestisitle ilgili çalışmalar gündemde kalmaya devam etmektedir.

Tüm tedbirlere rağmen ürünlerde pestisit kalıntısı birikimi az veya çok olarak devam etmekte. Kalıntı riski en fazla olan ürünler, hasat'tan hemen sonra tüketime sunulan taze sebze ve meyvelerdir. Taze meyve sebzelerde pestisit kalıntılarını bertaraf etmek veya azaltmak güvenilir gıda tüketimin başında gelmektedir.

Bu çalışmanın amacı, meyve sebze ürünlerinde kullanılan tarım ilaçların, ilk uygulama zamanı ile hasat zamanı arasındaki değişimi göstermek, bölgemizde meyve sebzelerde pestisit kalıntısı araştırması yapmak, pestisit kalıntısı biriken ürünlerde kalıntının azaltılmasına yönelik çeşitli uygulamalar sonucunda pestisit kalıntılarını izlemek, yapay mide ortamında pestisit etken maddelerinin değişimlerini gözlemlemek, bu araştırmaların kantitatif olarak analizlerini LC-MS/MS ve GC-MS/MS cihazları ile tespit etmek olarak belirlendi.

## 2.KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Pestisit Terimleri

Pestisit ve pestisitlerle ilgili terimlerin literatürlerde değişik tanımları mevcuttur. Bunlardan bazıları aşağıda belirtilmiştir.

Gıda maddelerinin üretimi, tüketimi, depolanmaları sırasında besin değerini bozan, zarar veren haşereleri, mikroorganizmaları ve diğer zararlıları etkisiz bırakmak için kullanılan fiziksel, kimyasal veya biyolojik maddeler pestisit olarak tanımlanmakta (Güley ve ark 1978).

Pestisit, tarımsal ürünler ve hayvansal gıdaların, üretim, hasat, depolama ve taşınma sırasında zarar veren herhangi bir zararlıyı (yabancı ot dâhil) kontrol etmek, zararlarını önlemek üzere uygulanan aynı zamanda hayvanların vücutlarında bulunan zararlıların kontrolü amacıyla hayvanlara uygulanan madde karışımları olarak tanımlanmakta (Anonim 1990).

Pestisit pest =zararlı, pesticide= tarım ilacı (zararlı öldürücü) anlamına gelmektedir(Öncüer 2000).

Pestisit, zararlıları önlemek, tahrip etmek, uzaklaştırmak veya ortamdan uzaklaştırmak için kullanılan bileşik veya karışımlar olarak tanımlanmaktadır (Costa 2008).

Pestisit: Zirai mücadele uygulamalarında kullanılan kimyasal maddeler olarak genel bir tanımında bulunmaktadır (Url1).

Başka bir tanımda; pestisit olarak kullanılan ya da bir kısmı bu kapsama giren biyopreparatlar, böcek ve bitki'nin gelişimini artıran maddeler, hormon taşıyan ve diğer cezbediciler, beslenmeyi önleyeciler, böcek kovan ilaçlar, tuzaklar, bitki aktivatörleri, fizyolojik hastalıkların tedavisinde kullanılan preparatlar ve benzeri maddeler olarak tanımlanmakta (Anonim 2012).

Kalıntı, ilaç uygulanmış bitkilerden elde edilen gıdalarda veya çevreden bulaşma yollarıyla farmakolojik etkiye sahip etken maddenin kendisi, metabolizma ürünleri veya parçalanma ürünleri olarak tanımlanmakta (Öztürk 2001). Başka bir kalıntı tanımında ise; ürünlerde bulunabilen zirai mücadele amaçlı kullanılan aktif maddeleri, bunların metabolitlerini, bozunma veya reaksiyon sonrası ürün olarak tarif edilmektedir (Url1).

Aktif (etken) madde: hastalıklar, zararlılar ve yabancı otlar ile diğer etmenler üzerine biyolojik etkiyi yapan maddeyi ifade etmekte (Url1).

MRL: İyi tarım uygulamaları sonucu gıdalarda, ürünlerde yasal olarak bulunmasına izin verilen en yüksek pestisit kalıntı miktarı olarak tanımlanmaktadır. Bunun için, 1 kg üründe bulunmasına izin verilen aktif madde (mg /kg ürün, ppm) olarak ifade belirtilmektedir(Url1).

Gıda sağlığı, gıdaların işlenmesi, depolanması ve tüketiciye sunulması sırasında tüketicilerde herhangi bir sağlık sorunu oluşturmadan, sağlıklı gıda üretimini sağlamak amacıyla geliştirilen, çeşitli yöntemleri tanımlayan kavramdır (Giray ve Soysal 2007).

### **2.2. Pestisitlerle İlgili Genel Bilgiler**

Dünya’da tarım ürünlerinin yaklaşık 1/3 hastalıklar, zararlılar ve yabancı otlar nedeniyle yok olmaktadır (Anonim 2005 ).

Ülkemizde’de tarım bitkileri, sayıları 200’ü aşan hastalık ve zararlıya karşı yeterli mücadele yapılmadığından ötürü yaklaşık 1/3’i kayba uğramaktadır. Dünya nüfusunun artmasıyla, tarım ürünlerine duyulan ihtiyaç’da artmaktadır. Böylelikle tarım ürünlerinin verimli bir şekilde üretilmesi’de daha önemli hale gelmektedir.

Verimliliği etkileyen temel faktörler ürünlerin ortaya çıkması ve gelişmesini engelleyen yabancı bitki, zararlı ya da mikroorganizmalardır. Bitkisel üretimde sorun olan etmenlerle mücadelede karantina önlemleri, kültürel önlemler, mekaniksel mücadele, fiziksel mücadele, biyolojik mücadele, kimyasal mücadele gibi birçok yöntem kullanılmaktadır.

Pestisit (kimyasal bileşikler) kullanımı, kısa sürede etki göstermesi ve kullanım kolaylığından dolayı en çok tercih edilen yöntem olmuştur (Tiryaki 2010, Karakoç ve ark. 2010).

Ancak pestisitlerin olması gerektiğinden fazla, zamansız ve bilinçsizce kullanılması, dayanıklı ırkların meydana gelmesine, üründe kalite düşmesine, kalıntı bırakmasına, bu gıdaların tüketilmesi sonucu toksikolojik etki nedeniyle insan sağlığının bozulması, çevre kirliliğinin oluşması ve oluşan kirliliğin ekolojik dengenin bozulmasına neden olmaktadır (Yolcu ve Gürcan, 2002).

Pestisit kullandıktan sonra kalıntı birikme potansiyeli en fazla olan ürünler, hasattan hemen sonra tüketime sunulan taze sebze ve meyvelerdir. Diğer bir risk grubu ise depolanmış ürünlerdir. Depolarda insektisit ve fungusitlerin yanlış kullanımı kalıntı riskini önemli ölçüde arttırmaktadır.

Gıda maddelerinin işlenmesi sırasında uygulanan prosesler son üründeki pestisit kalıntı miktarını farklı oranlarda etkilemektedir. Uygulamalar esnasında, gıda maddelerinde'ki pestisit kalıntı miktarları kimyasal, biyokimyasal reaksiyonlar (hidroliz, oksidasyon, mikrobiyal degradasyon vb.) ve fizikokimyasal prosesler (buharlaştırma, absorpsiyon vb.) ile değiştiği aktarılmaktadır. Bu sebeple, endüstriyel proseslerde işleme faktörleri pestisitlerin fiziko kimyasal özelliklerine ve aynı zamanda da işlenen ürünün doğası veya yapısına bağlı olarak değişmektedir. Meyve işlemenin (yıkama, kabuk soyma, ısıl işlem vb.) son üründeki pestisit kalıntısını azalttığı ve/veya tamamen yok ettiği söylenmektedir (Kırış 2014) .

### **2.3. Pestisitlerin Tarihçesi**

Bitkisel ürünlere zarar veren böcekler ve hastalık etmenleri ile insanlığın savaşı milattan önceki yıllara kadar uzanmaktadır. Bu etmenler arasında, zararlı böceklerin bitkisel ürünlerde sebep olduğu tahribatlara ait ilk kayıtlar eski Mısır, İbrani ve Yunan literatüründe yer aldığı belirtilmektedir (Kaygısız 2003). Milattan önce 1500'lerde yazılan Ebers papürüslerinde pire kovucu için gerekli malzemeler listelenmiştir. Pestisit kullanımı üzerine pek çok tarihi belge mevcuttur.

Yunan doktor Dioscorides (M.S 40-90), sülfür ve arsenik'in toksik özelliklerini bilmekteydi. Milattan sonra 900'de Çinlilerin bahçe zararlılarına karşı arsenik sülfür kullandığına ilişkin kayıtlar bulunmaktadır (Costa 2008).

Zararlıların yol açtığı sorunlara karşı ilk ilaçlı mücadeleye 1600'lü yıllarda başlandığı aktarılmaktadır (Kaygısız 2003). 1669 yılı, batı dünyasında insektisit olarak arsenik'in kullanılması kayıtlarda ilk zararlı ile mücadele olarak kabul edilir. Aynı yüzyılda daha sonra bitki bitleri için insektisit olarak tütün kullanımından bahsedilmiştir

1800'lerin erken dönemlerinde fungusit özelliği bilinen bakır bileşikleri kullanılmıştır. Karbon disülfür (CS<sub>2</sub>) 1854'den beri fumigant olarak kullanıldığı

aktarılmakta (Costa2008).Mısırlılarda ve Romahlılarda bir zehir olarak bilinen Hydrocyanic asid 1877'de fumigant olarak kullanılmış.

Bitki hastalıklarına karşı ilaçlı mücadelenin milad tarihi olarak 1882 yılı gösterilebilir. Bu tarihte Fransız bilim adamı Millardet tarafından Bağ mildiyözüsü'ne karşı geliştirilen Bordo bulamacı (kireç-bakır sülfat karışımı), bu alanda bilim dalına kazandırılan en önemli keşif olarak kabul edildiği söylenmekte (Kaygısız 2003).

1930'lı yıllara kadar daha çok bitkisel kaynaklı (Nicotiana tobacum, Strychnos nux vomica gibi) ve anorganik (bakır bileşikleri, arsenik, vb) maddeler pestisit aktif maddesi olarak kullanıldığı aktarılmaktadır.1930'lı yıllardan itibaren modern sentez kimyasındaki devrim ile birlikte alkil tiyosiyanat insektisitleri, ditiyokarbamat fungusitleri, etilen bromür, karbon fumiganları gibi etken maddelerin geliştirildiği bilinmektedir.(Vural 2005).

1939 yılında Paul Müller çok etkili bir insektisit olan DDT'yi keşfetmiştir. Bu keşifden sonra dünya genelinde hızlıca kullanılmaya başlandığı belirtilmiştir (Tunçdemir 2016).

1930 yılından sonra özetle aşağıdaki gelişmeler yaşanmıştır.

1. 1930-1940: Ziram, Thiram ve PCNB (Pentachloronitrobenzen)
2. 1940-1950: DDT ve grupları (Aldrin, Dieldrin, Eldrin, Chlordan, Heptachlor), Dinocap, Phenoxy gruplar (2,4-D Amin ve Ester)
3. 1950-1960: Organik fosforlu bileşikler (Methyl parathion, Malathion, Diazinon), Karbamat bileşikleri, Festin asetat, Dodin
4. 1960-1970: Pestisit dünyasının en hızlı geliştiği yıllardır. Bu on yıllık süre içinde her kimyasal gruba ait yeni keşifler ve aynı aktif maddenin çeşitli ticari isimler altında ruhsatlandırılması ile ticari sayıları birkaç yüze ulaşan dönemi kapsamaktadır.
5. 1970-1990: Bu dönemi sentetik pyretroidler dönemi olarak kabul etmek gerekir. Sadece birkaç aktif madde ile başlayan bu dönemde, ulaşılan ticari isim sayısı oldukça artmıştır.

6. 1990-2000 21. yüzyıla ağırlığını koyan yeni nesil pestisitlerin ilk örnekleri ortaya çıkmaya başlamıştır (Doğal bakteriler, Spinozad, Thiocyaclam, Azoxystrobin, Trichoderma ırkları gibi) (Kaygısız2003).

Günümüzde yaklaşık 20000 çeşit pestisit sentezlenmiş ve kullanıma sunulmuştur. Sayı oldukça fazla görünse de aslında bunların içinde 620 değişik aktif madde bulunmaktadır. Aynı aktif maddenin değişik formülasyonları, değişik preparat şekilleri olabilmektedir. Üretilen pestisitlerin %75-80'i tarım sektöründe zararlı ot ve haşerelerle mücadele de herbisit ve insektisit olarak kullanıldığı belirtilmektedir (Tunçdemir 2016).

#### **2.4. Pestisitlerin Genel Sınıflandırılması**

Pestisitler sentetik veya bitkilerden elde edilmektedir (Anonim 1990). Bir pestisit saf olarak zararlı, hastalık etmenleri ve yabancı otlara karşı kullanılması uygun değildir. Pestisitler saf olarak kullanıldıklarında etkileri düşük olmakla birlikte, bitkilere fitotoksik etkinin yanında, çevreye daha fazla zararlı olmakta ve kullanılmaları da güç olmaktadır (Öncüer 2000). Bu nedenle pestisitler genel olarak zirai ilaç yapımında kullanılan aktif (etken) maddeler ile karıştırılarak kullanılmakta. Bu karışıma formülasyon adı verilmekte.

Formülasyon; aktif madde ile preparat haline gelmesini sağlayan diğer bileşenlerin kullanıldığı, ticari isim olarakta bilinmekte.

Toksik etkili aktif maddelerin bazı yardımcı maddeler ile karıştırılması ile insan sağlığı ve doğa açısından daha az zararlı, güvenilir, ve ekonomik kullanım sağlamaktadır (Anonim 2005).

Pestisitler üç ana unsurdan (etken madde, dolgu maddesi ve diğer olmak üzere) meydana gelmektedir.

**Etken madde:** Pestisit içinde bulunan öldürücü olan ana kısım.

**Dolgu maddesi:** Kimyasal tepkimeye girmeyen, bitkide kimyasal etkileşime neden olmayan ve etkili maddeyi taşıyan, formülasyon tipini doğrudan belirleyen, sıvı ve katı halde olan madde, ikinci unsur olarak ifade edilmekte.

## 2.KAYNAK ÖZETLERİ

Diğer maddeler: Pestisit içinde bulunan üçüncü ve son unsur olan bu maddeler pestisit'in etkililiğini, dayanıklılığını artıran, bitkilere olumsuz etkiyi azaltan, maddeler olarak tanımlanmakta (Öncüer 2000).

Pestisitlerin özelliklerine göre sınıflandırılması aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

**Çizelge2.1.**Pestisitler'in özelliklerine göre sınıflandırılması (Öncüer 2000)

Pestisit Özelliği	Durumu
Pestisit'in fiziki durumuna göre;	- Katı formülasyonlar -Sıvı formülasyonlar
Zararlıının biyolojik evresine göre;	-Larvaları öldürenler (larvasitler) -Yumurtaları öldürenler (ovisitler) - Yumurta ve Larvaları öldürenler (Ovalarvasitler) - Erginleri öldürenler
Yarılanma ömürlerine göre;	-Dayanısız(1-12 hafta) - Orta dayanıklı(1-18 ay) - Dayanıklı(20 yıl) Sürekli kalıcılar: Civa, kurşun, arsenik
Hedef aldığı canlıya göre;	-Böcek öldürenler (insektisitler) - Örümcekleri öldürenler (akarisitler) - Yaprak bitlerini öldürenler(aphisitler) - Kuşları öldüren veya kaçırınlar(avenisitler) - Kemiricileri öldürenler (rodentisitler) - Salyangozları öldürenler (molluskusitler) - Yabancı otları öldürenler (herbisitler) -Fungusların faaliyetini durduranlar (fungustatikler) - Fungusları öldürenler (fungusitler) - Bakterileri öldürenler (bakterisitler) - Nematodları öldürenler (nematositler) - Algleri öldürenler (algisitler) - Kaçırıcılar (repellentler) - Çekiciler (attractantlar)
Etki yollarına göre	a) Bitkide -Sistemikler -Yarı sistemikle -Sistemik olmayanlar b) Zararlıda Mide zehirleri Değme (kontakt) zehirleri Solunum zehirleri

**Çizelge 2.1.** Pestisitler'in özelliklerine göre sınıflandırılması (Devamı)

Pestisit Özelliği	Durumu
Toksik özelliklerine göre:	<ul style="list-style-type: none"> <li>a. Fiziksel zehirler</li> <li>b. Protoplazma zehirleri</li> <li>c. Sinir sistemi zehirleri</li> <li>d. Solunum zehirleri</li> <li>e. Antkoagulantlar (Kan Pıhtılaşmasını engelleyen zehirler)</li> </ul>
Kullanma metoduna göre	<ul style="list-style-type: none"> <li>a. Doğrudan kullanılanlar</li> <li>b. Su veya bir başka çözücü</li> </ul>
Bileşimindeki etken maddeye göre	<ul style="list-style-type: none"> <li>a. Canlı kökenli organizmalar</li> <li>b. Anorganik yapıda olanlar</li> <li>c. Doğal organik yapıda olanlar</li> <li>d. Bitkisel kökenli olanlar</li> <li>e. Petrol yağları</li> <li>f. Katran yağları</li> <li>g. Sentetik organik yapıda olanlar</li> <li>h. Klorlandırılmış hidrokarbonlar</li> <li>i. Organik fosforlular</li> <li>j. Karbamatlar</li> <li>k. Sentetik piretroitler</li> <li>l. Benzoyl türevleri</li> <li>m. Dinitro bileşikler</li> <li>n. Amin ve hidrazin türevleri</li> <li>o. Dinitofenol ve esterleri</li> <li>p. Halojen ve oksijenler</li> <li>q. Organik kalaylıları</li> </ul>

Pestisitlerin üründe yayılımı sistemik ve kontakt (yüzey) etkili olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Sistemik pestisitler bitki dokusuna nüfuz eden, doku içinde çeşitli bölgelere taşınıp yerleşerek etki göstermektedir. Böylelikle etkileri daha uzun sürmektedir. Yüzey etkili pestisitler ise yağmur, rüzgâr ve güneş ışığında uzun süre



kalıcılıklarını koruyamazlar, bu sebeple etki süreleri’de kısa olmaktadır (Ayaz ve ark 2012).

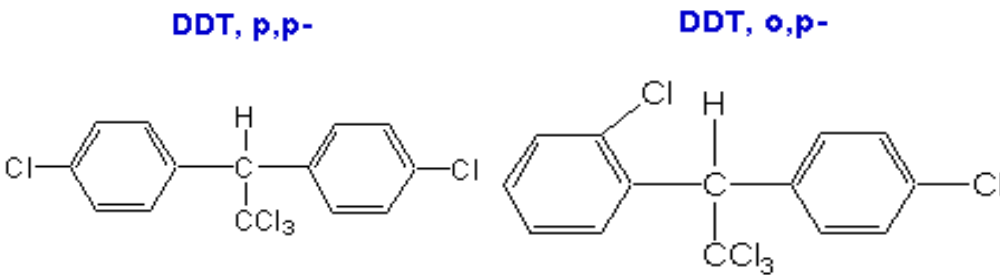
### 2.5. Pestisitlerin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması

Kimyasal özelliklerine göre pestisitler; organik ve inorganik bileşikler olmak üzere iki ayrı grupta toplanmaktadırlar. Pestisitlerin büyük bir kısmını organik bileşikler oluşturmaktadır. Günümüzde ticari olarak kullanılan pestisitler, kimyasal yapılarına ve fonksiyonel gruplarına göre organoklorlu, organofosforlu ve karbamatlı pestisitler olmak üzere çeşitli şekillerde tanımlanmaktadırlar (Yıldız 2012).

#### Organoklorlu Pestisitler

En eski sentetik insektisit grubu olarak bilinmektedir. Organik klorlu (klorlu hidrokarbon) pestisitler grubu içinde klorlu siklodienler, klorlu etan türevleri, klorlu benzen ve klorlu sikloheksan bileşikleri bulunmaktadır. Kimyasal karalılıkları, yağda çözünürlüklerinin iyi olması, biyotransformasyon ve bozulmalarının yavaş, uçuculuklarının az olması sebebiyle etkili insektisitler olarak bilinmekte. Yarılanma ömürleri 3-5 yıl arası veya daha uzun olabilmektedir.

Organoklorlu pestisitler içinde en çok bilinenleri, DDT (Diklorodifeniltri-kloroetan), Chlordane ve Heptaklor’ dur. Biyolog olan Rachel Carson’ın “Silent Spring” adlı eserinde DDT’nin zararlarından bahsetmesiyle, DDT kullanımı başta Amerika olmak üzere birçok ülkede yasaklanmıştır. 1985 yılında Türkiye’de DDT ile birlikte Chlordane ve Heptaklor’un kullanımı yasaklandı.(Kang ve Chang 2011).



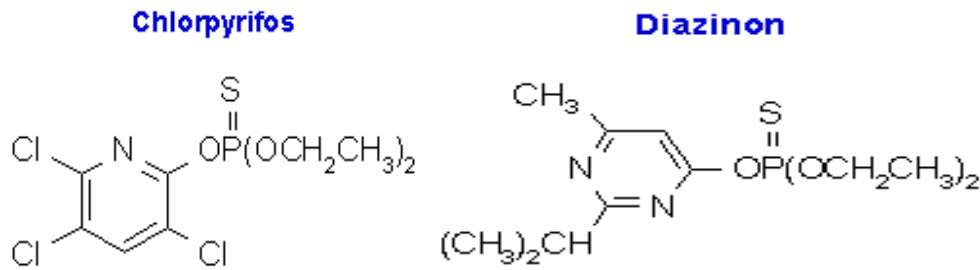
Şekil 2.1.DDT’ nin kimyasal yapısı (Urf 2)

DDT, aldrin, dieldrin, lindane, toxaphene ve heptaklor gibi klorlu hidrokarbonların toksisite mekanizması tam olarak bilinmemektedir. Yağ dokularında birikmekte, kronik zehirlenme ve hastalıklara sebep olmaktadır. Çoğu pestisitler, merkezi sinir sisteminin uyarıcısıdır. Toksik dozlarda alınmaları durumunda anksiyete, tremor, hipereksitabilite, siroz ve generalize havalelere neden olabilmektedirler. Böyle bir durumda istenmeyen sonuçlar meydana gelebilmektedir. Aldrin, dieldrin, endrin pestisitlerinin üretimlerinde çalışanlar ile dieldrin spreyi üretimi yapan kişilerde, Elektroensefalografi (EEG) değişiklikleri meydana geldiği tespit edilmiştir. EEG anormallikleri, maruziyetin ortadan kalkmasından sonra bile, uzun süre devam ettiği aktarılmaktadır (Güler ve ark1997).

### Organofosfatlar

Pestisitlerin bir sınıfı olan organofosforlu pestisitler, fosforik asidin organik esterleridir. Organofosforlu pestisitler(OP), DDT gibi organoklorlu pestisitlerin yasaklanmasından sonra bu pestisitlerin yerine kullanılmaya başlanmıştır (Yıldız 2012).

Organofosfatlı bileşiklerin büyük bir bölümü insektisit az bir kısmı da fungusit, nematosit ya da bitki düzenleyicisi olarak kullanılmaktadır. Fosfor atomuna çifte bağ ile bağlı atomun oksijen ya da sülfür olmasına bağlı olarak isimlendirme değişmektedir. Bağlanma biçimine göre 'fosfatlar' ya da 'tiyofosfatlar' diye adlandırılmaktadır. Chlorpyrifos, Diazinon, Malation ve Parathion en çok bilinen bazı OP'lardır (Kumar ve ark. 2010).



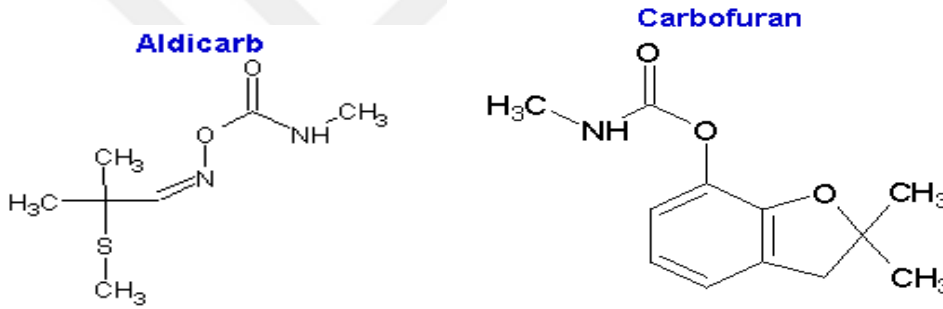
**Şekil 2.2.** Chlorpyrifos, Diazinon'nun kimyasal yapısı (Url 2)

Organik fosforlu pestisitler akut toksisiteyi yüksek, buna karşılık kronik toksisite etkileri düşük olan zirai ilaçlardır. Organofosfat grubu pestisitlerinin pek çoğunda toksisite etkisi çok fazla değişiklik göstermektedir (Ecevit 1988).

Bu grup pestisitler genel olarak yüksek ve ani etkiye sahiptir. Organofosfat pestisitler, sinir gazı etkisine sahiptir. OP' lerin Toksik etkisi solunum yolu ile alındıktan sonra sinir sisteminde asetilkolinesteraz (kolinesteraz) enzimin etkinliğini durdurulması ile meydana gelmektedir. Organofosforlu pestisit zehirlenmeleri; kas, beyin, salgı bezlerinde, asetilkolininin parçalanamamasına bağlı olarak meydana geldiği belirtilmektedir(Güler ve ark 1997).

### Karbamatlar

İnsektisit veya nematosit olarak kullanılan karbamat esterlerinin (R ve R<sub>1</sub>) alkil ya da aril grupları bulunur. R ve R<sub>1</sub>'de aromatikveya alifatik grup taşıyan karbamatlar herbisit olarak kullanılmakta. En yaygın bilinen karbamatlı pestisitler Aldicarb, Carbaryl, Carbofuran'dır ( Smith 1987).



Şekil 2.3. Aldicarb, Carbofuran'unkimyasal yapısı (Url 2)

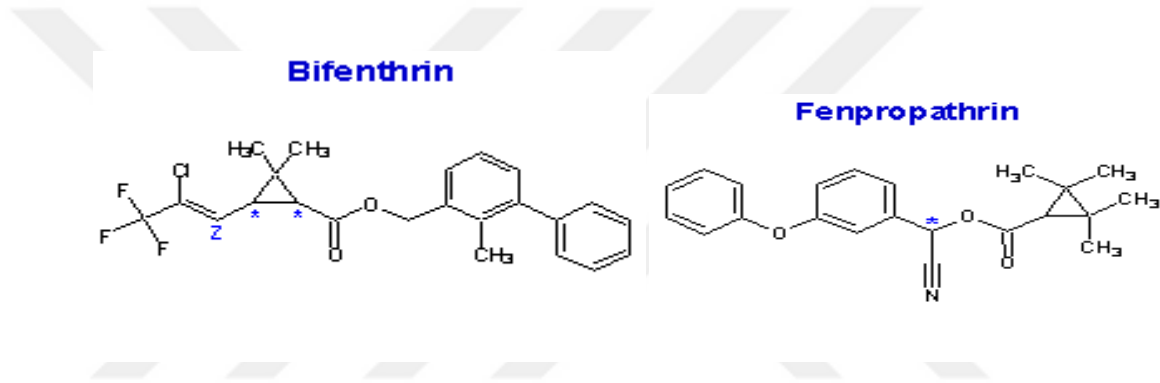
Karbamat sınıfı pestisitlerin çoğu yüksek erime noktasına ve düşük buhar basıncına sahiptirler. Suda çözünürlüklerinin fazla olması sebebi ile genel olarak sulu ortamlarda daha fazla bulunmakta. Bu nedenle karbamatlı pestisitlerin kullanımlarının artması su sistemleri için risk oluşturmaktadır (Yıldız 2012).

Karbamatlı pestisitlerin akut toksik etkileri incelendiğinde, etki mekanizmaları organofosfat sınıfı pestisitlerin gösterdikleri toksik etkiye benzediği, kolinesteraz enziminin inhibisyonuna büyük oranda sebep olduğu söylenmekte. Temas insektisiti olarak da bilinen karbamatlı pestisitler, kolinesteraz enzimini inhibe ederek sinir zehri olarak davranmaktadırlar. Karbamatlı pestisitler ile zehirlenme belirtileri erken dönemde ortaya çıkmaktadır (Güler ve ark 1997).

## Piretrum; Sentetik Piretroidler

Krizantem çiçeğinden elde edilen doğal insektisidler olarak bilinmekte. Işık ve su ortamında kolay parçalanmakta. Bu özelliğinden dolayı kullanımları sınırlıdır. Bu durumu aşmak için pretrinlerin ışığa dayanıklı sentetik türevleri olarak bilinen piretroidler türetilmiştir.

Sentetik piretroidler kimyasal yapı bakımından piretrinlere benzeyen, ışığa karşı dayanıklılığı artırmak amacıyla, klor, brom ve siyanür grupları takılarak 1980 yılından itibaren kullanıma sunulan ticari bileşiklerdir. Bilinen bazı sentetik piretroidlerden bifenthrin ve fenpropathrin'in kimyasal yapıları aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.4. Bifenthrin, Fenpropathrin'in kimyasal yapısı (Url 2)

Piretroidler böceklerde toksik etki göstermeleri, memeliler için güvenli olması, çabuk parçalanmaları sebebiyle çevrede az kalıntı bırakmasından ötürü daha çok güvenilir olarak kullanılan insektisitler olarak bilinmektedir.

Piretroidler, tarım alanlarında, sivrisinekler, ev böcekleri ile mücadelede, ağaç koruyucusu olarak, ayrıca insanlarda uyuz olgularının tedavisinde kullanılmakta. Piretrinler'in zararlının sinir sistemine kolayca nüfuz ettiği bilinmekte. Böylelikle zararlının uçmasını, uzaklaşmasını engelleyerek toksik etkisini gösterirler. Ancak bazı zararlıda enzimlerce hızlı detoksifiye edildiklerinden enzimin etkisini geciktirmek ve letal dozu sağlamak için formülasyonlara OP'lar, karbamatlar gibi zehir etkisini artırıcı pestisitler eklenmektedir. Piretrinler suda çözünmezken, petrol eteri, alkol, kerozen, karbon tetraklorür gibi organik çözücülerde daha fazla çözüldüğü aktarılmaktadır (Valentine 1990).

### 2.6.Pestisitlerin Hedef Alınan Organizmaya Göre Sınıflandırılmaları

#### **İnsektisitler**

Tarım zararlısı böceklerin öldürülmesinde ve kontrol altına alınmasında kullanılmaktadır. Etki ettikleri canlılar ise; karıncalar, böcekler, v.b. canlılardır. İnsektisit olarak kullanılan bazı pestisitler; Acetamiprid, Chlorpyrifos, Dieldrin, Heptenophos, İmidacloprid, Malathion, Pirimicarb sayılabilir.

#### **Herbisitler**

Zararlı bitkilerin öldürülmesinde ve kontrol altına alınmasında kullanılırlar. Etki ettikleri bitki türleri ise; yabancı otlar ve yosunlardır. Herbisit olarak kullanılan bazı pestisitler; Ethofumesate, Metribuzin, Triasulfuron, Trifluralin olarak sayılabilir.

#### **Fungisitler**

Tarım zararlısı mantarların öldürülmesi ve kontrol altına alınması için kullanılırlar. Bunlar; su mantarları, bitkisel hastalık mantarları ve diğer mantardır. Fungisit olarak kullanılan pestisitler ise temel iki sınıfta sınıflandırılırlar;

Koruyucu Fungisitler ve Sistemik Fungisitler Fungisit olarak kullanılan bazı pestisitler şunlardır; Azoxystrobin, Boscalid, Difenconazole, Trifloxystrobin, Tebuconazole'dir.

#### **Akarisitler**

Keneler, halı böcekleri, toz böcekleri gibi canlılar akarlar olarak bilinmektedir. Akarların kontrol edilmesinde ve öldürülmesinde kullanılan pestisitler akaristlerdir. Akarisit olarak kullanılan bazı pestisitler Azoxystrobin, Malathion'dur.

#### **Rodentisitler**

Kemirgen ve fare türü canlıların öldürülmesinde ve kontrol altında tutulmasında kullanılır.

#### **Avisitler**

Tarım zararlısı kuşların öldürülmesinde ve kontrol altına alınmasında kullanılırlar.

### **Mollusitler**

Yumuşakçaların öldürülmesinde ve kontrol altına alınmasında kullanılırlar. Örnek olarak Thiodicarb, Methiocarb sayılabilir.

### **Nematositler**

Nematodların, topraktaki segmentsiz kurtların öldürülmesi ve kontrol altına alınması için kullanılırlar. Nematosit olarak kullanılan pestisitlere örnek olarak; Cadusafos, Ethoprophos verilebilir.

### **2.7. Pestisitlerde Yarılanma Ömrü**

Yarılanma ömrü ( $T_{1/2}$ ) kimyasal için kalıcılığın bir ölçütü olarak ifade edilmektedir. Bir maddenin yarılanma ömrü konsantrasyonunun yarısının bozunması için geçen zamanı ifade etmektedir. Başka bir tanımda bir pestisit 10 günlük yarılanma ömrüne sahipse, normal koşullarda pestisit uygulamasından 10 gün sonra yarısının bozunması demektir. Bu sürenin sonunda, pestisitlerin aynı bozulma hızı sabiti ile parçalanmaya devam etmesi gerekmektedir.(Güvensoy 2000).

Ayrıca yarılanma ömrü bazen de uygulanan pestisitinin yarısının bozunması, karbondioksit olarak açığa çıkması için geçen zaman olarak ifade edilmekte. Toprak altında ve yeraltı suyunda  $T_{1/2}$  değeri daha yüksektir. Pestisitler böylelikle bozunmadan su ortamında daha derinlere ulaşarak kalıntı bırakmakta.(Rao ve ark. 1988).

Genellikle, yarılanma ömrünün( $T_{1/2}$ ) uzun olması o maddenin doğada daha uzun süre kalabilmesi anlamına gelmektedir. Yarılanma ömrü ne kadar kısa ise bozunma oranı okadar hızlı olup yok olmaktadır. Pestisitlerin yarılanma ömrüne toprağın nemi, sıcaklığı, oksijen durumu, toprak pH, mikrobiyal nüfus, fotodegradasyon ve diğer etmenler sebep olmaktadır (Güvensoy 2000).

### **2.8. Pestisitlerin Toksikolojik Sınıflandırılması**

Pestisitler hedef canlılarına farklı şekillerde etki etmektedir. Etki mekanizması kompleks olmakla beraber, hedef organizmada oluşturduğu toksik etki biyokimyasal süreç sonucunda ortaya çıkmaktadır. Pestisitler canlıda iki tip toksik etki oluşturmaktadır.

Akut etki; tek bir dozda alındığında kısa süre sonra ortaya çıkan ve belirtileri tanımlanabilen etki,

Kronik etki; uzun bir zaman aralığında, öldürücü doz altındaki tekrarlı alımlarda ortaya çıkan toksisite olarak ifade edilmekte.

Akut etkinin değeri LD<sub>50</sub> olarak bilinmekte. LD<sub>50</sub> populasyonda % 50 oranında ölüm oluşturan doz olarak tanımlanabilmektedir. Düşük LD<sub>50</sub> değeri o etken maddenin toksisitesinin yüksek olduğunu göstermektedir (Yıldız ve ark 2014).

**Çizelge 2.2.**Pestisitler'in toksikoloji açıdan sınıflandırılması (Anonim 2005)

Zehirlilik Sınıfı	Sıvı İlaçlar LD <sub>50</sub> (mg/kg)		Katı İlaçlar LD <sub>50</sub> (mg/kg)	
	Ağız yoluyla	Deri yoluyla	Ağız yoluyla	Deri yoluyla
<b>Çok zehirli</b>	<20	<40	<5	<10
<b>Zehirli</b>	20-200	40-400	5-50	10-100
<b>Orta dereceli</b>	200-2000	400-4000	50-500	100-1000
<b>Az zehirli</b>	>2000	>4000	>500	>1000

Tablodaki sınıflandırmalar ratlarda'ki akut değerleri cinsinden verilmiştir.

### 2.9. Pestisitlerin Başlıca Kullanım Alanları

Pestisitler başta tarım alanları olmak üzere, sıklıkla şu alanlarda kullanılmakta;

Tarımsal üretim, bahçecilik, balıkçılık, ormancılık, kereste korumacılığı, süs amaçlı bölgelerde (parklar, bahçeler, oyun alanları), inşaat (duvar kâğıdı yapıştırıcıları, boyalar, sıvacılık vb), ev ve bahçeler, endüstriyel böcek kontrolü, deniz böcek kontrolü, gıdaların depolanması ve hayvancılık alanlarında (Güler ve ark 1997).

### 2.10. Dünyada ve Türkiye'de Pestisit Kullanım Miktarları

Ülkelerde kullanılan pestisit türleri coğrafi koşullara göre üretilen ürüne göre hastalık ve koruma tedbirlerine göre değişiklik göstermektedir. 1950 yıllardan sonra teknolojinin gelişmesiyle tarım hızla gelişmiş ve buna bağlı olarak kullanılan tarım ilaçlarında da artma gözlenmiştir. Dünya genelinde pestisit kullanımını her yıl yaklaşık 3-3,5 milyon ton arasındadır. Satış tutarı ise yaklaşık 44 milyar \$'dır (Url3).

Dünya pestisit pazarında yılda % 1 civarında bir büyüme olduğu beklenmektedir. (Tiryaki ve ark 2010). Avrupa bölgesi bu tüketilen miktarın %45'ini,

Amerika %25'ini ve dünyanın geri kalanı da %25'ini kullanmaktadır. Kullanılan pestisitlerin %47,5'ini herbisitler, %29,5'ini insektisitler, %17,5'ini fungusitler, %5,5'ini ise diğer grup pestisitler oluşturmaktadır (Tunçdemir 2016).

Türkiye'de pestisit tüketimi yaklaşık 33.000 tondur (Tiryaki ve ark 2010). Türkiye'deki pestisit tüketimi, gelişmiş dünya ülkeleri ile kıyaslandığında, oldukça düşük seviyededir. Hektar başına düşen pestisit miktarı incelendiğinde;

Türkiye 0.63 kg, ABD 3.5 kg, Fransa 4.4 kg, Almanya'da 4.4 kg, Yunanistan 6 kg, İtalya 7.6 kg ve Hollanda'da 17.5 kg olduğu bildirilmekte (Özkan 2002).

Ülkemiz'de pestisit kullanımı, sebze ve meyve üretiminin yoğun olarak seracılık ve polikültür tarımın yapıldığı Ege ve Akdeniz bölgesinde yoğunlaşmaktadır. Ülkemizde'ki toplam pestisit tüketiminin %65 civar'ı Ege ve Akdeniz bölgesinde olduğu bilinmektedir. En çok kullanılan iller ise Antalya, Adana, Mersin ve İzmir illeridir (Durmuşoğlu ve ark 2010, Dağ ve ark 2000). Türkiye'deki pestisit kullanım miktarı gelişmiş ülkeler ile karşılaştırıldığında, Ege ve Akdeniz bölgelerindeki pestisit tüketim düzeyinin gelişmiş ülkeler düzeyine yaklaştığı bilinmektedir (Yıldız 2012).

Ülkemizde hâlihazırda ruhsatlı 392 aktif madde kullanılmaktadır. 182 aktif madde yasaklı olarak gözükmektedir. Ruhsatlı ve yasaklı etken maddeleri yıldan yıla değişebilmektedir. Aşağıdaki çizelgede ruhsatlı ve yasaklı pestisitlerin isimleri verilmiştir.

**Çizelge 2.3.** Ruhsatlı ve yasaklı aktif madde listesi (Ur14)

Aktif madde grub'u	Durumu	Aktif madde grub'u	Durumu
2,4 d (dichlorophenoxy) acetic acid	Ruhsatlı	Haloxifop p-r methyl ester	Ruhsatlı
2,4 d acid dimethylamin	Ruhsatlı	Harpin protein	Ruhsatlı
2,4 d acid ethyl hexylester	Ruhsatlı	Hexythiazox	Ruhsatlı
2,4 d acid isobutyl ester	Ruhsatlı	Hidrogen peroxide	Ruhsatlı
2,4 d acid isoocetyl ester	Ruhsatlı	Hidrolize protein	Ruhsatlı
6 benzyladenin	Ruhsatlı	Hymexazol	Ruhsatlı
8- Hydroxyquinoline	Ruhsatlı	Iba (indol butyric acide)	Ruhsatlı
Abamectin	Ruhsatlı	Imazalil	Ruhsatlı
Acequinocyl	Ruhsatlı	Imazamox	Ruhsatlı
Acetamiprid	Ruhsatlı	Imidacloprid	Ruhsatlı
Acibenzolar s methyl	Ruhsatlı	Iminoctadine tris (albesilate)	Ruhsatlı
Aclonifen	Ruhsatlı	Indaziflam	Ruhsatlı



## 2.KAYNAK ÖZETLERİ

Çizelge 2.3.Ruhsatlı ve yasaklı aktif madde listesi ( Devamı)

Acrinathrin	Ruhsatlı	Indolylacetic acid (aka auxins)	Ruhsatlı
Agrobacterium radiobacter strain k 1026	Ruhsatlı	Indoxacarb	Ruhsatlı
Ally Isothiocyanate	Ruhsatlı	Iodomethane	Ruhsatlı
Alphacypermethrin	Ruhsatlı	Iodosulfuron methyl sodium	Ruhsatlı
Aluminium phosphide	Ruhsatlı	Ioxynil	Ruhsatlı
Ametoctradin	Ruhsatlı	Ioxynil octanoate	Ruhsatlı
Amidosulfuron	Ruhsatlı	Iprodione	Ruhsatlı
Aminopyralid	Ruhsatlı	Iprovalicarb	Ruhsatlı
Aminotriazole	Ruhsatlı	Isopyrazam	Ruhsatlı
Ampelomyces quisqualis isolate m 10	Ruhsatlı	Isoxaben	Ruhsatlı
Asetik asit	Ruhsatlı	Isoxadifen-ethyl	Ruhsatlı
Aureobasidium pullulans	Ruhsatlı	Isoxaflutole	Ruhsatlı
Azadirachtin	Ruhsatlı	Kalsiyum hidroksit	Ruhsatlı
Azadirachtin a	Ruhsatlı	Kresoxim methyl	Ruhsatlı
Azimsulfuron	Ruhsatlı	Kükürt	Ruhsatlı
Azoxystrobin	Ruhsatlı	Lactobacillus acidophilus	Ruhsatlı
Bacillus firmus i-1582	Ruhsatlı	Lambda cyhalothrin	Ruhsatlı
Bacillus subtilis gb03 ırkı	Ruhsatlı	Lenacil	Ruhsatlı
Bacillus subtilis mbi 600	Ruhsatlı	Linuron	Ruhsatlı
Bacillus subtilis qst 713 irki	Ruhsatlı	Lufenuron	Ruhsatlı
Bacillus subtilis qst713	Ruhsatlı	Magnesium phosphide	Ruhsatlı
Bacillus subtilis y 1336	Ruhsatlı	Malathion	Ruhsatlı
Bacillus thuringiensis	Ruhsatlı	Maleic hydrazide	Ruhsatlı
Bacillus thuringiensis berliner var kurstaki	Ruhsatlı	Mancozeb	Ruhsatlı
Bacillus thuringiensis kurstaki eg 2348 24.000 ui / mg	Ruhsatlı	Mandipropamid	Ruhsatlı
Bacillus thuringiensis subsp kurstaki abts-351 ırkı	Ruhsatlı	Maneb	Ruhsatlı
Bacillus thuringiensis subsp.kurstaki abts-351	Ruhsatlı	Mcpa	Ruhsatlı
Bacillus thuringiensis var. aizawai strain abts-1857	Ruhsatlı	Mcpp	Ruhsatlı
Bacillus thuringiensis var. kurstaki	Ruhsatlı	Mecoprop p	Ruhsatlı
Bacillus thuringiensis var. kurstaki (serotype h3a 3b 3c)	Ruhsatlı	Mefenpyr-diethyl	Ruhsatlı
Bakır hidroksit	Ruhsatlı	Mepiquat chloride	Ruhsatlı
Bakır ii sülfat	Ruhsatlı	Meptyldinocap	Ruhsatlı
Bakır kalsiyum oksiklorid	Ruhsatlı	Mesosulfuron methyl	Ruhsatlı
Bakır kalsiyum sülfat	Ruhsatlı	Mesotrione	Ruhsatlı

Çizelge 2.3. Ruhsatlı ve yasaklı aktif madde listesi ( Devamı)

Bakır karbonat	Ruhsatlı	Metaflumizone	Ruhsatlı
Bakır oksiklorid	Ruhsatlı	Metalaxyl	Ruhsatlı
Bakır oksit	Ruhsatlı	Metalaxyl m	Ruhsatlı
Bakır sülfat	Ruhsatlı	Metaldehyde	Ruhsatlı
Bakır sülfat pentahidrat	Ruhsatlı	Metam potasium	Ruhsatlı
Bakır tuzları	Ruhsatlı	Metam sodium	Ruhsatlı
Basillus thuringiensis spp aizawai	Ruhsatlı	Metamitron	Ruhsatlı
Bazik bakır sülfat	Ruhsatlı	Metazachlor	Ruhsatlı
Beauveria bassiana atcc 74040 ırkı	Ruhsatlı	Metconazole	Ruhsatlı
Beauveria bassiana strain bb-1	Ruhsatlı	Methiocarb	Ruhsatlı
Benelaxyl m	Ruhsatlı	Methomyl	Ruhsatlı
Benfluralin	Ruhsatlı	Methoxyfenozide	Ruhsatlı
Benoxacor	Ruhsatlı	Methylcyclopropene(1-MCP)	Ruhsatlı
Bensulfuron methyl	Ruhsatlı	Metiram	Ruhsatlı
Bentazone	Ruhsatlı	Metolachlor s	Ruhsatlı
Beta cyfluthrin	Ruhsatlı	Metrafenone	Ruhsatlı
Bifenazate	Ruhsatlı	Metribuzin	Ruhsatlı
Bifenthrin	Ruhsatlı	Metsulfuron methyl	Ruhsatlı
Bispyribac sodium	Ruhsatlı	Milbemectin	Ruhsatlı
Bixafen	Ruhsatlı	Mİneral yağlar	Ruhsatlı
Boscalid	Ruhsatlı	Molinate	Ruhsatlı
Bromoxynil	Ruhsatlı	Myclobutanil	Ruhsatlı
Bromoxynil octanoate	Ruhsatlı	N decanol (n decylalchol)	Ruhsatlı
Bromuconazole	Ruhsatlı	Naa (naphthalene acetic acide)	Ruhsatlı
Buprofezin	Ruhsatlı	Nad (naphtahalene acetamide)	Ruhsatlı
Bupirimate	Ruhsatlı	Napropamide	Ruhsatlı
Buprofezin	Ruhsatlı	Neem yağı extradı	Ruhsatlı
Captan	Ruhsatlı	Nicosulfuron	Ruhsatlı
Carboxin	Ruhsatlı	Novaluron	Ruhsatlı
Carfentrazone ethyl	Ruhsatlı	Ortho phenylphenol	Ruhsatlı
Chlorantraniliprole	Ruhsatlı	Ortho sulfamuron	Ruhsatlı
Chloridazon	Ruhsatlı	Oxadiazon	Ruhsatlı
Chlormequat chloride	Ruhsatlı	Oxyfluorfene	Ruhsatlı
Chlorothalonil	Ruhsatlı	Paecilomyces lilacinus	Ruhsatlı
Chlorpropham	Ruhsatlı	Penconazole	Ruhsatlı
Chlorpyrifos ethyl	Ruhsatlı	Pencycuron	Ruhsatlı
Chlorpyrifos methyl	Ruhsatlı	Pendimethalin	Ruhsatlı
Chlorsulfuron	Ruhsatlı	Penflufen	Ruhsatlı
Clethodim	Ruhsatlı	Penoxsulam	Ruhsatlı
Clodinafop propargyl	Ruhsatlı	Phenmediphame	Ruhsatlı

## 2.KAYNAK ÖZETLERİ

Çizelge 2.3.Ruhsatlı ve yasaklı aktif madde listesi ( Devamı)

Clofentezine	Ruhsatlı	Phenoxaprop-p-ethy	Ruhsatlı
Clomazone	Ruhsatlı	Phosmet	Ruhsatlı
Clopyralid (dichloropicolinic acid)	Ruhsatlı	Phosphina (fosfin)	Ruhsatlı
Cloquintocet-Mexyl	Ruhsatlı	Phosphorous acid	Ruhsatlı
Clothianidin	Ruhsatlı	Picloram	Ruhsatlı
Cppu (forchlorfenuron)	Ruhsatlı	Picoxystrobin	Ruhsatlı
Cyantraniliprole	Ruhsatlı	Pinoxaden	Ruhsatlı
Cyazofamid	Ruhsatlı	Piperonyl butoxide	Ruhsatlı
Cyclanilide	Ruhsatlı	Pirimicarb	Ruhsatlı
Cycloxydim	Ruhsatlı	Pirimiphos methyl	Ruhsatlı
Cydia pomonella granul virusu	Ruhsatlı	Polyoxin al	Ruhsatlı
Cyenopyrafen	Ruhsatlı	Prochloraz	Ruhsatlı
Cyflufenamid	Ruhsatlı	Profoxydim	Ruhsatlı
Cyflumetofen	Ruhsatlı	Prohexadione calcium	Ruhsatlı
Cyfluthrin	Ruhsatlı	Promocarb hydrochloride	Ruhsatlı
Cyhalofop butyl	Ruhsatlı	Propamocarb hcl	Ruhsatlı
Cymoxanil	Ruhsatlı	Propaquizafop	Ruhsatlı
Cypermethrin	Ruhsatlı	Propiconazole	Ruhsatlı
Cyproconazole	Ruhsatlı	Propineb	Ruhsatlı
Cyprodinil	Ruhsatlı	Propoxycarbazone sodium	Ruhsatlı
Cyprosulfamide	Ruhsatlı	Propyzamide	Ruhsatlı
Cyromazine	Ruhsatlı	Proquinazid	Ruhsatlı
Cyzafamid	Ruhsatlı	Prosulfocarb	Ruhsatlı
Dazomet	Ruhsatlı	Prothioconazole	Ruhsatlı
Deltamethrin	Ruhsatlı	Pseudomonas fluorescens strain	Ruhsatlı
Demirli bileşikler	Ruhsatlı	Pymetrozine	Ruhsatlı
Desmedipham	Ruhsatlı	Pyraclostrobin	Ruhsatlı
Dicamba	Ruhsatlı	Pyraflufen ethyl	Ruhsatlı
Dichlorprop p	Ruhsatlı	Pyrethrin	Ruhsatlı
Diclofop methyl	Ruhsatlı	Pyridaben	Ruhsatlı
Diethofencarb	Ruhsatlı	Pyridalyl	Ruhsatlı
Difenacoum	Ruhsatlı	Pyridate	Ruhsatlı
Difenoconazole	Ruhsatlı	Pyrimethanil	Ruhsatlı
Diflovidazin (Flufenzine)	Ruhsatlı	Pyriproxyfen	Ruhsatlı
Diflubenzuron	Ruhsatlı	Pyroxasulfone	Ruhsatlı
Diflufenican	Ruhsatlı	Pyroxsulam	Ruhsatlı
Diğer	Ruhsatlı	Quillay saponariz ekstrakti	Ruhsatlı
Dimethenamid p	Ruhsatlı	Quinmerac	Ruhsatlı
Dimethoate	Ruhsatlı	Quinomethionate	Ruhsatlı
Dimethomorph	Ruhsatlı	Quinoxyfen	Ruhsatlı
Dimethyl disulfide	Ruhsatlı	Quizalofop p ethyl	Ruhsatlı
Diquat dibromide	Ruhsatlı	Quizalofop p tefuryl	Ruhsatlı
Dithianon	Ruhsatlı	Reynoutria spp.	Ruhsatlı

Çizelge 2.3. Ruhsatlı ve yasaklı aktif madde listesi ( Devamı)

Diuron	Ruhsatlı	Rimsulfuron	Ruhsatlı
Dodine	Ruhsatlı	Sarımsak ekstraktı	Ruhsatlı
Emamectin benzoate	Ruhsatlı	Sodium ortho nitrophenolate	Ruhsatlı
Epoxiconazole	Ruhsatlı	Sodium para nitrophenolate	Ruhsatlı
Esfenvalerate	Ruhsatlı	Sodium penta nitroguaiacolate	Ruhsatlı
Ethametsulfuron methy	Ruhsatlı	Spinetoram	Ruhsatlı
Ethephon	Ruhsatlı	Spinosad	Ruhsatlı
Ethofumesate	Ruhsatlı	Spirodiclofen	Ruhsatlı
Ethoprophos	Ruhsatlı	Spiromesifen	Ruhsatlı
Ethoxysulfuron	Ruhsatlı	Spirotetramat	Ruhsatlı
Etofenprox	Ruhsatlı	Spiroxamine	Ruhsatlı
Etoazole	Ruhsatlı	Sulfosulfuron	Ruhsatlı
Etridiazole	Ruhsatlı	Sulfoxafler	Ruhsatlı
Famoxadone	Ruhsatlı	Sulfoxaflor	Ruhsatlı
Fenamidone	Ruhsatlı	Sulphuryl fluoride	Ruhsatlı
Fenamiphos	Ruhsatlı	Tau fluvalinate	Ruhsatlı
Fenazaquin	Ruhsatlı	Tea tree oil	Ruhsatlı
Fenbuconazole	Ruhsatlı	Tebuconazole	Ruhsatlı
Fenbutatin oxide	Ruhsatlı	Tebufenozide	Ruhsatlı
Fenclorazole-ethyl	Ruhsatlı	Tebufenpyrad	Ruhsatlı
Fenhexamid	Ruhsatlı	Teflubenzuron	Ruhsatlı
Fenoxaprop p ethyl	Ruhsatlı	Tefluthrin	Ruhsatlı
Fenoxycarb	Ruhsatlı	Tembotrione	Ruhsatlı
Fenpropimorph	Ruhsatlı	Tepraloxymid	Ruhsatlı
Fenpyrazamine	Ruhsatlı	Terbometon	Ruhsatlı
Fenpyroximate	Ruhsatlı	Terbuthylazine	Ruhsatlı
Feromon+Tuzak	Ruhsatlı	Tetrachlorfenvinphos	Ruhsatlı
Ferric phosphate	Ruhsatlı	Tetraconazole	Ruhsatlı
Fipronil	Ruhsatlı	Tetrasul	Ruhsatlı
Flonicamid	Ruhsatlı	Thiabendazole	Ruhsatlı
Florasulam	Ruhsatlı	Thiacloprid	Ruhsatlı
Fluazifop p butyl	Ruhsatlı	Thiamethoxam	Ruhsatlı
Fluazinam	Ruhsatlı	Thidiazuron	Ruhsatlı
Flubendiamide	Ruhsatlı	Thiencarbazone-methyl	Ruhsatlı
Flucarbazone sodium	Ruhsatlı	Thifensulfuron-methyl	Ruhsatlı
Fludioxonil	Ruhsatlı	Thiophanate methyl	Ruhsatlı
Flufenacet	Ruhsatlı	Thiram	Ruhsatlı
Fluometuron	Ruhsatlı	Tolclophos methyl	Ruhsatlı
Fluopicolide	Ruhsatlı	Tolyptalamic acid	Ruhsatlı
Fluopyram	Ruhsatlı	Tralkoxydim	Ruhsatlı
Fluoxastrobin	Ruhsatlı	Triadimenol	Ruhsatlı
Fluquinconazole	Ruhsatlı	Trialleto	Ruhsatlı

## 2.KAYNAK ÖZETLERİ

Çizelge 2.3.Ruhsatlı ve yasaklı aktif madde listesi ( Devamı)

Flurochloridone	Ruhsatlı	Triasulfuron	Ruhsatlı
Fluroxypr methyl	Ruhsatlı	Tribenuron methyl	Ruhsatlı
Fluroxypyr	Ruhsatlı	Trichoderma aspellerum	Ruhsatlı
Flusilazole	Ruhsatlı	Trichoderma gamsii ırk	Ruhsatlı
Flutolanil	Ruhsatlı	Trichoderma harzianum rifai	Ruhsatlı
Flutriafol	Ruhsatlı	Trichoderma harzianum rifai krl-ag2	Ruhsatlı
Fluxapyroxad	Ruhsatlı	Triclopyr (3,5,6 trichloro, 2 pyridyloxyacetic acid)	Ruhsatlı
Folpet	Ruhsatlı	Triclopyr butoxyethyl ester	Ruhsatlı
Foramsulfuron	Ruhsatlı	Trifloxystrobin	Ruhsatlı
Formetanate	Ruhsatlı	Triflumizole	Ruhsatlı
Fosetyl al	Ruhsatlı	Triflumuron	Ruhsatlı
Fosthiazate	Ruhsatlı	Triflusulfuron methyl	Ruhsatlı
Gamma cyhalothrin	Ruhsatlı	Triisopropanolamine	Ruhsatlı
Gammaaminobutyric Acide	Ruhsatlı	Trimedlure	Ruhsatlı
Gibberellic acid	Ruhsatlı	Trinexapac ethyl	Ruhsatlı
Gibberellin a4/a7	Ruhsatlı	Triticonazole	Ruhsatlı
Gliocladium catenulatum strain gl21	Ruhsatlı	Tritosulfuron	Ruhsatlı
Glufosinate ammonium tuzu	Ruhsatlı	Valiphenal	Ruhsatlı
Glutamic	Ruhsatlı	Verticillium lecani strain bb-1	Ruhsatlı
Glyphosate	Ruhsatlı	Yağ asitlerinin potasyum tuzları	Ruhsatlı
Glyphosate acid	Ruhsatlı	Yağ ve rosin asitlerinin bakır tuzları	Ruhsatlı
Glyphosate isopropylamine tuzu	Ruhsatlı	Zetacypermethrin	Ruhsatlı
Glyphosate potasyum tuzu	Ruhsatlı	Zinc phosphide	Ruhsatlı
Glyphosate trimesium	Ruhsatlı	Ziram	Ruhsatlı
Halosulfuron methyl	Ruhsatlı	Zoxamide	Ruhsatlı
4-cpa (4-chlorophenoxy acetic acide)	Yasaklı	Hydroxy mcpa	Yasaklı
Acephate	Yasaklı	Imazamethabenz methyl	Yasaklı
Acetochlor	Yasaklı	Imazapic	Yasaklı
Alachlor	Yasaklı	Formothion	Yasaklı
Aldicarb	Yasaklı	Furathiocarb	Yasaklı
Amino acide (amino acids mix dahil)	Yasaklı	Halfenprox (aka brofenprox)	Yasaklı
Amitraz	Yasaklı	Haloxypop	Yasaklı
Ammonium thiocyanate	Yasaklı	Haloxypop ethoxyethylester	Yasaklı

Çizelge 2.3. Ruhsatlı ve yasaklı aktif madde listesi ( Devamı)

Ammonium thiocyanate (yasaklı)	Yasaklı	Hexaconazole	Yasaklı
Anilofos	Yasaklı	Imazapyr	Yasaklı
Atca	Yasaklı	Imazethapyr	Yasaklı
Atrazine	Yasaklı	Iminoctadine	Yasaklı
Azinphos-methyl	Yasaklı	Isofenphos	Yasaklı
Azocyclotin	Yasaklı	Kinetin	Yasaklı
Benfuracarb	Yasaklı	Mephospholan	Yasaklı
Benomyl	Yasaklı	Methabenzthiazuron	Yasaklı
Beta cypermethrin	Yasaklı	Methamidophos	Yasaklı
Bitertanol	Yasaklı	Methidathion	Yasaklı
Bnoa (beta naphthoxy acetic acide)	Yasaklı	Methoprene	Yasaklı
Brodifacoum	Yasaklı	Methyl Bromide	Yasaklı
Bromacil	Yasaklı	Metolachlor	Yasaklı
Bromophos	Yasaklı	Metominostrobin	Yasaklı
Bromophos-ethyl	Yasaklı	Metosulam	Yasaklı
Bromopropylate	Yasaklı	Mevinphos	Yasaklı
Bronopol	Yasaklı	Monocrotophos	Yasaklı
Butralin	Yasaklı	Monolinuron	Yasaklı
Cadusafos (aka ebufos)	Yasaklı	Norflurazon	Yasaklı
Carbaryl	Yasaklı	Nuarimol	Yasaklı
Carbendazim	Yasaklı	Ofurace	Yasaklı
Carbofuran	Yasaklı	Omethoate	Yasaklı
Carbosulfan	Yasaklı	Oxadixyl	Yasaklı
Chinomethionat (aka quinomethionate)	Yasaklı	Oxamyl	Yasaklı
Chlorfenapyr	Yasaklı	Oxine copper	Yasaklı
Chlorfenvinphos	Yasaklı	Oxycarboxin	Yasaklı
Chlorfluazuron	Yasaklı	Oxydemeton methyl	Yasaklı
Chloroneb	Yasaklı	Paraquat	Yasaklı
Chloropicrin	Yasaklı	Parathion methyl	Yasaklı
Cis-zeatin	Yasaklı	Pcnb (quintozene)	Yasaklı
Coumachlor	Yasaklı	Permethrin	Yasaklı
Cyanazine	Yasaklı	Phenthoate	Yasaklı
Cyanides: calcium, hydrogen, sodium	Yasaklı	Phorate	Yasaklı
Cycloate	Yasaklı	Phosalone	Yasaklı
Cyclosulfamuron	Yasaklı	Phosphamidon	Yasaklı
Cyhexatin	Yasaklı	Phosphoric acid	Yasaklı
Diafenthiuron	Yasaklı	Pinolene	Yasaklı
Diazinon	Yasaklı	Plant extracts	Yasaklı
Dichlofluanid	Yasaklı	Primisulfuron	Yasaklı
Dichloropropene	Yasaklı	Primisulfuron methyl	Yasaklı

## 2.KAYNAK ÖZETLERİ

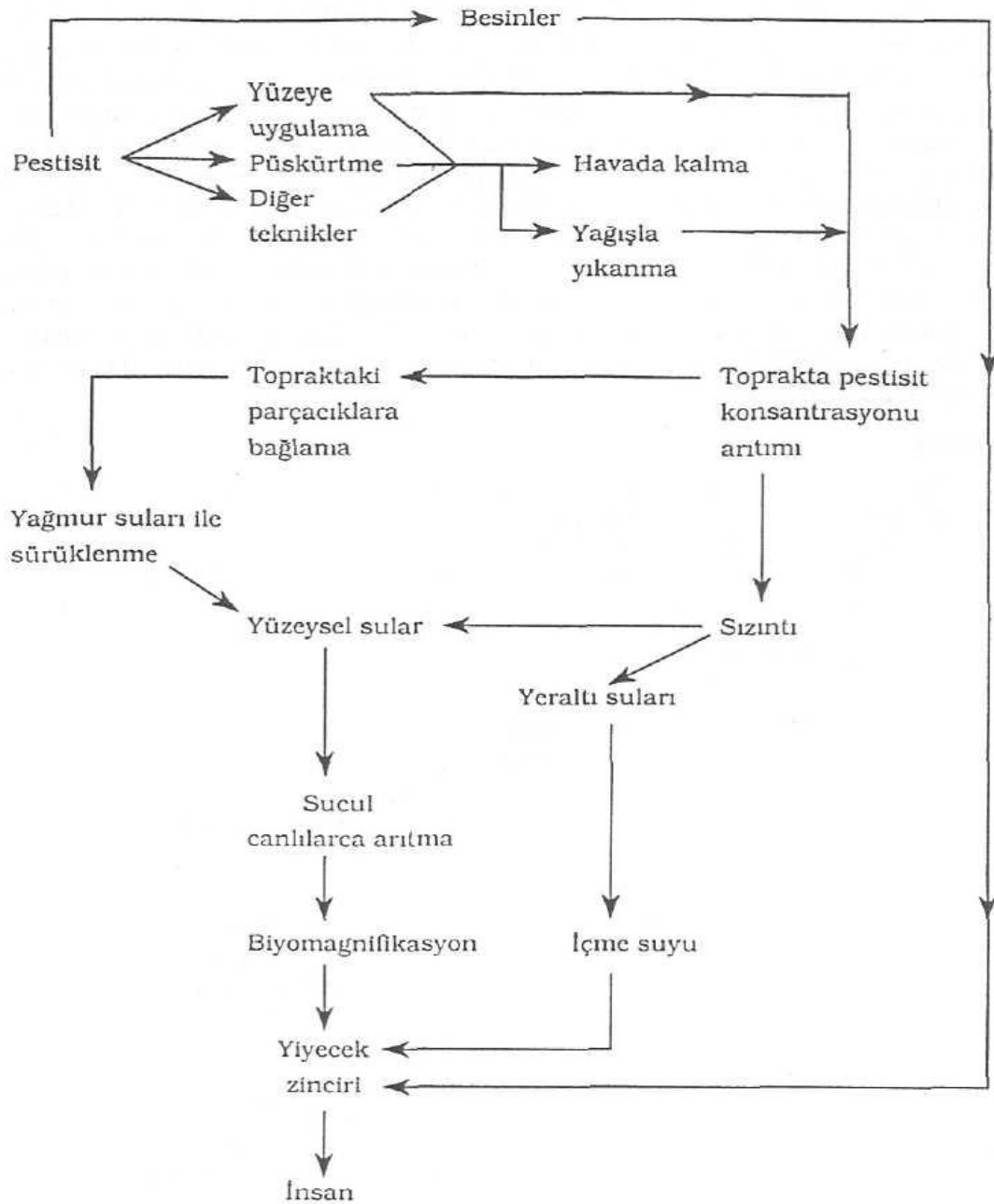
Çizelge 2.3.Ruhsatlı ve yasaklı aktif madde listesi ( Devamı)

Dichlorvos (ddvp)	Yasaklı	Procymidone	Yasaklı
Dicofol	Yasaklı	Profenofos	Yasaklı
Difenzoquat	Yasaklı	Prometryn	Yasaklı
Dimethenamid	Yasaklı	Propanil	Yasaklı
Dimethipin	Yasaklı	Propargite	Yasaklı
Diniconazole m	Yasaklı	Propoxur	Yasaklı
Dinocap	Yasaklı	Prothiofos	Yasaklı
Dioxacarb	Yasaklı	Prothoate	Yasaklı
Dioxathion	Yasaklı	Pyrazophos	Yasaklı
Diphenamid	Yasaklı	Pyridafenthion	Yasaklı
Dnoc	Yasaklı	Pyrimidifen	Yasaklı
Endosulfan	Yasaklı	Pyrithiobac sodium	Yasaklı
Endothal	Yasaklı	Quinalphos	Yasaklı
Epn	Yasaklı	Quizalofop	Yasaklı
Eptc (ethyl dipropylthiocarbamate)	Yasaklı	Resmethrin	Yasaklı
Esbiothrin (bioallethrin)	Yasaklı	Sethoxydim	Yasaklı
Ethalfuralin	Yasaklı	Simazine	Yasaklı
Ethiofencarb	Yasaklı	Sodium derivatives	Yasaklı
Ethion (aka diethion)	Yasaklı	Streptomyces lydicus wyel	Yasaklı
Ethirimol	Yasaklı	Tcmtb	Yasaklı
Ethoate methyl	Yasaklı	Tebuthiuron	Yasaklı
Fenarimol	Yasaklı	Terbutryne	Yasaklı
Fenitrothion	Yasaklı	Tetradifon	Yasaklı
Fenpiclonil	Yasaklı	Thiazafluron	Yasaklı
Fenpropathrin	Yasaklı	Thiazopyr	Yasaklı
Fenthion	Yasaklı	Thidiazuron	Yasaklı
Fentin acetate	Yasaklı	Thiobencarb	Yasaklı
Fentin hydroxide	Yasaklı	Thiocyclam hydrogen oxalate	Yasaklı
Fenvalerate	Yasaklı	Thiodicarb	Yasaklı
Flamprop-m	Yasaklı	Thiometon	Yasaklı
Flocoumafen	Yasaklı	Tolfenpyrad	Yasaklı
Fluazifop	Yasaklı	Tolyfluanid	Yasaklı
Flubenzimine	Yasaklı	Tralomethrin	Yasaklı
Flucythrinate	Yasaklı	Tri isopropanolamin	Yasaklı
Flufenoxuron	Yasaklı	Triadimefon	Yasaklı
Flumetsulam	Yasaklı	Triazamate	Yasaklı
Fluridone	Yasaklı	Triazophos	Yasaklı
Fluthiacet methyl	Yasaklı	Trichlorfon	Yasaklı
Folic acid	Yasaklı	Tridemorph	Yasaklı
Fomesafen	Yasaklı	Trifloxysulfuron sodium	Yasaklı
Hexaflumuron	Yasaklı	Trifluralin	Yasaklı
Hydrogen peroxide	Yasaklı	Triforine	Yasaklı
Hydrogen cyanamide	Yasaklı	Vinclozolin	Yasaklı

Türkiye'de kullanılan pestisitlerin %47'sini insektisitler, %24'ünü herbisitler, %16'sını fungusitler ve %13'ünü diğer gruplar oluşturmaktadır (Öztekın 2005). Türkiye'de pestisit tüketim pazar payı 500 milyon U.S.dolar civarındadır (Url3).

### 2.11. Pestisitlerin Doğaya Yayılım Şekilleri

Pestisitlerin tarımda veya diğer amaçlar için kullanımından sonra bir kısmı direk besinlerde kalıntı şeklinde diğer kısımları ise çevre'ye yayılmaktadır. Aşağıdaki tabloda pestisitlerin doğadaki döngüsü verilmiştir ( Güler ve ark 1997).



Şekil 2.5. Pestisitlerin doğadaki hareketleri



Pestisitlerin doğa hareketlerine bakıldığında özellikle gıdalarla ve çevredeki yayılımı ile direkt veya dolaylı olarak insana kalıntıları ulaşmakta. Çevreye yayılımı ile havada uçan yararlı böcekleri (arılar vb.) ve suda yaşayan canlıları' da tehdit ettiği görülmektedir.

### **2.12. Pestisit Kalıntılarının Toprak'ta Birikimi**

Toprak ekosistemde büyük bir yer kaplamakta olup, canlı varlıkların hayatlarını sürdürebilmesi için, vazgeçilmez doğal bir kaynaktır. Ayrıca toprak, su kaynaklarının korunması, flora ve faunayı barındırma ve ekolojik dengenin sağlanması açısından temel bir çevre ögesi olarak bilinmektedir.(Gündüz 2013).Pestisitler toprağa doğrudan uygulama ile yada sulama veya yağmur suyu ile bitkilerin yüzeyinden yıkanma ile geçmektedir. Bitki hastalık ve zararlılarına karşı kullanılan pestisitler rüzgâr, yağmur gibi çeşitli etkenlerle toprağa dolaylı yolla ulaşmaktadır.

Topraktaki zararlılara, nematodlara ve tohum ilaçlamaları sırasında tohuma uygulanan pestisitler doğrudan toprağa karışmaktadır. Toprakta devamlı birikim halinde olan pestisitler, tüketilen ürünler aracılığı ile insana, evcil hayvanlara ve yaban hayatına ulaşarak çevre sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Pestisitlerin toprakta kalıcı yani "persistent" olması, toprak tekstürüne, toprak nemi ve sıcaklığına, ilacın grubuna, formülasyon şekline, ilacın absorbe edilme durumuna, , ilacın yağmur, sulama veya drenaj suları ile yıkanma özelliğine göre değişmektedir. Çeşitli araştırmalara göre yıllar önce yasaklanmış olan DDT'nin topraklardaki miktarlarında bariz bir azalmanın olmadığını ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, yarılanma ömrü uzun olan pestisitlerin toprakta hareketsiz ve depolanmış gibi biriktiğini göstermektedir.

Pestisit kalıntılarında bulaşmış topraklarda yetiştirilen ürünlerin, ilaçları topraktan bünyelerine değişik miktarlarda aldıkları belirlenmiştir.

Pestisitlerin toprakta kalma veya topraktaki hareketlerini etkileyen birçok etmen vardır. Pestisitlerin topraktaki davranışlarını etkileyen faktörler şu şekilde sıralanmıştır.

#### **1. Pestisitlerin Fiziksel Özellikleri:**

- a. Dipol durumu (Polarite),
- b. Çözünürlük,

- c. Molekül büyüklüğü (büyük moleküllerin yıkanması ve uzaklaşması daha zordur)
- d. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik değişimlere karşı moleküler dayanıklılık
- e. Gaz haline geçiş ve yayılma durumu,
- f. Reaksiyon stabilitesi
- g. Evaporasyon (su buharı ile hareket)

## **2. Toprak Özellikleri;**

- a. Toprak kolloidlerinin çeşit ve miktarları,
- b. Toprağın sorbsiyon kapasitesi,
- c. Toprağın kimyasal özelliklerinin etkisiyle değişme,
- d. pH, redoks potansiyeli, toprak yapısı ve dokusu,
- e. Nem ve sıcaklık,
- f. Adsorbsiyon ve absorbsiyon
- g. Toprakta yıkanmadır.

**3. Toprak yüzeyinde fotokimyasal olaylarla meydana gelen değişme.**

**4. Pestisitlerin biyolojik ve ekolojik sistemlere (örneğin besin zinciri) iletilmesi,**

Bunun için de, suda çözünebilme, polarite, gaz haline geçiş, yayılma durumu ve reaksiyon stabilitesi son derece önemlidir.

**5. Biyolojik parçalanma gibi etmenler sayılabilir (Çağdar 2014).**

### **2.13. Pestisit Kalıntılarının Su Ortamında Birikimi**

Su, tüm canlılar için vazgeçilmez besin maddesidir. Suyun kalitesi, tadı, rengi, kokusu insan sağlığını etkileyen parametrelerin başında gelmektedir. Pestisitlerin kalıntı bıraktığı ortamlardan biride su'dur.

Pestisitler; su ekosistemine; pestisitlerin doğrudan suya uygulaması, drenaj veya yüzey sularından, ambalaj malzemelerinin su kaynaklarında yıkanmasından, ilaç atık ve artıklarının doğaya atılmalarından, ilaç kalıntıları içeren bitki ve toprakların su kaynakları ile temasından ve hava sirkülasyonu gibi çeşitli yollarla taşınmaktadır. Sızan

sularla pestisitler toprağın alt katmanlarına, oradan yeraltı sularına ulaşp, içme sularında kalıntı bırakarak insan sağlığını tehdit eder duruma gelmekte. Toprak tarafından tutulan pestisitlerin yağmur suları, yüzey akışı şeklinde veya toprak içerisinde aşağıya doğru yıkanmak suretiyle taban suyu ve diğer su kaynaklarına ulaşması birinci sırada yer almakta( Gündüz 2013).

Pestisitlerin su ekosisteminde yayılması, ilacın fiziksel, kimyasal ve formülasyon yapısına bağlı olarak değişmektedir. Pestisitler su ortamında çeşitli etkilere maruz kalmakta. Bu etkiler fiziksel (birikme, seyrelme, tortu ve difüzyon), kimyasal (hidroliz ve oksitlenme) ve biyokimyasal (biyolojik bozunma, biyolojik taşınma ve biyolojik birikme) etkilerdir. Böylelikle büyük toksisiteye sahip maddelerin artmasına neden olmaktadır. Suda yaşayan canlılarda ( balıklar vb) birikirse geri dönüştürülemez değişiklikler ile birlikte birçok tehlikeye yol açtığı söylenmektedir (Tankiewicz ve ark, 2010). Bu yüzden doğal sularda pestisit birikimin ne derecede olduğu ve su ürünlerinde ne düzeyde olduğu araştırılması gereken önemli bir konu olarak öne çıkmaktadır.

### **2.14. Gıdalarda Pestisit Kalıntı Birikimi**

Tarım alanlarında, özellikle meyve sebze üretilen yerlerde meydana gelen hastalık, zararlı ve yabancı otların olumsuz etkilerinden korunmak için uygulanan pestisitler, depolama sırasında zararlılara karşı uygulanan pestisitler ve diğer uygulamalar sonucunda gıdalarda belirli miktarlarda kalıntı bırakmaktadır. Ürün üzerinde veya içinde bulunan pestisit kalıntıları, kimyasal yapıları ile veya metabolitleri halinde bulunmaktadır.

Ürünlerde pestisit kalıcılık durumu pestisit özelliklerine göre değişmektedir. Pestisitlerin uzaklaşma hızı genel olarak; fiziksel ve kimyasal ortam şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Buhar basıncı yüksek olan pestisitler, sıcak havalarda yaprak yüzeylerinden kolayca kaybolmaktadır. Kimyasal bozunmalar bitki yüzeyinde yada bitki içinde meydana gelmektedir. Bozunmanın önemi ve hızı pestisit kimyasal yapısına, kararlılığına ve formülasyon şekline bağlı olarak farklılık göstermektedir. Güneş ışınları, kimyasal reaksiyonlara yol açarak önemli bir etkiye sahip olmakta

İlaçların bitki üzerinden azalması veya kaybolması şu yollarla olmaktadır:

a.İlacın yaprak ve meyveden sızması,

- b.Yaprak ve meyvelerin üzerinden rüzgâr yada birbirine sürtünmeyle uzaklaşması,
- c.Yağmur suyu ile yıkanarak
- d. Hava sıcaklığının etkisi ile buharlaşması ve bozunması,
- e. Güneş ışığında oksitlenerek bozunması,
- f.Yüksek rutubetle hidrolize olarak bozunması,
- g.İlacın uygulama zamanına bağlı olarak; bitki gelişiminin hızlı olduğu dönemde ilaç atılmışsa, yüzey ve hacmin artması nedeniyle ilaç kalıntı miktarının azalması,
- h.Uygulanan ilaç ile hasat zamanı arasındaki zamana göre değişim göstermektedir (Gündüz 2013).

### **2.15. Pestisitlerin İnsan Vücuduna Alınma Biçimi**

Genellikle pestisitler insan vücuduna üç yolla girmektedir.

#### **Ağız Yolu**

Pestisitlerin vücuda alınış yollarından biridir. Bu yolla pestisit alımı genellikle kaza, dikkatsizlik ve pestisit uygulaması sonrası olmaktadır (Anonim 2012). Pestisitle temas sonrası ellerin yıkanmadan yiyeceklerin ve içeceklerin ele alınması pestisitinin ağız yolu ile alımına imkân sağlamakta.

Ağız yolu ile zehirlenmenin şiddeti özellikle etken maddenin özelliğine ve alınan dozun miktarına göre farklılık göstermektedir (Tunçdemir 2016).

#### **Solunum Yolu**

Solunum yoluyla pestisitlerin vücuda alınması, toz ve sıvı ilaçların imalatı veya uygulama sahasında kullanımı esnasında ortam havasına yayılan pestisit buhar ve tozların solunması ile gerçekleşmekte.

Pestisitli havanın solunmasıyla vücuda pestisitlerin alınımı buharlaşma özelliği yüksek fumigant ilaçlarda çok daha fazla olmaktadır (Anonim 2012).

### **Deri Yolu**

Pestisitlerin vücuda girişin başka bir yoludur. Deri yoluyla etki, pestisit deriden emilme özelliğinin olup olmadığı ile ilişkilidir, sıvı ilaçların deriden geçişi genellikle hızlıdır (Anonim 2012).

Vücudun bölümlerinde deriden emilme önemli farklılıklar göstermektedir. Ön kolda (bilek-dirsek) emilme, kasık bölgesine göre 11 kez daha fazla olmaktadır(Anonim 2005).Pestisitlerin deriden emilimini etkileyen bazı faktörler bulunmaktadır. Cilt özellikleri,(yaralar, ıslakcilt, vs) ,çevre faktörleri (sıcaklık, nem), pestisit özellikleri (pH, fiziksel durumu, konsantrasyonu, kimyasal yapısı) gibi özellikler etkilemektedir.

Belirli gruplar kadınlar, özellikle hamile kadınlar, genç kişiler, çocuklar ve vücut yağ oranı fazla olan kişilerin özellikle cilt aracılığıyla emilim için hassas olduğu tespit edilmiştir (Tunçdemir 2016).

### **2.16. Pestisitlerin İnsan Sağlığına Etkileri**

Pestisit kalıntılarının alınması genellikle üretim yerlerinde, ilaç hazırlama, ilaçlama sırasında, laboratuvar çalışmalarında ve ilaçlı gıdaların yenmesi ile ortaya çıkmaktadır. İlaçlı gıdaların yenmesi ile ortaya çıkan kalıntı en yaygın olarak gözükmemekte. Pestisit kalıntısı, ağız, solunum veya deri yolu ile bünyeye alındıktan sonra toksik etkisini göstermektedir. Pestisit toksikoloji durumuna göre etkisinde farklı olmaktadır.

Vücuda giren pestisit kalıntısı, enzimler ile reaksiyona girer. Böylelikle kimyasal yapısında farklılıklar oluşur. Pestisit özelliğine göre canlılarda çeşitli reaksiyonlarla farklı bileşiklere, metabolitlere dönüşür. Oluşan metabolitler dışarı atılabilir veya depolanabilir. Vücuda depolanan kimyasallar değişik oranlarda toksik etki oluşturmaktadır. Sinir sisteminden bağışıklık sistemine kadar farklı toksik etki yapmaktadır. Toksikiteyi belirleyen önemli etkenler pestisit kimyasalın özelliği, alınan doz, miktarı ve bireyin duyarlılığı olarak sıralanmaktadır(Anonim 2012).

Pestisitlerin sağlık etkileri, akut ( bir defada tek bir dozdan) ve kronik (uzun sürede birikim sonucu) etkiler olmak üzere iki başlık altında incelemek mümkündür. Pestisitlerin akut toksik etkilerini fark etmek kolaydır. Fakat kronik etkiyi fark etmek oldukça zordur.

Akut etkide, pestisidin bir defada alınan tek bir tozunun absorbe edilmesinden sonra ilacın ani zehirlenme yapma potansiyelidir. Akut zehirlenmeler, genelde dikkatsiz kullanımlar sonucu meydana gelmektedir (Çağdar 2014).

Pestisit kalıntılarını ihtiva eden bitkisel veya hayvansal ürünleri yemek suretiyle meydana gelen zehirlenmeler “Sekonder Toksik Etkiler” olarak bilinmektedir.

Bunlara genelde “ kronik zehirlenmeler” adı da verilmektedir. Kronik etkide belirli bir sürede düşük dozdaki ilacın çevreden, gıdada ve sudan alınmasıyla kronik etki yıllar sonra ortaya çıkabilmektedir (Çağdar 2014,Lozowicka 2015).

Pestisitlerin akut etkileriyle baş ağrısı, mide bulantısı, irritasyon, dermatite, sistemik emilime bağlı olarak ölüm görülmektedir (Lozowicka 2015,Tunçdemir 2016).

Kronik zehirlenmeyle, değişik kanser tipleri, akciğer hastalıkları, üreme bozukluklar, beyinde hasar, karaciğer ve böbrekte nefrozlar oluşmaktadır. Allerjik sinir, kalp, damar, solunum, mide, bağırsak ve dolaşım sistemlerinde, iç salgı bezlerinde, deri ve gözlerde çeşitli hasarlar meydana geldiği belirtilmekte (Baldi ve ark, 2001,Türköz ve ark 2008,Lozowicka 2015).

İç salgı bezlerinin tahrip olması ile çeşitli doğum kusurları ve gelişim bozuklukları, hormonsal dengesizlikler, beyinsel gelişmenin ve davranışsal ve diğer bazı bozuklukların meydana geldiği aktarılmakta (Lozowicka 2015)

Yapılan hayvan deneylerinde pestisitlerin canlılar üzerindeki etkisi fetal yaşamdan itibaren başladığı gözlemlenmiştir. Radyoaktif olarak işaretlenip anneye verilen pestisit 5 saat sonra plasentadan fetüse geçtiği ve fetüsün göz, sinir sistemi ve karaciğerine yerleştiği gözlenmiştir.

Pestisitlerin kronik etkisine maruz kalan tarım işçilerinde birçok genetik hasarın yanı sıra karaciğer, böbrek ve kaslarda bozukluklar görülmüştür (Akdoğan 2011).

Çocukların pestisitlere maruz kalmasının, yetişkinlere karşı daha tehlikeli olduğu belirtilmekte. Pestisit kalıntısının çocuklarda yetişkinlere göre daha farklı özellikte ve nitelikte etki etmekte. Çocukların beyin yapısının 12 yaşına kadar tam olarak gelişmediği ve çok yaygın olarak kullanılan bazı pestisitlerin gelişimini tamamlayamayan sinir sistemine etki ettiği bildirilmekte.

Yapılan bir çalışmada pestisit ile uğraşan ailerin çocuklarının, pestisiti ile uğraşmayan ailerin çocuklarına göre iki kat daha fazla beyin kanserine yakalanma riski taşıdığını belirtilmiş (Lozowicka 2015).

Pestisitlerin insan sağlığına olan etkilerini, kanser, tumor, deride tahrişlerin ve yaraların oluşması. Yaraların iyileşmesini ve hucre yenilenmesini engelleme. Bağışıklık sisteminin bozulması, sinir sisteminin bozulması, hücrelerde DNA hatalarına neden olarak mutasyona sebep olma, canlı organizmanın ölümü olarak sıralamak mümkündür. (Tunur 2009).

WHO'nün 2004 yılı verilerine göre her yıl üç milyon kişinin pestisit kaynaklı zehirlendiği ve yaklaşık 250 000 kişinin yaşamını kaybettiği belirtilmektedir( Url 5).

### **2.17. Kromatografi**

Kromatografi, bir karışım içerisindeki bileşiklerin biri hareketli diğeri sabit iki faz arasındaki farklı tutunma özelliklerine dayanarak yapılan ayırma işlemine dayanan tekniktir. Kromatografi kelime anlamı olarak, renkli yazılım (Chromatography: chroma renk, graphy ise yazılım) anlamına gelmektedir. Kromatografi ilk kez 1900'lerin başında Rus botanikçi Mikhaıl Tswett tarafından keşfedilmiştir. Tswett, klorofil ve ksantofil gibi çeşitli bitki pigmentlerini ayırmak için bu yöntemi kullanmıştır (Snyder ve ark 2013).

Tswett, cam bir kolonda,  $CaCO_3$  adsorbantı üzerinden bitki ekstresinin petrol eterli çözeltisini geçirmiş ve kolonda sarı, yeşil bantlarla bir ayırma işleminin olduğunu görmüştür (Skoog ve ark 1998).

**Kromatogram;** Kolondan çıkan maddenin derişimlerinin uygun bir dedektör ile ölçülerek zamana karşı çizilen grafik olarak tanımlanmakta

Grafikte X-ekseni zamanı göstermektedir. Y-ekseni ise kullanılan dedektörün ölçtüğü fiziksel özelliği (absorbans, fluoresans, iletkenlik, akım, kırılma indisi vb.) göstermekte. Alıkonma zamanı genellikle dakika cinsinden verilmekte (Şirin 2016).

#### **2.17.1 Kromatografik Yöntemlerin Sınıflandırılması**

Kromatografik yöntemlerin sınıflandırılmasında ayırma mekanizması, sabit, hareketli fazın polariteleri, kullanılan teknik gibi kriterler temel alınmaktadır (Petryka

1983). Aşağıda kromatografinin bazı özelliklerine göre sınıflandırma çizelgede gösterilmiştir.

**Çizelge 2.4.** Kromatografik yöntemlerin sınıflandırılması

1-Ayırma Mekanizmasına Göre	Adsorpsiyon kromatografisi
	Dağılma (Partisyon) kromatografisi
	İyon çifti kromatografisi
	İyon değiştirme kromatografisi
	Afinite kromatografisi
	Jel filtrasyon (Moleküler eleme) kromatografisi
2-Faz Tipine Göre	Sıvı Kromatografisi
	Sıvı-Sıvı
	Sıvı-Katı
	Gaz Kromatografisi
	Gaz-Katı
	Gaz-Sıvı
3-Kullanılan Tekniğe Göre	Kâğıt Kromatografisi
	Düzlemsel
	Kolon Kromatografisi
	İnce Tabaka Kromatografisi(TLC)
	Gaz Kromatografisi (GC)
	Sıvı Kromatografisi (HPLC)

### **2.18. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi ( HPLC)**

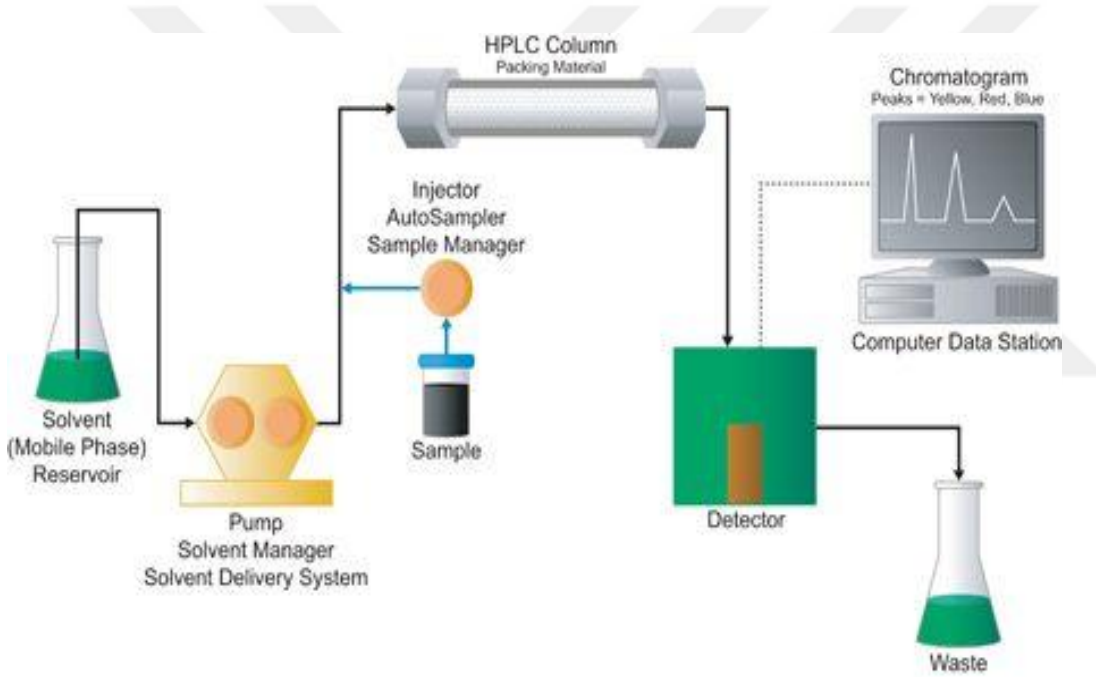
Klasik sıvı kromatografisi numunenin hareketli faz yardımıyla bir kolon içerisinden geçirilmesi suretiyle numunedeki bileşenlerin bantlar halinde ayrılmaları esasına dayanır.

Modern sıvı kromatografisinde ise kullanılan kolonlardan uygun akış hızları elde edebilmek için oldukça yüksek basınç uygulanmakta. Bu yüksek basınçların bir sonucu olarak yüksek basınçlı sıvı kromatografisi sistemleri geliştirilmiştir ( Segura 2016).



Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) yönteminde, sabit fazın parçacık boyutlarının küçültülmesiyle hareketli faz ile etkileşen sabit faz yüzey alanı artmakta ve kolon etkinliği artırılmaktadır. Hareketli fazın kolondan belirli bir hızla geçebilmesi için, basınç uygulanması gerekmektedir. Yüksek verimli kolonların ve yüksek basınçların kullanıldığı yöntem, makro moleküllerin, iyonik karakterdeki moleküllerin, polimerik materyallerin ve büyük fonksiyonel grup içeren moleküllerin tayininde kullanılmaktadır.

HPLC'nin duyarlı ve hızlı olması, kullanılan kolonların uzun ömrü ve profesyonel kullanıcıya ihtiyaç olmaması yöntemin avantajları içerisinde yer almaktadır (Petritis ve ark 2000, Rieux ve ark 2011).



Şekil 2.6.Yüksek Basınçlı Likit Kromatografisi [HPLC] Sistemi (Url6)

### 2.18.1 HPLC Cihazı ve Bileşenleri

Genel olarak bir sıvı kromatografisi cihazı yedi kısımdan oluşmaktadır. Cihazın kısımları aşağıda tek tek açıklanmıştır.

HPLC birimleri ve özellikleri

- Hareketli/Taşıyıcı faz
- Bir veya birden fazla pompa

- c. Enjeksiyon Birimi
- d. Kolonlar
- e. Dedektörler
- f. Bilgisayar
- g. Atık Deposu

### **Hareketli Faz:**

HPLC cihazı, bir veya daha fazla, her biri 200-1000 ml çözücü içeren camdan yapılmış hazne içermektedir. Hazne içinde bulunan fazlarda çözülmüş gazlar bant genişlemesine ve dedektör performansının düşmesine sebep olmakta. Hareketli faz, hazneye doldurulmadan önce vakum altında süzülerek gaz halindeki maddeler uzaklaştırılmalıdır.

HPLC cihazları, çözücülerin hacimsel oranı zamanla doğrusal olarak değiştirilebilecek şekilde, iki veya daha fazla haznedeki çözücülerini bir karıştırma odasında sürekli olarak değişen hızlarda bir araya getiren sisteme sahiptir. Bu da izokratik elüsyon yanında gradient elüsyona olanak sağlamaktadır.

Analiti taşıyan çözüldür; genellikle su ve sulu tampon çözüldür, bunların metanol ve/veya asetonitril ile oluşturulan karışımları çözüldürü oluşturmaktadır.(Wang ve ark 2008).

### **Pompa Sistemi**

Kararlı akış hızı, pompalarda aranan özelliktir. HPLC sistemlerindeki pompalar, hareketli fazı oluşturan çözücü karışımlarının kolon ve dedektör içerisinden belirli, sabit veya değişken bir hızda, belirli basınç altında geçmesini sağlayan parçalardır.(Rieux ve ark 2011).

### **Numune Enjeksiyon Sistemi**

Temel olarak, el ile ve otomatik olmak üzere iki tip enjektör vardır. Sıvı kromatografide en yaygın kullanılan enjeksiyon yöntemi, numunenin kolona otomatik enjeksiyonudur. Sıvı kromatografi cihazları genellikle, 2-500µl'lik numune enjeksiyonuna uygun şekilde üretilmektedir.

Kullanılan sıvı kromatografi cihazının türü (yüksek performanslı / ultra performanslı sıvı kromatografi), dedektörün hassasiyeti, kolon kapasitesi ve kullanılan çözücünün numuneye ait pik şekli üzerindeki etkisi gibi birçok etken, numune enjeksiyon hacminin belirlenmesinde dikkat edilmesi gereken hususlardır ( Zhang ve ark 2008).

### **Kolon**

HPLC sistemin performansı, kolonda gerçekleştirilen ayırma ile doğru kolon tipi ve dolgu maddesinin verimiyle tayin edilmekte. Kolon verimliliğini doğrudan etkileyen parametre, kullanılan kolon dolgu maddesinin fiziksel özelliği, parçacık boyutu ve kolonun uzunluğudur ( Petritis ve ark 2000).

### **Kolon uzunluğu**

Kullanılan kolonun boyu doğrudan verimliliği etkilemektedir. Kolon boyundaki artış verimliliği arttırmaktadır. Fakat ayırımı arttırmak için kolon boyunu uzatmak iyi bir yol değildir. Kolon boyundaki artış analiz süresinin uzatırken, sistemin geri basıncını da arttırmaktadır (Cerny ve ark 1961).

### **Silika Türü**

Kolon dolgu maddesi olarak seçilen silika türü doğrudan alıkonma zamanı ve pik şekillerini etkilemektedir. Silikanın küçük gözenek hacimleri yüksek yüzey alanı sağlarken, silika yüzeyine ligandların daha kontrollü şekilde bağlanmasına imkân tanımakta (Harris 2006).

### **Parçacık Boyutu**

Kolon dolgu maddesinin boyutu genel olarak mikrometre cinsinden ifade edilir. Parçacık boyutu ile kolon etkinliği arasında ters ilişki bulunmakta ve kullanılan dolgu maddesinin boyutu küçüldükçe ayırım etkinliğide artmaktadır ( Wang ve ark 2008).

### **Sabit Fazın Yapısı**

HPLC cihazında kullanılan kolonlar, 10 cm, 15 cm, 25 cm veya 30 cm uzunluğunda, küçük boyutlu partikül içeren (3µm, 5 µm veya 10 µm) ve iç çapı 4mm, 4,6 mm ya da 7,8 mm olan yüksek basınca dayanıklı çelik kolonlardır. HPLC çalışmalarında sabit faz olarak genellikle silikajel ve alümina kullanılır.

İçerdiği SiOH grupları nedeniyle zayıf asidik özellik gösteren silikajel, bazik özellik gösteren bileşikleri bazik kuvvetlerine göre tutar. Alümina ise; bazik özellik taşıyan bir dolgu maddesidir ve asidik özellik gösteren bileşiklerin ayrılmasını sağlar.

Bir kromatografik sistemin performansı, kolonda gerçekleştirilen ayırma ile doğrudan bağlantılıdır. İyi bir kolon kararlı olmalıdır. Hareketli faz çözücülerine ve örnek çözeltilere karşı inert olmalıdır. Yüksek basınç ve yüksek akış hızlarından etkilenmemelidir (Majors ve ark 2002).

**Çizelge 2.5.** HPLC analizlerinde kullanılan sabit fazların grup ve formülleri (Kapçak 2017)

Grup	Formül	Grup	Formül
Oktadesil	$-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	Fenil	$-\text{C}_6\text{H}_5$
Oktil	$-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	Dimetilamino	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
Hekzil	$-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	Aminopropil	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
Dimetil	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	Nitril	$-\text{CN}$
Trimetil	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	Alkilnitril	$-(\text{CH}_2)_n\text{CN}$
Sikloheksil	$-\text{C}_6\text{H}_{11}$	Propiyonitril	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$

C18 olarak bilinen oktadesilsilan, apolar yapıya sahip ve yaygın olarak kullanılan silika bazlı bir HPLC kolonudur.

### **Dedektör**

Detektör yüksek basınçlı sıvı kromatografisinde, cihazın en önemli kısımlarından birini oluşturur. Hareketli faz ile taşınarak kolon çıkışına gelen numunelerin sinyallerinin elektrik enerjisine çevirip tanınmasına yardımcı olan parçadır (Skoog ve ark.1998).

Kolondan çıkan maddelerin miktarı kolon çıkışına yerleştirilen detektör ile ölçülür. Detektör seçimi doğru ve hassas bir analiz yapabilmek için son derece önemlidir. Genellikle tek detektör sistemi kullanılmakla beraber, birden fazla detektör sisteminin yer aldığı cihazlar da mevcuttur.

Sıvı kromatografi detektörleri temel olarak iki tiptir. Yığın özelliği detektörleri, hareketli fazın kırma indisi, dielektrik sabiti veya yoğunluğu gibi, analit tarafından değiştirilen yığın özelliklerine cevap veren detektörlerdir.

Analit özelliği dedektörleri ise analitin UV absorbanlığı, floresans şiddeti veya difüzyon akımı gibi hareketli fazın sahip olmadığı bazı özelliklerine cevap veren dedektörlerdir.

HPLC 'de en çok kullanılan dedektörler şunlardır:

- 1-Absorbans Dedektörleri
- 2-Floresans Dedektörleri
- 3-Kırılma İndisi Dedektörleri
- 4-Elektrokimyasal Dedektörleri
- 5-İletkenlik Dedektörleri (Kapçak 2017).

### **2.19. Gaz Kromatografisi**

Gaz kromatografisi, hareketli fazın bir gaz olduğu tüm kromatografik metotları tarif eder. Gaz kromatografisi, analitin gaz haldeki hareketli faz ile bir katının yüzeyine tutturulmuş durgun sıvı faz arasında dağılımı üzerine kurulmuştur. Gaz kromatografisinde (GC), buharlaştırılan numune kromatografik kolonun girişine enjekte edilir ve inert bir hareketli gaz faz ile elüsyon yapılır.

Diğer kromatografik yöntemlerin aksine gaz faz analitin molekülleri ile etkileşmez; gazın tek işlevi, analiti kolon boyunca taşımaktır. İki tür gaz kromatografisi vardır: Gaz-katı kromatografisi (G-SC), gaz-sıvı kromatografisi (G-LC). Gaz-sıvı kromatografisi birçok alanda yaygın olarak kullanıldığı için adı genelde kısaltılır ve gaz kromatografisi terimi kullanılır (Jennings 1987).

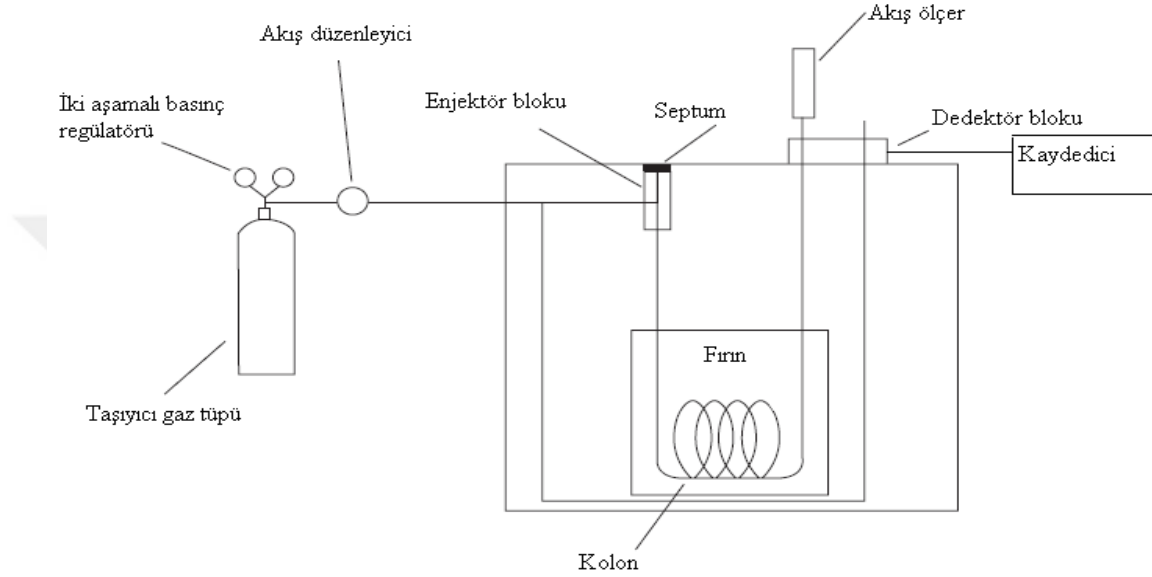
Gaz-sıvı kromatografisi ilk kez 1941 yılında Martin ve Synge tarafından geliştirilmiştir. Deneysel uygulanabilmesi on yıldan fazla bir zamanı almış ve 1955 yılında ilk gaz kromatografisi cihazı piyasaya çıkmıştır (Schill ve Freeman 1985).

Ayırma gücü, seçiciliği ve duyarlılığı yüksek olduğu için endüstriyel ve akademik laboratuvarlarda sıklıkla kullanılan bir tekniktir.

Gaz kromatografisi, 1950'li yıllardan, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) tekniğinin gelişmesine kadar olan süreçte ayırma yöntemlerine öncülük etmiştir (Altun 2007)

### 2.19.1 Gaz Kromatografi Cihazı ve Bileşenleri

Bir gaz kromatografi cihazı genel olarak altı kısımdan oluşmaktadır. Bunlar taşıyıcı gaz sağlayıcı, örnek enjeksiyonunun yapıldığı enjektör sistemi, kromatografik kolon ve fırın, dedektör ve bilgisayardan oluşmaktadır. Cihazın kısımları aşağıda açıklanmıştır. Gaz kromatografi cihazının basit bir şeması Şekil 2,7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Gaz kromatografisi cihazının şeması (Harvey, 2000)

### Hareketli Faz Taşıyıcı Gaz Kaynağı

GC’de taşıyıcı gaz seçimi oldukça önemlidir. Taşıyıcı gaz kolon ayırma prosesini ve dedektör performansının her ikisini de etkiler. Taşıyıcı gaz analit bileşenlerine ve kolon dolgu maddesine karşı inert olmalıdır. Gaz kromatografisi cihazlarında genellikle inert olan helyum, hidrojen ve azot taşıyıcı gaz olarak kullanılmaktadır. Gaz seçimi ise kullanılan detektör tipine göre yapılmaktadır. Taşıyıcı gaz tüpüne basınç ayarlayıcılar, göstergeler ve akış sayaçları bağlanmaktadır. Akış hızı kontrolü, normal olarak gaz silindrine bağlı iki basamaklı basınç regülatörleri ve kromatografa bağlı akış regülatörleri ile yapılır. Modern ticari kromatograflar akış hızını istenilen değerlere ayarlayabilen ve kontrol eden elektronik sistemlerle donatılmışlardır (Skoog ve ark.1998).

Taşıyıcı gazdaki hava, su buharı ve eser miktardaki hidrokarbon gazları gibi kirlilikler analizi yapılacak örnek reksiyonunu, kolon dolgu maddesini ve dedektörün

performansını olumsuz yönde etkileyebilir. Gazın saflığı istenilen yüzdelikte olmalıdır. GC'de % 99.999 saflıkta taşıyıcı gaz kullanmak gerekmektedir (Braithwaite ve Smith, 1999).

### **Durgun Fazlar Kolonlar**

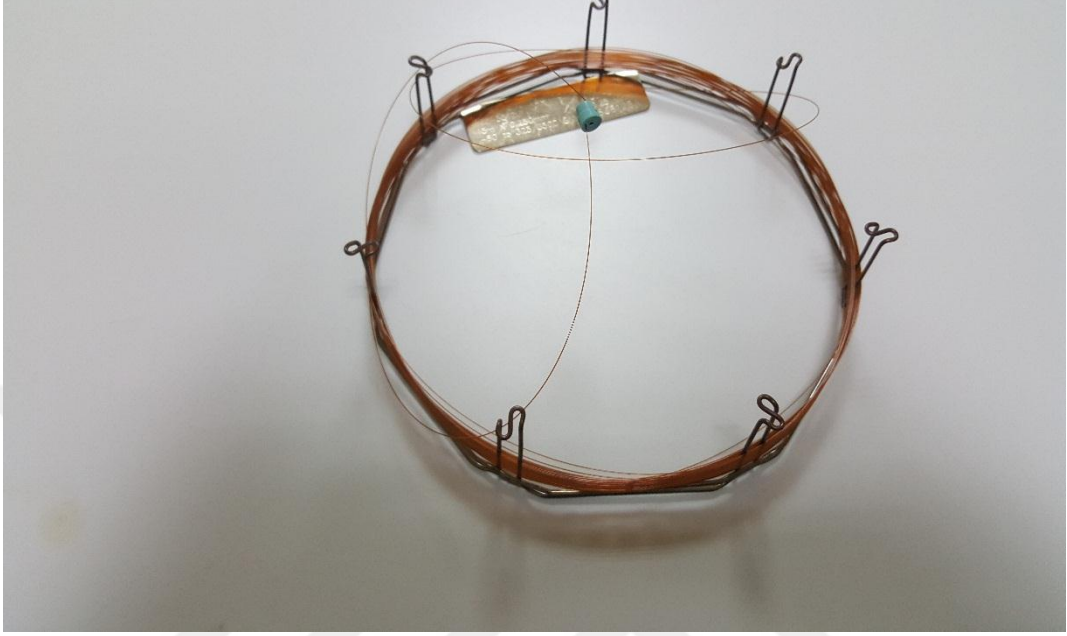
Gaz-sıvı kromatografi kolonlarındaki durgun sıvı faz, yüksek kaynama sıcaklığına (kaynama noktası kolon çalışma sıcaklığının en az 100°C üstünde olmalı) sahip olmalı, termal olarak kararlı ve inert olmalı, kolonda uygun bir alıkonma zamanına ulaşabilmek için, ayrılacak maddeler durgun faz ile uyumlu olmalıdır. Genellikle, kromatografik çalışmada madde ve sıvı fazın polarlıklarının birbirine yakın olması istenir. Bu durumda alıkonma süresi, maddelerin kaynama noktalarına bağlı olur (Skoog ve ark. 1998).

Gaz kromatografisinde dolgulu ve kapiler kolonlar olmak üzere iki tür kolon kullanılır. Bugüne kadar çalışmaların büyük bir çoğunluğu dolgulu kolonlar ile gerçekleştirilmiştir. Ancak son zamanlarda dolgulu kolonlar, bazı özel uygulamalar hariç yerlerini daha verimli ve hızlı kapiler kolonlara terk etmektedirler. Kromatografik kolonların boyları 2-50 m veya daha büyük olabilir. Paslanmaz çelikten, camdan, erimiş silisten veya teflondan kolonlar yapılabilir (Altun 2007).

### **Kapiler Kolonlar**

Kapiler kolonlar, duvar-kaplı açık borusal kolon (WCOT) ve destek-kaplı açık boru kolon (SCOT) olarak ikiye ayrılır. Duvar-kaplı kapiler kolonlarda kolon duvarı, sıvı faz ile ince bir film halinde kaplanır. Destek-kaplı kolonlarda kolon duvarı 30 µm kadar kalınlıkta diatome toprağı gibi bir destek maddesiyle kaplanır. Bu kolonlara diğerlerine göre daha fazla sıvı faz konulabildiği için kolon kapasitesi yükselebilir. SCOT kolonlarının ayırma verimi WCOT' lardan daha düşüktür. Fakat dolgulu kolonlardan daha yüksektir. İlk WCOT kolon olan erimiş silisten açık borusal kolonlar (FSOT), içinde minimum düzeyde metal oksitler içeren silisten çekilirler ve dışarıdan kaplanan poliimid kaplama ile sağlamlaştırılırlar. Bu şekilde yapılan kolonlar daha esnektir, 5-10 cm çapında halka sarımlar haline getirilebilirler. Silis açık borusal kolonların fiziksel dayanıklılık, numune bileşenlerine karşı inertlik, yüksek esneklik gibi birçok üstünlükleri vardır.

Genellikle kullanılan silis kapiler kolonların iç çapları 0,15 mm-0,53 mm kadardır. Birçok uygulamalarda normal WCOT cam kolonların yerini almışlardır (Lee ve ark.1984).



Şekil 2.8. Kapiler kolon

### Enjeksiyon Sistemi

Numunenin enjeksiyonu analizin ilk basamağını oluşturur. Ayırmanın iyi olabilmesi enjeksiyona bağlı olarak değişiklik gösterir. Numunenin enjeksiyonu kolon verimini etkileyeceğinden, numunenin uygun miktarda ve buhar halinde tek seferde enjekte edilmesi kolon açısından daha iyi olacaktır(Braithwaite ve Smith, 1999). Yavaş enjeksiyon veya fazla miktarda numune verilmesi, pik genişlemesine ve düşük ayırma gücüne neden olmaktadır. Sıvı veya gaz numune enjeksiyonunda, en yaygın yöntem sızdırmaz enjektörlerin kullanımınıdır. Enjeksiyon, silikon lastik diyaframdan veya bir septumdan yapılır. Septumun hemen arkasında, kolonun giriş ucunda hızlı buharlaştırıcı bölme bulunur.

Enjeksiyonun yapıldığı bu kısım numune içinde kaynama noktası en büyük maddenin kaynama noktasından 50°C kadar yüksek sıcaklığa kadar ısıtılır. Kantitatif analizler için enjeksiyon hacmi, 0,1-20 µL arasında değişmektedir(Skoog ve ark.1998).



Geliştirilmiş enjeksiyon bloğu sayesinde (split/splitless) enjeksiyon yapılabilmektedir (Kitson ve ark 1996).Günümüzde sıklıkla kullanılmakta olan üç adet numune enjeksiyon tekniği vardır.

Sıvı enjeksiyon, Gaz enjeksiyonu (Headspace), Katı Faz Mikroekstraksiyonu (SPME).

Sıvı enjeksiyon kendi içinde 2' ye ayrılır.

1-Sıcak enjeksiyon teknikleri

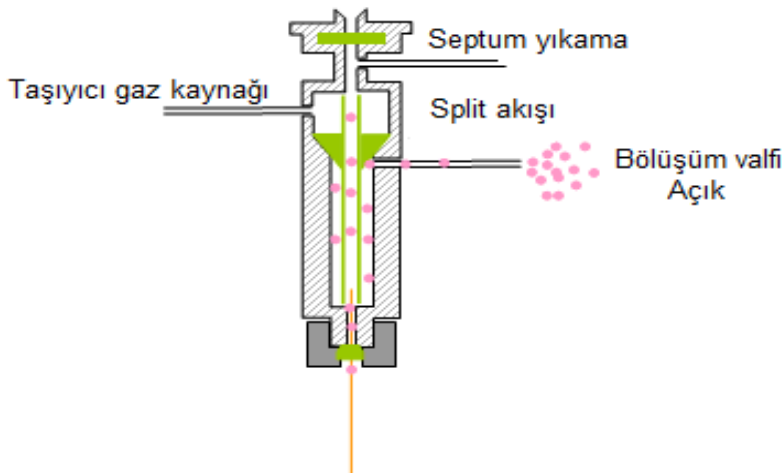
2-Soğuk enjeksiyon teknikleri

Split / Splitless

OCI / PTV

### Split İnlet

İki ana problemi çözmek için dizayn edilmiştir. Bunlardan birincisi; kolon içerisinde oluşabilecek olası aşırı yüklemenin önüne geçmektir. Çözölmeye çalışılan ikinci problem ise örnek enjekte etmekte kullanılan şırıngaların, kapiler kolonun içine girmesinin mümkün olmamasından dolayı, örneği kolona aktaracak sisteme ihtiyaç duyulmasıdır. Bir split inlet, enjekte edilen numunenin sadece belirli bir oranının kolona gitmesine ve bu oranın operatörce belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Numune çözeltisinin istenilen oranı kapiler kolona gönderilirken, geri kalan kısmı da enjeksiyon sırasında açık olan bölüşüm valfinden dışarı atılmaktadır (Cittan 2013).Böylelikle uygun miktarda numune kolona gönderilmiş olur.



Şekil 2.9. Split inlet ve bileşenleri (Cittan 2013)

### **Splitless İnet**

Split inlet ile aynı enstrümantasyona sahip olup, enjekte edilen örnek çözeltinin hemen hemen tamamını kapiler kolona göndererek, yüksek bir duyarlık sağlar. Bu özelliği ile eser analizlerde sıklıkla kullanılır. Splitless modu, enjeksiyon sırasında bölüşüm valfinin kapalı olması dışında, genel olarak split modu ile aynı şekilde çalışır. Bölüşüm valfinin kapalı olmasından dolayı, örnek buharları kapiler kolon yolu dışında gidecek bir yol bulamaz. Bu sayede örnek buharının yaklaşık %95'i kolona gönderilmiş olur. Bölüşüm valfi açıldığı zaman ise inlet içindeki buharlar hızla inletin terk ederek valften dışarı çıkarlar. Bu sayede bir sonraki enjeksiyon için inlet bloğu temizlenmiş olur (Cittan 2013).

### **On-Column İnet**

Örnek çözeltisini bir buharlaştırma işlemine tabi tutmadan, doğrudan kapiler kolona göndermek üzere tasarlanmıştır. Bu tip inletlerde örnek çözeltisini kolona göndermek için özel şırıngalar kullanılmaktadır. On column inletlerde örnek çözelti, buharlaştırmaya tabi tutulmadığı için kolona ulaştığında sıvı fazdadır. Kromatografik fırın ile sıcaklık programı ayarlanarak, sıvı fazdaki örnek çözeltisinden bileşenler, buhar basınçlarına göre sırasıyla dedektöre ulaşır. Fakat bu inlet kullanıldığında örnek çözelti bütünüyle sisteme gönderildiğinden, kirli örnekler kolon ömrü için bir sorun kaynağı oluşturur (Cittan 2013).

### **PTV İnet**

Yukarıda sözü edilen üç tekniğin bir karışımıdır. Enjeksiyonun soğuk olarak yapılabilmesi yönüyle on-column, enjekte edilen örneğin bir buharlaşma odasına tabi tutulması yönüyle de split/splitless inlet tipine benzer. On column inlet sisteminin en büyük dezavantajı yukarıda da bahsedildiği gibi örneğin doğrudan tamamının enjekte edilmesidir. Fakat PTV inletlerde buharlaşma odası henüz soğukken enjekte edilen örnek, sistemin çok hızlı bir şekilde ısıtılmasıyla (10-20 s içinde 4000C'ye kadar) kolona gönderilir. Aynı zamanda bu özellik kullanılarak, örneğin sisteme enjekte edildikten sonra başlangıçta sadece çözgen moleküllerinin kolona gönderilmesi (uygun bir sıcaklık seçilerek) ve analitlerin sistemde tuzaklanması sağlanabilir. Bu sayede yüzlerce mikrolitrelik enjeksiyon yapılarak, duyarlık muazzam şekilde artırılabilir.

Daha sonra sistemin sıcaklığı artırılarak analitler de kolona gönderilmekte(Cittan 2013).

### **Kolon Fırını**

Hatayı en aza indirmek için, kolon sıcaklığının 0,1°C duyarlıkla kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle kolon, 10-30 cm çapında spiraller haline getirilerek sıcaklığı kontrol edilebilen fırın bölmesine yerleştirilir. Optimum kolon sıcaklığı, numunenin kaynama noktasına ve istenen ayırma verimine bağlıdır. Numunenin ortalama kaynama noktasının biraz üstünde bir sıcaklıktaki kolonda, maddelerin elüsyon zamanı 2-30 dakika arasında değişmekte. Çok geniş bir kaynama noktası aralığına sahip numuneler için sıcaklık programlaması yapılmalıdır. Sıcaklık programlaması, kromatografik ayırım devam ederken kolon sıcaklığının basamaklar halinde yükseltilmesi veya azaltılması ile programlanabilmekte (Harris ve Habgood 1966).

### **Gaz Kromatografisi Dedektörleri**

Gaz kromatografisinin gelişimi esnasında birçok dedektör sistemi incelenmiş ve kullanılmıştır. Gaz kromatografisinde kullanılan ideal dedektörler; yeterli duyarlık ve kararlılıkta olmalı, iyi bir tekrarlanabilirliğe sahip olmalı, 400°C' a kadar varan sıcaklık aralıklarında çalışabilmeli, güvenilir ve kullanım kolaylığı olmalı, az hata vermeli, belirli sınıf maddelere karşı seçici cevap verme özelliği iyi olmalı, numuneyi parçalamamalıdır( Altun 2007).

GC'de genel olarak şu dedektörler kullanılmakta, elektron yakalama dedektörü (ECD), alev iyonlaştırma dedektörü (FID), termal iletkenlik dedektörü (TCD), azot-fosfor dedektörü (NPD), alev fotometrik dedektör (FPD), foto iyonlaştırma dedektörü (PID)(Braithwaite ve Smith, 1999).

1970'li yıllarda özellikle gaz kromatografide kullanılmak üzere farklı kütle spektrometreleri üretilmiştir(Skoog ve ark 1998).

Gaz kromatografisi tekniği genellikle ikili yöntemler adı verilen seçici spektroskopik ve elektrokimyasal tekniklerle bağlantılı olarak, kompleks karışımların analizinde kullanılmakta (Masucci ve Caldwell 1995). Birçok imalatçı firma, gaz kromatograflarını hızlı tarama yapabilen çeşitli kütle spektrometrelerine doğrudan bağlanmış olarak piyasaya sürmüşlerdir.

## 2.20. Kütle Spektrometresi

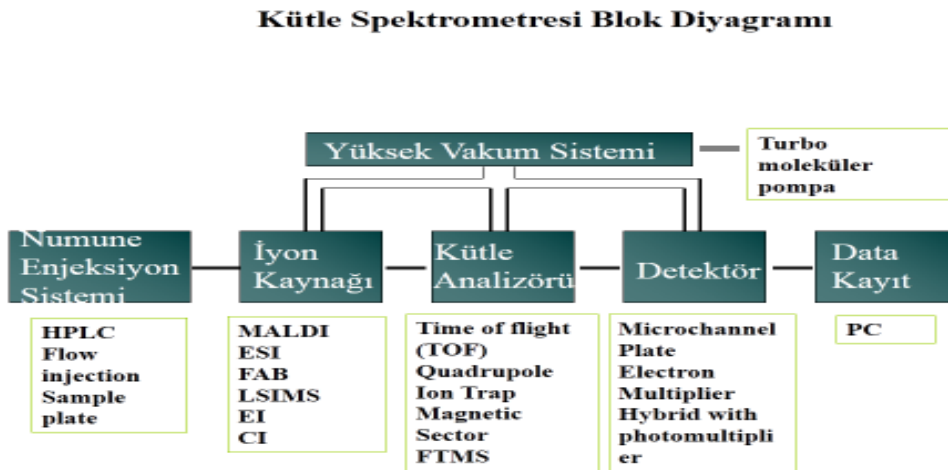
1905’ de Thomson kararlı izotopların bulunduğunu göstermek için yapmış olduğu deneyde farklı pozitif iyonların kütle/yük (m/z) oranlarının farklılık gösterdiğini belirlemiştir. Kütle Spektrometresi, kütle bağımlı ve yıkıcı (parçalayan) bir dedektördür. Her numune için sinyal verme kapasitesi vardır (Can 2014). Kütle spektrometreleri manyetik veya elektriksel bir alanda hareket eden yüklü partikülleri kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayırmakta. Böylelikle yüklü partiküller ayırt edilip, kantitatif sonuçlar elde edilmesine olanak sağlamakta (Biberoğlu 2003).

Bir kütle spektrumu kimyasal yapı hakkında önemli bilgiler verir. Kütle spektrometresi kullanımı tüm analitik yöntemlerin içerisinde en çok uygulama alanı bulmuştur.

Kütle spektrometresi inorganik, organik ve kimyasal moleküllerin yapılarının belirlenmesinde, maddelerin elementel bileşimlerinin belirlenmesinde, karmaşık (kimyasal, biyolojik, tıbbi vb.) karışımların kalitatif ve kantitatif analizlerinde ve bir numunedeki atomların izotopik oranlarının bulunmasında kullanılan oldukça yaygın bir yöntemdir (Cody, 2002).

### 2.20.1. Kütle Spektrometresi'nin Kısımları

Kütle spektrometresi numune enjeksiyon sistemi, iyon kaynağı, kütle analizörü, dedektör, sinyal işleyici ve bilgisayar ana kısımlarından oluşur.



Şekil 2.10. Kütle spektrometresi blok diyagramı (Url7)

### **Numune Enjeksiyon Sistemi**

Numune giriş sistemi ile çok az miktardaki numune kütle spektrometresine gönderilmektedir. Bu kısım vakum altındadır ve numune alma sırasında vakum'un azalmaması gerekmektedir. Bir mikromol (veya daha az) örnek gazlaştırılarak yavaş bir hızla  $10^{-5}$  torr basınçtaki iyonizasyon odacığına gönderilir. (Cody, 2002; Anderson ve ark. 2007).

Numunenin cihaza alınması buharlaştırma, doğrudan veya kromatografi sisteminden olmak üzere üç şekilde yapılmakta (James, 2004).

### **Yüksek Vakum Sistemi**

Kütle spektrometresi çalışmalarında sistemin vakum altına tutulması gerekmekte; Vakum, iki kademeli vakum sistemiyle sağlanır, Birincisi, bir rotary pompadır; bu kaba veya ön pompadır;  $10^{-2}$  - $10^{-4}$  torr vakum sağlar. İkinci pompa bir turbomoleküler veya bir difüzyon pompası olmaktadır.

Bu pompalar sayesinde vakum  $10^{-5}$  torr değere ulaşabilmekte. Ancak yüksek vakum altında iyonlar, iyon kaynağından detektöre doğru hareket etme imkânı bulurlar.

Turbomoleküler pompada bir dizi bıçak veya kanat bulunur; bunlar 30.000-90.000 rpm hızla dönerken etrafta'ki gaz moleküllerini aşağı ve dışarı atarlar. İyi bir turbo pompa birkaç saat içinde temiz bir vakum ortamı sağlayabilir( Url 8, Anderson ve ark., 2007).

### **İyon Kaynağı**

Moleküllerin iyonlaştığı bölümdür. Bir molekül, atom veya iyondan bir elektron uzaklaşması işlemine iyonizasyon denir. İyonlaştırma teknikleri; gaz, sıvı ve katı gibi maddenin farklı fiziksel durumuna ve maddenin ısısal kararlılığına bağlı olarak değişmektedir.

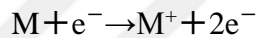
İyonlaşma kaynaklarını başlıca gaz faz iyon kaynakları ve desorpsiyon iyon kaynakları olmak üzere iki grupta incelemek mümkündür.

**Çizelge 2.6** .Kütle spektroskopide kullanılan iyon kaynakları (Skoog ve ark 1998)

Temel tip	İyon kaynağı	İyonlaştırıcı
Gaz fazı	Elektron impact (EI) Kimyasal iyonlaştırma (CI) Alan iyonlaştırma (FI)	Enerjik elektronlar Reaktif gaz iyonları Yüksek potansiyelli elektrot
Desorpsiyon	Elektrosprey iyonlaştırma (ESI) Alan desorpsiyonu (FD) Matriks yardımcı desorpsiyon iyonlaştırma (MALDI) Plazma desorpsiyonu (PD) Hızlı atom bombardımanı (FAB) İkincil iyon kütle spektrometri (SIMS) Termosprey iyonlaştırma (TS)	Yüksek elektrik akımı Yüksek potansiyelli elektrot Lazer demeti  Cl'nin fusyon ürünleri Enerjik atom demeti Enerjik iyon demeti Yüksek sıcaklık

Gaz faz iyon kaynaklarında numune önce buharlaştırılır, sonra iyonize edilir. Gaz faz kaynaklar genellikle kaynama noktası 500 °C'nin altındaki ısıya dayanıklı numuneler için uygulanmakta. Gaz faz iyon kaynaklarından "Electron impact" (EI) ve Kimyasal iyonlaştırma (CI) teknikleri en sık kullanılan tekniklerdir.

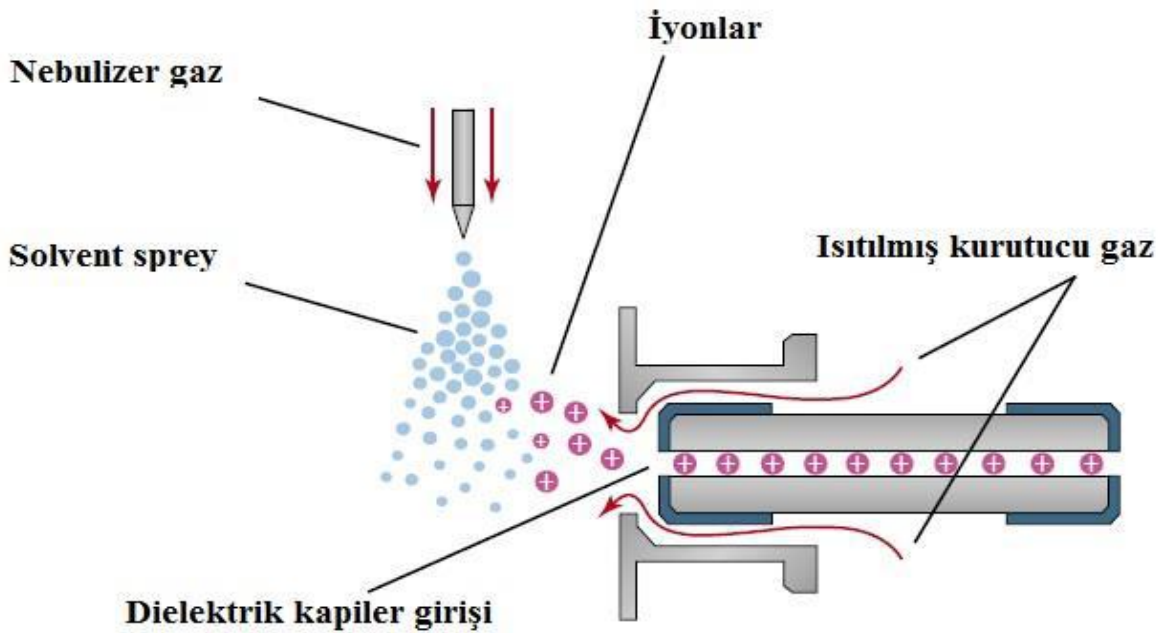
#### Moleküler iyon oluşumu



Oluşan iyon yeni iyon fragmentör enerjisi verilerek alt iyonlar oluştururlur.

Desorpsiyon kaynaklarında ise numune likid veya katı halden direkt gaz iyonlara dönüştürülür. Isıya dayanıksız ve uçucu olmayan bileşiklere kolaylıkla uygulanmakta (Dougherty ve ark., 1981, Skoog ve ark., 1999) Desorpsiyon tipi iyon kaynaklarından; FAB polar ve çok yüksek moleküler ağırlıklı moleküllerin analizinde kullanılmaktadır (Donato ve ark., 1985). "Electrospray" iyonizasyon (ESI) iyon kaynaklarının kullanımı oldukça yaygındır. Polipeptitlerin, proteinlerin ve oligo nükleotidlerin analizinde sıklıkla kullanılmaktadır (Mora ve ark., 2000). Matriks destekli desorpsiyon iyonizasyon (MALDI) yeni bir iyonizasyon yöntemidir ve özellikle peptitlerin analizinde kullanılmaktadır (Kirpekar ve ark., 1998). LC-MS/MS'te en sık kullanılan iyonlaştırma teknikleri, ESI ve atmosferik basınç kimyasal iyonizasyon (APCI) teknikleridir. Bu tekniklerle iyonizasyon odasında negatif ya da pozitif iyonlaştırma gerçekleştirilir. İyonizasyon sonucunda, genel olarak moleküler iyonlar ( $M^{+}$  veya  $M^{-}$ ), protonlanmış moleküller [ $M + H^{+}$ ], basit adduct iyonlar örn. [ $M + Na^{+}$ ], basit kayıplarla oluşmuş iyonlar örn. [ $M - H^{+}$ ] oluşmaktadır [Url 6].

**ESI:** Uçucu olmayan moleküllerin de gaz faz iyonlarının elde edilebilmesini sağlayan bir araçtır. HPLC veya benzer cihazdan gelen sıvı nebulizer sayesinde spreye dönüştürülür. Oluşan spreye elektriksel bir alandadır ve bu spreye 150-350 C sıcak gaz püskürtülür. Sprey içindeki 10 damlacık bu sayede kuruyarak küçülme eğilimindeyken Coulomb patlaması adı verilen fiziksel nedenle büyüme eğilimine girer. Bu iki kuvvet arasında kalan moleküller bir anda gaz faz iyonla dönüşürler ve MS sisteminde analiz edilebilecek duruma dönüşürler. Bu sayede sıvı fazdaki maddeler MS ile analiz edilebilmektedir (Fenn, 1989; Gaskell, 1997).



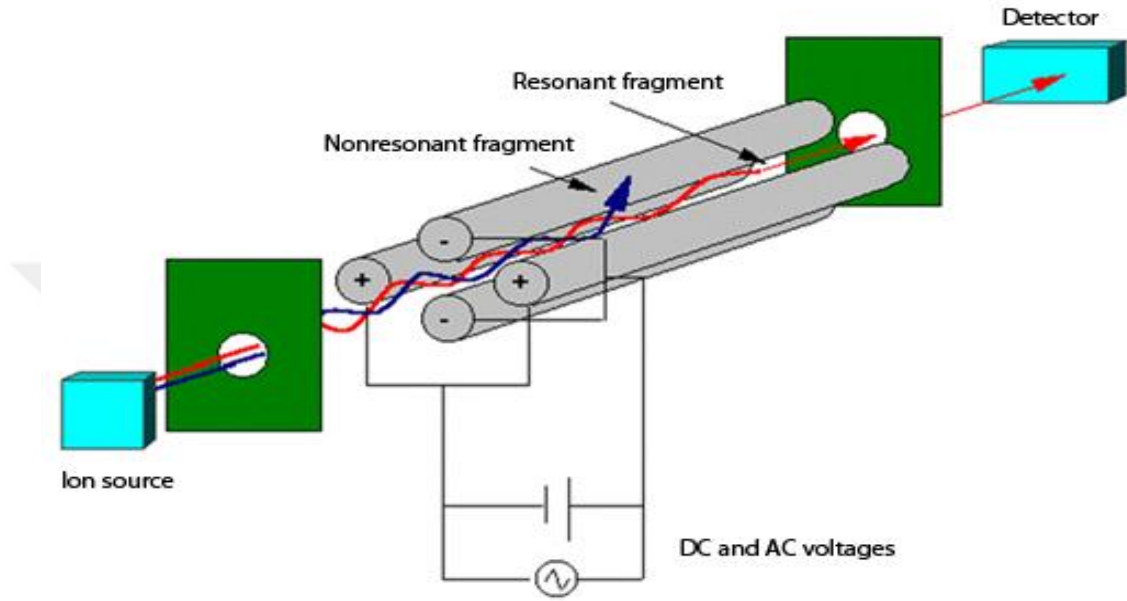
Şekil 2.11.ESI şematik görünümü(Url 9)

### Kütle Analizörü

İyon kaynağından çıkan iyonlaşma ürünleri analizöre gönderilir. Analizör, m/z oranlarına göre maddelerin ayrımının olduğu bölümdür. Günümüzde en çok kullanılan kütle analizörleri Quadrupole kütle analizörüdür (James, 2004). Quadrupole kütle spektrometresinde, 4 silindirik ya da hiperbolik çubuk elektrotlara bir radyo frekansı ve doğru akım alanının kombinasyonu uygulanır.

Uygulanan radyo frekans ve doğru akım voltajlarına göre Quadrupole çubukları ve iyon arasında elektriksel itme ve çekme etkileşimleri olur. İyon ters yüke sahip en

yakın quadropole çubuğuna doğru hareket eder. Herhangi bir RF/DC potansiyel ayarında sadece belirli kütle/yük oranına sahip iyonlar, sabit salınım yaparak dedektöre ulaşırlar. Diğer iyonlar ise sabit olmayan yörüngeler izleyerek sistemde kaybolur. Birbirine bakan 4 elektrodun merkezine en yakın noktada ilerlemesi istendiğinden, bu koşula en yakın voltajlar seçilir (Ardrey 2003).



Şekil 2.12. Quadropole (Url 10)

### Dedektör

Kütle analizörlerinden çıkan iyonlar elektron çoğaltıcı dedektöre ulaşır. Elektron çoğaltıcıda çarpışma sonucu oluşan akım önce analog voltaja, sonra da dijital sinyale dönüşür. Dedektörler sinyalleri  $10^7$  degerine kadar arttırabilmekte. MS'den milisaniye aralıklarla gelen verilerin kaydedilmesi ve depolanması gereklidir. Bir bilgisayarla kolayca sağlanmaktadır (Brian, 2000).

### 2.21. Kütle Spektrometresi'nin Başlıca Uygulama Alanları

1-Tıp alanında ki analizlerde

Biyolojik çalışmalarda,

İlaç metabolizma, tanımlama, parçalanma ürünlerinde

İlaç ruhsatlama çalışmalarında

2-Biyokimya analizlerinde



Protein ve peptid çalışmalarında

DNA çalışmalarında

3-Çevre Analizlerinde

Gıdalardaki pestisitlerde

Toprak ve yeraltı sularındaki bulaşanlarda

4-Adli tıp ve klinik analizleri başlıca uygulama alanlarıdır (URL 5).

### **2.22. LC-MS/MS Cihazı ve Çalışma Prensipleri**

LC-MS/MS (high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry) tekniği ile yüksek basınçlı sıvı kromatografisinde fizikokimyasal özelliklerine göre ayrılan moleküller kütle detektörü ile kantitatif analizler edilmektedir. Analitlerin saflaştırılmış olarak MS/MS modülüne verilebilmesi için gerekli ayrımı sağlayan kromatografi tekniği ile kütle spektrometresinin teşhis kabiliyetinin birleşmiş olması, LC-MS/MS'i, oldukça farklı kütle spektrumuna sahip ancak benzer alıkonma karakterleri olan bileşikler için avantajlı hale getirmektedir. Bu özgülüğü yüksek teknik ile kromatografi ile tek başına mümkün olmayan tayinlerde dahi başarı elde edilebilmektedir.

HPLC nin kütle spektrometrisi ile kombinasyonu, ayrımı tam gerçekleşmemiş analitler için dahi daha kesin bir teşhis ve kantitatif tayin imkanı sağlamaktadır.

Aynı kütle/iyon (m/z) oranına sahip pek çok molekülün mevcut olmasına karşın aynı parçalanma iyonlarına sahip molekül doğada 1/10000 dir. MS/MS tekniği analiz edilen maddeye özgü spesifik bir test olmasının yanısıra çok düşük derişimlerde maddenin miktar tayininin yapılabilmesini mümkün kılmaktadır (Anılanmert 2014) .

Seçiciliği ve hassasiyetinin gün geçtikçe artması, güvenilir bir yöntem olması, tek bir analiz ile birçok ilaç etken maddesinin aynı anda taranması, analiz süresinin kısa sürmesi, kalitatif ve kantitatif değerlendirmelerin oldukça kolay yapılabilmesi gibi bazı sebeplerden dolayı, LC-MS/MS'ler tercih edilmeye başlanmıştır.

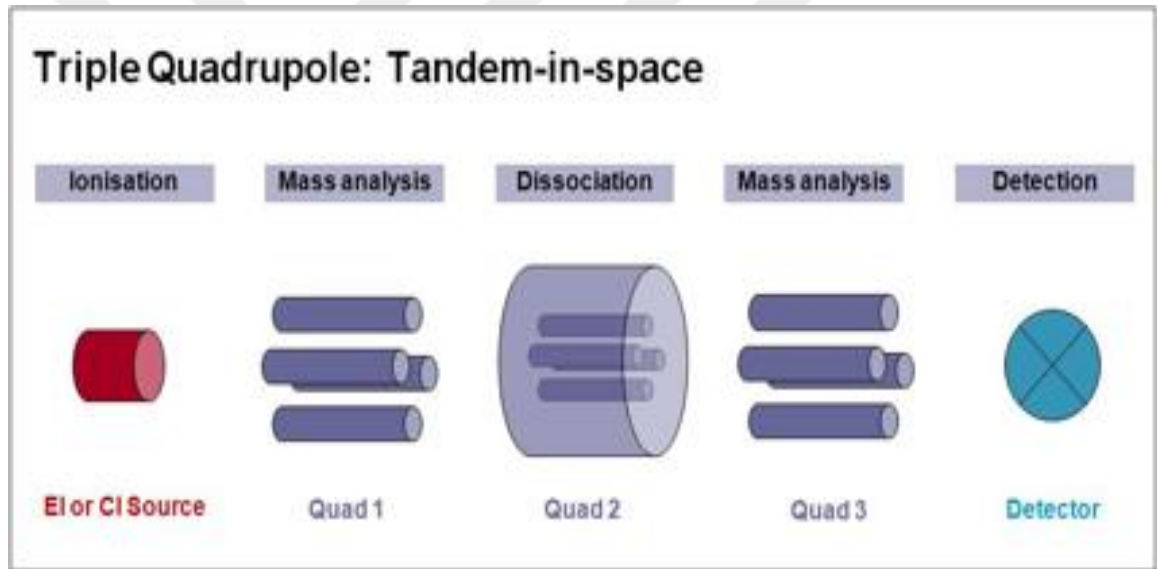
LC-MS/MS çalışma prensibi; HPLC' cihazından gelen sıvı nebulizer sayesinde spreye dönüşür. İyon kaynağı (ESI) sayesinde iyonlarına dönüşen maddeler kapiler boruda ilerler. Birinci kuadrupol filtrede (Q1) m/z (kütle/yük) oranına göre ayrılır.

Bunlara "parent" iyonlar denir. Tayin yapılacak iyon filtreden geçer, diğerleri kalır. Karakteristik "parent" iyonu böylelikle seçilir ve tanımlanır. Filtreden geçen iyon,

CID, çarpışma hücresi denilen (Q2) de yüksek saflıkta argon ya da azot gazı ile ikinci parçalanmaya uğrar. Q2, radyofrekanslı bir çarpışma odacığı olup, seçilen parent iyonun parçalanmış bir dizi farklı kütleli iyonlar elde edilir. Bunlara “daughter” iyon denir. Böylece ayrılmış olan “daughter” iyon ikinci MS analizöre gönderilir.

Q3 sadece ikinci iyonları filtre eder. Sadece bu ikincil iyonlar detektöre ulaşır ve bu iyonun hem nicel tayin, hem de nitel tayin gerçekleştirilir. Birincil parçalanmadan elde edilen parent iyonun ikinci kez parçalanması ve bu parçalanmadan elde edilen o analite özgü karakteristik iyonun izlenmesi işlemine MRM (Çoklu Reaksiyon İzleme) denir. Oluşan ikincil iyonların miktarı, MRM işleminin duyarlılığını belirler.

Q3'ten detektöre gelen iyonlar elektron multiplier channel da dinodlarla çoğaltılır ve sinyal halinde okunur (Lehrer ve ark., 1996 ,Anılanmert 2014).



Şekil 2.13. QqQ (Triple Quadrupole)(Url 11)

### 2.23. GC-MS/MS Cihazı ve Çalışma Prensibi

Gaz kromatografi ve kütle seçici dedektör sistemlerinin bir araya getirilmesi ile oluşturulan GC-MS/MS, nicel ve nitel analizler için başvurulan en hassas cihazlardan biridir. İyon Kaynağı; moleküllerin iyonlaşması ve parçalanmasının gerçekleştiği bölümdür. Enjeksiyon bloğuna gelen numune gaz halinde kolondan MS/MS kısmına geçer. Gaz fazındaki örneğe, filamentler ile e- bombardımanı sağlanır. Yüksek enerjili elektronlardan birinin çarpışmasıyla molekülden bir elektron kopar ve oldukça kararsız

iyonlar meydana gelir. Birinci quadrupol filtrede (Q1) m/z (kütle/yük) oranına göre ayrılır.

Tayin yapılacak iyon filtreden geçer, diğerleri kalır. Örneğin karakteristik ana iyonu böylelikle seçilir ve tanımlanır. Filtreden geçen iyon, CID, çarpışma hücresi denilen (Q2) de yüksek saflıkta argon ya da azot gazı ile ikinci parçalanmaya uğrar. Q2, radyofrekanslı bir çarpışma odacığı olup, seçilen ana iyondan parçalanmış bir dizi farklı kütleli iyonlar elde edilir. Ayrılmış olan iyon ikinci MS analizörüne gönderilir. Q3 sadece ikinci iyonları filtre eder. Herhangi bir RF/DC potansiyel ayarında sadece belirli kütle/yük oranına sahip iyonlar, sabit salınım yaparak dedektöre ulaşır sinyal halinde bilgisayara aktarılır.

### **2.24. LC-MS/MS ile GC-MS/MS Cihazlarının Birbirinden Ayıran Özellikleri**

GC-MS/MS; termal kararlılık düşük polariteli bileşikler uçucu bileşik tayini uçucu olmayan bileşikler için türevlendirme ve nispeten düşük molekül ağırlıklı bileşikler için uygundur. LC-MS/MS ise, hem uçucu, hem uçucu olmayan, polar veya nonpolar ve yüksek sıcaklıklarda bozunan ya da bozunmayan, hem küçük hem de nispeten büyük molekül ağırlıklı bileşikler için uygundur. LC-MS/MS ile daha düşük tayin limitlerine indiğinden, GC-MS/MS'e göre daha hassas bir yöntemdir (Anılanmert 2014).

### **2.25. Pestisit Analiz Yöntemleri**

Pestisit Analizi iki aşamdan oluşmaktadır. Bunlar; ekstraksiyon ve cihaz aşamalarıdır. Analiz yöntemleri ile ilgili birçok çalışma yapılmış ve metot geliştirme aşamaları hala devam etmektedir.

Pestisit analizlerinde, fiziko-kimyasal özellikleri çok farklı olan yüzlerce etken maddenin; farklı matrikslerde, aynı anda analiz edilmesi analizi zor kılmaktadır. Pestisit analizleri diğer kalıntı analizleri ile karşılaştırıldığında bazı farklılıklar gösterirler. Bu farklılıklar şu şekilde sıralanmakta

(a) Aynı örnekte farklı polariteye, çözünürlüğe, pKa ve konsantrasyon değerlerine sahip fazla sayıda analitin aynı zamanda belirlenme gerekliliği,

- (b) Analitlerin belirleneceği ürün gruplarının farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmaları
- (c) Sertifikalı referans maddelerinin (Certified Reference Materials, CRMs) bulunamaması
- (d) Analiz edilecek gıda örneklerinin içeriklerinin farklı olması (Yüksek su içeriği, yüksek asit içeriği, yüksek şeker içeriği, yüksek yağ içeriği vb.) gibi farklılıklar bulunması (Gonzalez-Rodriguez 2008).

Bu konuda daha önce çalışılan analiz yöntem tekniklerinin tarihsel süreçte gelişimi ile bilgiler aşağıda verilmiştir.

1940'lı yıllarda pestisit kalıntı analizleri kolorimetrik yöntemlerle analiz edilmiştir. 1944 yılında türevlendirme ile mavi renk oluşturulması ve bu mavi rengin kolorimetrik olarak belirlenmesi temeline dayandırılarak sebzelerde DDT analizi yapılmaya başlanmıştır.

1950-1960'lı yıllar arasında çoklu kalıntı analizlerine geçiş ince tabaka kromatografisi (TLC) ile gerçekleştirilmiştir. Böylelikle 20 kadar pestisit etken maddesinin bir saatten daha kısa sürede analiz edilmesi mümkün olmuştur.

1950-1960'lı yıllarda dolgulu kolonların kullanıldığı gaz kromatografisi (GC) tekniği öne çıkmaya başlamış. 1950'li yıllardan 1960'lı yılların ortasına kadar geçen zamanda çeşitli seçici dedektörlerin (FPD), (NPD), (ECD), halojen spesifik dedektör (XSD) geliştirilmesi, GC tekniğinin pestisit analizlerinde yaygın olarak kullanılmasına olanak sağlamıştır.

1960'lı yılların ikinci yarısı-1970'li yılları takip eden dönemlerde, yüksek ayırma gücüne sahip kapiler kolonların geliştirilmesi ile GC tekniğinin çoklu kalıntı analizlerinde'ki etkinliği ve başarısı son derece artmıştır.

Kapiler kolonun geliştirmesi sayesinde performans artmış ve maliyet düşmüştür. Kapiler tekniği 1970'li yılların başlarında pestisit analizlerinde etkin ve yaygın olarak kullanılan teknik haline gelmiştir.(Çetinkaya ve ark 2013)

1980'lerde yeni geliştirilen ürünler ile birlikte kullanılan pestisit çeşitleri ve kullanım şekilleride farklılaşmaya başlamıştır. Modern pestisitler olarak adlandırılan ve daha düşük uygulama miktarları gerektiren pestisitlerin kullanımı oldukça artmıştır. Bu

durumda türevlendirme aşaması içeren gaz kromatografisi/kütle spektrometrisi (GC/MS) metotları bu tür pestisitlerin analizlerinde öne çıkmaya başlamış (Çetinkaya ve ark 2013).

Polar pestisitlerin birçoğunun herhangi bir türevlendirme yapılmadan sıvı kromatografisi (LC) ile analizinin mümkün olması, 1980'lerde UV ya da floresans dedektör ile birlikte kullanılan LC tekniğinin pestisit analizlerine girmesini ve polar pestisitlerin belirlenmesinde GC tekniğine tamamlayıcı bir teknik olarak kullanılmaya başlanmıştır.

1990'lı yıllarda kütle spektrometrisi (MS) tekniğinin analizlerde kullanımının yaygınlaşması ile pestisit analizlerinde önemli gelişmeler sağlanmıştır. Etkili bir ayırım, tanımlama ve miktarsal sonuç sağlamanın yanısıra, aynı zamanda doğrulama da sağlması MS tekniğinin kullanılma oranını oldukça artmıştır. Moleküle özgü iyonları tespit etme (SIM modu) temeline dayanarak çalışan bu teknikte, tespit limitleri 10ng/mL seviyelerine kadar inmiş ve GC/MS ve LC/MS sistemleri yaygınlaşarak rutin kalıntı izleme programlarında kullanılmaya başlanmıştır.

2000'li yıllar'da MS teknolojisindeki gelişmeler sonucu sıralı MS sistemlerinin geliştirilmesi ile seçicilik ve hassasiyet daha da arttığı belirtilmiştir. Moleküle özgü ana iyon ve parçalanma iyonlarını belirleme temeline dayanarak çalışan bu teknikte, tespit limitleri 1 ng/mL seviyelerine kadar inmiştir. LC/MS/MS tekniğinin kullanılmaya başlaması ile daha önce rutin izleme programlarına alınamayan polar pestisitlerin birçoğunun analiz edilmesi mümkün olmuştur. Çeşitli sıralı MS sistemleri olmakla birlikte, triple quadrupole (TQ) ve ion-trap sistemleri pestisit analizlerinde en çok kullanılan sistemlerdir.

Günümüzde bu yeni teknolojilerin kazandırdıkları teknik sayesinde tek bir örnekte 350-400 pestisit kantitatif analizi yapılabilmektedir. (Çetinkaya ve ark 2013)

### **2.25.1. QuEChERS Metodu**

Pestisit analizlerin'de ekstraksiyon aşamasında çok yaygın olarak kullanılan QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) metodudur. Orijinal metot 2003 yılında Anastassiades ve ark. tarafından yayınlanmıştır. Meyve ve sebzelerde

farklı yapıdaki yüksek sayıda pestisit farklı matrislerde analiz edilmelerine olanak sağlamamaktadır (Anastassiades ve ark. 2003).

Metot oldukça geniş bir analitik kapsama sahiptir. Metot hem GC, hem LC'de analiz edilmeye uygun bir ekstraksiyon metodu'dur. LC/MS/MS ve GC/MS/MS tekniklerinin sağladığı seçicilik ve hassasiyet avantajları ile birleşince, QuEChERS metodu pestisit analizlerinde dünya çapında birçok laboratuvar tarafından kabul görüp uygulanmıştır.

Sonraki yıllarda, yapılan ileri çalışmalarda metodun bu versiyonunda bazı pestisitlerin daha düşük stabilite gösterdiği, geri kazanım verimlerinin pH'a bağımlı olduğu ortaya konulmuştur.

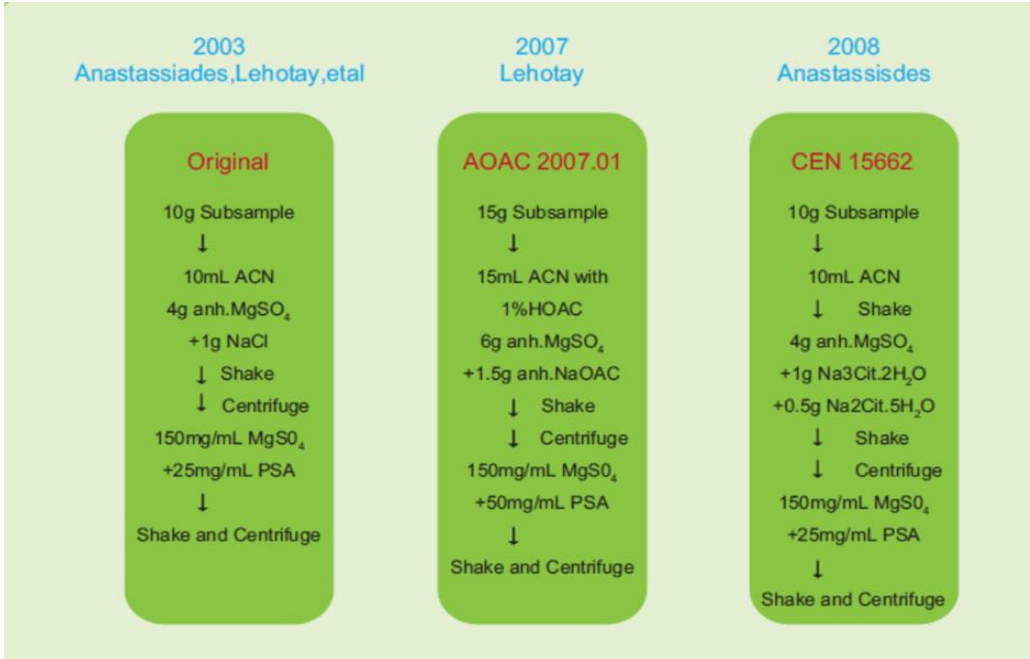
Orijinal metodu ortaya koyan ekibin iki üyesi, Anastassiades ve Lehotay, farklı modifikasyonlar üzerinde çalışmaya yönelmişler. Lehotay ve ark. nispeten kuvvetli asetat tamponlama koşulları kullanarak metodu modifiye ederken (Lehotay ve ark. 2005); Anastassiades ve ark. daha zayıf sitrat tamponlama koşullarını tercih etmişler (Anastassiades ve ark. 2007).

Metodun iki farklı versiyonu'nda farklı matrislerde, farklı miktarlarda zenginleştirme yapılarak yüzlerce pestisit üzerinde, GC-MS/MS ve LC-MS/MS sistemlerinde sayısız çalışma yapılmıştır. İki versiyon çalışmaları sonucunda metodların kabul edilebilirliği için bağımsız bilimsel standard kuruluşları tarafından ortaya konan istatistiksel kriterleri başarıyla yerine getirmiştir.

Sonuç olarak Lehotay ve ark. ortaya koyduğu asetat tamponlama versiyonu "AOAC Official Method 2007.01", Anastassiades ve ark. ortaya koyduğu sitrat tamponlama versiyonu ise "European Committee for Standardization (CEN) Standard Method EN 15662" olarak kabul edilmiştir.

Şekil 2-14'de metodun tüm versiyonları bir arada gösterilmektedir.

Bu iki versiyon da günümüzde rutin çoklu pestisit analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Aşağıda QuEChERS Metodunun versiyonları şekil olarak verilmektedir.



Şekil 2.14. QuEChERS Metodunun versiyonları

Avrupa’da en yaygın kullanılan metoda göre QuEChERS metodu ile

- 1- % 95 çözücü tasarrufu,
- 2-% 95 sarf malzeme tasarrufu,
- 3-% 90 zaman tasarrufu sağlamıştır.
- 4-Çok fazla sayıda pestisitlerin ekstraksiyonunu mümkün kılmıştır.
- 5-Çok farklı matrisler çalışılabilme imkanı vermiştir.
- 6-Ekstraksiyon yönteminin GC/MS/MS ve LC/MS/MS sistemlerine uygun olması nedeniyle yüksek seçicilik ve hassasiyet sağlamıştır.
- 7-Metodun modifikasyonlara karşı esnek ve sağlam olması farklı koşullarda uygulanabilirliğini artırmaktadır.
- 8-Tespit limitleri ng/mL seviyelerine kadar inmiştir (Çetinkaya ve ark 2013).

### 2.26.Pestisitlerle İlgili Önceki Bazı Çalışmalar

Literatür incelenmesinde gerek dünyada gerekse Türkiye’deki çalışmaların yoğunluğu göze çarpmaktadır. Türkiye’de nüfus artışına bağlı olarak tarım ürünlerindeki artış potansiyeli doğrudan zirai ilaçların kullanımında artışı beraberinde getirmiştir. Özellikle Çukurova, Harran Ovası ve Konya Ovası başta olmak üzere

tarımsal ürünlerin ve sürekliliğin devamı için kullanılan ilaçlar akademik çalışmaları da beraberinde getirmiştir. Sularda, su ürünlerinde, toprakta, balda, meyve sebze ürünlerinde rutin analizlerde metot geliştirme, toksitite inceleme vb araştırmalar mevcuttur. Bu araştırmalardan meyve sebze ile olan ilgili olanlardan bazıları şu şekildedir.

Ülkemizde pestisit kalıntılarıyla ilgili çalışmalar 1959 yılında Ankara Zirai Mücadele ilaç ve Aletleri Enstitü Kalıntı Analiz Laboratuvarı'nın kurulmasıyla başlamıştır. İlk çalışma Otacı ve Güvener (1959) tarafından yapılmıştır (Delen ve ark.2005).

Güvener ve ark.(1965) ekonomik öneme sahip meyvelerden elmada ilaç kalıntıları üzerine çalışma yapmışlardır. Araştırma sonucunda ilaçlamadan 20 gün sonra elmaların tam olgunluğa erişmediği ve bulunan kalıntı miktarlarının toleransın altında olduğunu, dolayısıyla da uygulama dozu ve zamanlamanın ülkemiz şartlarına uygun olduğunu belirtmişler

Güvener ve Günay (1967) 1965 ve 1966 yılları arasında kiraz ve mandarin'de kullanılan Rogor ilacının kalıntı miktarının insan sağlığına zararlı seviyede bulunup bulunmadığının tespit etmek için çalışma yapmışlardır. Sonuç olarak kirazlarda bu ilacın 14 gün olarak belirlenen bekleme süresine uyulması halinde kullanılabileceğini belirtmişler. Ancak mandarinlerin iç kısmında ve kabukların tolerans çok üstünde kalıntı bulunduğunu bildirmişler, bu nedenle de Rogor kullanılmamasını önermişler.

Yiğit (1975) tarafından yapılan araştırmada şeftali suyu örnek olarak seçilmiş. Çalışmasında dünyada ve ülkede kullanımı giderek artan organik fosforlu ilaçları araştırmıştır. Sonuçlarına göre meyve sularında parathion, malathion, malaoxon ve trichlorfon kalıntılarının saptandığını ancak tespit edilen değerlerin toleransların çok altında olduğunu bildirmiş. Meyve suların işlenmiş ürünler olduğu ve bu nedenle kalıntı miktarlarının işlenmemiş gıdalara nazaran daha az tespit edildiğini belirtmiştir.

Borthova ve ark (1982) çocuklara yemek yapmak için alınan sebzede meyvelerde (elma, kayısı, şeftali, çilek, ahududu ve havuç) yaptıkları araştırmada DDT ve onun metabolitlerine rastlanmamışken, HCH (%90'nı gamma izomer olarak) 2-13 ug/kg HCB (hexachlorobenzene) 0.3- 1.7 µg/ kg olarak bulmuşlar.



Tufan (1984) tarafın'dan yapılan bir çalışmada 1981-1982 yıllarında İzmir Santral halinden alınan 19 meyve ve sebze örneğinde insektisit kalıntısına bakmışlar. Yaptıkları analiz sonuçlarına göre örneklerde dieldrin, heptachlor gibi klorlandırılmış hidrokarbonlu ve malathion parathion, diazinon gibi organik fosforlu insektisit kalıntısı tespit etmişler. Bulunan kalıntı değerlerinin çeşitli ülkelerin tolerans değerlerinden düşük olduğunu belirtmişler.

Burcak ve ark. (1998) tarafından sera domateslerinde bazı fungusitlerin kalıntı düzeylerini araştırmıştır. Çalışmada, metiram kompleks, iprodione ve vinclozoline'in son ilaçlama ile hasat arasındaki süreleri tespit etmeye yönelik parçalanma seyirleri ortaya koymuştur. Bekleme süresinin metiram kompleks için 8 gün, iprodione için 6 gün ve vinclozolin için ise 1 gün olması gerektiğini bildirmişlerdir.

Gazea ve Calvarano (1998 ) tarafından Turunçgil meyvelerinde; organik fosforlu pestisit kalıntı miktarı (diazinon, dimethoate, parathion-methyl, methidathion ve azinphos-methyl) üzerine araştırma yapmışlar. Meyve sebzelere pestisit uygulamasından 20, 40 ve 60 gün sonra meyve kabuklarında analizler yapmışlar. Buldukları pestisit kalıntı değerlerinin yasal tolerans sınırının altında olduğu bildirilmişler.

Hogenboom ve ark. (2000), Hollanda'da yetişen çeşitli havuç ve patates örneklerinde bulunabilecek pestisitleri LC-MS/MS aracılığıyla incelemişlerdir. 9 farklı pestisit kalıntısı (dimethoate, metoxuron, carbofuran, atraton, atrazine, diuron, linuron, metalachlor, dizinon) belirlemişler ve kalıntılarının miktarlarının 0.2-2 mg kg<sup>-1</sup> arasında değiştiğini belirtmişlerdir.

Krol ve ark. (2000) Musluk suyu ile yıkamayla, taze meyve ve sebzelerden pestisit kalıntılarının uzaklaştırmanın etkilerinin araştırıldığı çalışmalarında, ürünleri hasat ettikten sonra ve eşit alt gruplara ayrılmışlar. Bir alt grubu yıkamamışlar, diğer alt grubu ise musluk suyunda yıkamışlar. Diazinon etken maddesinin yıkamayla uzaklaştırıldığını belirtmişler.

Taylor ve ark. (2002) İngilterede'ki marketlerden almış oldukları üzüm, kivi, çilek, ıspanak, limon, şeftali ve nektarin örnekleri üzerinde LC-MS/MS aracılığıyla yapmış oldukları incelemeler sonucunda 38 çeşit pestisit kalıntısı belirlemişlerdir.

Örneklerdeki pestisitlerin miktarlarını 0.01-0.8 mg.kg<sup>-1</sup> arasında değiştiğini belirtmişlerdir.

Vidal ve ark.(2002) yılında İspanya'da 7931 adet meyve sebze örneğinde yapmış oldukları kalıntı analizlerinde 112 örnekte bulunan kalıntı değerlerinin MRL'nin üzerinde olduğunu belirlemişler. MRL değerlerinin üzerinde tespit edilen numunelerin; biber, salatalık, domates ve sakız kabağı olduğunu aktarmışlar.

Zeren ve ark. (2003) İçel ilinde hıyar ve domateste yapılan çalışmada sera koşullarında dichlorvos ve methamidophos'un parçalanma zamanını araştırmışlar. Bu amaçla ilaçlamadan önce ve ilaçlamadan 3, 7, 10, 14 ve 21 gün sonra örnekler alınarak gaz kromatografi cihazında kantitatif analizler yapmışlar. Çalışma sonucunda İçel koşullarında dichlorvos'un domatesteki parçalanma süresi 10 gün, hıyarda 7 gün olduğu methamidophos'un parçalanma süresinin ise her iki sebze için en az 21 gün olduğunu tespit etmişler.

Otteneder ve Majerus (2005) Almanya, Lüksemburg ve Ahr bölgesinden hasat edilen 82 adet üzüm ve bunlardan elde edilen şaraplardaki pestisit kalıntı düzeyleri incelemişler. Çalışma sonuçlarına göre üzüm örneklerinde toplam 22 aktif madde tespit etmişler, şaraplarda ise pyrimethanil, metalaxyl, azoxystrobin, cyprodinil ve fenhexamid aktif maddelerini bulduklarını belirtmişler.

Öztekin (2005)tarfından yapılan çalışmada zirai mücadele teknik talimatına uygun doz ve bu dozun iki katı doz ile ilaçlanan şeftali ağaçlarından alınan şeftalilerde diazinon, methidathion ve bromopropylate etken maddelerin kantitatif analizlerini yapmış. İlaçlı şeftalilerden meyve suyu yapılarak, meyve suyu işleme teknolojisi basamaklarındaki kalıntı miktarlarının hangi düzeyde azaldığını tespit etmeye çalışmış. Kalıntı analizlerindeki GC/ MSD cihazını kullanmış.

Normal doz ilaçlaması yapılan şeftalilerde hasat için önerilen 15 günlük süre sonunda diazinon ortalama kalıntı miktarı  $78.44 \pm 8.47 \mu\text{g.kg}^{-1}$  aşırı doz ilaçlaması yapılan şeftalilerdeki ortalama kalıntı miktarı  $229.99 \pm 9.58 \mu\text{g.kg}^{-1}$  olarak bulmuştur. Bulunan kalıntı miktarları Türk Gıda Kodeksi'nde 300  $\mu\text{g}/\text{kg}$  olarak bildirilen kabul edilebilir en yüksek değerin altında olduğunu belirtmiş. Diazinon kalıntılarının meyve suyu işleme teknolojisi ile %99 düzeyinde azaldığını tespit etmiştir.

Normal doz ilaçlaması yapılan şeftalilerde hasat için önerilen 21 günlük süre sonunda methidathion ortalama kalıntı miktarı  $120.70 \pm 7.80 \mu\text{g.kg}^{-1}$  bulmuştur. Bulunan kalıntı miktarlarının Türk Gıda Kodeksi'nde  $200 \mu\text{g.kg}^{-1}$  olarak bildirilen tolerans sınırları içerisinde yer aldığını belirtmiştir. Methidathion kalıntılarının meyve suyu işleme teknolojisiyle %96.31 oranında azaldığını saptamıştır.

Normal doz ilaçlaması yapılan şeftalilerde hasat için önerilen 21 günlük süre sonunda bromopropylate ortalama kalıntı miktarı  $1551.30 \pm 46.84 \mu\text{g.kg}^{-1}$ , aşırı doz ilaçlaması yapılan şeftalilerde  $2660.80 \pm 110.00 \mu\text{g.kg}^{-1}$  olarak saptamıştır. Türk Gıda Kodeksi'nde bromopropylate'nin meyvelerdeki kabul edilebilir en yüksek kalıntı değeri  $200 \mu\text{g.kg}^{-1}$  olduğunu belirtmiş. Bulunan kalıntı miktarlarının izin verilen tolerans değerinin üzerinde olduğunu bildirmiştir. Meyve suyu işleme teknolojisi ile bromopropylate kalıntılarının %84 düzeyinde azaldığını tespit etmiştir.

Altındağ ve Özgökçe (2005), örtü altı hıyar yetiştiriciliğinde dichlorvos ve dicofol uygulamalarından sonra kalıntı miktarını belirlediği çalışmalarında; hıyarda dichlorvos'un 5. günde ve dicofol'un 9. gündeki kalıntı miktarlarının, tolerans değerlerinin üzerinde olduğu belirlenmiş, 13. günde alınan örneklerde ise kalıntı miktarlarının tespit edilebilir düzeyin altına düştüğü saptamışlar.. Kalıntı miktarlarının, zamana bağlı olarak azaldığını regresyon analizi ile de doğrulamışlar.

Tatlı (2006 ) Ege Bölgesinde üretilen ve insan tüketimine sunulan alanlardan topladığı yaş meyve-sebze (çilek, domates, enginar, taze incir, kiraz, patates, şeftali, taze üzüm, zeytin) örnekleri ve kurutulmuş gıda (kuru incir, kuru üzüm) üreticiliğinde yaygın olarak kullanılan pestisitlerin araştırmasını yapmış. Araştırmasında 50 adet etken maddesi belirlemiş. Bu etken maddeleri organik klorlu, organik fosforlu insektisitler ile sentetik piretroit, strobilin ve benzimidazol grubu fungusitlerden seçmiştir. Analiz sonuçlarına göre domates, enginar, taze incir, kuru incir ve patates örneklerinde tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlamamış. Diğer ürünlerin örneklerinde ise en az bir (1) adet pestisit kalıntısı tespit edilebilir düzeyde bulmuştur. Kalıntı bulunan örneklerdeki kalıntı miktarlarını Türk Gıda Kodeksi ve AB MRLs'ne göre değerlendirmiştir.

Zawiyah ve ark (2007) Malezyada SAX/PSA clean-up kolonu ve (GC-ECD) cihazı kullanarak, marketlerden topladıkları meyve Sebzelerde organoklorlu ve

pyrethroid pestisit kalıntılarını incelemişler.302 sebze örneğinin 38 tanesinde ortalama 0,47 mg/kg cypermethrin etken maddesi bulmuşlar. Bulunan etken maddesinin domates, kırmızı biber, fasulye, dolmalık biber ve yöresel ürünlerinde 0,16-1,48 mg/kg arasında olduğunu belirtmişler. Bulunan değerlerin Malezya gıda kodeksi limitlerinin altında olduğunu tespit etmişler.206 tane meyve örneğinde hiçbir pestisit kalıntısına rastlamadıklarını aktarmışlar.

Ay ve ark. (2007), Isparta ili elma bahçelerinde yaygın kullanılan bazı ilaçların kalıntı düzeyinin belirlenmesi çalışmasında, il ve ilçe merkezlerinden hasattan hemen sonra soğuk hava depolarına konulan elmalardan alınan örneklerden 3 adet organik fosforlu ilaç aktif maddesi (diazinon, parathion-methyl ve methidathion) GC'de incelemişler. Çalışma sonunda 82 elma örneğinin 21'inde diazinon, 24'ünde parathionmethyl, 14'ünde de methidathion kalıntısı bulduklarını belirtmişler.

Örnek (2008) Ege Bölgesi'nin en yoğun üzüm üretim alanlarından olan İzmir, Denizli ve Manisa illerindeki konvansiyonel, entegre ve organik bağ alanlarından örnekler toplamış 99 bağdan yaş üzüm ve 74 bağdan kuru üzüm örnekleri almış 27 adet etken maddenin analizini yapmıştır.

Gaz kromatografisi - Kütle Spektrometresi cihazı ile kantitatif analiz edilen toplam 173 örnekte, 99 yaş üzüm örneğinin 17 tanesinde, 74 kuru üzüm örneğinin 7 tanesinde MRL'nin üzerinde pestisit kalıntısı tespit etmiştir. Organik ve entegre bağ alanlarından alınan örneklerde pestisit kalıntısına rastlamadığını belirtmiş.

Pan ve ark. (2008) Çin'de lifli sebze (marul, lahanada ve ıspanak) örneklerinde yaygınca kullanılan 6 çeşit pestisit miktarını (monocrotophos, dimethoate, imidacloprid, carbendazim, carbaryl, simazine) incelemişler. Pestisit kalıntı miktarlarını LC-MS-MS cihazı ile çalışmışlar. Buldukları sonuçlara göre marulda carbendazim, ıspanakta carbaryl ve lahanada monocrotophos kalıntılarının 0.035-0.14mg.kg<sup>-1</sup>arasında olduğunu belirtmişler.

Tunur (2009) Hatay ilinin çeşitli bölgelerinde (Payas, Dörtöy, Erzincan, Samandağ, Hassa, Buyukdalyan, Harbiye, Cekmece, Kırıkhan) yetiştirilen sebze meyvelerde (cilek, greyfurt, limon, kırmızıbiber, yeşil biber, yenedünya, hıyar, erik, domates ve kayısı ) 175 adet pestisit kalıntı düzeylerini LC-MS/MS ile araştırmış. Erik, domates, kayısı örneklerinde tespit edilebilir seviyede pestisit kalıntısına rastlamamış.

Diğer örneklerde en az 1 adet pestisit kalıntısı tespit etmiştir. Örneklerde, incelenen 175 adet pestisitten sadece 13 tanesinin (acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos, cyprodinil, fenarimol, fludioxonil, hexythiazox, imidacloprid, metalaxyl, pyridaben, pyriproxyfen, thiabendazole, triadimenol) 0,00296-0,75900 mg.kg<sup>-1</sup> arasında bulunduğunu belirlemiştir. Sadece hıyar numunelerinde bulunan acetamiprid kalıntısını AB MRL tolerans değerlerinin üzerinde bulmuş. İncelenen diğer örneklerin hiçbirinde TGK ve AB MRL'ne göre belirtilen tolerans değerlerinin üzerinde pestisit kalıntısına rastlamamış.

Cingöz (2013) üzüm örneklerinde chlorpyrifos, diazinon, dimethoate, iprodione ve methidathion pestisitlerinin varlığını araştırmış ve miktar analizi gerçekleştirmiştir. Bu pestisitlerin farklı kurutma sıcaklıklarında gösterdiği kuruma kinetiği, proses faktörü ve yarılanma ömürlerine bakmış. Pazar ve marketlerden toplanan üzüm örneklerinin nem içerikleri, pH değerleri ve pestisit varlığını incelenmiş ve miktar analizine bakmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında, sultani kurutmalık üzüm çeşidine yüzeye püskürtme yoluyla zenginleştirme işlemine tabi tutulmuş, ardından güneşte ve farklı sıcaklıklar (50°C'de 72 saat, 60°C'de 60 saat, 70°C'de 48 saat, 80°C'de 36 saat süre ile) olmak üzere hava akımlı etüvde kurutma işlemine tabi tutmuştur. Örneklerin nem ve pestisit analizlerini yapmıştır.

Pazar ve marketlerden toplanan örneklerin 2'sinde dimethoate kalıntısı, 1'inde diazinon kalıntısı, örneklerin tümünde ise methidathion kalıntısı kodekte belirtilen MRL değerinden daha yüksek tespit etmiştir. Güneşte kurutma işlemi sırasında chlorpyrifos, diazinon ve methidathionun yarılanma ömürleri sırasıyla 5,64 gün, 6,42 gün ve 5,25 gün olarak hesaplamıştır. Dimethoate ve iprodione'un güneşte kurutma sırasında değişimleri 0., 1., ve 2. derece hız modellerine uyum göstermediğini belirtmiştir. Dimethoate, diazinon, chlorpyrifos ve methidathionun parçalanması için gerekli olan aktivasyon enerjilerini sırasıyla, 42,02; 42,18; 42,01 ve 41,08 J/mol olarak hesaplamıştır.

Türköz, Bakırcı ve ark.(2014) Ege bölgesinde meyve ve sebze pestisit kalıntı durum tespiti için araştırma yapmışlar. Bunun için 2010-2012 yılları arasında 1423 taze meyve sebze toplayıp 186 adet pestisit etken maddede kalıntı analizlerini yapmışlar. Analizleri QuEChERS metodu ile UPLC/MS/MS, GC-ECD ve GC-MS cihazlarında

bakmışlar. Bulunan sonuçları Türk Gıda kodeksine göre değerlendirmişler. Nar, karnabahar, lahana örneklerinde pestisit kalıntılara rastlamamışlar. 754 örnekte MRL değerlerinin altında ve üstünde kalıntıya rastlamamışlar. Meyve örneklerinin 48 (%8,4) tanesinde, sebze örneklerinin 83 (%9,8) tanesinde pestisit kalıntısının MRL değerinin üstünde olduğunu belirtmişler. Genelde roka, hıyar limon ve üzümde MRL değerinin üstünde sonuçların olduğunu belirtmişler. En çok tespit ettikleri etken maddelerin Acetamiprid, Chlorpyrifos, ve Carbendazim olduğunu bildirmişler.

Akyüz (2014) Bursa ili'nde Granny Smith elma çeşidinde pyridaben ve tebuconazole etken maddeleri içeren pestisitlerin bahçe koşullarında elmada bıraktığı kalıntı miktarları, bu etkili maddeler için son ilaçlama ile hasat arasındaki bekleme sürelerinde yarılanma ömürlerini belirlemek amacıyla yaptığı çalışmada; ilaçlama tarihinden 1, 6, 14, 21 gün sonra alınan meyveler üzerindeki pestisit kalıntılarını; pyridaben etkili maddeler için sırasıyla 0.5745, 0.1405, 0.1365, 0.075 ppm, tebuconazole için ise 0.4175, 0.16, 0.108, 0.046 ppm olarak saptamıştır.

Pyridaben ve tebuconazole etkili maddelerinin bozunma seyirlerini ortaya koymak için çizilen regresyon grafikleri değerlendirdiğinde; ilaçlamanın teknik talimatlara uygun yapılması, pyridabenin Türkiye toleransı olan 0.5 ppm ve tebuconazolün 1 ppm'lik toleransı göz önüne alınması durumunda, son ilaçlama ile hasat arasındaki 21 günlük bir sürenin bırakılmasının uygun olacağını önermiştir.

Arias ve ark.(2014) Kolombiya bogata da süpermarket hipermarket vb marketlerden topladığı örneklerde pestisit kalıntısına bakmışlar. Dünyada sebzelerde pestisit kalıntılarının oldukça yaygın olduğunu belirtmişler. Bahçe ürünlerinde domatesin colombiyada sıklıkla tüketildiğini ancak kalıntı analizlerinin yapılmadığını aktarmış. Örneklerin çoğunu Bogota'dan toplamışlar. 400 adet taze domateste 24 adet etken maddesine bakmış. Carbendazim içeren 1 tane örneğin MRL değerinin üzerinde çıktığını belirtmiş. Örneklerde en az bir tane pestisit etken maddesi nin % 70.5 oranında olduğunu, en fazla tespit ettiği etken maddelerin pyrimethanil, carbendazim, dimethomorph ve acephate olduğunu bildirmişler. Bu sonuçlara göre Bogota'da tüketilen domatesin insan sağlığını etkilemediğini belirtmişler. Yinede kalıntı bulaşanların kontrollerinin kararlı bir şekilde gıdalarda ve domateste devam etmesi gerektiğini bildirmiş

Kırış ( 2014) çalışmasında; farklı sürelerde (2 ve 5 dakika) musluk suyu ve ozonlu su ile yapılan yıkama uygulamalarının, farklı yapıdaki bazı pestisitlerle ilaçlanan zeytin örneklerindeki pestisit kalıntılarını gideriminde'ki etkisi belirlemiş ve bu kalıntıların proses sonrasında zeytin yağına geçme oranları göstermiştir.

Bu amaçla öncelikle zeytin ve zeytinyağı örneklerinde pestisit kalıntılarının analizleri için kullanılan metotların metot performans kriterleri belirlemiş. Daha sonra analizleri yapmış. Sonuç olarak su ve ozonlu su ile yıkama, lambda-cyhalothrin, alpha-cypermethrin ve deltamethrinde yapılan 2 dakika ozonlu su ile yıkama uygulaması hariç, test edilen tüm pestisitlerde kontrol örneğine göre önemli oranda pestisit kalıntılarının zeytinlerden uzaklaştığını tespit etmiş.

Genel olarak uygulama süresi uzadıkça pestisit kalıntılarının azalma oranları ozonlu su ile yıkama uygulamasında artarken su ile yıkama uygulamasında fazla değişmediğini belirtmiştir.

Gölge ve ark.(2015) tarafından domateste 109 adet pestisit kalıntısını QuEChers metodu kullanarak LC-MS/M ile analiz etmişler. Çeşitli sınıftaki 109 pestisit için validasyon çalışmaları yapmışlar. Geri kazanım oranı %77.1-113,2, tekrarlanabilirlik %4,4-19,2, tekrarüretilebilirlik değerini %7,1-18,4, LOD değerini 0,5-10,8 ppb ve LOQ değerini 1,3-30,4 ppb arasında bulmuşlar. Belirsizlik oranı %30 altında belirlemişler. Yerel marketlerden ve domates tüccarlarından sağlanan 345 adet örnekte metodu uygulamışlar. Domates örneklerinin %9,6' sında 0,015-0,37 ppm arasında Acetamiprid azoxystrobin ve triadimefon etken maddeleri tespit etmişler.

Szpyrka ve ark. (2015) Polanyanın güneydoğusunda meyve sebzelerde pestisit kalıntı çalışmaları yapmışlar. WHO göre Avrupada meyve sebze tüketiminin % 30 nun diet ile tüketildiğini aktarmışlar. Meyve ve sebzelerin çok iyi vitamin kaynağı, minarel ve antioksidan özelliklerinin olduğunu bildirmişler. Besin değerlerinin yanında bu ürünlerin toksik madde içerebileceğini belirtmişler. Örneğin pestisit kalıntısı gibi. Çalışmalarının amacının polnya meyve sebzelerinde pestisit kalıntılarını belirlemek ve bu pestisit kalıntılarının tüketici sağlığı açısından değerlendirmek olarak belirlemişler.

2010-2012 yılları arasında işlenmemiş 1026 meyve ve sebzede analiz yapmışlar. Test ettikleri örneklerin 376 (%36,6) tanesinde pestisit kalıntısına rastlamışlar.18(%1,8)

örneğin MRL değerin üstünde olduğunu belirtmişler. 28 örneğin ( %2,7) si için tavsiye edilen limitleri bulamamışlar.

Qin ve ark.(2015) Çinin batı bölgesinde sıklıkla tüketilen sebze türlerinde çoklu pestisit kalıntısını araştırmışlar. Yerel marketlerden 2010-2013 yılları arasında 506 adet sebze toplamışlar. Bu sebze örneklerinde organofosforlu ve pyrethroid olan 21 etken maddesini GC-MS ile çalışmışlar.0,008 ile 4,054 mg/kg aralığında 10 çeşit OP pestisit bulmuşlar. 5 çeşit pyrethroid pestisit'i (0, 0009 ile 6,0827 mg/kg )arasında bulmuşlar. Örneklerin % 69,76'sında pestisit kalıntılarına rastlamışlar. Etken maddeler tespit edilen örneklerin %25.49 da MRL değerlere eşit veya altında, % 4.94'ünde MRL değerlerinin üstünde pestisit kalıntısı içerdiğini bildirmişler.

Bu sonuçlara göre 2010-2013 yılları arasında Çinin batı bölgesinde tarım alanlarında pestisit kalıntılarının önemli derecede yer tuttuğunu belirtmişler. Tüketicilerin sağlığını korumak için daha fazla özellikle yapraklı sebzelerde ve uzun peryotlarda kalıntı analizlerinin izlenmesi gerektiğini belirtmişler.

Han ve ark.(2015) meyve kabuğu, meyve pulp, ve kağıt çantalarında pestisit dağılım çalışması ve armut çantaların güvenilirliği konusunda çalışmışlar.

Tarım ürünlerinin işlenmesi, büyümesi ve depolanması süresince pestisit kalıntılarının nasıl azaltılacağı ile ilgili zorlukların olduğunu bildirmişler. Pestisit dağılım ve migrasyon çalışmalarının pestisit uzaklaştırma metodları için anahtar nokta olduğunu belirtmişler. Meyve kabuğu, meyve pulp, ve kağıt çantalarında 173 pestisit etken maddesi için Chlorpyrifos-d10 izotop iç standardı ile zenginleştirerek asetonitril ile ekstrakte etmişler. Ekstraksiyonu; PSA (primary secondary amine) ile yaparak, GPC-GC/MS ile analizi gerçekleştirilmişler. Meyve kabuğu, meyve pulp, ve kağıt çantalarında pestisit dağılım özellikleri olarak pozitif sonuçlar elde etmişler. Meyve kabuğu ve meyve pulpu arasındaki pestisit dağılım özellikleri pestisit uzaklaştırma olarak çok iyi olduğunu görmüşler ve armutun yenmesinde bir sakıncanın olmadığını belirtmişler.

Yüksek polarlı ve suda çözünürlüğü yüksek pestisitlerin dışında çoğu pestisitlerin armutların yüzeyinde kaldığını ve soyarak giderilebileceğini aktarmışlar. Eğer soyarak armut yenilirse, armutun pestisit kalıntıları açısından güvenli olacağını belirtmişler. Eğer soymadan yenirse belirli derecelerde risklerin olduğunu belirtmişler.



Her ne kadar pestisit kalıntılarının varlığı endişesi mevcut olsa da armutun çanta ile taşınmasının güvenilir olduğunu tespit etmişler.

Lozowicka (2015 ) tarafından yapılan çalışmada 182 pestisit etken maddesi için gaz ve likit kromatografi ve spektrofotometrik yöntemler kullanılarak 696 Polonya elması örneklerinin (2005-2013) 9 yıllık analizlerini incelemiştir.

Elmalardaki pestisit kalıntılarının mevcudiyeti ciddi sağlık sorunlarına neden olduğu belirtilmiştir. Özellikle pestisitlerin zararlarına karşı savunmasız olan çocuklar pestisit kalıntısı taşıyan taze meyve tükettiklerinde ciddi sağlık sorunları ile karşı karşıya gelebileceğini aktarmıştır.

Analiz sonucuna göre örneklerin %33,5 i LOD üzerinde kalıntı içermediğini tespit etmiştir. Örneklerin %66,5 inde %3'ü MRL seviyesini aşan 34 çeşit pestisit kalıntısı tespit etmiştir. Örneklerin % 35'inde 2 den 6 ya kadar ve bir örneğin ise 7 etken madde içerdiğini belirlemiştir.

Diop ve ark.(2016) Senegalın Niayes bölgesinde anket çalışmalarına göre sebzelerde pestisit kalıntılarını incelemiştir.

Çalışmanın ana hedefi olarak Dakar'ın Niayes bölgesinde pratikte kullanılan pestisitlerin sebzelerde kalıntılarını belirlemek olduğunu bildirmişler. Değişik Sebze gruplarında pestisit uygulayan 200 tene çiftçiyi ilk etapta anket için belirlemiştir. Pratikte dönemsel olarak kullandıkları metot ve sürelerin, ölçtükleri dozların iyi tarım uygulamalarıyla örtüşmediğini aktarmışlar. Anket sonuçlarına göre sebzelerde kontaminasyonun araştırılmasının incelenmesi gerektiğini bildirmişler. Bu yüzden Niayes'in dört değişik bölgesinde, dört farklı dönemde toplam 175 sebze (31 tane lahana,88 adet marul,57 adet domates, ) toplayıp, bu bölgede kullanılan 18 adet pestisit kalıntısı ile birlikte toplamda 21 adet etken maddesi incelemiştir.

Sonuçlara göre domates örneklerinin % 65'i,marul örneklerinin' %71 ve lahana örneklerinin %93 bir veya daha fazla pestisit kalıntısı içerdiğini belirtmişler. Tespit ettikleri dicofol, chlorprifos, DDT, dimethoate ve  $\lambda$ -cyhalothrin etken maddelerin her bir örnek grubunun en az %35 de dominant olarak izlediklerini aktarmışlar. Bu sonuçların sağladığı bilgilere göre sebzelerde pestisit kalıntılarının yüksek oranda bulunması, acil şekilde pestisit kullanımının kontrol edilmesi gerektiğini iletmişler.

Bempah ve ark.(2016) yılında Gana marketlerinden diyet için kullanılan sebze ve meyvelerde klorlu pestisit kalıntılarını incelemişler.

Çalışmalarında Gana, Accrada açık ve kapalı marketlerden topladıkları 400 adet örnekte çoklu kalıntı yöntemiyle GC-MS de analiz yapmışlar. Genel olarak çalışmaları göstermişki analiz ettikleri örneklerin çoğunda bulunan kalıntı miktarlarının FAO/WHO ve CAC tarafınca kabul edilen MRL değerlerinin altında olduğu, bazı örneklerde ise hiç pestisit kalıntısına rastlamadıklarını aktarmışlar. Sonuçlara göre örneklerin %20 sinin MRL değerinin üstünde olduğunu,%73'nün MRL değerinin altında olduğu ve %7'sinin ise tespit edebildikleri değerlerin altında yani bulamadıklarını bildirmişler. Bu sonuçlara göre diet ile alınan meyve ve sebzelerden gelen pestisit kalıntılarının insan sağlığı için tehdit oluşturmadığını belirtmişler.

İnsan sağlığını korumak için daha uzun bir sürede, daha fazla örnekte, özellikle meyve sebze kalıntı izleme programlarının yapılmasını tavsiye etmişler.

Attaullah ve ark (2018) Dünya genelinde çoğunlukla insektisit, fungusit, herbisit ve termisit olarak kullanılan Organochlorine pestisitlerin (OCPs) insan ve hayvanlarda yapılan çalışmalarda kanser çeşitleri ile ilişkilendirildiğini bildirmişler.

Çalışmalarında Karachi /Pakistanda yaşayan sağlıklı kişiler ve kanser tanısı olan hastaların serum örneklerinde 14 OCPs kalıntı etken maddesi incelemişler. Vericilerin bilgileri dahilinde rastgele açlık kan örnekleri toplamışlar. Toplanan kan örneklerinin serumlarını iki saat içinde ayırıp, organik çözücülerle ekstraksiyon işlemine tabi tutmuşlar. Sonra florisil kolon ile zenginleştirmişler. Her bir serum örneğinin son organik ekstraktı Electron Capture Detector (GC-ECD) ile birleştirilen gaz kromatograf ile çalışmışlar. Organochlorine pestisitler (OCPs) sağlıklı olanların % 93,75'inde, kanser hastalarının %97.59'unda tespit etmişler.

Kontrol grubu ile karşılaştırıldığında (0.322mg/kg) kanser grubunda toplam ortalama konsantrasyonu ( $\Sigma$ OCPs ) (0.606 mg/kg) olarak bulmuşlar. Kontrol gruptaki ortalama konsantrasyonu 0.166 mg/kg, kanser grubundaki konsantrasyonu 0,214 mg/kg olan Endosulfan en yaygın (sık) görülen OCP olarak tespit etmişler. İkinci sırada en yaygın görülen OCP ise, kontrol grup konsantrasyonu 0.019 mg/kg , kanser grubu ortalama konsantrasyonu 0.131 mg/kg olan 4.4-DDE bulmuşlar. En yüksek ( $\Sigma$ OCPs ) düzeyi meme kanseri vakalarında (20.411 mg/kg) ortalama düzey ile 2,041 mg /kg

olarak tespit etmişler. Konu hakkındaki mevcut literatür ve elde edilen sonuçların ışığında, OCP' lerin insanlardaki kanser hastalıkları ile pozitif ilişkisinin olduğu sonucunu çıkarmışlar



### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

Bu çalışma 4 kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda, Ziraat Fakültesinde yetiştirilen domates (*Lycopersicon esculentum*), patlıcan (*Solanum melongena*), hıyar (*Cucumis sativus*) örnekleri zararlılara ve hastalıklara karşı ilaçlanarak, ilaçların yarılanma ömürleri takip edildi. İkinci kısımda üreticiden temin edilen örneklerde kalıntı etken maddesi analizleri yapıldı.

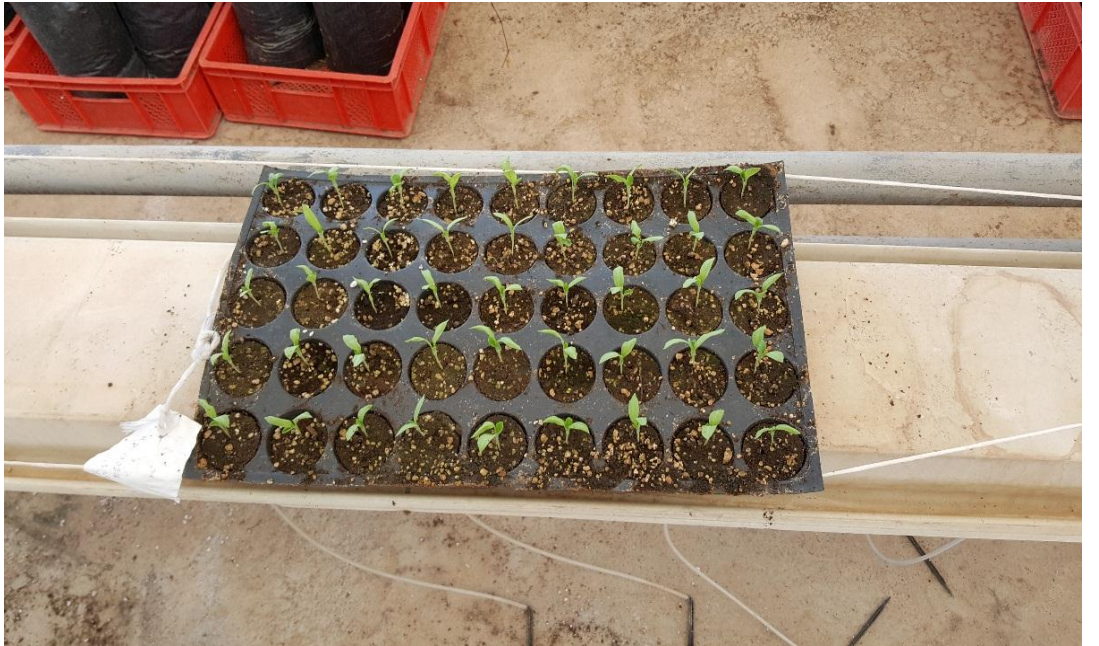
Üçüncü kısımda birinci kısım ile ikinci kısımda elde edilen sonuçlara göre tespit edilen bazı etken maddelerin azaltma yolları araştırıldı.

Dördüncü kısımda bazı pestisit etken maddelerin yapay mide ortamında zamana karşı davranışları izlendi.

#### 3.2. Sebzelelerin Yetiştirilmesi ve İlaçlanması

Araştırmada, bitkisel materyal olarak domates, hıyar ve patlıcan kullanıldı. Sebzelelerin yetişmesi için Dicle Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü'ne ait Araştırma ve Uygulama alanı seçildi.

Bahar dönemi vejetasyon sürecinde Mart- Nisan aylarında torf perlit( 3:1) karışımını içeren 45'lik viollerde tohum atıldı. Fideler oluşana kadar bu ortamda bekletildi.



Şekil 3.1. 45'lik violler'de tohumların çıkması



Parsel yerleri belirlendi parsel bölümü yapıldı. İlaçlama yapılmayacak parsel kontrol grubu olarak değerlendirildi. Deneme arazi parselizasyonu yapıldıktan sonra damla-sulama lateral boruları döşendi. Büyüyen fideler sabahın erken saatlerinde hoca ile birlikte deneme parsellerine dikildi. Can suyu verildi.



**Şekil 3.2.**Fidelerin ekimi

Fide dikiminden sonraki süreçte düzenli bir şekilde toprağın durumuna bakılarak kontrollü bir şekilde aralıklı olarak damlama-sulama yapıldı. Sulama belli aralıklarla ortalama 4 günde bir son hasat tarihine kadar devam etti.



**Şekil 3.3.** Sebzelelerin yetiştirilmesi

Fide dikiminden 2 hafta sonra ilk çapa yapılarak, daha sonraları 2 haftada bir toplam 3 kez çapalama işlemi yapıldı. Yabancı ot durumuna göre çapalamaya ara ara devam edildi. Sebzelerin olgunlaşma süresine kadar sulama ve diğer işlemlere devam edildi.

Sebzelerin hasat olgunluğu için, muhtelif özelliklerine bakılarak karar verildi. Sebze büyüklüğü, çeşide has uzunluk, kalınlık, ağırlık ve renk hasat olgunluk kriterleri arasındadır.



Şekil 3.4. Sebzelerin olgunlaşması

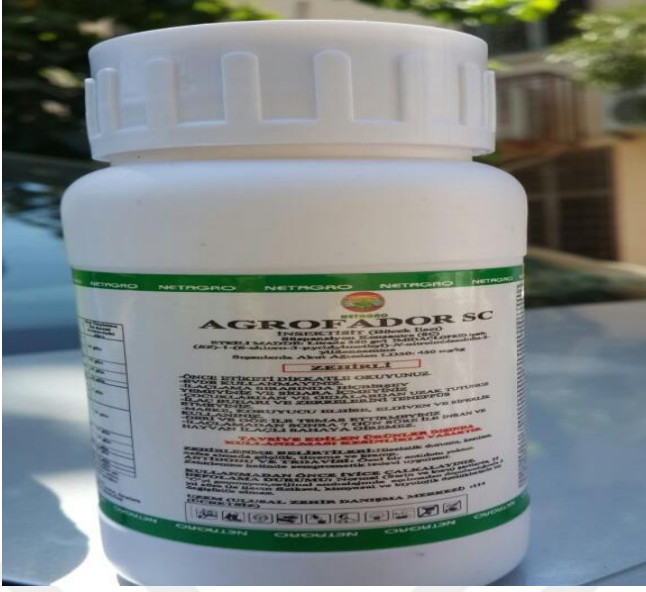
Sebzeler olgunlaştıktan sonra zirai mücadele tekniklerine göre iki farklı zamanda ilaçlama yapıldı.

### 3.3. Araştırmada Kullanılan Tarım İlaçları

Araştırmada yaprak bitine ve fungusitlere karşı olmak üzere iki farklı tarım ilacı kullanıldı. İlaçların etken maddeleri ve bazı bilgileri aşağıda verilmiştir.

- 1) **Agrofadorsc**: Araştırmada yaprak bitine karşı (insektisit, böcek İlacı) kullanılan ilaç olup 350 gr/L İmıdacloprid etken içermekte. Etki süresi 7 gündür.





Şekil 3.5.İmidacloprid etken maddeli ilaç

**2)Trailer Fungisit (Mantar İlacı):** Tahriş edici, çevre için tehlikeli özelliğindedir. Suda dağılılabilen granül halindedir. Aktif Madde: %50 Trifloxystrobin içermekte. Etki süresi 3 gündür.

#### 3.4.Metot

Örneklerdeki pestisit kalıntılarının ekstraksiyonları yaygın olarak kullanılan (AOAC Official Method 2007.01) metodu kullanılarak hazırlandı.

##### 3.4.1.Kullanılan Alet ve Cihazlar

10, 100 ,1000 µl ve 10 mL'lik pipetler

Dispenser

40 mL amber renkli cam vialler

Enjektörler, 10 mL' lik

0,45 µm' lik filtreler

Poroshell 120 SB-C18, 2 micron, 3,0x100 mm kolon

Rxi-5SilMS (15 m x0.25 mm x0.25 um) kolon

Vortex karıştırıcı

Derin Dondurucu

- Hassas Terazı
- Öğütücü
- Santrifüj



Şekil 3.6.Santrifüj cihazı

- Santrifüj Tüpleri ( Teflon Tüpler )
- LC-MS/MS: Agilent marka 1200 model likit kromatografi cihazı ve buna bağılı 6460 Triple Quadrapole MS/MS



Şekil 3.7. LC-MS-MS cihazı

- GC-MS/MS :Shimadzu marka GCMS-TQ8040 model cihazı





Şekil 3.8.GC-MS/MS Cihazı

- Ultrasonik su banyosu
- Çalkalayıcı su banyosu



Şekil 3.9.Çalkalamalı su banyosu

#### 3.4.2.Kullanılan Kimyasal Maddeler

Analiz sırasında, aşağıda özellikleri yazan analitik saflıktaki kimyasallar ve ultra saf su kullanıldı.

Asetonitril (Sigma Aldrich)

Asetik Asit içeren (Sigma Aldrich)

Formik asit (Sigma Aldrich)

Pepsin-HCl çözeltisi

Saf su

Tuz karışımı (6g. Magnezyum Sülfat 1,5 g. Sodyum Asetat)

Tuz karışımı ( 0,4 g. Primer Sekonder Amin, 1,2 g. Magnezyum Sülfat)

Pestisit standartları (Dr.Ehrenstorfer)



Şekil 3.10.Pestisit Standartları

Çizelge 3.1.Çalışılan pestisit aktif (etken) madde listesi ve özellikleri (Ur12)

S.No	Standart Madde Adı	Sınıf	Etki grubu
1	Acephate	Organophosphorous	Insecticide
2	Acetamiprid	Neonicotinoid	Insecticide
3	Alachlor	Chloroacetamide	Herbicide
4	Aldicarb	Oxime carbamate	Insecticide
5	Aldicarb sulfone	Oxime carbamate	Insecticide,Nematicide
6	Aldicarb-sulfoxide	Oxime carbamate	
7	Amitraz	Amidine	Acaricide,Insecticide
8	Atrazine	Triazine	Herbicide
9	Azoxystrobin	Strobilurin	Fungicide,Acaricide
10	Benfuracarb	Carbamate	Insecticide,Nematicide
11	Benomyl-carbendazim	Benzimidazole	Fungicide
12	Bensulfuron-methyl	Sulfonylurea	Herbicide
13	Boscalid	Pyridinecarboxamide	Fungicide
14	Bromuconazole	Triazole	Fungicide
15	Bupirimate	Pyrimidinol	Fungicide
16	Buprofezin	Synthetic	Acaricide,Insecticide
17	Butocarboxim	Oxime carbamate	Insecticide
18	Carbaryl	Carbamate	Acaricide,insecticide,Growth regulator

### 3. MATERYAL VE METOT

**Çizelge 3.1.**Çalışılan pestisit aktif (etken) madde listesi ve özellikleri (Devamı)

19	Carbofuran	Carbamate, N-methyl	Insecticide,Nematicide,Acaricide
20	CarboSulfan	Carbamate	İnsectisite
21	Carboxin	Oxathiin	Fungicide
22	Carbufuran-3-Hydroxy	Carbamate, N-methyl	
23	Chinomethionate	Quinoline	Acaricide,Fungicide
24	Chlorfenvinphos	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
25	Chlorfluzuron	Benzoylurea	Insecticide
26	Chloridazon	Pyridazinone	Herbicide
27	Chlorsulfuron	Sulfonylurea	Herbicide
28	Clodinafop-propargyl ester	Aryloxyphenoxypropionic acid/ester	Herbicide
29	Clofentezine	Tetrazine	Acaricide
30	Clothianidin	Neonicotinoid	Insecticide
31	Cycloate	Thiocarbamate	Herbicide
32	Cymoxanil	Synthetic	Fungicide
33	Cyproconazole	Triazole	Fungicide
34	Cyprodinil	Anilinopyrimidine	Fungicide
35	Demeton-S-methyl	Organophosphorous	Acaricide- insecticide
36	Diazinon	Organophosphorous	Insecticide,Nematicide,Acaricide
37	Dichlofluanid	Sulphamide	Fungicide
38	Dichlorvos (ddvp)	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
39	Diclofop- methyl	Aryloxyphenoxypropionic acid/ester	Herbicide
40	Dicrotophos	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
41	Diethofencarb	Carbamate, N-phenyl ~	Fungicide
42	Difenoconazole	Triazole	Fungicide
43	Diflubenzuron	Benzoylurea	Insecticide
44	Dimethenamid	Chloroacetamide	Herbicide
45	Dimethoate	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
46	Dimethomorph	Cinnamic acid	Fungicide
47	Diniconazole	Triazole	Fungicide
48	Dinocap(sum)	Dinitrophenol	Acaricide,Fungicide
49	Diphenamid	Alkanimide	Herbicide
50	Diphenylamine	Synthetic	Fungicide
51	Diuron	Urea	Herbicide
52	Dodine	Guanidine	Fungicide
53	Epoxiconazole	Triazole	Fungicide
54	Ethiofencarb	Carbamate, N-methyl ~	Insecticide
55	Ethion	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
56	Etofenprox	Pyrethroid, non-ester ~	Insecticide
57	Etoxazole	Synthetic	Acaricide
58	Famoxadone	Strobilurin	Fungicide
59	Fenamidone	Imidazole	Fungicide
60	Fenamiphos	Organophosphorous	Insecticide,Nematicide
61	Fenarimol	Pyrimidine	Fungicide
62	Fenazaquin	Synthetic	Acaricide

Çizelge 3.1.Çalışılan pestisit aktif (etken) madde listesi ve özellikleri (Devamı)

63	Fenbuconazole	Triazole	Fungicide
64	Fenhexamid	Hydroxyanilide	Fungicide
65	Fenoxaprop-ethyl	Aryloxyphenoxypropionic acid/ester	Herbicide
66	Fenoxycarb	Carbamate	Insecticide
67	Fenpropathrin	Pyrethroid	Acaricide,Insecticide
68	Fenthion	Organophosphorous	Insecticide
69	Fipronil	Phenylpyrazole	Insecticide
70	Fluazifop-p-butyl	Aryloxyphenoxypropionic acid/ester	Herbicide
71	Fluazinam	Phenylpyridinamine	Fungicide
72	Fludioxonil	Phenylpyrrole	Fungicide
73	Flufenoxuron	Benzoylurea	Acaricide,Insecticide
74	Flurochloridone	Synthetic	Herbicide
75	Flusilazole	Triazole	Fungicide
76	Flutriafol	Triazole	Fungicide
77	Fonofos	Organophosphorous	Insecticide
78	Formetanate	Carbamate	Acaricide,Insecticide
79	Furathiocarb	Carbamate	Insecticide
80	Haloxypop-r-methylester	Aryloxyphenoxypropionic acid/ester	Herbicide
81	Heptenophos	Organophosphorous	Insecticide
82	Hexaconazole	Triazole	Fungicide
83	Hexaflumuron	Benzoylurea	Insecticide
84	Hexythiazox	Synthetic	Acaricide,Insecticide
85	İmidacloprid	Neonicotinoid	Insecticide
86	İmazalil	Imidazole	Fungicide
87	Kresoxim-methyl	Strobilurin	Fungicide
88	Lenacil	Uracil	Herbicide
89	Linuron	Urea	Herbicide
90	Lufenuron	Benzoylurea	Acaricide Insecticide
91	Malaoxon	Organophosphorous	
92	Malathion	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
93	Mecarbam	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
94	Metalaxyl	Acylalanine	Fungicide
95	Metalaxyl-m	Acylalanine	Fungicide
96	Metamitron	Triazinone	Herbicide
97	Methacrifos	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
98	Methamidophos	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
99	Methidathion	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
100	Methiocarb	Carbamate, N-methyl	Acaricide,Insecticide,Molluscicide,Repellent
101	Methomyl	Oxime carbamate	Acaricide,Insecticide
102	Metolachlor	Chloroacetamide	Herbicide
103	Metribuzin	Triazinone	Herbicide
104	Mevinphos	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
105	Molinate	Thiocarbamate	Herbicide
106	Monolinuron	Urea	Herbicide

### 3. MATERYAL VE METOT

**Çizelge 3.1.**Çalışılan pestisit aktif (etken) madde listesi ve özellikleri (Devamı)

107	Monocrotophos	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
108	Myclobutanil	Triazole	Fungicide
109	Nuarimol	Pyrimidine	Fungicide
110	Omethoate	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
111	Oxadixyl	Phenylamide	Fungicide
112	Oxamyl	Oxime carbamate	Acaricide,Insecticide,Nematicide
113	Paraoxon-ethyl	Organophosphorous	
114	Parathion-ethyl (Parathion)	Organophosphorous	Acaricide Insecticide
115	Penconazole	Triazole	Fungicide
116	Pendimethalin	Dinitroaniline	Herbicide
117	Phenmedipham	Bis-carbamate	Herbicide
118	Phenthoate	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
119	Phosalone	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
120	Phosmet	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
121	Phosphamidon	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
122	Pirimicarb	Carbamate	Insecticide
123	Pirimiphos-ethyl	Organophosphorous	Insecticide
124	Pirimiphos- methyl	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
125	Prochloraz	Imidazole	Fungicide
126	Profenofos	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
127	Promecarb	Carbamate	Insecticide
128	Prometryn	Triazine	Herbicide
129	Propamocarb hydrochloride	Carbamate	Insecticide
130	Propaquizafop	Aryloxyphenoxypropio nic acid/ester	Herbicide
131	Propargite		Acaricide
132	Propazine	Triazine	Herbicide
133	Propiconazole	Triazole	Fungicide
134	Propoxur	Carbamate	Insecticide
135	Propyzamide	Benzamide	Herbicide
136	Prothiophos	Organophosphorous	Insecticide
137	Pymetrozine	Pyridine	Insecticide
138	Pyrazophos	Phosphorothiolate	Fungicide
139	Pyridaben		Acaricide,Insecticide
140	Pyridaphenthion	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
141	Pyridate	Phenylpyridazine	Herbicide
142	Pyrimethanil	Anilinopyrimidine	Fungicide
143	Pyriproxyfen	Juvenile hormon mimic	Insecticide
144	Quinalphos	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
145	Quizalofop-p- ethyl	Synthetic	Herbicide
146	Rimsulfuron	Pyrimidinylsulfonylurea	Herbicide
147	Sethoxydim	Cyclohexanedione oxime	Herbicide
148	Simazine	Triazine	Herbicide
149	Spiroxamine	Morpholine	Fungicide



### 3. MATERYAL VE METOT

**Çizelge 3.1.**Çalışılan pestisit aktif (etken) madde listesi ve özellikleri (Devamı)

185	Beta BHC	Organochlorine	Insecticide
186	Beta endosulfan	Organochlorine	Acaricide, Insecticide
187	Bifenthrin	Pyrethroid	Acaricide,Fungicide
188	Bitertanol	Triazole	Fungicide
189	Bromopropylate	Benzilate	Acaricide
190	Bromophos Ethyl	Organophosphorous	Insecticide
192	Cadusafos	Organophosphorous	Insecticide,Nematicide
193	Chlorpropham	Carbamate	Growth regulator,Herbicide
194	Chlorpyrifos	Organophosphorous	Insecticide
195	Chlorpyrifos Methyl	Organophosphorous	Acaricide,Insecticide
196	Delta bhc(HCH)	Organochlorine	Insecticide
197	Dicofol	Organochlorine	Acaricide
198	Dieldrin	Organochlorine	Insecticide
199	Endrin	Organochlorine	Insecticide
200	Esfenveralate	Pyrethroid	Insecticide
201	Ethalfluralin	Dinitroaniline	Herbicide
202	Ethofumesate	Benzofuran	Herbicide
203	Ethoprophos	Organophosphorous	Insecticide,Nematicide
204	Fenitrothion	Organophosphorous	Insecticide
205	Fenvarelate	Pyrethroid	Acaricide, Insecticide
206	Heptachlor	Cyclodiene, organochlorine	Insecticide
207	Heptachlor -endo-epoxide	Organochlorine	Fungicide
208	Heptachlor -exo-epoxide	Organochlorine	Fungicide
209	Hexachlorobenzene	Organochlorine	Fungicide
210	Lambda-cyhalothrin	Organochlorine	Insecticide
211	Lindan (gamma-HCH)	Organochlorine	Insecticide
212	Oxyfluorfen	Diphenyl ether	Herbicide
213	Parathion-methyl	Organophosphorous	Insecticide
214	Permethrin	Pyrethroid	Insecticide
215	Procymidone	Dicarboximide	Fungicide
216	Quinoxifen	Quinoline	Fungicide
217	Quintozene (pcnb)	Organochlorine	Fungicide
218	Tecnazene	Aromatic hydrocarbon	Fungicide,Growth regulator
219	Tetradifon	Synthetic	Acaricide
220	Tetrasul	Synthetic	Acaricide
221	Tolclofos-methyl	Aromatic hydrocarbon	Fungicide
222	Trifluralin	Dinitroaniline	Herbicide
223	Vinclozolin	Dicarboximide	Fungicide



### 3.4.3. Ana Stok Standart Çözelti Hazırlama

Standartlar 10 mg' in altında olmayacak şekilde 5 ondalık haneli bir terazide tartıldı. 1000 mg/L 'lik ana stok çözeltisi ACN ile hazırlandı. Etiketlenip, koyu renkli cam şişelerde ACN ile -20 °C de derin dondurucuda muhafaza edildi.



Şekil 3.11. Ana stok standart hazırlama

### 3.4.4. İyon Geçişleri

Çalışılan tüm pestisit standartların hazırlanan ana stok standartları kullanılarak LC-MS/MS ve GC-MS/MS cihazlarında optimizasyon çalışmalarıyla, Precursor Ion, Polarity ( Pozitif, Negatif ) ,Product Ion, Fragmentor, Collision Energy ve Ret Time (min)'leri aşağıdaki yöntemlerle belirlendi.

#### 1.Kütle ve Polarity Tespiti

Kütle tespiti için 1000 mg/L lik ana stok çözeltileri 10 mg/L'ye seyreltildi. LC-MS/MS' dakika tespitine kadar cihaza kolon takılmadı.

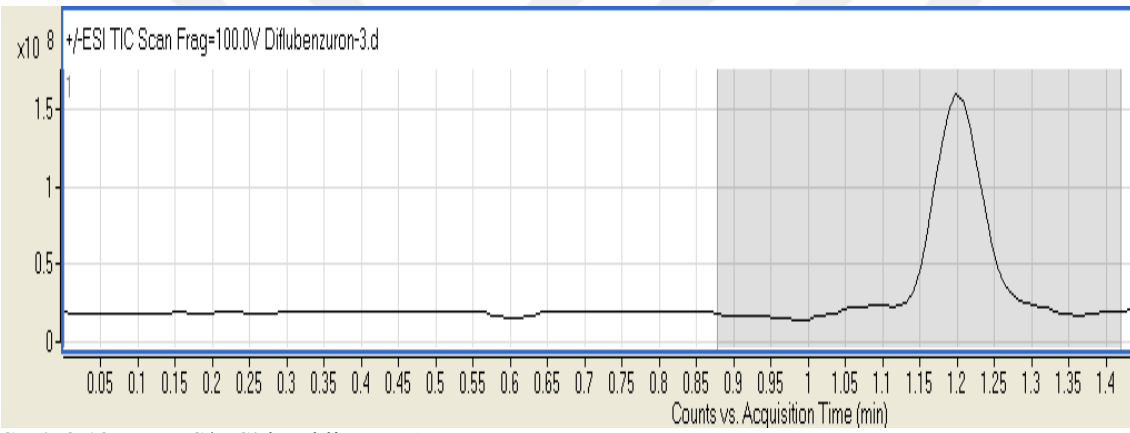
10 mg/L standartlar LC-MS/MS –GC-MS/MS de SCAN modunda okutuldu. Aşağıdaki parametreler kullanılarak kütlelerine göre Precursor Ion, Polarity'leri ve isimleri bulundu.



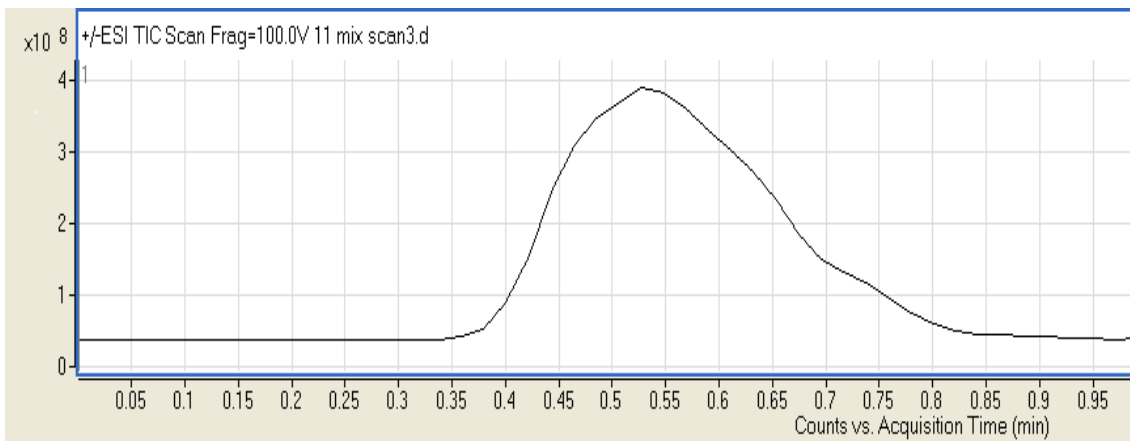
### 3. MATERYAL VE METOT

Segment Name	Start Mass	End Mass	Scan Time	Fragmentor	Cell Accelerator Voltage	Polarity
	100	500	300	100	7	Positive
	100	500	300	100	7	Negative

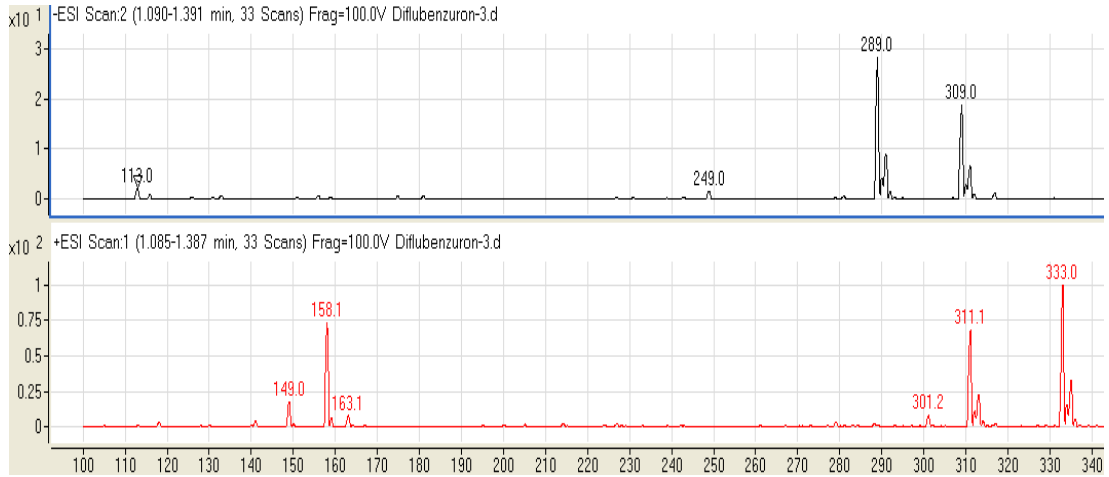
Şekil 3.12. LC-MS/MS’de scan parametreleri



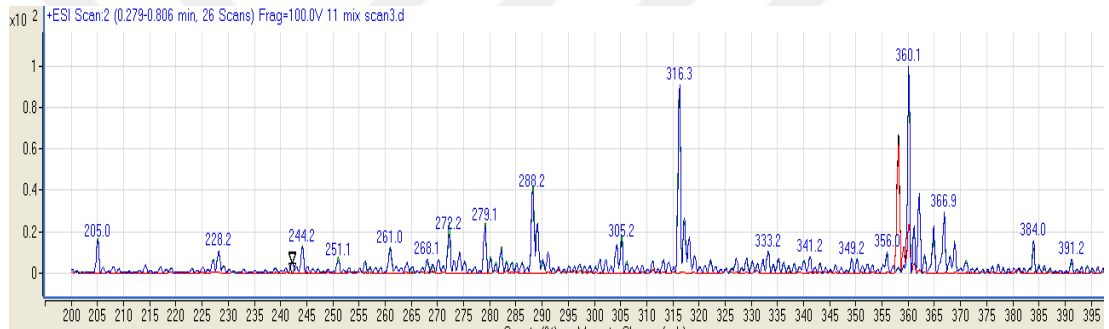
Şekil 3.13. LC-MS/MS’de tekli scan kromotogram (ESI +/-)



Şekil 3.14. LC-MS/MS’de mix standartların scan kromotogramları (ESI +/-)



Şekil 3.15.LC-MS/MS' de tekli standartların kütle spectrumu (ESI+/-)



Şekil 3.16. LC-MS/MS' mix standartların kütle spectrumu (ESI+)

Figure 3.17 displays the GCMS Analysis Editor software interface showing acquisition parameters for GCMS-TQ Series. The parameters are:

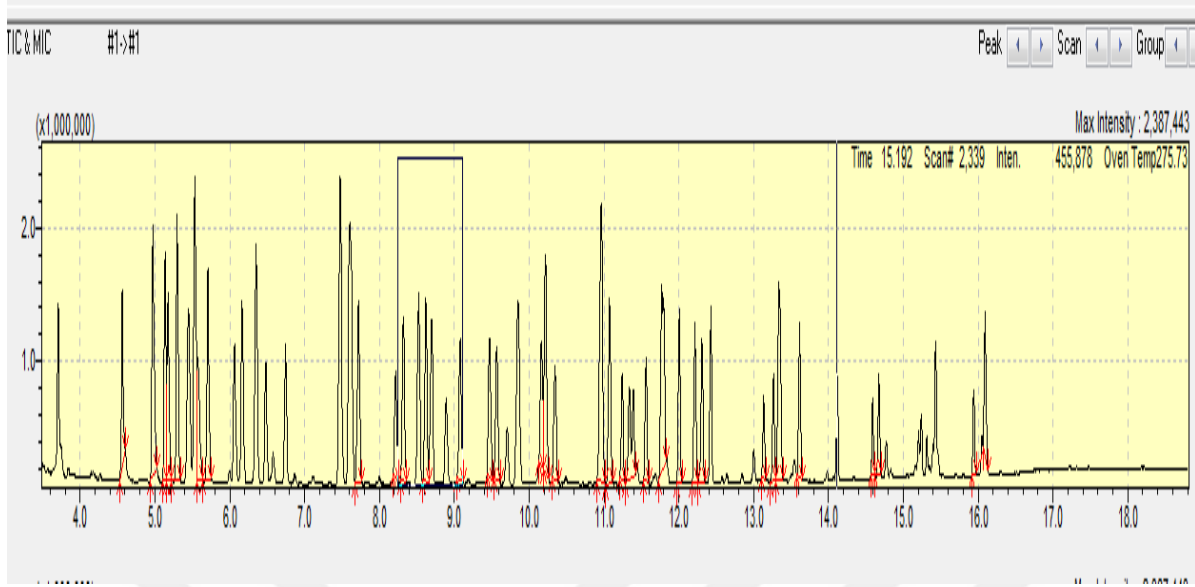
- Ion Source Temp.: 230 °C
- Interface Temp.: 270 °C
- Solvent Cut Time: 3 min
- Detector Voltage: Relative to the Tuning Result
- Threshold: 0 kV
- Acquire Data without Using CID Gas(Q3Scan):
- GC Program Time: 18.81 min

The table below shows the scan parameters for compound 1-1:

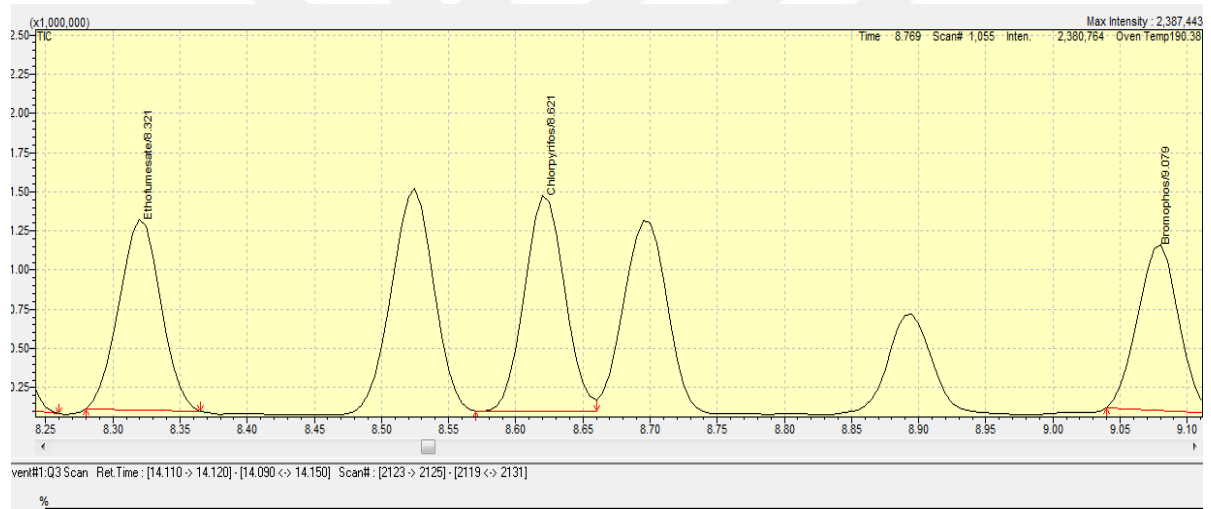
Compound Name	Start Time (min)	End Time (min)	Acq. Mode	Event Time(sec)	Scan Speed	Start m/z	End m/z	Precursor m/z	Product m/z	Losses of	CE	Ch1 m/z	Ch1 CE
1-1	3.50	18.81	Q3 Scan	0.300	2000	40.00	550.00					0.00>0.00	0.00

Şekil 3.17. GC-MS/MS scan parametreleri

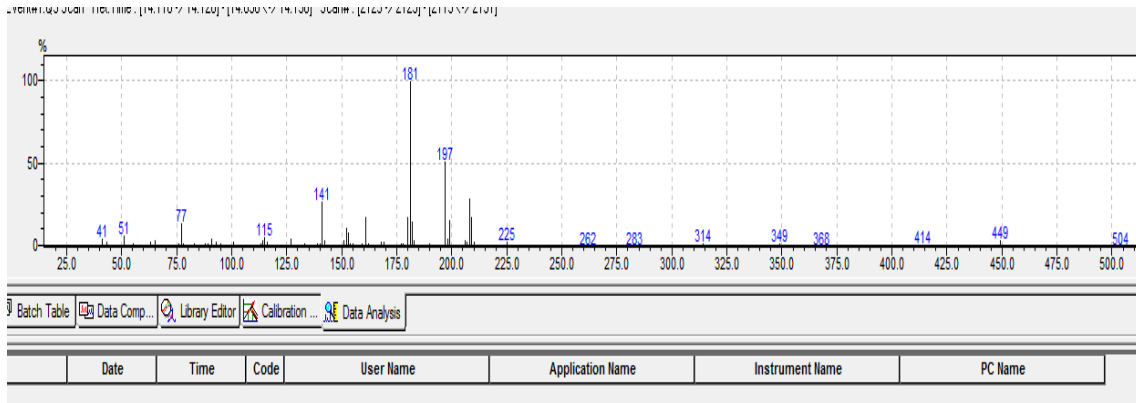
### 3. MATERYAL VE METOT



Şekil 3.18. GC-MS/MS’de mix scan standartların kromotogramı



Şekil 3.19. GC-MS/MS’de mix standartların isim tespiti



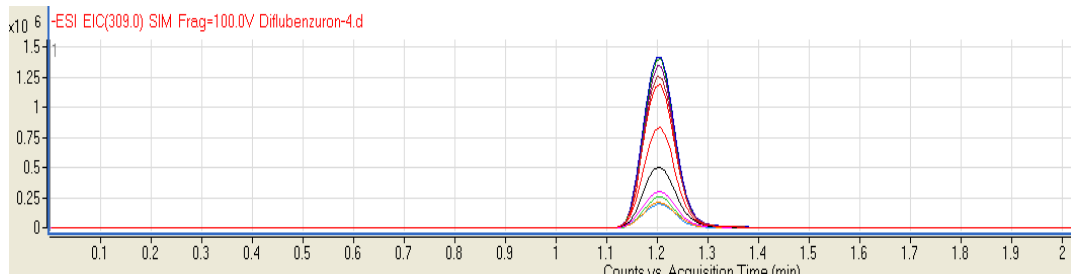
Şekil 3.20. GC-MS/MS’de mix standartların kütle spectrumu

## 2-Fragmentor Enerji Tespiti

LC-MS/MS’de bulunan ana iyonların fregmentor enerjisi bulmak üzere birkaç basamak, 50-150V fragmentor enerjisi uygulandı. SIM modu uygulanarak en iyi, fragmentor enerjileri tespit edildi.

Acquisition								
Source	Chromatogram	Instrument	Diagnostics					
Scan segments								
Compound Name	ISTD?	Mass	MS2 Res	Dwell	Fragmentor	Cell Accelerator Voltage	Polarity	
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	200	150	7	Negative	
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	200	140	7	Negative	
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	200	130	7	Negative	
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	200	120	7	Negative	
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	200	110	7	Negative	
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	200	100	7	Negative	
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	200	90	7	Negative	
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	200	80	7	Negative	
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	200	70	7	Negative	
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	200	60	7	Negative	
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	200	50	7	Negative	

Şekil 3.21.Fragmentor parametre tablosu



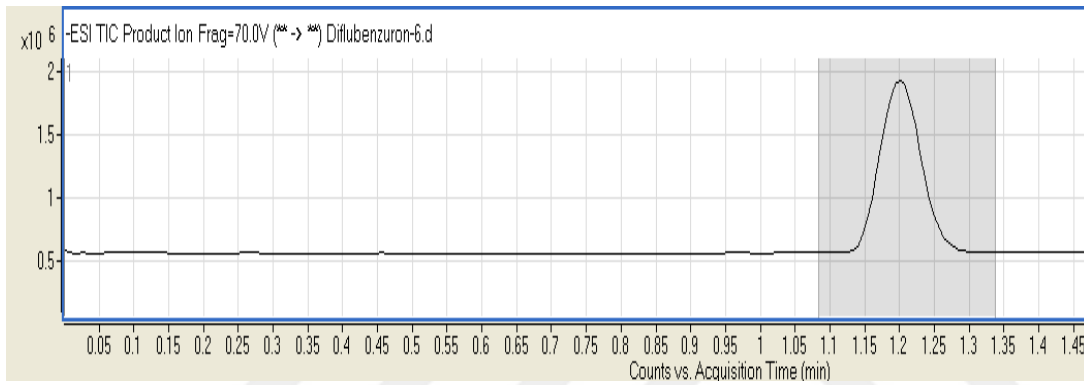
Şekil 3.22.En iyi fragmentor tespiti

## 3-Product Ion

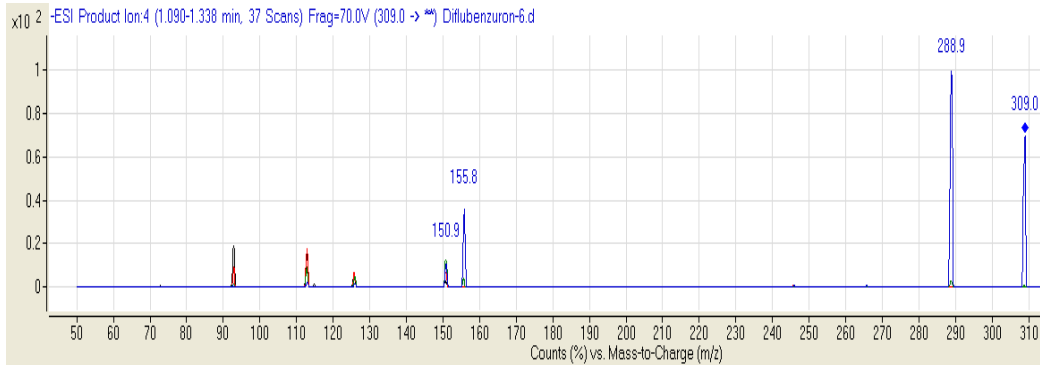
LC-MS/MS’de kütle ve fragmentor enerji tespitlerinden sonra Product Ion motta tarama yapılarak Product Ionları tespit edildi. Bulunan iyonlardan biri doğrulama için diğer iyonda kalibrasyonda miktar tespiti için kullanıldı. GC-MS/MS’de pestisit kütüphanesinden faydalanıldı.

Segment Name	Precursor Ion	MS2 From	MS2 To	Scan Time	Fragmentor	Collision Energy	Cell Accelerator Voltage	Polarity
	309	50	400	300	70	30	7	Negative
	309	50	400	300	70	20	7	Negative
	309	50	400	300	70	10	7	Negative
	309	50	400	300	70	0	7	Negative

Şekil 3.23.LC-MS/MS’de Product Ion parametre tablosu



Şekil 3.24.LC-MS/MS’de Product Ion kromatogramı



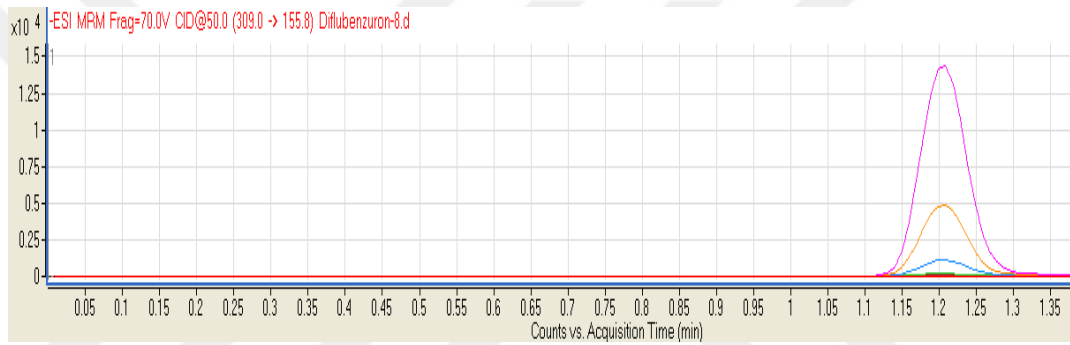
Şekil 3.25. LC-MS/MS’de standart Product Ion spectrumu (Diflubenzuron)

#### 4-Collision Enerji Secimi

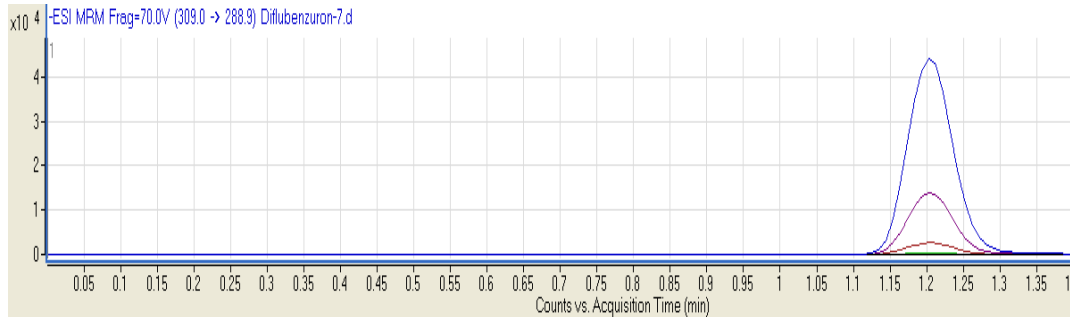
LC-MS/MS’de bulunan Product Ionların collision enerji’lerini bulmak üzere birkaç basamakta her product ionları için collision enerji uygulandı. GC-MS/MS’de pestisit kütüphanesinden faydalanılarak, en iyi collision enerjileri bulundu.

Acquisition										
Source										
Chromatogram										
Instrument										
Diagnostics										
Scan segments										
Compound Name	ISTD?	Precursor Ion	MS1 Res	Product Ion	MS2 Res	Dwell	Fragmentor	Collision Energy	Cell Accelerator Voltage	Polar
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	288.9	Unit	200	70	12	7	Negativ
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	288.9	Unit	200	70	27	7	Negativ
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	288.9	Unit	200	70	24	7	Negativ
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	288.9	Unit	200	70	21	7	Negativ
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	288.9	Unit	200	70	18	7	Negativ
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	288.9	Unit	200	70	15	7	Negativ
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	288.9	Unit	200	70	12	7	Negativ
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	155.8	Unit	200	70	27	7	Negativ
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	155.8	Unit	200	70	24	7	Negativ
Compound1	<input type="checkbox"/>	309	Unit	155.8	Unit	200	70	21	7	Negativ

Şekil 3.26.LC-MS/MS'de collision enerji parametre tablosu



Şekil 3.27. En iyi collision enerji tespiti (Diflubenzuron 155.8)



Şekil 3.28. En iyi collision enerji enerjisi tespiti (Diflubenzuron 288.9)

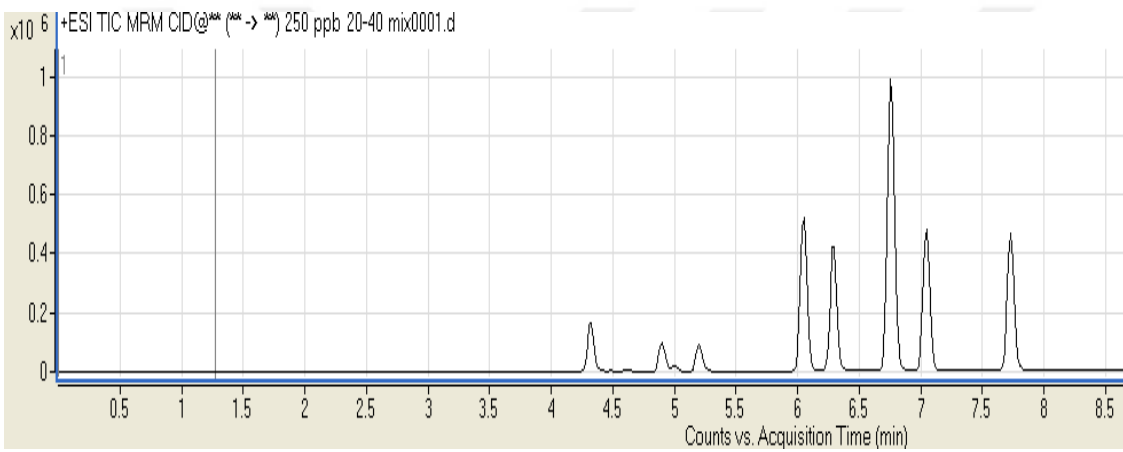
### 5- Ret Time (min)

LC-MS/MS'de dört aşama bittikten sonra cihaza çalışma kolunu takılarak tekli veya 500 ng/mL mix standartlar cihaza enjekte edildi. Kromotogram üzerinde çıkış zamanları tespiti edildi. GC-MS/MS'de scan tarama sonucunda elde edilen kromotogram üzerinde bulunan etken maddelerin üzeri tıklanarak çıkış dakikaları bulundu.

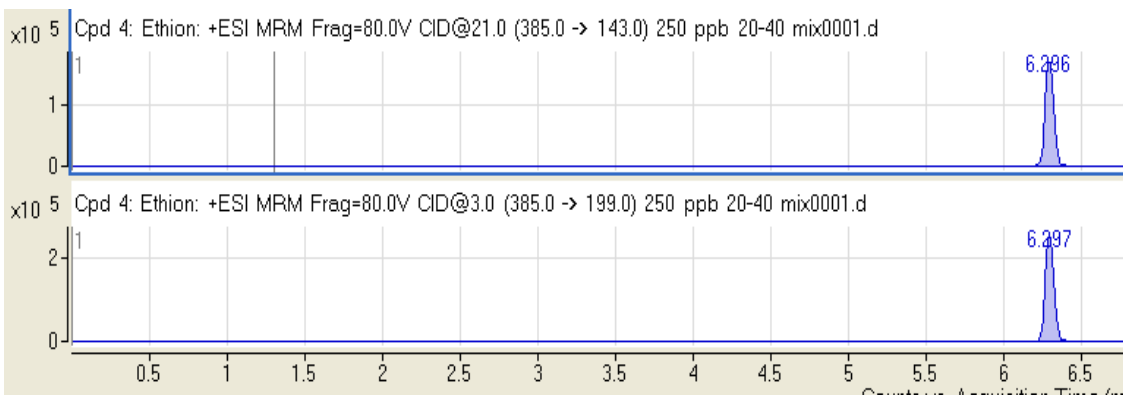
### 3. MATERYAL VE METOT

Compound Name	ISTD?	Precursor Ion	MS1 Res	Product Ion	MS2 Res	Dwell	Fragmentor	Collision Energy	Cell Accelerator Voltage	Polarity
Diflubenzuron	<input type="checkbox"/>	309	Unit	288.9	Unit	10	70	1	7	Negative
Diflubenzuron	<input type="checkbox"/>	309	Unit	155.8	Unit	10	70	1	7	Negative
▶ Ethion	<input type="checkbox"/>	385	Unit	199	Unit	10	80	3	7	Positive
Ethion	<input type="checkbox"/>	385	Unit	143	Unit	10	80	21	7	Positive
Trichlorfon	<input type="checkbox"/>	256.9	Unit	220.9	Unit	10	80	5	7	Positive
Trichlorfon	<input type="checkbox"/>	256.9	Unit	108.9	Unit	10	80	15	7	Positive

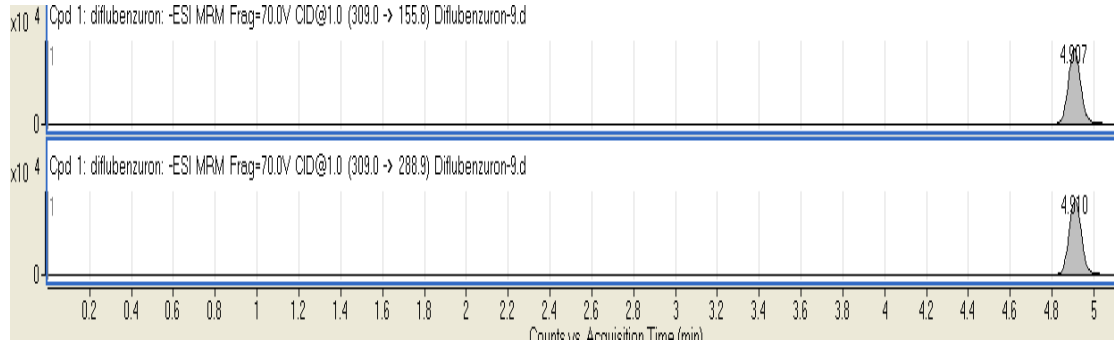
Şekil 3.29. MRM modta Ret time parametreleri



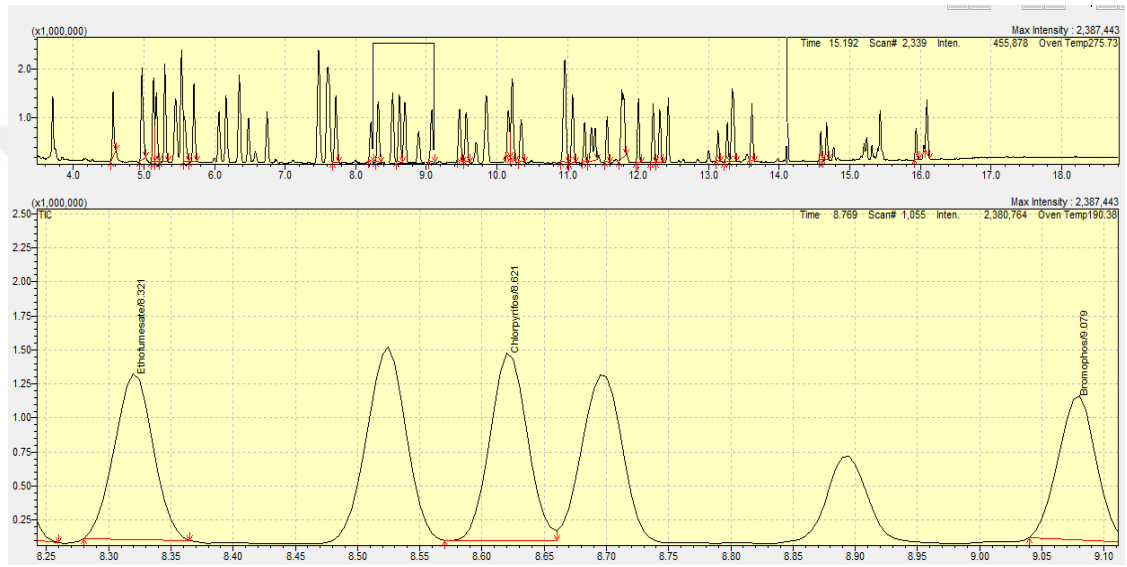
Şekil 3.30. LC-MS/MS Mix standartların MRM kromotogramları (ret time)



Şekil 3.31. Ethion etken maddesinin dakika tespiti



Şekil 3.32. Diflubenzuron etken maddesinin dakika tespiti



Şekil 3.33. GC-MS/MS' de mix standartların mrm kromotogramları (ret time)

Peak#	Ret.Time	Start Tm	End Tm	m/z	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	
1	4.563	4.530	4.605	TIC	2164460	2.62	1318281	3.30	1.64		Tecnazene
2	4.972	4.935	5.030	TIC	3867770	4.68	1875816	4.70	2.06		Ethoprofos
3	5.134	5.100	5.155	TIC	3045857	3.69	1707452	4.28	1.78		Ethalfuralin
4	5.176	5.155	5.220	TIC	2609764	3.16	1396331	3.50	1.87	V	Chlorpropham
5	5.297	5.220	5.345	TIC	3629695	4.39	1999733	5.01	1.82	V	Trifluralin
6	5.585	5.565	5.635	TIC	1850218	2.24	805638	2.02	2.30	V	Hexachlorobenzene
7	5.708	5.635	5.755	TIC	3051473	3.69	1587876	3.98	1.92	V	Thiometon
8	7.720	7.670	7.765	TIC	3032095	3.67	1344999	3.37	2.25	V	Heptachlor
9	8.217	8.185	8.260	TIC	1600220	1.94	800534	2.01	2.00		Fenitrothion
10	8.321	8.280	8.365	TIC	2648733	3.21	1217289	3.05	2.18		Ethofumesate
11	8.621	8.570	8.660	TIC	2852282	3.45	1374264	3.45	2.08		Chlorpyrifos
12	9.079	9.040	9.125	TIC	2250354	2.72	1055504	2.65	2.13		Bromophos
13	9.473	9.435	9.520	TIC	2340585	2.83	1039728	2.61	2.25		Heptachlor-exo-epoxide
14	9.566	9.530	9.615	TIC	2184264	2.64	979714	2.46	2.23		Heptachlor-endo-epoxide
15	10.165	10.130	10.190	TIC	2117931	2.56	938193	2.35	2.26		Bromophos-ethyl
16	10.219	10.190	10.265	TIC	3576236	4.33	1648890	4.13	2.17	V	o,p'-DDE
17	10.346	10.310	10.390	TIC	1872032	2.27	846854	2.12	2.21		alpha-Endosulfan
18	10.964	10.910	11.015	TIC	5471725	6.62	2088839	5.24	2.62		p,p'-DDE
19	11.075	11.020	11.120	TIC	2803071	3.39	1387055	3.48	2.02		o,p'-DDD
20	11.244	11.215	11.280	TIC	1342302	1.62	786261	1.97	1.71		Oxyfluorfen
21	11.341	11.290	11.425	TIC	2588585	3.13	691320	1.73	3.74		Endrin
22	11.563	11.530	11.605	TIC	1803578	2.18	927974	2.33	1.94		beta-Endosulfan
23	11.772	11.735	11.830	TIC	4521548	5.47	1409165	3.53	3.21		o,p'-DDD
24	12.006	11.970	12.045	TIC	2276142	2.75	1287555	3.23	1.77		Tetrasul
25	12.216	12.180	12.255	TIC	2114283	2.56	1180604	2.96	1.79		Benalaxyl
26	12.311	12.255	12.350	TIC	2078585	2.52	1064945	2.67	1.95	V	Quinoxifen
27	13.134	13.105	13.170	TIC	973809	1.18	614518	1.54	1.58		Iprodione
28	13.265	13.220	13.300	TIC	1333320	1.61	801882	2.01	1.66		Bromopropylate
29	13.338	13.300	13.395	TIC	3961970	4.79	1486240	3.75	2.65	V	Bifenthrin
30	13.615	13.580	13.655	TIC	1929716	2.34	1158056	2.90	1.67		Tetradifon
31	14.591	14.565	14.625	TIC	883572	1.07	581661	1.46	1.52		Bitertanol
32	14.673	14.625	14.705	TIC	1148396	1.39	765315	1.92	1.50	V	Permethrine

Şekil 3.34. GC-MS/MS' de bulunan etken maddelerin dakika tespiti



### 3. MATERYAL VE METOT

Optimizasyon değerleri bulunan bazı etken maddeleri aşağıda verilmiştir.

**Çizelge 3.2.**LC-MS/MS cihazında bulunan optimizasyon değerleri

S.No	Etken Adı	Precursor Ion	Product Ion	Fragmentor	Collision Energy	Ret Time (min)	Polarity
1	Acetamiprid	223,1	126	70	17	3,09	Positive
1	Acetamiprid	223,1	90	70	33	3,09	Positive
2	Azoxystrobin	404,2	372,1	100	10	4,37	Positive
2	Azoxystrobin	404,2	344,1	100	24	4,37	Positive
3	Benfurocarb	411,2	252,1	90	10	6,31	Positive
3	Benfurocarb	411,2	195	90	21	6,31	Positive
4	Carbaryl	202,1	145,1	60	3	3,77	Positive
4	Carbaryl	202,1	127,1	60	27	3,77	Positive
5	Diflubenzuron	309	288,9	70	1	4,91	Negative
5	Diflubenzuron	309	155,8	70	1	4,91	Negative
6	Ethion	385	199	80	3	6,29	Positive
6	Ethion	385	143	80	21	6,29	Positive
7	Fludioxonil	247	169	120	30	4,54	Negative
7	Fludioxonil	247	126	120	27	4,54	Negative
8	Fonofos	247,1	137	70	7	5,55	Positive
8	Fonofos	247,1	109	70	13	5,55	Positive
9	Imidachloprid	256,1	209	90	10	2,94	Positive
9	Imidachloprid	256,1	175	90	12	2,94	Positive
10	Malathion	330,9	285	80	0	4,65	Positive
10	Malathion	330,9	127	80	4	4,65	Positive
11	Pirimicarb	239,2	182,1	90	11	3,66	Positive
11	Pirimicarb	239,2	72,1	90	15	3,66	Positive
12	Tebuconazole	308,2	125	110	40	5,43	Positive
12	Tebuconazole	308,2	70,2	110	20	5,43	Positive
13	Trifloxystrobin	409,3	206	100	9	5,84	Positive
13	Trifloxystrobin	409,3	186	100	13	5,84	Positive

**Çizelge 3.3.**GC-MS/MS cihazında bulunan optimizasyon değerleri

	Etken Adı	Start Time (min)	End Time (min)	Acq. Mode	Ch1 m/z	Ch1 CE	Ch2 m/z	Ch2 CE
1	Tecnazene	4,05	4,80	MRM	260.90>202.90	14	260.90>230.90	8
2	Ethoprophos	4,80	5,90	MRM	200.00>158.00	6	200.00>114.00	14
3	Chlorpyrifos	8,12	8,75	MRM	313.90>257.90	14	313.90>285.90	8
4	Dicofol	8,75	9,22	MRM	250.00>139.00	14	250.00>215.00	8
5	Bromophos methyl	8,75	9,22	MRM	330.90>315.90	14	330.90>285.90	28
6	2,4-DDT	11,39	11,85	MRM	235.00>165.00	24	235.00>199.00	16
7	Bifenthrin	12,92	13,82	MRM	181.10>166.10	12	181.10>153.10	8

Bulunan Precursor Ion, Polarity ( Pozitif, Negatif ) ,Product Ion, Fragmentor, Collision Energy ve Ret Time (min)' değerleri cihaza yazılarak, LC-MS/MS'de dinamik MRM, GC-MS/MS'de MRM metodu oluşturuldu.

#### 3.4.5. Metodun Kromatografik Şartlar'ı

MRM değerleri bulunduktan sonra cihaz şartları belirlendi.

#### LC-MS/MS Cihaz Şartları

Kolon : Poroshell 120 SB-C18, 2 micron, 3,0x100 mm

Enjeksiyon Hacmi : 2 µl

Akış : 0,5 mL/dk

Run Time : 12 dk.

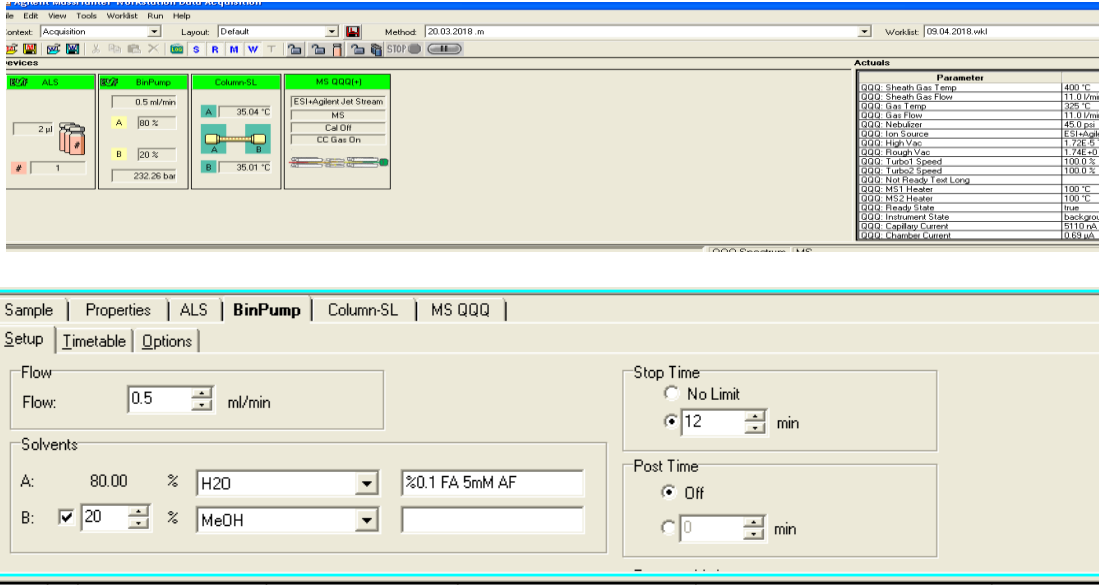
Mobil faz : A: %80

A= 5 Mm (0,315g. Amonyum format) +% 0,1 Formic Asit ( 1 mL) 1000 mL.balon jojeye alınarak,saf su ile çizgisine tamamlandı.

B:%20 MeOH

Zaman(dk)	%B
0	20
0,2	20
1,5	70
6	95
7,5	95
7,6	20
11	20
12	20

### 3. MATERYAL VE METOT

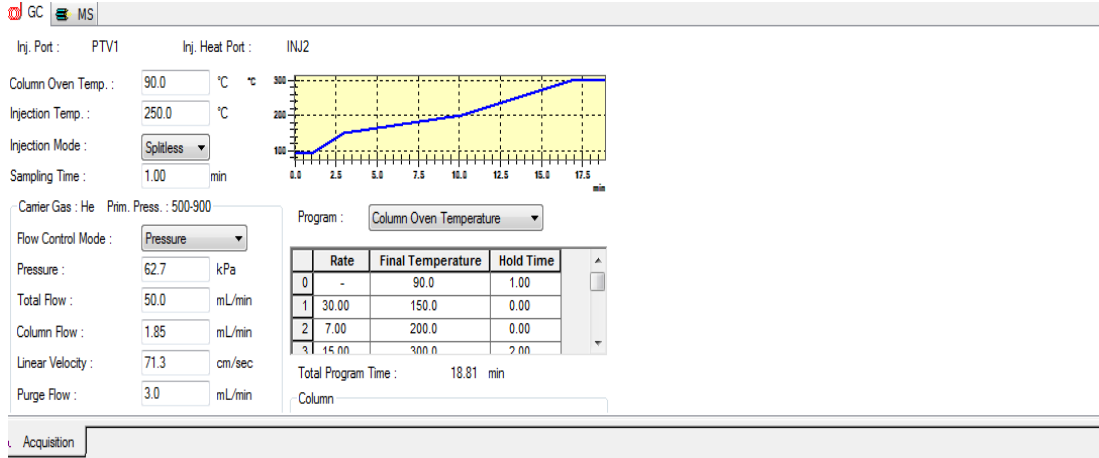


Şekil.3.35.LC-MS/MS metot parametreleri

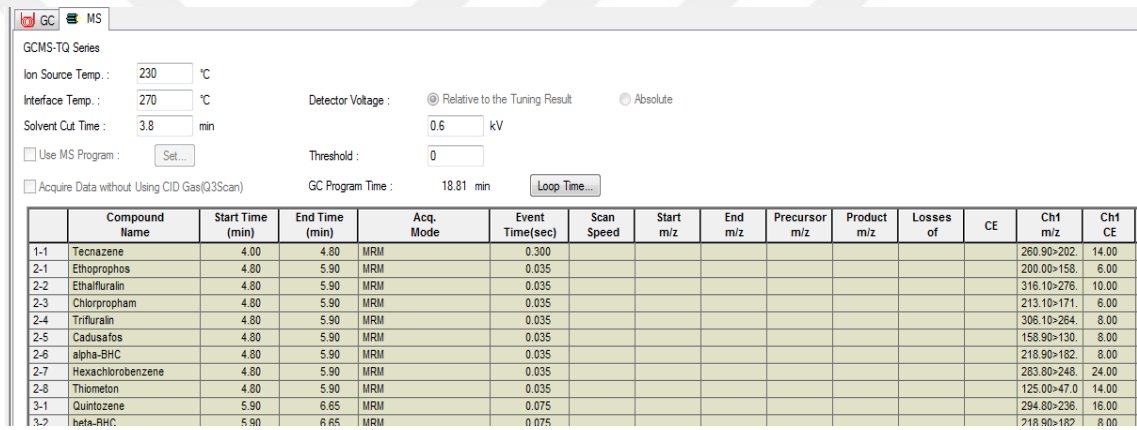
#### GC-MS/MS Cihaz Şartları

Kolon	: Rxi-5SilMS (15 m x0.25 mm x0.25 um)
Enjeksiyon Hacmi	: 2 µl
Basınç	: 63 kpa
Kolon akışı	: 1.85 mL/dk
Run Time	: 18.81 dk.
Taşıyıcı gaz	: Helyum
Dedektör gaz	: Argon
MS/MS Metodu	: MRM
Kolon Sıcaklık Programı	:

Artış Hızı (C/dk)	Sıcaklık ( C)	Bekleme Süresi (dk)
	90	1
30	150	0
7	200	0
15	300	2



Şekil.3.36.GC-MS/MS- GC metot parametreleri



Şekil.3.37.GC-MS/MS- MS metot parametreleri

### 3.4.6. Standart Çalışma Çözeltisi Hazırlama

Pestisit kalıntı analizleri gerçekleştirilirken üzerinde durulması gereken önemli hususlardan birisi de ekstraksiyonu gerçekleştirilecek olan bitki, toprak ve gıda materyallerinden ekstraksiyon çözeltisine geçen girişim unsurlarının kromatografik sistemde yarattığı sorunlardır. Kalıntı analizlerinde istenmeyen maddelerin ekstrakt çözeltisinden uzaklaştırılması için temizleme (clean-up) işleminin yapılması gerekmektedir. Yetersiz ve doğru olmayan bir clean-up işlemi ekstraksiyon işleminin kalitesi ve verimini olumsuz etkileyebilmektedir. Bu etkiler ise, matriksden gelen bileşiklerin analit piklerinin tespitini engellemesi, pozitif hatalara sebep olması, miktarsal hesaplamada büyük sapmalara sebep olması gibi etkilerdir. Bu etkiler matriks etkisi olarak tanımlanmaktadır. Matriks etkisini uzaklaştırmak için en sık uygulanan

yöntem ise, kalibrasyon çözeltileri hazırlanırken, kalibrasyon noktalarını oluşturan her bir standardı örnek matrisi ile birlikte hazırlamaktır (Tiryaki 2009).

Her bir standart 1000 mg/L ana stok çözeltisi ACN içinde hazırlandı. Ana stok pestisit çözeltilerin her birinden belirli hacimde alınarak 10 mg/L 'lik Mix (Stok çözelti) hazırlandı. 10 mg/L mix çözelti ACN ile 2000 ng/mL ye seyreltildi. Yüksek konsantrasyonlarda ACN ile daha sonra domates matrisi ile Mix standarttan 2,5, 5, 10, 25, 50, 100, 200 ng/mL saf standart çözeltiler hazırlandı.

**Çizelge 3.4.** Çalışma Standart çözeltilerin hazırlanması

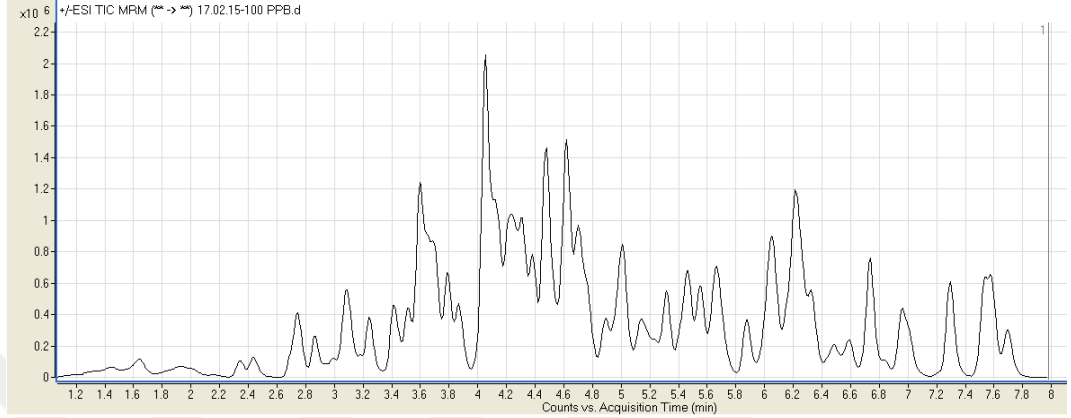
Ara stok	Çekilen hacim ul	Eklenen ACN ul	Son konsantrasyon ng/mL
2000ng/mL	200	200	1000
2000ng/mL	100	300	500
2000ng/mL	100	700	250
2000ng/mL	50	950	100
500 ng/mL	50	450	50
250 ng/mL	100	900	25
Matrixli Standart Hazırlama			
Ara stok	Cekilen hacim ul	Eklenen Matrix ul	Son konsantrasyon ng/mL
2000ng/mL	100	900	200
1000ng/mL	100	900	100
500 ng/mL	100	900	50
250 ng/mL	100	900	25
100 ng/mL	100	900	10
50 ng/mL	100	900	5
25 ng/mL	100	900	2,5

#### 3.4.6.1. Linerty Çalışması, Kalibrasyon Oluşturma

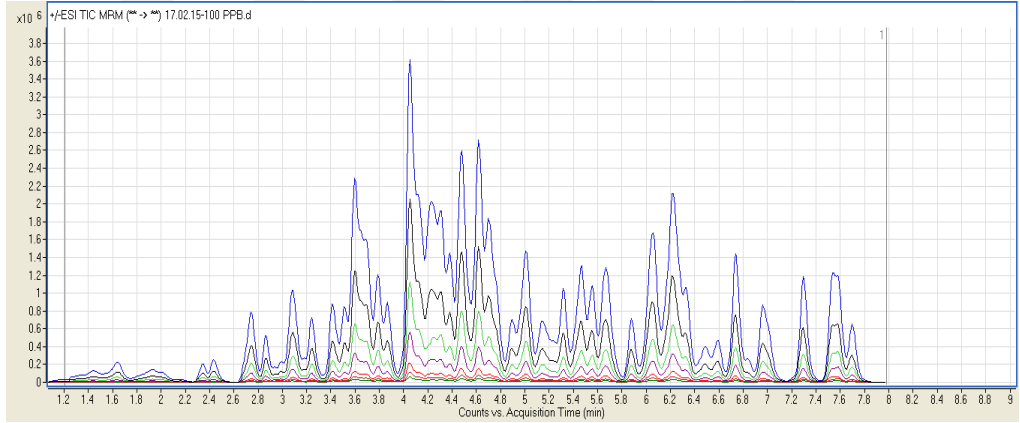
Çalışma stok standart çözeltileri, belirlenmiş koşullara göre her konsantrasyon 3 kere LC-MS/MS'e ve GC-MS/MS enjekte edildi. Standart konsantrasyonuna karşılık

gelen alıkonma süresi, pik yüksekliği ve alan cihaz tarafından okunarak kaydedildi. Her bir standart için kaydedilen pik alanı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi hazırlandı. LC-MS/MS ve GC-MS/MS’de kalibrasyon ve sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

- LC-MS/MS kromotogram ve sonuçları

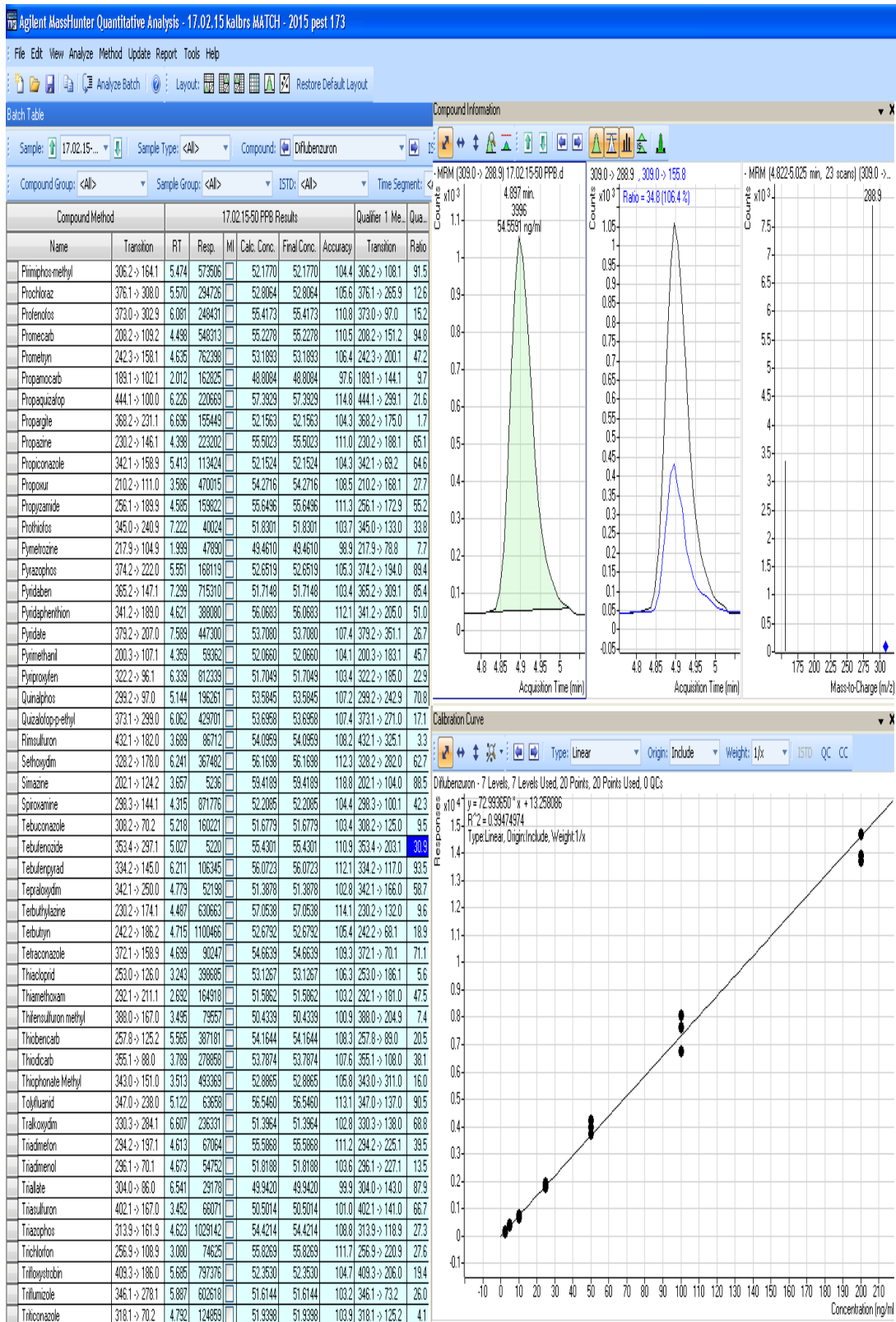


Şekil.3.38.100 ng/mL konsantrasyon kromotogramı

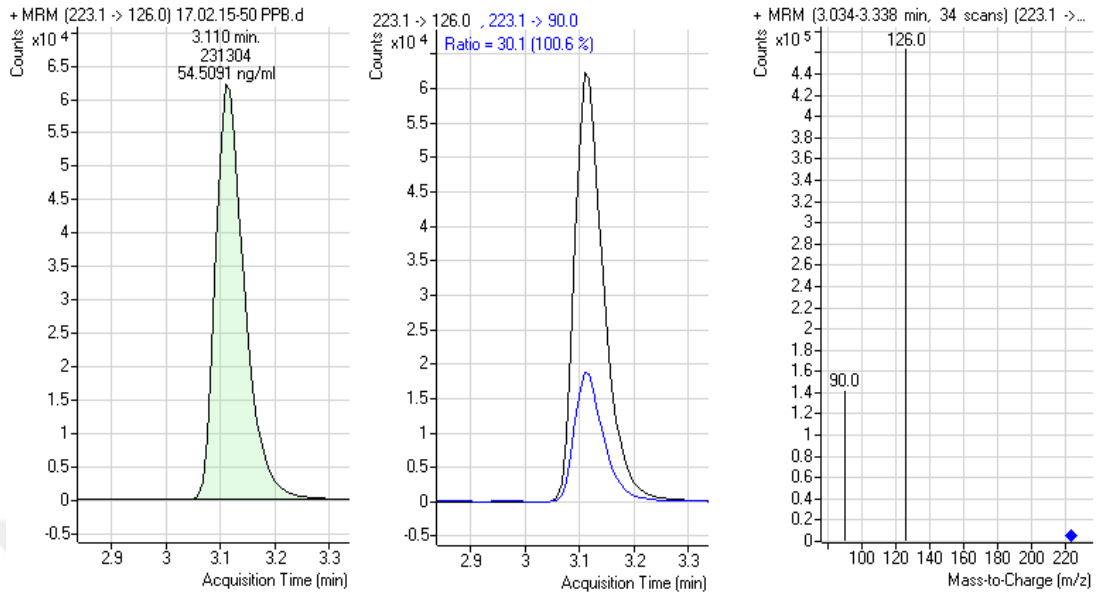


Şekil 3.39.2.5-5-10-25-50-100-200 ng/mL konsantrasyon kromotogramları

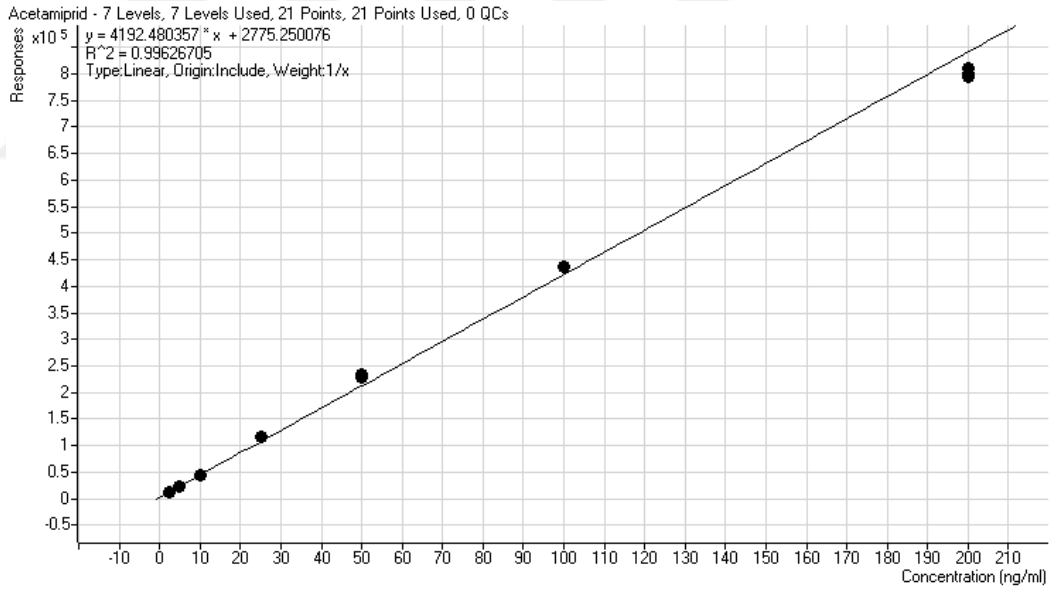
### 3. MATERYAL VE METOT



Şekil 3.40. LC-MS/MS kalibrasyon tablosu hazırlama



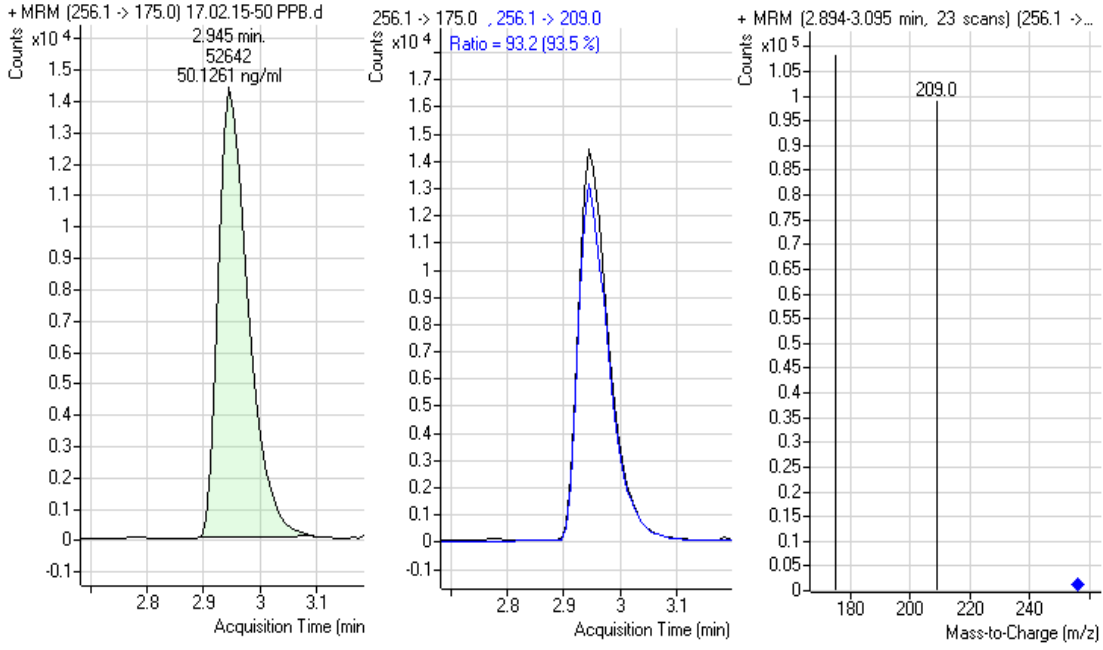
Şekil 3.41. Acetamidrid kromotogram ve spectrumu



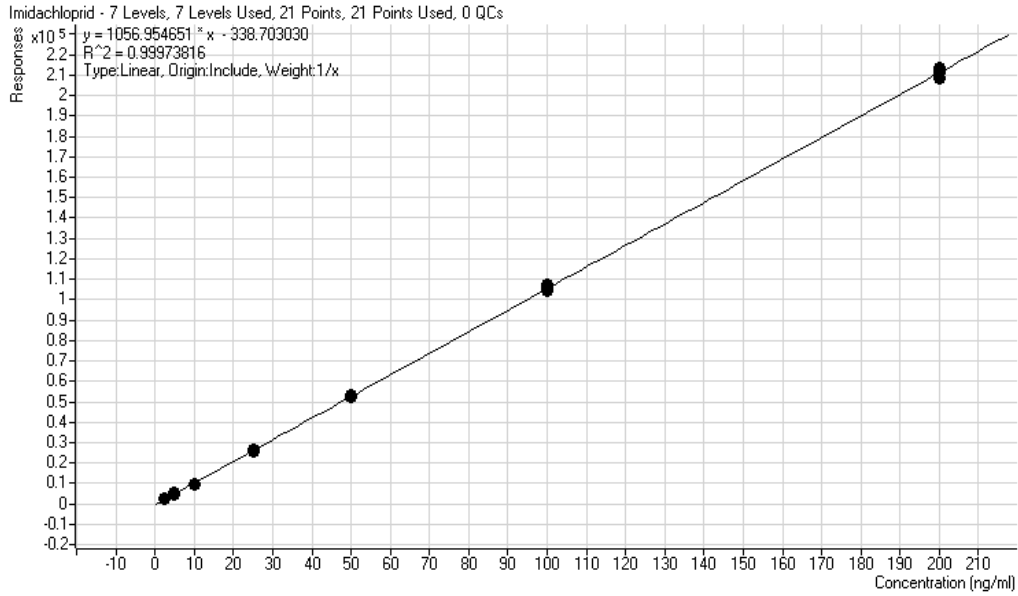
Şekil 3.42. Acetamidrid kalibrasyon grafiği



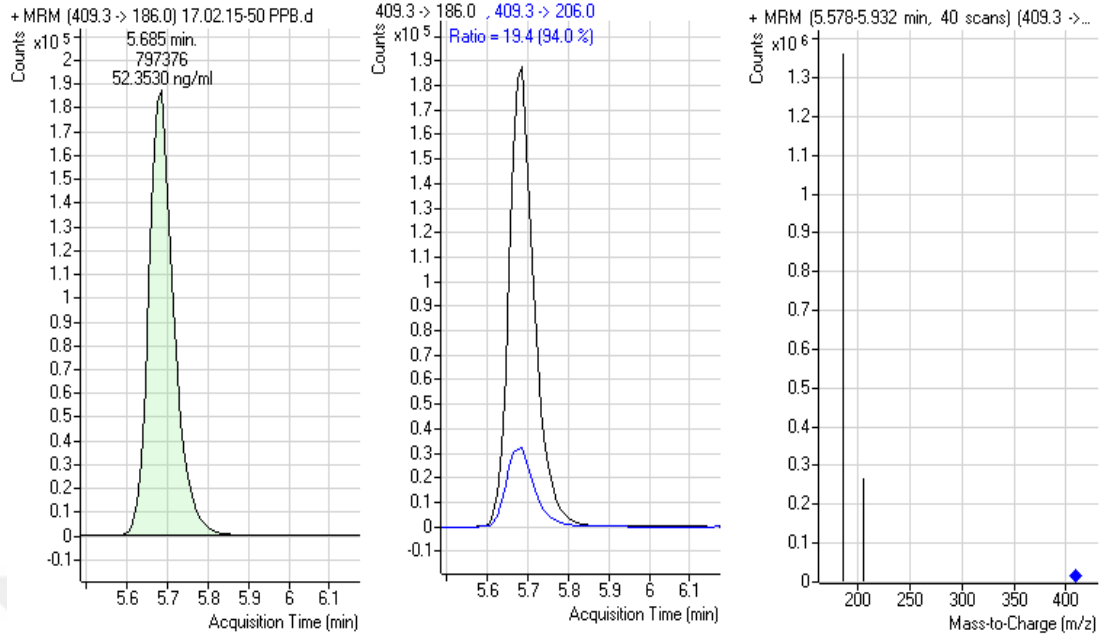
### 3. MATERYAL VE METOT



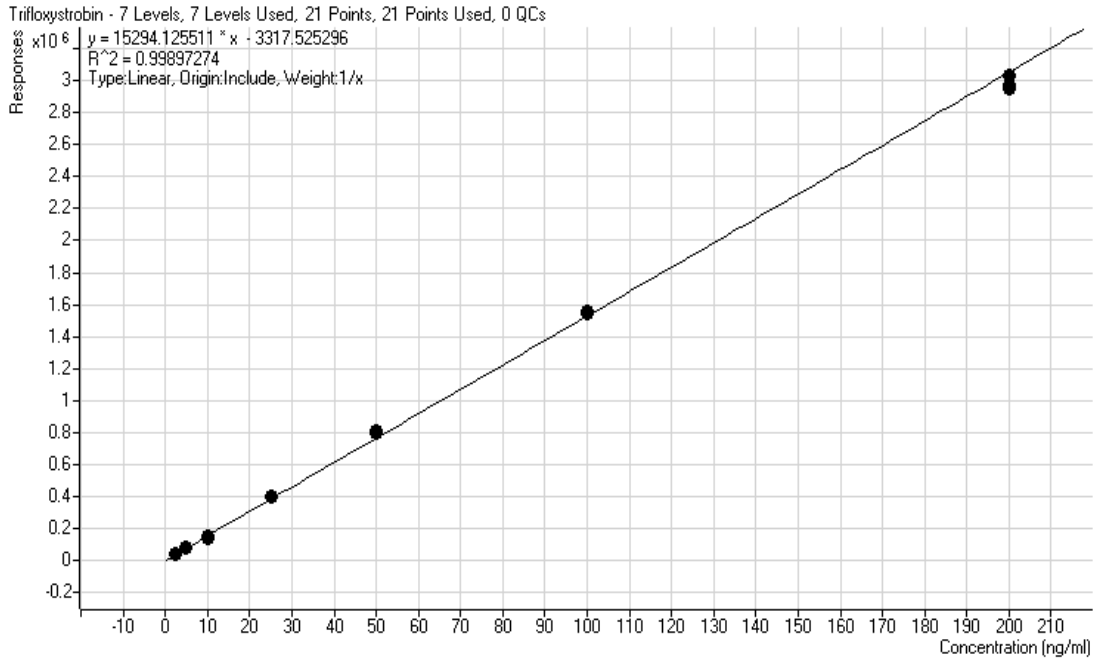
Şekil 3.43. Imidachloprid kromotogram ve spectrumu



Şekil 3.44. Imidachloprid kalibrasyon grafiği



Şekil 3.45. Trifloxystrobin kromotogram ve spectrumu



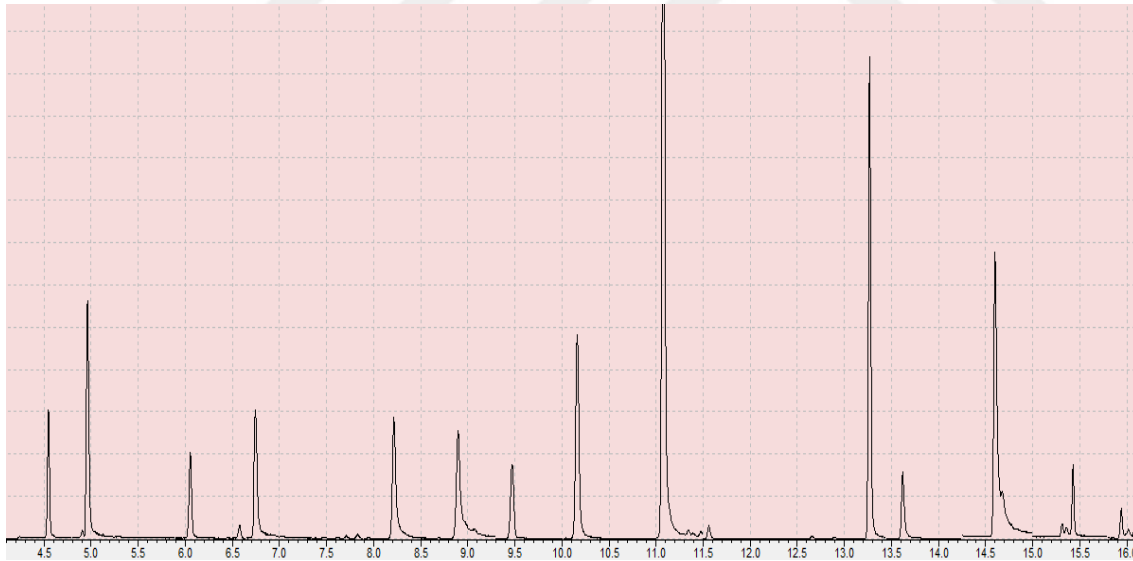
Şekil 3.46. Trifloxystrobin kalibrasyon grafiği

### 3. MATERYAL VE METOT

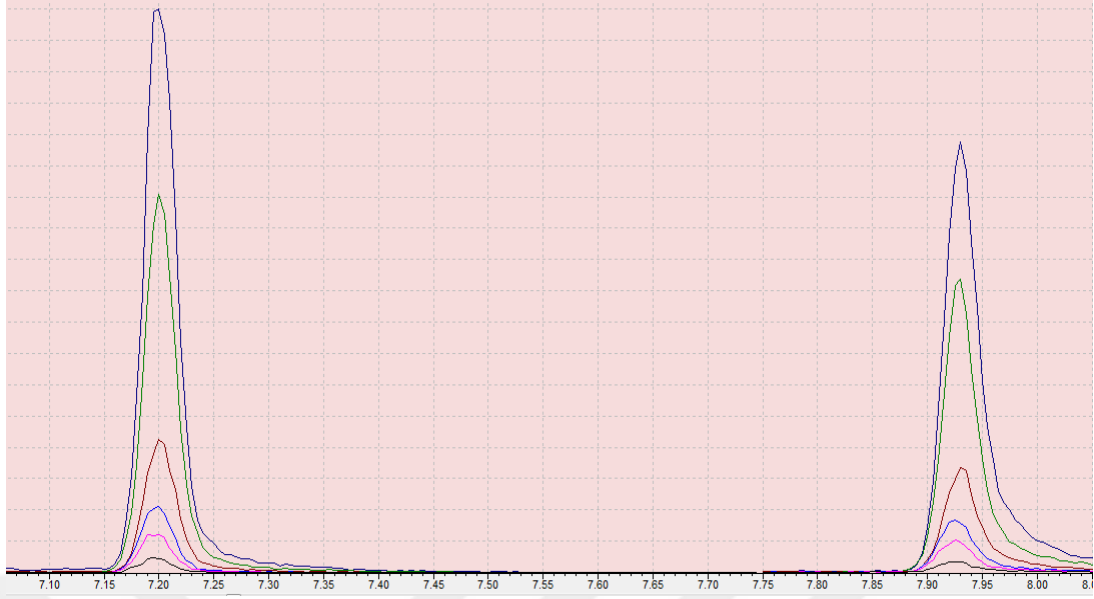
Compound Method		17.02.15-50 PPB Results							Qualifier 1 Me...	Qua...
Name	Transition	RT	Resp.	MI	Calc. Conc.	Final Conc.	Accuracy	Transition	Ratio	
Imazalil	297.0 -> 159.1	3.810	125469		51.4802	51.4802	103.0	297.0 -> 255.1	32.5	
Imidachloprid	256.1 -> 175.0	2.945	52642		50.1261	50.1261	100.3	256.1 -> 209.0	93.2	
Kresoxim-methyl	314.1 -> 267.1	5.116	96352		53.9659	53.9659	107.9	314.1 -> 116.1	12.7	
Lenacil	235.2 -> 153.0	4.071	259883		57.4446	57.4446	114.9	235.2 -> 136.0	14.1	
Linuron	249.0 -> 160.0	4.327	103067		55.8764	55.8764	111.8	249.0 -> 182.0	73.6	
Lufenuron	510.9 -> 141.0	6.215	16720		60.0836	60.0836	120.2	510.9 -> 158.0	31.4	
Malaoxon	315.1 -> 127.0	3.598	541394		52.9000	52.9000	105.8	315.1 -> 99.0	29.1	
Malathion	330.9 -> 127.0	4.462	419966		54.7631	54.7631	109.5	330.9 -> 285.0	54.2	
Mecarbam	330.1 -> 226.9	4.761	484271		53.2716	53.2716	106.5	330.1 -> 198.9	37.0	
Metalaxyl	280.2 -> 220.2	4.059	897279		54.5225	54.5225	109.0	280.2 -> 192.1	81.2	
Metalaxyl-M	280.0 -> 220.0	4.059	809722		55.6378	55.6378	111.3	280.0 -> 160.0	85.4	
Metamitron	203.1 -> 175.0	3.119	30565		53.2687	53.2687	106.5	203.1 -> 104.1	70.7	
Methacifos	241.0 -> 209.0	4.110	66573		52.0355	52.0355	104.1	241.0 -> 124.9	63.8	
Methamidophos	142.0 -> 93.9	1.442	129794		51.5920	51.5920	103.2	142.0 -> 124.9	45.1	
Methidathion	303.0 -> 145.0	4.107	108118		49.3484	49.3484	98.7	303.0 -> 85.1	75.3	
Methiocarb	226.1 -> 169.0	4.398	586950		54.4317	54.4317	108.9	226.1 -> 121.0	42.5	
Methomyl	163.1 -> 107.0	3.054	106958		52.3329	52.3329	104.7	163.1 -> 122.1		
Metolachlor	284.0 -> 252.1	5.022	701824		55.2576	55.2576	110.5	284.0 -> 176.1	36.0	
Metribuzin	215.2 -> 187.1	3.656	50428		52.3016	52.3016	104.6	215.2 -> 84.1	63.5	
Mevinphos	225.1 -> 127.0	3.262	194480		52.2392	52.2392	104.5	225.1 -> 193.0	44.8	
Molinate	188.1 -> 126.1	4.786	36347		52.1460	52.1460	104.3	188.1 -> 83.1	29.0	
Monocrotophos	224.1 -> 127.0	2.755	276876		52.1347	52.1347	104.3	224.1 -> 193.0	52.5	
Monolinuron	215.0 -> 125.9	3.794	127159		56.1350	56.1350	112.3	215.0 -> 148.0	82.4	
Myclobutanil	289.2 -> 70.2	4.574	90765		51.9380	51.9380	103.9	289.2 -> 125.1	33.0	

Şekil 3.47.50 ng/mL konsantrasyon sonuçları

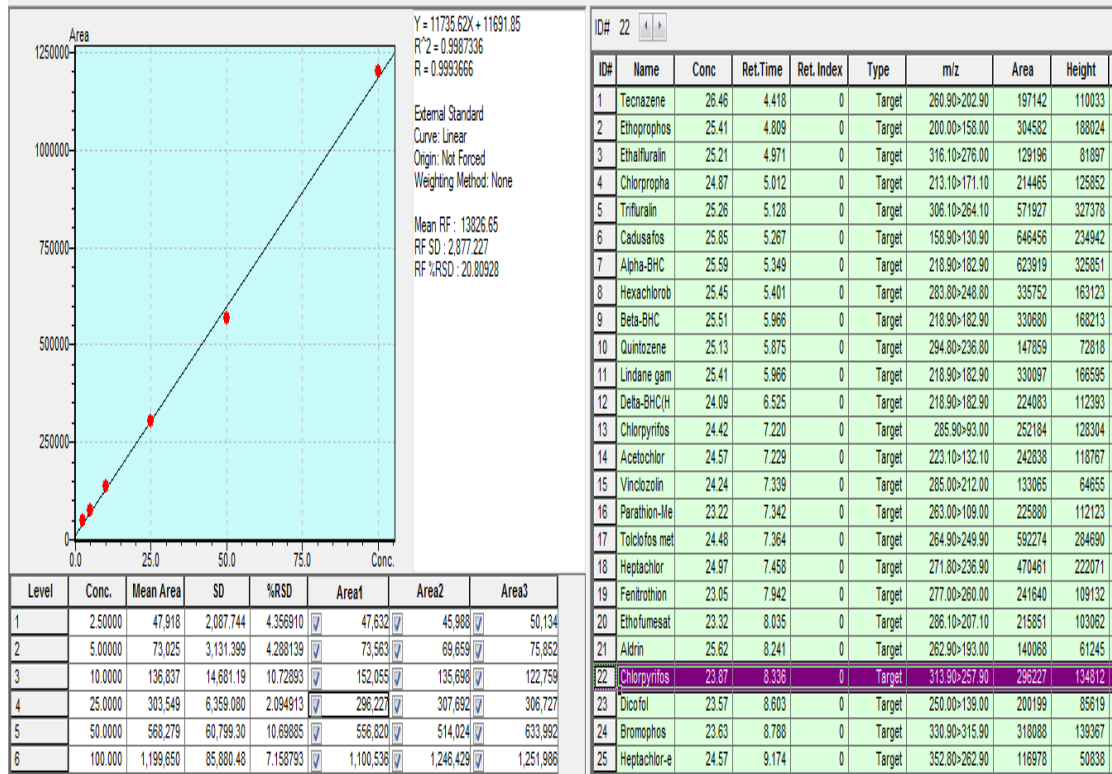
- GC-MS/MS kromotogram ve sonuçları:



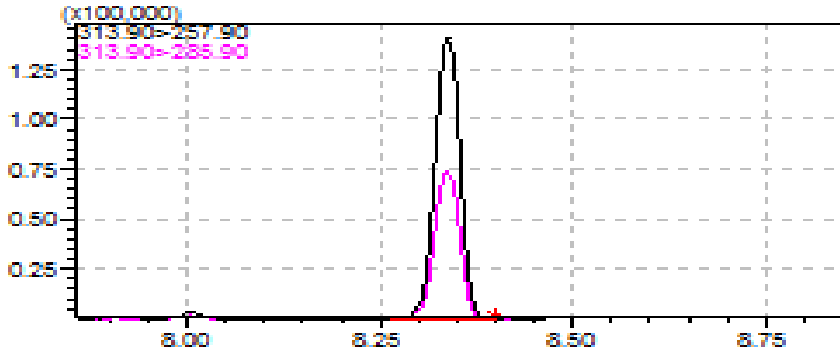
Şekil.3.48. 100 ng/mL konsantrasyon kromotogramı



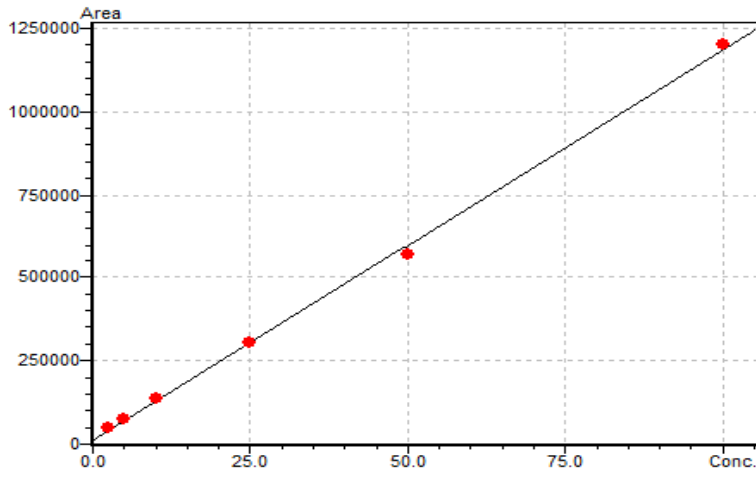
Şekil.3.49.2,5-5-10-25-50-100 ng/mL karşılaştırma



Şekil 3.50.GC-MS/MS kalibrasyon tablosu hazırlama

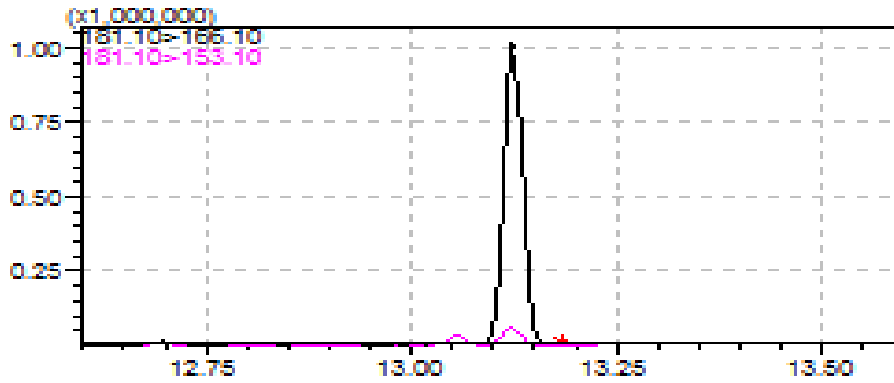


Şekil 3.51.Chlorpyrifos kromotogram ve spectrumu

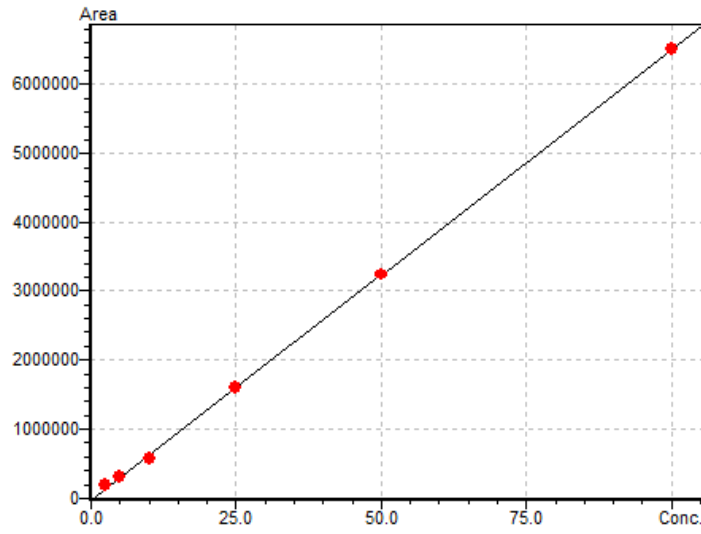


Chlorpyrifos
$Y = 11735.62X + 11691.85$
$R^2 = 0.9987336$
$R = 0.9993666$

Şekil 3.52.Chlorpyrifos kalibrasyon grafiği

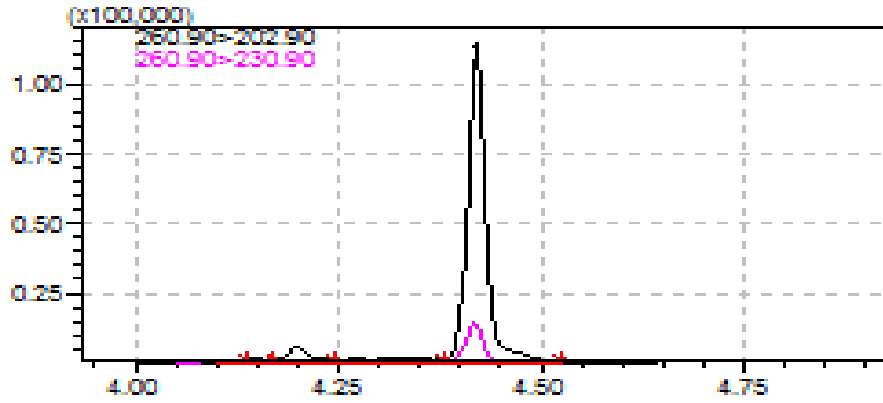


Şekil 3.53. Bifenthrin kromotogram ve spectrumu

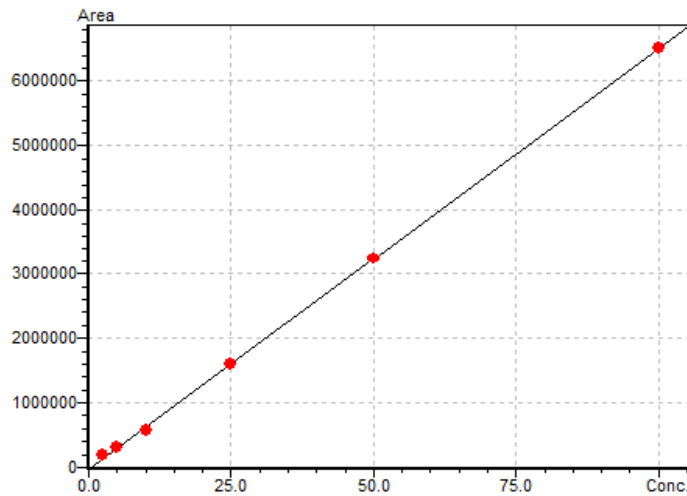


Bifenthrin
$Y = 65281.87X - 24816.4$
$R^2 = 0.9998005$
$R = 0.9999002$

Şekil 3.54. Bifenthrin kalibrasyon grafiği



Şekil 3.55. Tecnazene kromotogram ve spectrumu



Tecnazene
$Y = 7472.988X - 615.5505$
$R^2 = 0.9999325$
$R = 0.9999663$

Şekil 3.56. Tecnazene kalibrasyon grafiği

### 3. MATERYAL VE METOT

ID#	Name	Conc	Ret.Time	Ret. Index	Type	m/z	Area	Height
1	Tecnazene	26.46	4.418	0	Target	260.90>202.90	197142	110033
2	Ethoprophos	25.41	4.809	0	Target	200.00>158.00	304582	188024
3	Ethalfuralin	25.21	4.971	0	Target	316.10>276.00	129196	81897
4	Chlorpropha	24.87	5.012	0	Target	213.10>171.10	214465	125852
5	Trifluralin	25.26	5.128	0	Target	306.10>264.10	571927	327378
6	Cadusafos	25.85	5.267	0	Target	158.90>130.90	646456	234942
7	Alpha-BHC	25.59	5.349	0	Target	218.90>182.90	623919	325851
8	Hexachlorob	25.45	5.401	0	Target	283.80>248.80	335752	163123
9	Beta-BHC	25.51	5.966	0	Target	218.90>182.90	330680	168213
10	Quintozene	25.13	5.875	0	Target	294.80>236.80	147859	72818
11	Lindane gam	25.41	5.966	0	Target	218.90>182.90	330097	166595
12	Delta-BHC(H	24.09	6.525	0	Target	218.90>182.90	224083	112393
13	Chlorpyrifos	24.42	7.220	0	Target	285.90>93.00	252184	128304
14	Acetochlor	24.57	7.229	0	Target	223.10>132.10	242838	118767
15	Vinclozolin	24.24	7.339	0	Target	285.00>212.00	133065	64655
16	Parathion-Me	23.22	7.342	0	Target	263.00>109.00	225880	112123
17	Tolclofos met	24.48	7.364	0	Target	264.90>249.90	592274	284690
18	Heptachlor	24.97	7.458	0	Target	271.80>236.90	470461	222071
19	Fenitrothion	23.05	7.942	0	Target	277.00>260.00	241640	109132
20	Ethofumesat	23.32	8.035	0	Target	286.10>207.10	215851	103062
21	Aldrin	25.62	8.241	0	Target	262.90>193.00	140068	61245
22	Chlorpyrifos	23.87	8.336	0	Target	313.90>257.90	296227	134812
23	Dicofol	23.57	8.603	0	Target	250.00>139.00	200199	85619
24	Bromophos	23.63	8.788	0	Target	330.90>315.90	318088	139367
25	Heptachlor-e	24.57	9.174	0	Target	352.80>262.90	116978	50838
26	Heptachlor-e	24.76	9.265	0	Target	352.80>253.00	13679	5832
27	Procymidone	22.55	9.568	0	Target	283.00>96.00	251828	110793
28	Bromophos e	23.17	9.848	0	Target	358.90>302.90	345446	147137

Şekil 3.57. 25 ng/mL konsantrasyon sonuçları

#### 3.5. Numunenin Hazırlanması, Ekstraksiyon ve Saflaştırma

Analizi yapılacak ürün laboratuvar öğütücüsü yardımı ile tamamen homojen hale getirilerek analize başlandı. QuEChERS metodu ile ekstraksiyon aşaması çalışıldı.

1. 50 mL' lik santrifüj tüpüne, öğütülerek homojenize edilen örnekten 15 g tartıldı.
2. %1 Asetik Asit içeren ACN' çözeltilisinden 15 mL tüpün içine alındı.
3. 1 dk kuvvetlice çalkalandı.
4. Hazır olan tuz karışımı (6 g magnezyum sülfat, 1,5 g sodyum asetat) eklendi.
5. 1 dk kuvvetlice çalkalandı.
6. 5 dk. 4000 devirde(4rpm) santrifüj edildi.
7. Üst fazdan 8 mL alınıp, içinde tuz karışımı bulunan (0,4 g PSA, 1,2 g Magnezyum Sülfat) 15 mL.'lik teflon santrifüj tüpüne bırakıldı.
8. 1 dk kuvvetlice çalkalandı.
9. 5 dk. 4000 devirde(4rpm) santrifüj edildi.
10. Üst faz 0,45 µm' lik filtrelerden süzülerek vial e alındı.

11. LC-MS/MS ve GC-MS/MS cihazların'da okutuldu.



Şekil 3.56. Numune ekstraksiyon aşaması

### 3.6. Hesaplama

Kalibrasyon verileri kullanılarak analiz edilen numunede bulunan kalıntı miktarı hesaplanır. Seyreltme faktörü ekstraksiyon- saflaştırma aşamasında 1 olarak hesaplanmıştır.

Numune sonucu kalibrasyon eğrisinin dışında çıkması durumunda, numune seyreltilerek kalibrasyon aralığında olacak şekilde okuma yapılır. Yapılan seyreltme faktörü ile çarpılarak sonuç bulunur.

### 3.7. Pestisit Analizlerinde Validasyon Prosedürleri

Pestisit analizlerinde SANTE/11945/2015 nolu “Gıda ve Yemlerde Pestisit Kalıntı Analizlerinde Analitik Kalite Kontrol ve Validasyon Prosedürleri Rehberi” Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed (SANTE 2015) temel rehber niteliğindedir.

SANTE 2015 Avrupa Birliği dahilindeki ülkelerde resmi gıda ve yem analizleri yapan laboratuvarlar için metot validasyonu ve analitik kalite kontrol (AQC) gerekliliklerini açıklamaktadır ve TS EN ISO/EIC 17025 “Deney ve Kalibrasyon Laboratuvarlarının Yeterliliği İçin Genel Şartlar” (General requirements for the



competence of testing and calibration laboratories) standardına uyumlu ve tamamlayıcıdır.

Ayrıca Ulusal Gıda Referans laboratuvarın bu konudaki rehber dokümanından faydalanılmıştır. (UGRL 2016)

Bu metot için yapılan validasyonu çalışmaları aşağıdaki gibi yapıldı. Temsili matriks seçimi (Domates numunesi seçilmiştir.)

Konsantrasyon / tekrar sayısı

Geri Kazanım (Recovery)

Doğrusallık

Ölçüm Limiti (LOQ)

Kesinlik (Tekrarüretilebilirlik, Tekrarlanabilirlik)

Doğruluk

**Ölçüm Limiti (LOQ )**

Yapılan çalışmada pestisit etken maddeleri için LOQ değerleri 10 ng/mL bulunmuştur.10 ng/mL de tüm etken maddeleri için tekrarlanabilirlik tekrarüretilebilirlik ve geri kazanım çalışması yapılmıştır.

**Doğrusallık**

6 noktalı (2,5-5-10-25-50-100-200 ng/mL ) 3 er paralelli matriksli kalibrasyon yapılmış ve korelasyon katsayısı ( $r^2$ ) en az 0,99 olacak şekilde, ağırlıklı linear regrasyon (1/x) kullanılarak kalibrasyon eğrileri çizilmiştir.

Doğrusallık uygunluğu kontrolü residueller üzerinden yapılmış. Residueller %20 nin altında bulunmuştur.

**Kesinlik**

Kesinlik parametreleri tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik'dir. Bu parametrelerle ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir.

### **Tekrarlanabilirlik**

223 etken maddesinin tekrarlanabilirliği için temsili ürün olan blank domates matriksine iki ayrı konsantrasyonda (10 ng/mL ve 50 ng/mL) olacak şekilde mix standartlar spike edilerek, 5'er çalışma yapılmıştır.

Tüm sonuçların uygunluğu her bir konsantrasyon için ayrı ayrı olmak üzere ölçülen değerlerin kendi içlerinde RSD değerleri hesaplanarak, bu değerlerin  $\leq 20$  % koşuluna göre uygunluğu tespit edildi.

### **Tekrarüretilebilirlik**

223 etken maddesinin tekrarüretilebilirliği için blank domates matriksine 10 ng/mL ve 50 ng/mL'lik olacak şekilde mix standartlar spike edilerek, 5 gün 2'er çalışma yapılmış. Sonuçların uygunluğu; %RSD değeri hesaplandı. Bu değerlerin  $\leq 20$  % koşuluna göre uygunluğu tespit edildi.

### **Geri Kazanım**

Blank domates matriksine 10 ng/mL ve 50 ng/mL'lik olacak şekilde mix standartlar spike edildi. Tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik verileri geri kazanım için kullanılarak sonuçların uygunluğunun %70-120 arasında olduğu tespit edildi.

### **3.8. Belirsizlik Bileşenleri**

Pestisit analizlerinde belirsizlik hesaplamaları için UGRL'nin metot validasyonu ve ölçüm belirsizliği rehberi kullanıldı. Açıklamalı uygulama rehberine göre; toplam belirsizlik hesabına dahil edilmesi gereken 2 temel parametre tekrarüretilebilirlik, gerçekliktir. Belirsizliklerin hesaplanma yöntemleri ve birleşik belirsizlik hesaplanmasına ilişkin açıklamalar aşağıda verilmiştir.

Validasyon çalışmalarında elde edilen veriler üzerinden gerçekleştirilen ölçüm belirsizliği hesaplamalarında; tartım, hacim ve sıcaklık belirsizliği gibi bileşenlerin etkileri gerçeklik, tekrarüretilebilirlik sonuçlarına yansdığından, bu bileşenlerden gelen belirsizlikler ayrıca hesaplamalara dahil edilmedi.

SANTE Dokümanında stok çözelti hazırlanması sırasında standart saflığına göre düzeltme yapılması gerektiği bildirildiğinden ve bu şekilde düzeltilmiş tartım yapılarak, standart saflığından gelen belirsizlik ortadan kaldırıldı.

Böylelikle validasyon çalışmaları ile tespit edilen ve toplam belirsizliğin esas bileşenlerini oluşturan aşağıdaki parametrelerden kaynaklanan belirsizlikler kullanıldı.

1.Tekrarüretilebilirlik

2.Gerçeklik

#### 3.9. Birleşik Belirsizlik ve Genişletilmiş Belirsizlik

Belirsizlik kaynaklarının her birinden gelen standart belirsizlik değerleri hesaplandıktan sonra, bu değerler birleşik standart belirsizlik değeri altında birleştirildi. Hesaplanan birleşik standart belirsizlik değeri, belirlenen güven aralığına göre tespit edilen kapsam faktörü (k) ile çarpılarak “genişletilmiş belirsizlik” değeri hesaplandı. Pestisit analizlerinde genel olarak % 95 güven aralığı için k=2 kullanılır.

Bu durumda, genişletilmiş belirsizlik:

$$U_c = k \cdot u_c$$

$U_c$ : Genişletilmiş belirsizlik

$u_c$ : Relatif birleşik belirsizlik

k: Kapsam faktörüdür. % 95 güven aralığı için k=2

Örnek belirsizlik verisi

Toplam Belirsizlik	Etken Adı	Değer		
Parametre	Lufenuron	(X)	$u(X)$	$u(X)/X$
Gerçeklik		1,062	0,0326	0,0307
Tekrarüretilebilirlik		1	0,0689	0,0689
Relatif birleşik belirsizlik				0,0755
Genişletilmiş relatif birleşik belirsizlik				0,1509

Lufenuron etken maddesi için %95 güven aralığında aşağıdaki sonuç hesaplandı.

Genişletilmiş toplam birleşik belirsizlik=Genişletilmiş relatif birleşik belirsizlik

X Ölçüm sonucu

X: Ölçüm sonucu (mg/kg)

Raporlama=  $X \pm (\text{Genişletilmiş relatif birleşik belirsizlik}) * X$

Örnek: Ölçüm sonucu (X): 0,125 mg/kg

Ölçüm Belirsizliği:  $0,125 \times 0,1509 = 0,019$

Raporlama:  $0,125 \pm 0,019$  mg/kg

SANTE ve rehberine göre her bir pestisit etken maddesi için hesaplanmış genişletilmiş ölçüm belirsizlik değeri % 50' nin altında kanıtlandığı durumda; belirsizlik sonuçları %50 değeri kullanılarak hesaplanır ibaresi yer almaktadır. Yapılan çalışmada etken maddeleri için belirsizlikler değerleri %50'nin altında bulunmuştur. Pestisit kalıntısı bulunan örneklerin sonuçları %50 değeri kullanılarak hesaplandı.

### 3.10. Yeterlilik Test Çalışmaları

Analizlerin güvenilirliği için ulusal ve uluslararası karşılaştırılmalı yeterlilik test sonuçlarına katılım sağlandı. Bu konuda uluslararası Fapas kuruluşunun (food chemistry proficiency test report), 19211-19230 nolu domates numunesinde pestisit kalıntısı yeterlilik testine katılım sağlanmış olup, sonuçlar  $z \leq 2$  içinde bulunmuştur.

**Çizelge 3.5.** Yeterlilik çalışma sonuçları

S.No	FAPAS-2016 19211-Domates Etken madde	Atanan Değer ug/kg	Bulunan Değer ug/kg	Z Skoru	Çalışılan Cihaz
1	Biterteonol	51,4	54,39	0,3	LC-MS/MS
2	pp-ddd	118	80,25	-1,5	GC-MS/MS
3	pp-dde	119	138,48	0,8	GC-MS/MS
4	Fenpropathrin	228	217,07	-0,2	LC-MS/MS
5	Fludoxonil	72	71,12	-0,1	LC-MS/MS
6	Gamma-hch	28,8	26,65	-0,3	GC-MS/MS
7	Kresoxin-methyl	101	112,25	0,5	LC-MS/MS
8	Myclobutanil	34,1	38,15	0,5	LC-MS/MS
9	Tebuconazole	33,4	34,5	0,1	LC-MS/MS
10	Thiacloprid	150	182,07	1	LC-MS/MS
S.No	FAPAS-2017 19230-Domates Etken madde	Atanan Değer ug/kg	Bulunan Değer ug/kg	Z Skoru	Çalışılan Cihaz
1	Bifenthrin	126	122,51	-0,1	GC-MS/MS
2	Bromoprylate	101	88,26	-0,6	GC-MS/MS
3	Cypraconazole	49,9	54,58	0,4	LC-MS/MS
4	Ethion	179	154,17	0,7	LC-MS/MS
5	Omethoate	90,4	127,05	1,8	LC-MS/MS
6	Penconazole	28,9	31,75	0,5	LC-MS/MS



#### 4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışılan örneklere; Domates; D, Hıyar; H, Patlıcan; P, Biber; B, Üzüm; Ü, Elma; E, Kayısı; K, olarak kod verildi. Tezde amaç olarak belirlenen 4 bölümün sonuçları aşağıda verilmiştir.

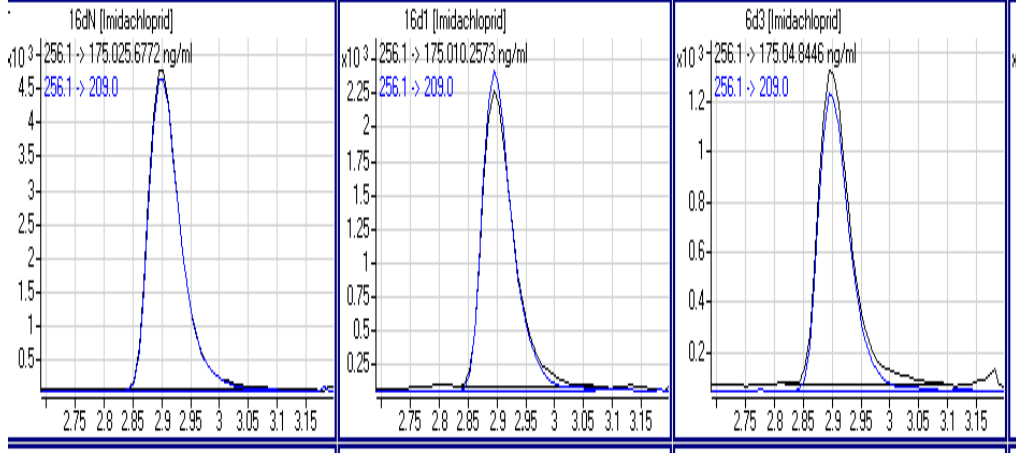
##### 4.1.Hasat Dönemi Öncesi Uygulanan Tarım İlaçlarının İzlenebilir Sonuçları

Mart-Eylül döneminde yetiştirilen domates, patlıcan, hıyar ürünlerine hasat döneminden önce (temmuz ağustos) aylarında zararlılara ve funguslara karşı bitki koruma ürünleri atılarak, aktif (etken ) maddelerin etki sürelerine göre takibi yapıldı.

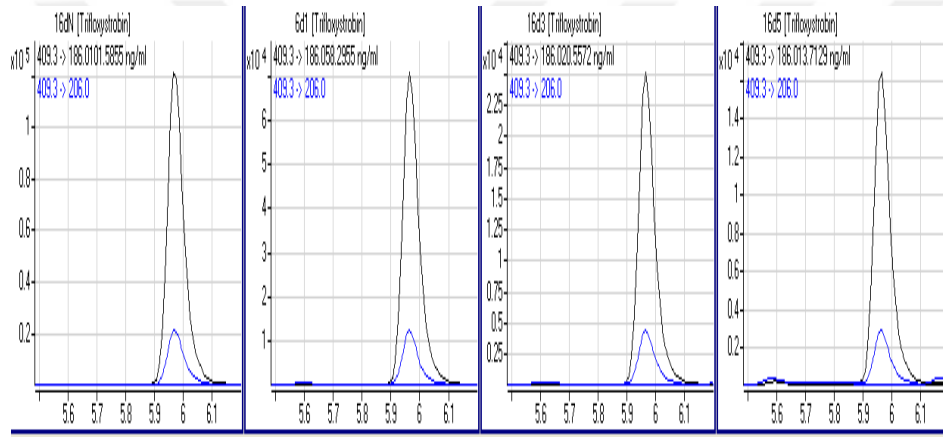
Her bir ürün için kontrol deneme yeri ilaçlanmadı.30 çalışmanın sonuçları aşağıda verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Hasat öncesi atılan tarım ilaçların izlenebilir sonuçları

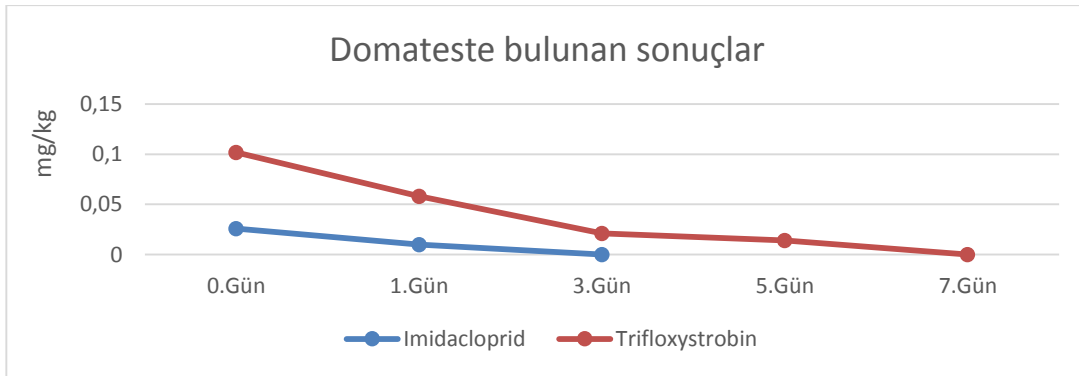
Örnek	Etken Madde	0.gün mg/kg	1.gün mg/kg	3.gün mg/kg	5.gün mg/kg	7.gün mg/kg	10.gün mg/kg
D1 Kontrol gurubu		T.E.D.B					
H1 Kontrol gurubu		T.E.D.B					
P1 Kontrol gurubu		T.E.D.B					
D-2	Imidacloprid	0,026 ± 0,013	0,010 ±0,005	T.E.D.B			
H-2	Imidacloprid	0,186±0,93	0,028 ±0,014	0,020 ±0,010	T.E.D.B		
P-2	Imidacloprid	0,096 ±0,048	0,044±0,022	0,041±0,021	0,023±0,012	0,018±0,09	T.E.D.B
D-3	Trifloxystrobin	0,102±0,051	0,058±0,029	0,021±0,011	0,014±0,007	T.E.D.B	
H-3	Trifloxystrobin	0,129±0,065	0,03±0,015	0,024±0,012	T.E.D.B		
P-3	Trifloxystrobin	0,063±0,032	0,050±0,025	0,041±0,021	0,034±0,017	T.E.D.B	
	D=Domates	H= Hıyar	P=Patlıcan	T.E.D.B=≤0,010			



Şekil 4.1 . Domateste Imidacloprid etken madde kromotogramları



Şekil 4.2 .Domateste Trifloxystrobin etken madde kromotogramları



Şekil 4.3. Hasat öncesi domateste bulunan etken maddelerin degradasyon grafiği

Çizelge 4.1’ deki domates sonuçları ve grafiklere göre değerlendirme yapıldığında Imidacloprid etken maddesi için;

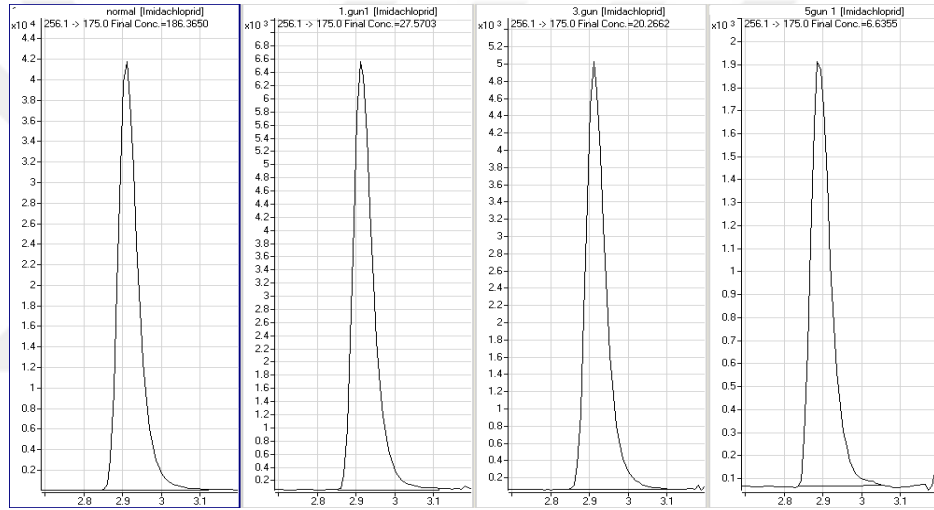
0.gün ile 1. gün arasında pestisit etken maddesinin % 60 oranında bozulduğu etkisini yitirdiği gözükmekte. 3. Gün sonunda T.E.D.B olduğu anlaşılmaktadır.

Trifloxystrobin etken maddesi üzerinde değerlendirme yapıldığında;

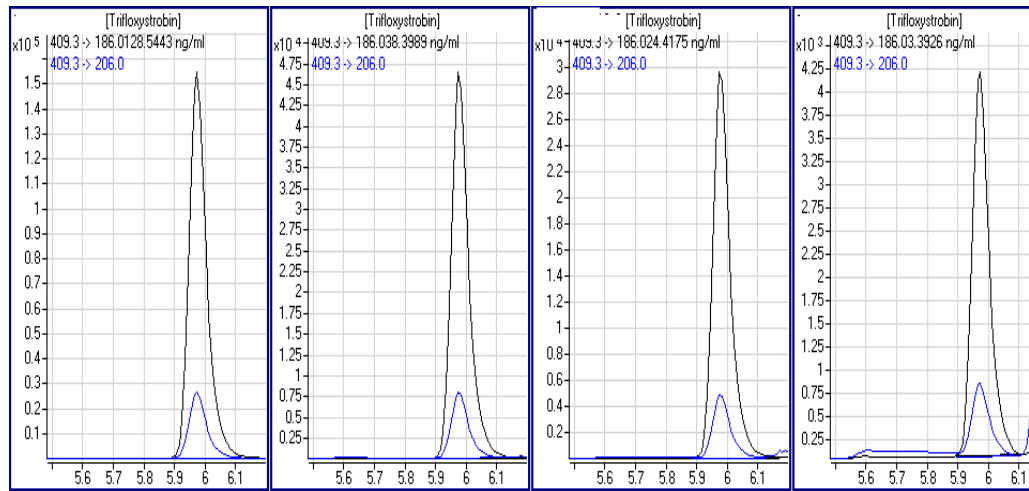
0.gün ile 1. gün arasında etken maddesinin % 43 oranında bozulduğu etkisini yitirdiği gözükmekte. 1. Gün ile 3.gün arasında bozulmanın yüksek olduğu 3.gün sonunda % 79 civarında,

3.ile 5. gün arasında bozulmanın yavaşlayarak devam ettiği 5.gün sonunda %86 oranında ve 7. günün sonunda T.E.D.B olduğu anlaşılmakta.

Hıyar örnekleri için değerlendirmeler aşağıda verilmiştir.

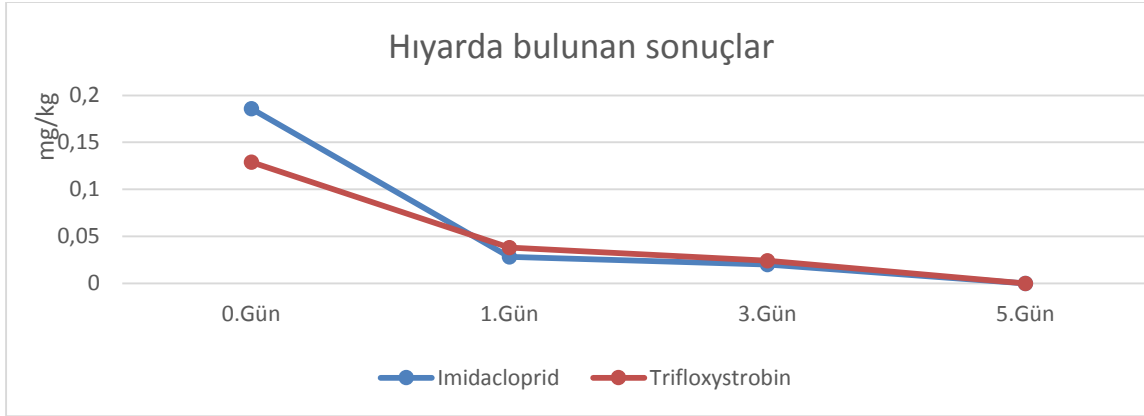


Şekil 4.4 .Hıyarda Imidacloprid etken madde kromotogramları



Şekil 4.5 .Hıyarda Trifloxystrobin etken madde kromotogramları





Şekil 4.6.Hasat öncesi hıyarda bulunan etken maddelerin degradasyon grafiği

Hıyar örneklerinde çizelge 4.1' deki sonuçlar ve grafikler değerlendirildiğinde Imidacloprid etken maddesi için;

0.gün ile 1. gün arasında %85 oranında bozulduğu etkisini yitirdiği,

1. Gün ile 3.gün arasında bozulmanın devam ettiği ancak bozulma hızının düştüğü 3. gün sonunda % 90 civarında,

5. Günde T.E.D.B altında kaldığı anlaşılmaktadır

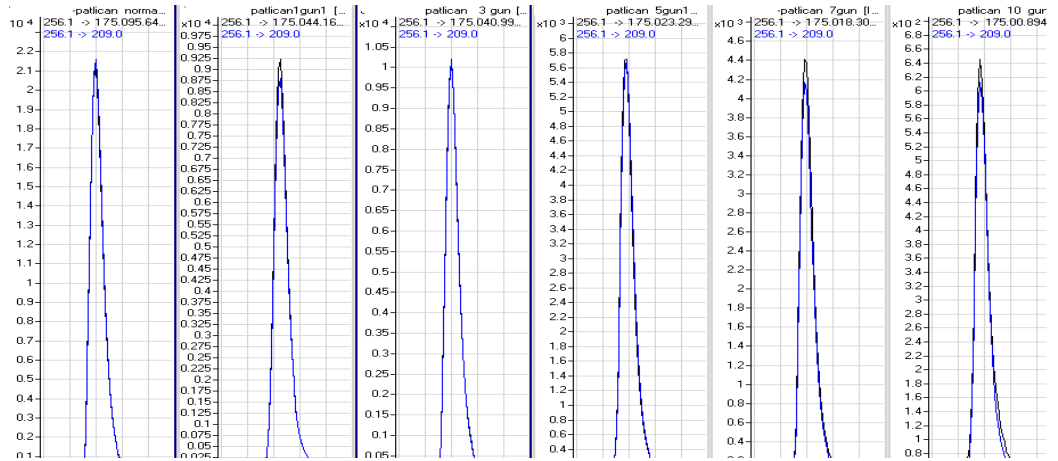
Trifloxystrobin etken maddesi üzerinde değerlendirme yapıldığında;

0.gün ile 1. gün arasında etken maddesinin %71 oranında bozulduğu etkisini yitirdiği,

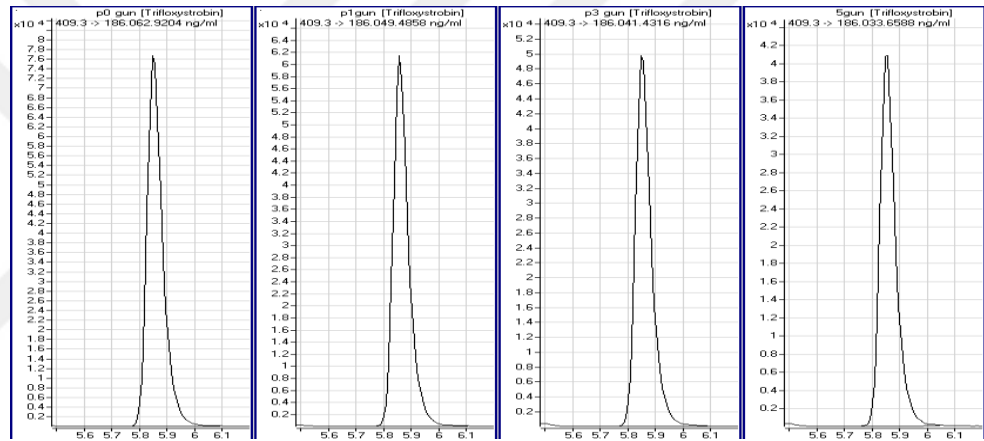
1. Gün ile 3.gün arasında bozulmanın devam ettiği ancak bozulma hızının düştüğü 3. gün sonunda % 81 civarında olduğu

5. Günde bulunan sonuçların T.E.D.B. olduğu görülmekte.

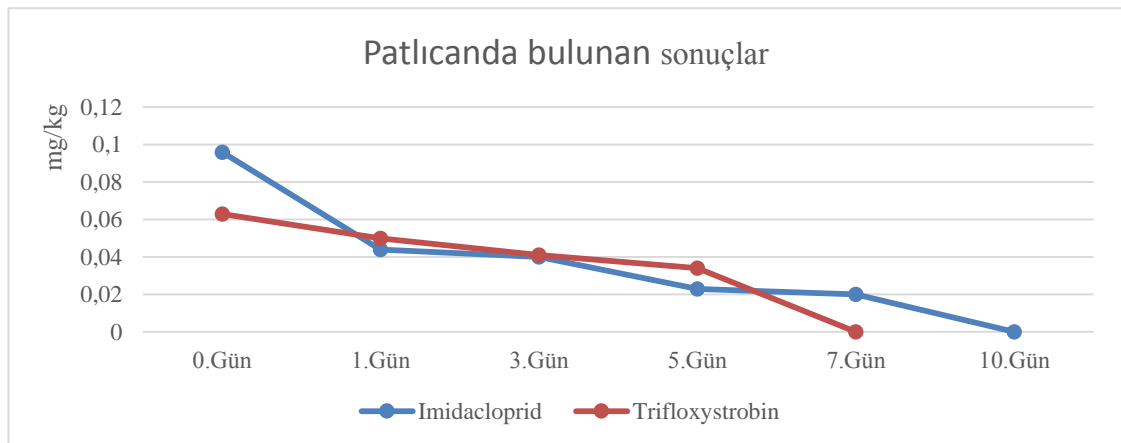
Patlıcan örnekleri için değerlendirmeler aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.7. Patlıcanda Imidacloprid etken madde kromotogramları



Şekil 4.8. Patlıcanda Trifloxystrobin etken madde kromotogramları



Şekil 4.9. Hasat öncesi patlıcanda bulunan etken maddelerin degradasyon grafiği

Çizelge 4.1 deki patlıcan için bulunan sonuçlar ve grafiklere göre değerlendirme yapıldığında Imidacloprid etken maddesi için;

0.gün ile 1. gün arasında etken maddesinin % 54 oranında bozulduğu etkisini yitirdiği gözlenmekte.

1. Gün ile 3.gün arasında bozulmanın devam ettiği ancak bozulmanın yavaş olduğu gözükmekte.3.Gün sonunda %57 oranında bozulduğu,

3. İle 5.gün arasında bozulmanın daha hızlı olduğu, 5. gün sonunda % 76 seviyelerinde olduğu,

5.gün ile 7.gün arasında bozulmanın stabil olarak devam ettiği 7. gün sonunda % 88 oranında bozulduğu, 10. gün sonunda T.E.D.B altında gözükmekte.

Trifloxystrobin etken maddesinin üzerinde değerlendirme yapıldığında;

0.gün ile 1. gün arasında etken maddesinin % 21 oranında bozulduğu etkisini yitirdiği gözlenmekte.

1. gün ile 3.gün arasında bozulmanın devam ettiği gözükmekte. 3. Gün sonunda % 35 oranında bozulduğu,

3. İle 5.gün arasında bozulmanın stabil devam ettiği 5.gün sonunda % 46 seviyelerinde olduğu,

5.gün ile 7.gün arasında bozulmanın yüksek olduğu ve 7. gün sonunda T.E.D.B olduğu gözükmekte.

Domates, Hıyar ve Patlıcan örnekleri için genel olarak değerlendirme yapıldığında; Imidacloprid etken maddesinin etki süresinin perspektifinde 7 gün yazılmaktadır. İlacın ilk uygulama süresiyle son süre arasındaki bozulmasına bakıldığında domates ve salatalıkta etki süresinden önce bozulduğu, patlıcanda ise etki süresi (7.Gün) içinde yaklaşık % 88 oranında bozulduğu tespit edildi.

İlaç etken maddesinin bozulma oranlarının ürünlerde farklı etki ettiği, genelde etki süresi içinde yüksek oranda bozulduğu ve bu nedenle bu ürünler için uygun olduğu belirlendi. Bozulmanın genelde 0 ile 1.gün daha yüksek olduğu göze çarpmakta. Ürün bazında farklı etkilerin olması ürünlerin fiziksel (şekli, kabuk yapısı, rengi vs) ve kimyasal yapılarının kendine has özellikte olduğundan ileri geldiği söylenebilir.

Trifloxystrobin etken maddesi üzerinde değerlendirme yapıldığında zirai ilaç'ın etki süresinin perspektifinde 3 gün yazılmaktadır. İlacın ilk uygulama süresiyle son süre arasındaki bozulma oranına bakıldığında domateste 3.gün sonunda %79 civarında, hıyarda % 81 civarında ve patlıcanda % 35 oranında bozulduğu gözükmemekte. Bozulmanın genelde 0 ile 1.gün daha yüksek olduğu göze çarpmakta. İlacın domates ve hıyarda etki süresi içinde yüksek oranda bozulmasına karşın patlıcanda bu oran düşük gözükmemektedir.

Yapılan literatür taramasında birebir aynı etken maddesi ile çalışmaya rastlanmadı. Ancak farklı etken maddeleri ile yapılan bazı çalışmalar aşağıda verildi.

Zeren ve ark. (2003) İçel ilinde hıyar ve domateste yapılan çalışmada sera koşullarında dichlorvos ve methamidophos'un parçalanma zamanını araştırmışlar. Bu amaçla ilaçlamadan önce ve ilaçlamadan 3, 7, 10, 14 ve 21 gün sonra örnekler alınarak gaz kromatografi cihazında kantitatif analizler yapmışlar. Çalışma sonucunda İçel koşullarında dichlorvos'un domatesteki parçalanma süresi 10 gün, hıyarda 7 gün olduğu methamidophos'un parçalanma süresinin ise her iki sebze için en az 21 gün olduğunu tespit etmişler.

Altındağ ve Özgökçe (2005), örtü altı hıyar yetiştiriciliğinde dichlorvos ve dicofol uygulamalarından sonra kalıntı miktarını belirlediği çalışmalarında; hıyarda dichlorvos'un 5. günde ve dicofol'un 9. gündeki kalıntı miktarlarının, tolerans değerlerinin üzerinde olduğu belirlenmiş, 13. günde alınan örneklerde ise kalıntı miktarlarının tespit edilebilir düzeyin altına düştüğü saptamışlar.. Kalıntı miktarlarının, zamana bağlı olarak azaldığını regresyon analizi ile doğrulamışlar.

Öztekin (2005) tarafından yapılan çalışmada zirai mücadele teknik talimatına uygun doz ve bu dozun iki katı doz ile ilaçlanan şeftali ağaçlarından alınan şeftalilerde diazinon, methidathion ve bromopropylate etken maddelerin kantitatif analizlerini yapmış

Normal doz ilaçlaması yapılan şeftalilerde hasat için önerilen 15 günlük süre sonunda diazinon ortalama kalıntı miktarı  $78.44 \pm 8.47 \mu\text{g.kg}^{-1}$ , bulmuştur. Tespit ettiği kalıntı miktarının Türk Gıda Kodeksi'nde  $300 \mu\text{g/ kg}$  olarak bildirilen kabul edilebilir en yüksek değerinin altında olduğunu belirtmiş.

Normal doz ilaçlaması yapılan şeftalilerde hasat için önerilen 21 günlük süre sonunda methidathion ortalama kalıntı miktarı  $120.70 \pm 7.80 \mu\text{g.kg}^{-1}$  bulmuştur. Bulunan kalıntı miktarlarının Türk Gıda Kodeksi'nde  $200 \mu\text{g.kg}^{-1}$  olarak bildirilen tolerans sınırları içerisinde yer aldığını belirtmiştir.

Normal doz ilaçlaması yapılan şeftalilerde hasat için önerilen 21 günlük süre sonunda bromopropylate ortalama kalıntı miktarı  $1551.30 \pm 46.84 \mu\text{g.kg}^{-1}$  olarak tespit etmiş. Türk Gıda Kodeksi'nde bromopropylate'nin meyvelerdeki kabul edilebilir en yüksek kalıntı değeri  $200 \mu\text{g.kg}^{-1}$  olduğunu belirtmiş. Bulunan kalıntı miktarlarının izin verilen tolerans değerinin üzerinde olduğunu bildirmiştir.

Akyüz (2014) Bursa ili'nde Granny Smith elma çeşidinde pyridaben ve tebuconazole etken maddeleri içeren pestisitlerin bahçe koşullarında elmada bıraktığı kalıntı miktarları, bu etkili maddeler için son ilaçlama ile hasat arasındaki bekleme sürelerinde yarılanma ömürlerini belirlemek amacıyla yaptığı çalışmada; ilaçlama tarihinden 1, 6, 14, 21 gün sonra alınan meyveler üzerindeki pestisit kalıntılarını; pyridaben etkili maddeler için sırasıyla 0.5745, 0.1405, 0.1365, 0.075 ppm, tebuconazole için ise 0.4175, 0.16, 0.108, 0.046 ppm olarak saptamıştır.

Pyridaben ve tebuconazole etkili maddelerinin bozunma seyirlerini ortaya koymak için çizilen regresyon grafikleri değerlendirdiğinde; ilaçlamanın teknik talimatlara uygun yapılması, pyridabenin Türkiye toleransı olan 0.5 ppm ve tebuconazolün 1 ppm'lik toleransı göz önüne alınması durumunda, son ilaçlama ile hasat arasındaki 21 günlük bir sürenin bırakılmasının uygun olacağını tespit etmiş.

Yukarıdaki çalışmalarda genelde ilaçlama ile hasat arasındaki sürelerde ilaçların etkisini yitirdiği ve hasat sürelerine dikkat edilmesi durumunda bir sorun teşkil etmeyeceği gözükmemekte.

Tespit ettiğimiz sonuçlara göre imidacloprid ve trifloxstrobilin etken maddelerinde tavsiye edilen süre içinde domates, hıyar ve patlıcanda Diyarbakır şartlarında yüksek oranda bozunduğu ve etkisini yitirdiği belirlendi.

Bulduğumuz sonuçlar literatür verileriyle benzerlik göstermektedir.

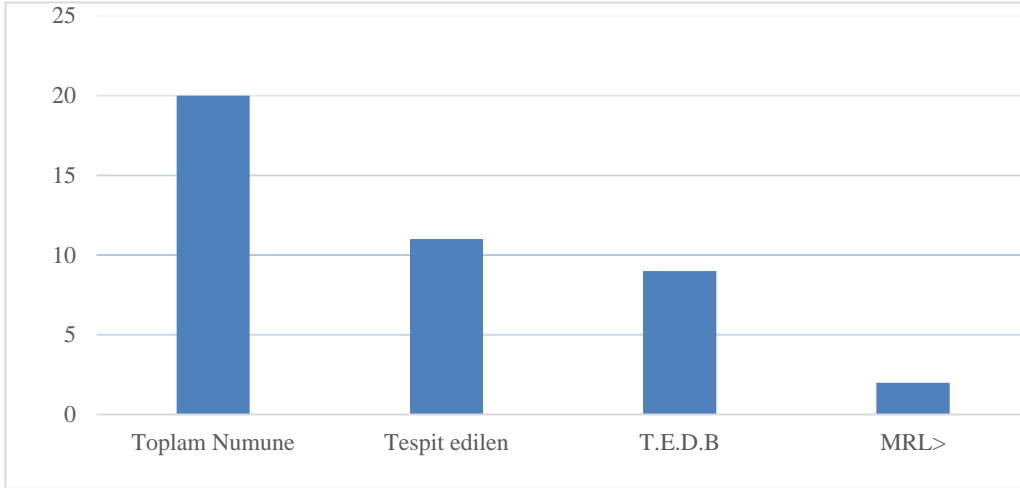
## 4.2.Üreticiden Toplanan Meyve Sebzelerde Bulunan Sonuçlar

### 4.2.1 Domates Örneklerinde Bulunan Sonuçlar

Üreticiden toplanan 20 adet domates örnekleri için GC-MS/MS ve LC/MS/MS cihazında toplam 223 etken maddesinde pestisit kalıntısı çalışılmış, bulunan sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.2. Domates örneklerinin sonuçları

Örnek	Tespit Edilen Etken Madde	Hesaplanan sonuç mg/kg	Ölçüm Belirsizliği ±	MRL değeri mg/kg	Kıyaslama
D-4	T.E.D.B				<LoQ
D-5	T.E.D.B				<LoQ
D-6	Chlorpyrifos	0,016	± 0,008	0,010	< MRL
D-7	Chlorpyrifos	0,011	± 0,006	0,010	< MRL
D-8	Chlorpyrifos	0,027	± 0,014	0,010	>MRL
D-9	Chlorpyrifos	0,019	± 0,009	0,010	< MRL
D-10	Chlorpyrifos	0,167	± 0,084	0,010	>MRL
D-11	T.E.D.B				<LoQ
D-12	T.E.D.B				<LoQ
D-13	T.E.D.B				<LoQ
D-14	T.E.D.B				<LoQ
D-15	T.E.D.B				<LoQ
D-16	T.E.D.B				<LoQ
D-17	T.E.D.B				<LoQ
D-18	Acetamiprid	0,015	± 0,008	0,2	< MRL
D-19	Acetamiprid	0,096	± 0,048	0,2	< MRL
D-20	Azoxystrobin	0,020	± 0,010	3	< MRL
D-21	Acetamiprid	0,015	± 0,008	0,2	< MRL
D-22	1-Azoxystrobin	0,315	± 0,158	3	< MRL
	2-Difencanozale	0,039	± 0,020	2	< MRL
D-23	Acetamiprid	0,018	± 0,009	0,2	< MRL



**Şekil 4.10.** Domates örneklerinde bulunan etken maddelerin grafiksel gösterimi

Domates örneklerinde tespit edilen pestisit etken maddeleri için MRL değerleri yanlarına yazılmıştır. Araştırma sonuçlarına göre 20 örneğin 9 tanesinde hiçbir etken maddesine rastlanmamıştır.

11 örnekte genelde tek etken maddesi olmak üzere bir veya daha fazla pestisit kalıntısı tespit edilmiştir.

Bulunan etken maddeleri Chlorpyrifos, Acetamiprid, İprodione, Azoxystrobin, Difencanozale'dir.

Farklı örneklerde aynı etken maddelerinin kullanılması üreticilerin tercihlerinin aynı olduğunu göstermekte.

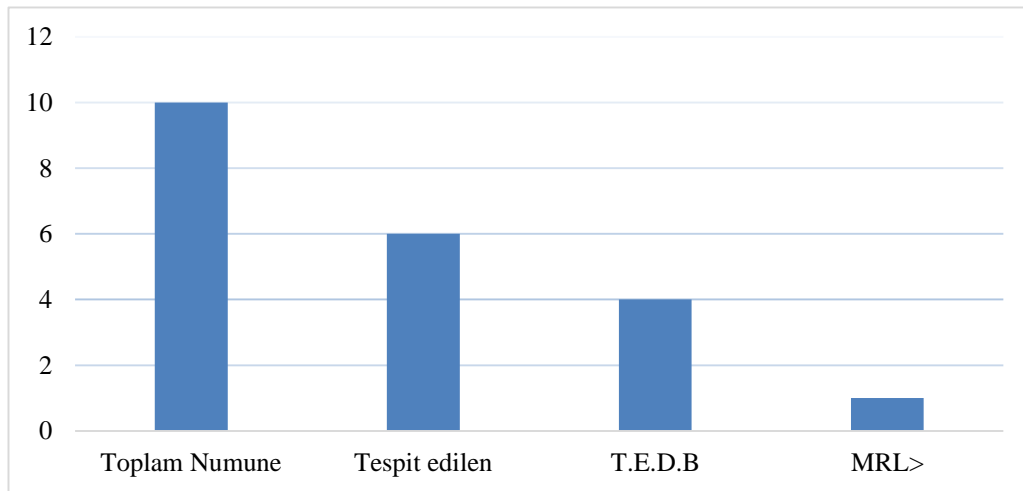
Örneklerin 2 tanesi limiti aşmıştır. Limitlerin aşılması tüketici açısından kaygı vericidir.

#### 4.2.2.Hıyar Örneklerinde Bulunan Sonuçlar

Üreticiden toplanan 10 adet hıyar örneklerinde GC-MS/MS ve LC/MS/MS cihazında toplam 223 etken maddesinde pestisit kalıntısı çalışılmış, sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.3. Hıyar örneklerinin sonuçları

Örnek kodu	Tespit Edilen Etken Madde	Hesaplanan sonuç mg/kg	Ölçüm Belirsizliği ±	MRL değeri mg/kg	Kıyaslama
H-4	Acetamiprid	0,015	±0,008	0,3	< MRL
H-5	Acetamiprid	0,020	± 0,010	0,3	<MRL
H-6	Chlorpyrifos	0,089	±0,045	0,010	>MRL
H-7	T.E.D.B				<LoQ
H-8	Malathion	0,016	±0,008	0,02	< MRL
H-9	T.E.D.B				<LoQ
H-10	Acetamiprid	0,034	±0,017	0,3	< MRL
H-11	Dieldrin	0,018	±0,009	0,010	< MRL
H-12	T.E.D.B				<LoQ
H-13	T.E.D.B				<LoQ



Şekil 4.11.Hıyar örneklerinde bulunan etken maddelerin grafiksel gösterimi

10 örneğin 4 tanesinde hiçbir etken maddesine rastlanmamıştır. 6 tanesinde ise 1'er etken madde ye rastlanmıştır. Çıkan sonuca göre hıyar 'da Dieldrin ve Acetamiprid, Chlorpyrifos, Malathion etken maddelerinin kullanıldığı gözlenmekte. Farklı örneklerde aynı etken maddesinin kullanılması üreticilerin tercihlerinin aynı olduğu veya benzer zararlının, hastalığın olduğunu göstermekte. Örneklerin 1 tanesi limiti aşmıştır. 9



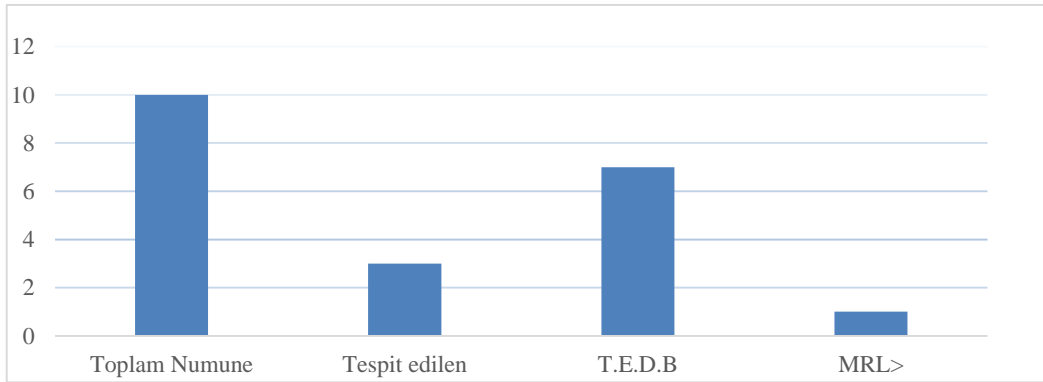
örnekte MRL değerinin altında değerler bulunmuş. Bu durum tüketici ve üretici açısından sevindiricidir.

#### 4.2.3.Biber Örneklerinde Bulunan Sonuçlar

Üreticiden toplanan 10 adet biber örneklerinde GC-MS/MS ve LC/MS/MS cihazında toplam 223 etken maddesinde pestisit kalıntısı çalışılmış, sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.4. Biber örneklerinin sonuçları

Örnek	Tespit Edilen Etken Madde	Hesaplanan sonuç mg/kg	Ölçüm Belirsizliği ±	MRL değeri mg/kg	Kıyaslama
B-1	T.E.D.B				<LoQ
B-2	T.E.D.B				<LoQ
B-3	Chlorpyrifos	0,058	±0,029	0,010	>MRL
B-4	T.E.D.B				<LoQ
B-5	Acetamiprid	0,130	±0,065	0,3	< MRL
B-6	Azoxystrobin	0,242	±0,121	3	< MRL
B-7	T.E.D.B				<LoQ
B-8	T.E.D.B				<LoQ
B-9	T.E.D.B				<LoQ
B-10	T.E.D.B				<LoQ



Şekil 4.12. Biber örneklerinde bulunan etken maddelerin grafiksel gösterimi

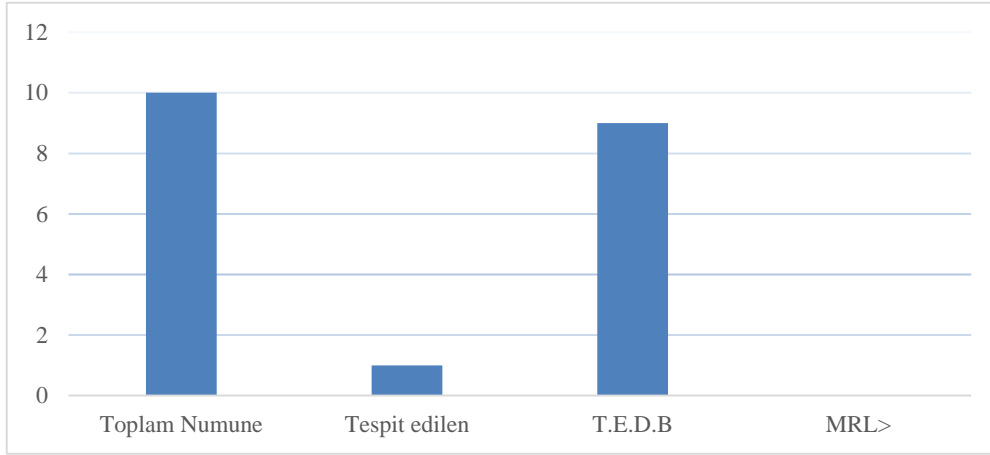
10 örneğin 7 tanesinde hiçbir etken maddesine rastlanmamıştır.3 tanesinde ise 1'er etken madde ye rastlanmıştır. Çıkan sonuca göre biber 'de Chlorpyrifos, Acetamiprid, Azoxystrobin etken maddelerinin kullanıldığı tespit edildi.Örneklerden bir tanesinde MRL'in üstünde değer bulunmuştur. Geriye kalan 9 örnekte limit aşılmadığı tespit edilmiştir.

#### 4.2.4. Patlıcan Örneklerinde Bulunan Sonuçlar

Üreticiden toplanan 10 adet patlıcan örneklerinde GC-MS/MS ve LC/MS/MS cihazında toplam 223 etken maddesinde pestisit kalıntısı çalışılmış, sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.5. Patlıcan örneklerinin sonuçları

Örnek	Tespit Edilen Etken Madde	Hesaplanan sonuç mg/kg	Ölçüm Belirsizliği ±	MRL değeri mg/kg	Kıyaslama
P-4	T.E.D.B				<LoQ
P-5	T.E.D.B				<LoQ
P-6	T.E.D.B				<LoQ
P-7	T.E.D.B				<LoQ
P-8	T.E.D.B				<LoQ
P-9	T.E.D.B				<LoQ
P-10	T.E.D.B				<LoQ
P-11	T.E.D.B				<LoQ
P-12	T.E.D.B				<LoQ
P-13	Acetamiprid	0,043	±0,022	0,2	< MRL



**Şekil 4.13.** Patlıcan örneklerinde bulunan etken maddelerin grafiksel gösterimi

10 örneğin 9 tanesinde hiçbir etken maddesine rastlanmamıştır.1 tanesinde ise 1'er etken madde ye rastlanmıştır.

Çıkan sonuca göre patlıcanda çok fazla ilaç kullanımının olmadığı veya ilaç hasat dönemine dikkat edildiği görülmekte.

Bulunan etken maddesi diğer sebzelerde' de kullanılan Acetamiprid etken maddesi ile aynı olduğu görülmekte.

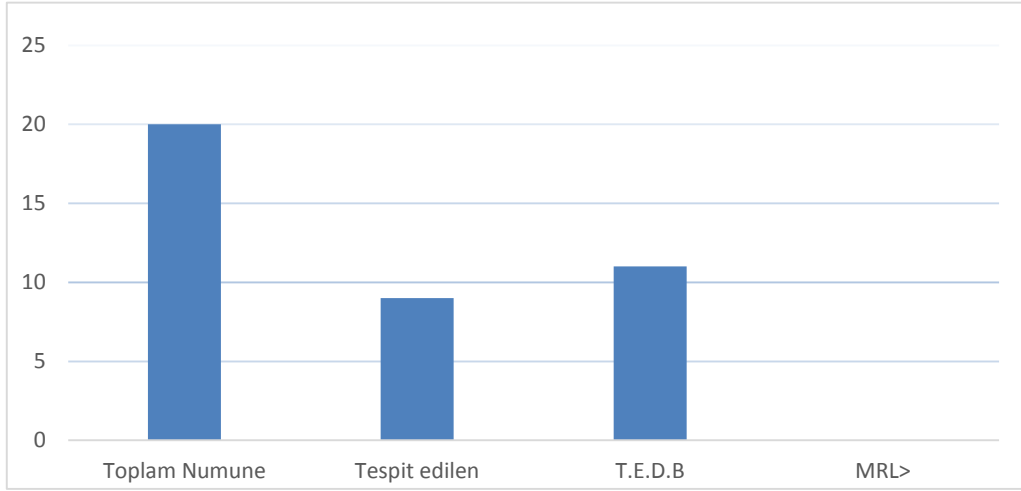
Örneklerin hiç biri limiti aşmamıştır limitlerin aşılması halk sağlığı ve üretici açısından istenilen bir durumdur.

#### **4.2.5.Üzüm Örneklerinde Bulunan Sonuçlar**

Üreticiden toplanan 20 adet üzüm örneklerinde GC-MS/MS ve LC/MS/MS cihazında toplam 223 etken maddesinde pestisit kalıntısı çalışılmış, sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.6. Üzüm örneklerinin sonuçları

Örnek	Tespit Edilen Etken Madde	Hesaplanan sonuç mg/kg	Ölçüm Belirsizliği ±	MRL değeri mg/kg	Kıyaslama
Ü-1	T.E.D.B				<LoQ
Ü-2	Boscalid	0,020	±0,010	5	<LoQ
Ü-3	Triticanozole	0,018	±0,009	0,01	< MRL
Ü-4	T.E.D.B				<LoQ
Ü-5	T.E.D.B				<LoQ
Ü-6	Tebuconazole	0,022	±0,011	0,5	< MRL
Ü-7	T.E.D.B				<LoQ
Ü-8	T.E.D.B				<LoQ
Ü-9	T.E.D.B				<LoQ
Ü-10	T.E.D.B				<LoQ
Ü-11	T.E.D.B				<LoQ
Ü-12	T.E.D.B				<LoQ
Ü-13	1-Azoxystrobin	0,073	±0,037	2	< MRL
	2-Difenconazole	0,033	±0,017	3	< MRL
Ü-14	1-Azoxystrobin	0,071	±0,036	2	< MRL
	2-Difenconazole	0,034	±0,017	3	< MRL
Ü-15	T.E.D.B				<LoQ
Ü-16	T.E.D.B				<LoQ
Ü-17	Azoxystrobin	0,054	±0,027	2	< MRL
Ü-18	1-Tridiamneol	0,434	±0,217	2	< MRL
	2-Trifloxstrobin	0,043	±0,022	3	< MRL
Ü-19	Tridiamneol	0,109	±0,055	2	< MRL
Ü-20	Tebuconazole	0,113	±0,057	0,5	< MRL



**Şekil 4.14.** Üzüm örneklerinde bulunan etken maddelerin grafiksel gösterimi

20 örneğin 11 tanesinde hiçbir etken maddesine rastlanmamıştır.6 tanesinde 1'er, 3 örnekte ise 2 şer tane etken madde olmak üzere 9 örnekte kalıntı tespit edilmiştir.

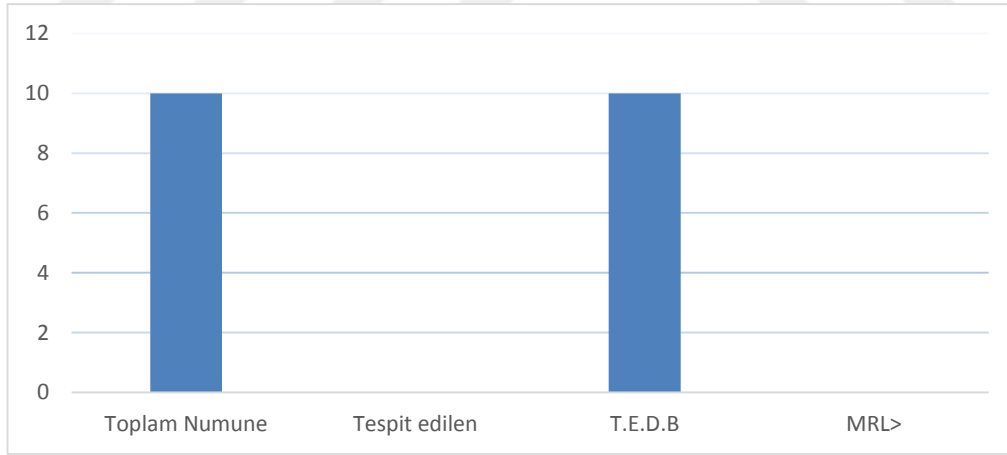
Araştırma sonuca göre üzüm yetiştiricileri birçok farklı etken maddesini kullanmıştır. Tebuconazole ve Azoxystrobin bağlarda en çok kullanılan etken maddesi olarak gözükmektedir. Örneklerin hiç biri limiti aşmamıştır

#### **4.2.6.Elma Örneklerinde Bulunan Sonuçlar**

Üreticiden toplanan 10 adet elma örneklerinde GC-MS/MS ve LC/MS/MS cihazında toplam 223 etken maddesinde pestisit kalıntısı çalışılmış, sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.7. Elma örneklerinin sonuçları

Örnek	Tespit Edilen Madde	Etken	Hesaplanan sonuç mg/kg	Ölçüm Belirsizliği ±	MRL değeri mg/kg	Kıyaslama
E-1	T.E.D.B					<LoQ
E-2	T.E.D.B					<LoQ
E-3	T.E.D.B					<LoQ
E-4	T.E.D.B					<LoQ
E-5	T.E.D.B					<LoQ
E-6	T.E.D.B					<LoQ
E-7	T.E.D.B					<LoQ
E-8	T.E.D.B					<LoQ
E-9	T.E.D.B					<LoQ
E-10	T.E.D.B					<LoQ



Şekil 4.15. Elma örneklerinde bulunan etken maddelerin grafiksel gösterimi

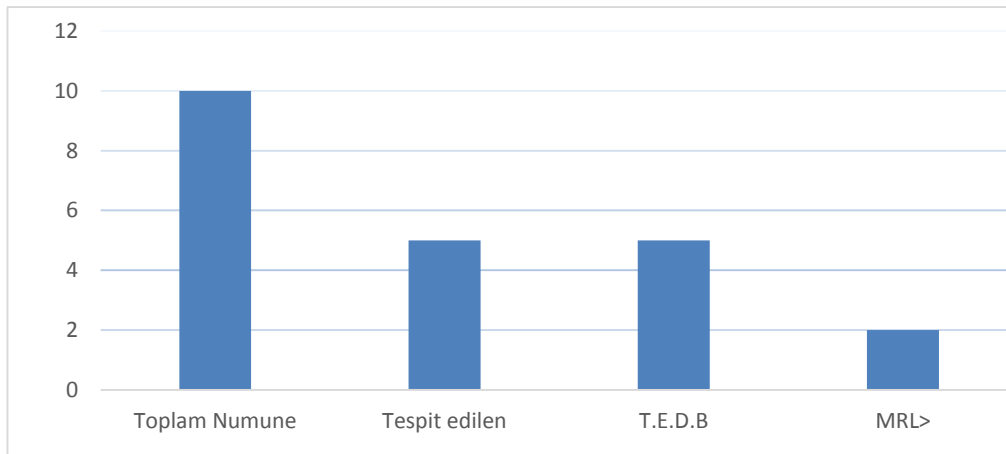
10 örneğin hiçbirinde herhangi bir etken maddeye rastlanmadı. Elmada ilaç ve hasat arası sürenin beklendiği veya ilaç kullanımının az olduğunu göstermekte. Limitlerin aşılmaması tüketici ve üretici açısından sevindiricidir.

#### 4.2.7.Kayısı Örneklerinde Bulunan Sonuçlar

Üreticiden toplanan 10 adet Kayısı örneklerinde GC-MS/MS ve LC/MS/MS cihazında toplam 223 etken maddesinde pestisit kalıntısı çalışılmış, sonuçlar aşağıda verilmiştir.

**Çizelge 4.8.** Kayısı örneklerinin sonuçları

Örnek	Tespit Edilen Etken Madde	Hesaplanan sonuç mg/kg	Ölçüm Belirsizliği $\pm$	MRL değeri mg/kg	Kıyaslama
K-1	Malathion	0,121	$\pm 0,061$	0,02	>MRL
K-2	Tebucanozole	0,513	$\pm 0,257$	0,6	< MRL
K-3	Primicarb	0,511	$\pm 0,256$	3	< MRL
K-4	T.E.D.B				<LoQ
K-5	T.E.D.B				<LoQ
K-6	T.E.D.B				<LoQ
K-7	Dodine	0,220	$\pm 0,110$	0,09	>MRL
K-8	T.E.D.B				<LoQ
K-9	T.E.D.B				<LoQ
K-10	Acetamiprid	0,129	$\pm 0,065$	0,8	< MRL



**Şekil 4.16.** Kayısı örneklerinde bulunan etken maddelerin grafiksel gösterimi

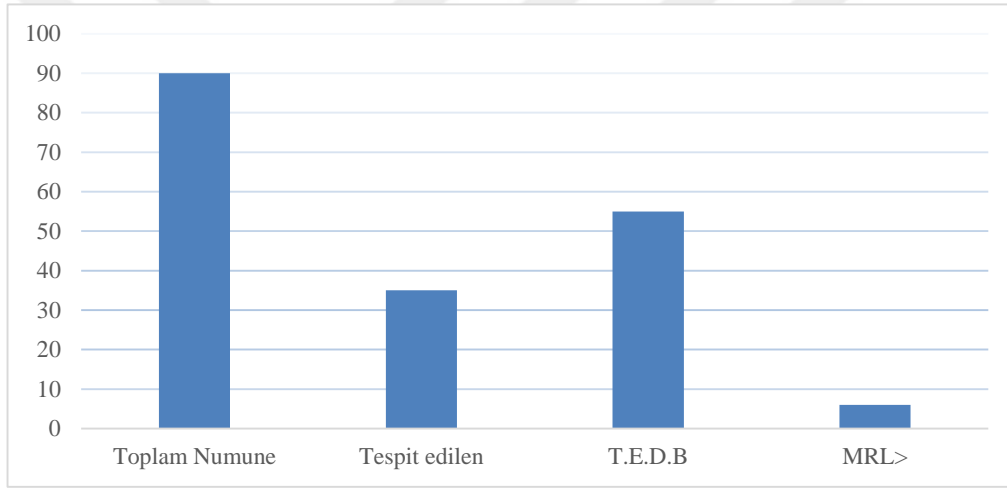
10 örneğin 5 tanesinde hiçbir etken maddesine rastlanmamıştır. 5 tanesinde ise 1'er etken madde ye rastlanmıştır. Çıkan sonuca göre Kayısıda 'da Malathion,

Tebucanozole, Pirimicarb, Dodine ve Acetamiprid etken maddelerinin kullanıldığı gözlenmekte.

Tespit edilen etken maddelerden 2 tanesinin MRL değerlerin üstünde geri kalan etken maddelerin limitlerin altında olduğu gözükmemekte.

Toplamda 7 farklı meyve sebze de 90 örnekte 223 etken maddesinin LC-MS/MS ve GC-MS/MS cihazlarıyla analizleri yapıldı. 55 örnekte (% 61) herhangi bir etken maddesine rastlanmadı. 35 örneğin (% 39 ), 31 tanesinde (%34) tek etken maddesi 4 örnekte (% 5) ise 2 etken maddesi tespit edildi.

Tespit edilen etken maddelerden 6 tanesinin (%7) sinin MRL değerinin üstünde olduğu tespit edildi.



Şekil 4.17. Tüm örneklerde bulunan etken maddelerin grafiksel gösterimi

Bulduğumuz sonuçları literatür ile karşılaştırdığımızda aşağıdaki çalışmalar ile benzer sonuçlar elde ettiğimizi belirledik. Aşağıda benzer literatür çalışmaları verildi

Vidal ve ark.(2002) yılında İspanya'da 7931 adet meyve sebze örneğinde yapmış oldukları kalıntı analizlerinde 112 örnekte bulunan kalıntı değerlerinin MRL'nin üzerinde olduğunu belirlemişler. MRL değerlerinin üzerinde tespit edilen numunelerin; biber, salatalık, domates ve sakız kabağı olduğunu aktarmışlar.

Otteneder ve Majerus (2005) Almanya, Lüksemburg ve Ahr bölgesinden hasat edilen 82 adet üzüm ve bunlardan elde edilen şaraplardaki pestisit kalıntı düzeyleri incelemişler. Çalışma sonuçlarına göre üzüm örneklerinde toplam 22 aktif madde tespit



etmişler, şaraplarda ise pyrimethanil, metalaxyl, azoxystrobin, cyprodinil ve fenhexamid aktif maddelerini bulduklarını belirtmişler.

Tatlı (2006 ) Ege Bölgesinde üretilen ve insan tüketimine sunulan alanlardan topladığı 128 adet yaş meyve-sebze (çilek, domates, enginar, taze incir, kiraz, patates, şeftali, taze üzüm, zeytin) ve kurutulmuş gıda (kuru incir, kuru üzüm) örneklerinde yaygın olarak kullanılan 50 adet etken maddesi analizi yapmış. Analiz sonuçlarına göre domates, enginar, taze incir, kuru incir ve patates örneklerinde tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlamamış. Diğer örneklerinde ise 50 adet etken maddeden 1 veya daha fazla etken maddesi tespit etmiş. Çilek'te (diclorvos, procymidone) ve zeytin'de(dimethoate, parathion,methy)l etken maddelerini MRL değerlerin üstünde tespit etmiş.

Zawiyah ve ark. (2007) Malezyada marketlerden topladıkları meyve Sebzelerde 6 adet organoklorlu (gamma-HCH, heptachlor, aldrin, dieldrin, endrin ,captafol,) ve 3 adet pyrethroid (permethrin, cypermethrin ve fenvalerate) pestisit kalıntılarını incelemişler.Sadece bir etken maddesi tespit etmişler.302 adet sebze örneğin 38 tanesinde ortalama 0,47 mg.kg-1 cypermethirin etken maddesi bulmuşlar.Tespit edilen örneklerde domateste 0.29 mg.kg-1 , biberde 0.29 mg.kg<sup>-1</sup>, kırmızıbiber, fasulye, dolmalık biber ve yöresel ürünlerinde 0,16-1,48 mg.kg<sup>-1</sup> ortlamalarıyla cypermethrin etken maddesi tespit etmişler. Bulunan değerlerin Malezya gıda kodeksi limitlerinin altında olduğunu tespit etmişler.206 tane meyve örneğinde hiçbir pestisit kalıntısına rastlamadıklarını aktarmışlar.

Pan ve ark. (2008) Çin'de lifli sebze (marul, lahana ve ıspanak) örneklerinde yaygınca kullanılan 6 çeşit pestisit miktarını (monocrotophos, dimethoate, imidacloprid, carbendazim, carbaryl, simazine) incelemişler. Pestisit kalıntı miktarlarını LC-MS-MS cihazı ile çalışmışlar. Buldukları sonuçlara göre marulda carbendazim, ıspanakta carbaryl ve lahanada monocrotophos kalıntı miktarını 0.035-0.14 mg.kg<sup>-1</sup> arasında tespit etmişler.

Börekçi (2011) yılında Kahramanmaraş'da 27 adet kırmızı biberde yaptığı pestisit ile ilgili çalışmada meyve örneklerinde 179 pestisit etken maddesi analizi yapmıştır. 26 ( %96.5) örnekte herhangi bir kalıntıya rastlamazken 1 örnekte (%3.5) Methidathion etken maddesi kalıntısı tespit etmiştir.

Gölge ve arkadaşları (2015) Ocak-Aralık 2013 tarihleri arasında, Mersin ve Antalya illerinde yerel marketlerden ve domates tüccarlarından topladıkları 345 adet domates örneklerinde 109 adet pestisit etken maddesi analiz yaparak ürünlerde kalıntı düzeylerini araştırmışlar. 109 etken maddesinden sadece 3 etken maddesini (acetamiprid azoxystrobin ve triadimefon) örneklerinde tespit etmişler. 106 etken maddesinin hiçbir örnekte tespit etmemişler. 345 örneğin 312 sinde herhangi bir etken maddeye rastlamamışlar. 33 örnekte bir veya birden fazla etken maddesi tespit etmişler. En fazla tespit ettikleri etken maddesinin acetamiprid olduğunu belirtmişler. 23 örnekte acetamiprid etken maddesini (0.015-0.37 mg.kg-1), 13 örnekte azoxystrobin etken maddesini (0.021-0.34 mg.kg-1) ve 3 örnekte triadimefon etken maddesini (0.023 -0.21 mg.kg-1 ) konsantrasyonlarında kalıntı miktarları tespit etmişler.

Arias ve ark.(2014) Kolombiya bogata da süpermarket hipermarket vb marketlerden topladığı domates örneklerde pestisit kalıntısına bakmışlar. 400 adet taze domateste 24 adet etken maddesine bakmış. Carbendazim içeren 1 tane örneğin MRL değerinin üzerinde çıktığını belirtmiş. Örneklerde en az bir tane pestisit etken maddesinin % 70.5 oranında olduğunu, en fazla tespit ettiği etken maddelerin pyrimethanil, carbendazim, dimethomorph ve acephate olduğunu bildirmişler.

Zengin ve Karaca (2017) Uşak ilinde 2015 ve 2016 yıllarında örtü altı sera alanlarından topladıkları 60 adet domates örnekleri'nde LC/MS/MS (Sıvı Kromatografi/Kütle Spektrometresi) ve GC/MS (Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometresi) cihazları ile 249 etken maddesi analizi yapmışlar.

2015 yılı hasat öncesi dönemde alınan 25 adet domates numunesinde yapılan pestisit kalıntı analizleri sonucunda, 12 adet numunede pestisit kalıntısı tespit etmemişler. Diğer 13 adet numunenin 11'inde tek etken maddesi 2 örnekte ise 2 etken maddesi ( Famoxadone, Imidacloprid),( Acetamiprid, Imidacloprid) tespit etmişler.

Buldukları etken maddelerin kalıntı miktarlarını Imidacloprid, (0.021-0.099 mg.kg-1), Acetamiprid, (0.022-0.078 mg.kg-1), Dimethomorph (0.44 mg.kg-1 ) ve Famoxadone (0.014-0.031 mg.kg-1 ) arasında bulmuşlar.

2016 yılında topladıkları 35 adet numunede yaptıkları analiz sonuçlarına göre, 26 adet numunede her hangi bir kalıntısına rastlamamışlar. Geriye kalan 9 adet örneğin 8'inde 1 etken maddesi, 1 örnekte ise 2 etken maddesi içeren (Famoxadone, Imidacloprid) pestisit kalıntısı tespit etmişler. Buldukları etken maddelerin kalıntı

miktarlarını Trifloxystrobin,(0.011 mg.kg-1 ), Imidacloprid,(0,015-0,336 mg.kg-1), Azoxystrobin,(0,045-0.061 mg.kg-1 ),Triadimenol,(0.025 mg.kg-1 ) Dimethomorph (0,017 mg.kg-1 ) ve Famoxadone (0.019 mg.kg-1 ) arasında bulmuşlar.

Bempah ve ark.(2016) yılında Gana marketlerinden diyet için kullanılan sebze ve meyvelerde klorlu pestisit kalıntılarını incelemişler.

Çalışmalarında Gana, Accrada açık ve kapalı marketlerden topladıkları 400 adet örnekte çoklu kalıntı yöntemiyle GC-MS de analiz yapmışlar. Genel olarak çalışmaları göstermişki analiz ettikleri örneklerin çoğunda bulunan kalıntı miktarlarının FAO/WHO ve CAC tarafınca kabul edilen MRL değerlerinin altında olduğu, bazı örneklerde ise hiç pestisit kalıntısına rastlamadıklarını aktarmışlar. Sonuçlara göre örneklerin %20 sinin MRL değerinin üstünde olduğunu,%73'nün MRL değerinin altında olduğu ve %7'sinin ise tespit edebildikleri değerlerin altında yani bulamadıklarını bildirmişler. Bu sonuçlara göre diet ile alınan meyve ve sebzelerden gelen pestisit kalıntılarının insan sağlığı için tehdit oluşturmadığını belirtmişler.

Szpyrka ve ark. (2015) Polanyanın güneydoğusunda meyve sebzelerde pestisit kalıntı çalışmaları yapmışlar. 2010-2012 yılları arasında işlenmemiş 1026 meyve ve sebzede analiz yapmışlar. Test ettikleri örneklerin 376 (%36,6) tanesinde pestisit kalıntısına rastlamışlar.18(% 1,8)örneğin MRL değerinin üstünde olduğunu belirtmişler. 28 örneğin ( %2,7) si için tavsiye edilen limitleri bulamamışlar.

Diop ve ark.(2016) Senagalın Niayes bölgesinde anket çalışmalarına göre sebzelerde pestisit kalıntılarını incelemişler.

Bu yüzden Niayes'in dört değişik bölgesinde, dört farklı dönemde toplam 175 sebze (31 tane lahana,88 adet marul,57 adet domates, ) toplayıp, bu bölgede kullanılan 18 adet pestisit kalıntısı ile birlikte toplamda 21 adet etken maddesi incelemişler.

Sonuçlara göre domates örneklerinin %65'i,marul örneklerinin' %71 ve lahana örneklerinin %93 bir veya daha fazla pestisit kalıntısı içerdiğini belirtmişler. Tespit ettikleri dicofol, chlorprifos, DDT, dimethoate ve  $\lambda$ -cyhalothrin etken maddelerin her bir örnek grubunun en az %35 de dominant olarak izlediklerini aktarmışlar.

Qin ve ark.(2015) Çinin batı bölgesinde sıklıkla tüketilen sebze türlerinde çoklu pestisit kalıntısını araştırmışlar. Yerel marketlerden 2010-2013 yılları arasında 506 adet

sebze ( domates, salatalık, patlıcan, biber, lahana, havuc, marul, patates, yeşil fasülye, turp, karalahana, ıspanak, ) toplamışlar. Bu sebze örneklerinde organofosforlu ve pyrethroid olan 21 etken maddesini GC-MS ile çalışmışlar. Tespit etikleri örneklerde 10 çeşit organofosforlu (0,008 -4,054 mg/kg) ve 5 çeşit pyrethroid pestisit kalıntısı (0, 0009 - 6,0827 mg/kg ) kalıntısı tespit etmişler. Örneklerin % 69,76'sında pestisit kalıntılarına rastlamışlar. Etken maddeler tespit edilen örneklerin %25.49 da MRL değerlere eşit veya altında, % 4.94'ünde MRL değerlerinin üstünde pestisit kalıntısı içerdiğini bildirmişler. En çok tespit ettikleri etken maddelerin; 1-cyhalotrin (63 örnekte),2-chlorpyripos (52 örnekte) 3-cypermethrin (43 örnekte) olduğunu aktarmışlar.

Türköz, Bakırcı ve ark.(2014) 2010-2012 yılları arasında 1423 adet taze meyve (Elma,üzüm,kayısı,muz,havuc,kiraz,kivi,limon,portakal,şeftali,armut,erik,nar,çilek,mandalina) ve sebze (Domates, patlıcan,biber, hıyar, fasülye ,lahana ,karnıbahar, pırasa,marol, mantar,soğan,patates, semizotu, roka,kabak) toplayıp 186 adet pestisit etken maddesinde kalıntı analizleri yapmışlar.Nar, karnıbahar, lahana örneklerinde pestisit kalıntılarına rastlamamışlar.754 örnekte MRL değerlerinin altında ve üstünde kalıntıya rastlamamışlar. Meyve örneklerinin 48 (%8,4) tanesinde, sebze örneklerinin 83 (%9,8) tanesinde pestisit kalıntısının MRL değerinin üstünde olduğunu belirtmişler. Genelde roka, hıyar limon ve üzümde MRL değerinin üstünde sonuçların olduğunu belirtmişler. En çok tespit ettikleri etken maddelerin Acetamiprid, Chlorpyripos, Azoxystrobin, Boscalid ve Carbendazim,Imidacloprid,pyridaben,triadimenol, olduğunu bildirmişler.

Örnek (2008) Ege Bölgesi'nin en yoğun üzüm üretim alanlarından olan İzmir, Denizli ve Manisa illerindeki konvansiyonel, entegre ve organik bağ alanlarından topladığı 99 bağdan yaş üzüm ve 74 bağdan kuru üzüm örneklerinde 27 adet etken madde analizini yapmıştır. 17 yaş ve 7 kuru üzüm örneğinde MRL değerinin üstünde Lambda cyhalotrin, chlorpripos-methyl, chlorpripos-ethyl ve deltametrin etken maddelerin den birini tespit etmiş.

Tunur (2009) Hatay ilinin çeşitli bölgelerinde (Payas, Dört Yol, Erzin, Samandağ, Hassa, Büyük dalyan, Harbiye, Cekmece, Kırıkhan) üretilen sebze ve meyvelerde (çilek, greyfurt, limon, kırmızıbiber, yeşil biber, yenidoğru, hıyar, erik, domates ve

kayısı) 175 adet pestisit etken maddelerini araştırmış. Erik, domates, kayısı örneklerinde tespit edilebilir seviyede pestisit kalıntısına rastlamamış.

Diğer örneklerde en az 1 adet pestisit kalıntısı tespit etmiştir. Örneklerde, incelenen 175 adet etken maddeden 13 farklı (acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos, cyprodinil, fenarimol, fludioxonil, hexythiazox, imidacloprid, metalaxyl, pyridaben, pyriproxyfen, thiabendazole, triatdimenol) pestisit kalıntısını 0,00296-0,75900 mg.kg<sup>-1</sup> arasında tespit etmiş. Sadece hıyar numunelerinde bulunan acetamiprid kalıntısını AB MRL tolerans değerlerinin üzerinde bulmuş. Diğer örneklerin limitlerin içinde olduğunu bildirmiş.

Cingöz (2013) Pazar ve marketlerden topladığı üzüm örneklerinde chlorpyrifos, diazinon, dimethoate, iprodione ve methidathion pestisit etken madde varlığını araştırmış ve miktar analizi gerçekleştirmiştir. Tüm örneklerde bir veya birkaç etken madde tespit etmiş. Methidathion etken maddesini tüm örneklerde tespit etmiş.

Pazar ve marketlerden toplanan örneklerin 2'sinde dimethoate kalıntısı, 1'inde diazinon kalıntısı, örneklerin tümünde ise methidathion kalıntısı kodekte belirtilen MRL değerinden daha yüksek olduğunu tespit etmiş.

Lozowicka (2015 ) tarafından yapılan çalışmada 182 pestisit etken maddesi için gaz ve likit kromatografi ve spektrofotometrik yöntemler kullanılarak 696 Polonya elması örneklerinin (2005-2013) 9 yıllık analizlerini incelemiştir.

Analiz sonucuna göre örneklerin %33,5 i LOD üzerinde kalıntı içermediğini tespit etmiş. Örneklerin %66,5 inde %3'ü MRL seviyesini aşan 34 çeşit pestisit kalıntısı tespit etmiş. Örneklerin % 35'inde 2 den 6 ya kadar ve bir örnekte ise 7 etken madde tespit etmiş

Taylor ve ark. (2002) İngilterede'ki marketlerden almış oldukları üzüm, kivi, çilek, ıspanak, limon, şeftali ve nektarin örnekleri üzerinde LC-MS/MS aracılığıyla yapmış oldukları incelemeler sonucunda 38 çeşit pestisit kalıntısı belirlemişler. Örneklerdeki pestisitlerin miktarlarını 0.01-0.8 mg.kg<sup>-1</sup> arasında değiştiğini belirtmişlerdir.

Litaratür çalışmaları ile bizim bulduğumuz sonuçlar karşılaştığında dünyada ve ülkemizde belirli ürünler için belirli etken maddelerin kullanıldığı tespit edildi.

Analizlerde çoğunlukla çoklu pestisit kalıntı çalışmaları ve çalışmaları etken maddelerinde durum tespitinin yapıldığı belirlendi.

Litaratür taraması sonucu bulunan etken maddelerin bizim bulduğumuz etken maddelerine (acetamiprid, azoxystrobin, chlorpyrifos, imidacloprid, metalaxyl, thiabendazole, triadimenol) benzer oldukları görüldü.

Etken maddelerinde bulunan değerlerin büyük bir çoğunluğunun MRL değerlerin altında olduğu tespit edildi. Tespit ettiğimiz değerlerinde MRL değerlerin altında ve benzer olduğu belirlendi.

Litaratür taramasına göre çalışmalarda her üründe tek etken maddesi tespit etmişler. Bazı ürünlerde birden fazla etken maddesi tespiti yaptıkları belirlendi.

Tezimizde çalıştığımız ürünlerde genelde tek etken maddesi tespit ettik. Litaratür bulgularıyla örtüştüğünü belirledik.

### **4.3. Çeşitli Prosesler Uygulandıktan Sonra Elde Edilen Sonuçlar**

#### **4.3.1. Sebzelede Uygulanan Prosesler ve Sonuçları**

Deneme alanından ve etken maddesi tespit edilen örnekler çeşitli prosesler uygulanmak üzere alt gruplara ayrılarak ön işlemler (yıkama, soyma, kabuk) uygulanarak analizler edildi.

Normal halinde hiçbir proses uygulanmadan, yıkamada örnekler musluk altında oda koşullarında 3dk suyla yıkanarak analiz edildi. Soyulmada örnekler kabuk kısmından ayrılarak soyulan kısmı, kabuk ile yapılan işlemde soyulan örneklerin kabuk kısımları analiz edildi.

Uygulamada normal olarak hiçbir işlem yapılmadan elde edilen sonuçlar ile ön işlemler yapıldıktan sonra elde edilen sonuçlar elde sonuçlar karşılaştırılmıştır.

İlk başta bulunan sonuç başlangıç verisi kabul edilmiş, bulunan diğer sonuçlar ilk veriye göre değerlendirilmiştir.

10 tane sebze örneğinde,40 çalışmanın sonuçları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.9. Çeşitli prosesler uygulandıktan sonra elde edilen sebze sonuçları

Örnek Kodu	Etken Madde	Normal hali mg/kg	Yıkanmış mg/kg	Soyulmuş mg/kg	Kabukta mg/kg
D-2	İmidacloprid	0,026	T.E.D.B	T.E.D.B	0,044
H-2	İmidacloprid	0,186	0,147	T.E.D.B	0,291
P-2	İmidacloprid	0,096	0,024	0,012	0,243
D-3	Trifloxystrobin	0,102	0,024	0,014	0,215
H-3	Trifloxystrobin	0,129	T.E.D.B	T.E.DB	0,254
P-3	Trifloxystrobin	0,063	0,022	T.E.D.B	0,140
D-6	Chlorpyrifos	0,016	0,013	T.E.D.B	0,070
D-7	Chlorpyrifos	0,011	0,010	T.E.D.B	0,050
D-8	Chlorpyrifos	0,027	0,020	T.E.D.B	0,103
D-9	Chlorpyrifos	0,019	0,017	T.E.D.B	0,081
D=Domotes	H=Hıyar	P=Patlıcan			T.E.D.B=<0.010 mg/kg

Sebzelerde bulunan sonuçlara göre İmidacloprid etken maddesi

Ürünler yıkandığı zaman domateste % 60, Hıyarda %21, patlıcanda % 75 azaldığı,

Yıkandığı zaman farklı oranlarda etken maddesi bertaraf edilmekte ancak kaybolmamakta yıkamanın bu etken maddesi için yeterli olmadığı gözükmekte

Ürünler soyularak analiz edildiğinde İmidacloprid etken maddesinin domateste % 60 civarı hıyarda %95 ve patlıcanda % 87,5 azaldığı tespit edildi.

Soyulan ürünlerde İmidacloprid etken maddesi % 90 civarında bertaraf edilmekte. Soyulduğu halde üründe etken maddesinin varlığı ilacın içeriye nüfuz ettiğini göstermekte. Soyularak büyük bir oranın yok edildiğini söylemek mümkün

Kabukta analiz yapıldığında İmidacloprid etken maddesinin domateste % 69, hıyar'da % 56 ve patlıcanda % 153 arttığı tespit edildi.

İmidaclorid Etken maddesinin daha çok sebzelerin kabuğunda biriktiği gözükmekte.

Ürünlerin kabuk yapısının çeşitli olmasından dolayı etken maddesinin ürünlerin kabuğunda birikim düzeylerinin farklı olduğu görülmekte. Kabuk ta birikimin yüksek olması analiz edilen kısmın sadece kabuktan olmasından dolayıdır. Kabuk kısmında ilaçların birikmesi ve analizde ürünün bütünü analiz edilmemesinden dolayı analiz edilen kabuk kısmın analizi temsil etmesidir.

Sonuçlara göre Trifloxystrobin etken maddesi

Ürünler yıkandığı zaman domateste % 76, Hıyar'da % 92, patlıcanda % 65 azaldığı,

Yıkandığı zaman büyük oranda bertaraf edilmekte ancak kaybolmamakta yıkamanın bu etken maddesi için yeterli olmamakla birlikte ileri düzeyde etkisi olduğu söylenebilir.

Ürünler soyularak analiz edildiğinde Trifloxystrobin etken maddesinin domateste % 86, hıyar'da %92 ve patlıcanda % 84 azaldığı

Soyulan ürünlerde Trifloxystrobin etken maddesi % 90 civarında bertaraf edilmekte. Soyulduğu halde üründe etken maddesinin varlığı ilacın içeriye nüfuz ettiğini göstermekte.

Kabukta analiz yapıldığında Trifloxystrobin etken maddesinin domateste % 111, hıyarda % 97 ve patlıcanda % 122 arttığı gözlenmekte

Trifloxystrobin Etken maddesinin daha çok sebzelerin kabuğunda biriktiği görülmekte.

Ürünlerin kabuk yapısının farklı olmasından dolayı etken maddesinin ürünlerin kabuğunda birikim düzeylerinin farklı olduğu görülmekte

Chlorpyrifos etken maddesinin domatesteki sonuç bulguları şöyle

4 domates numunesinde bulunan ortalama sonuç 0,018 mg/kg

Yıkandığı zaman ortalama % 16 oranında azaldığı, etken maddesinin çok az bir oranda kaybolduğu gözlenmekte. Bu etken maddesi için yıkamanın etkili olmadığı söylenebilir.

Soyulup analiz edildiğinde Chlorpyrifos etken %80 oranında azalmakta



Soyularak analiz edildiğinde Chlorpyrifos etken maddesinin büyük bir bölümün yok edildiği gözlemlenmekte.

Kabuk analizleri yapıldığında % 324 artığı gözlemlenmiştir Kabuk ta birikimin yüksek olması analiz edilen kısmın sadece kabuktan olmasından dolayıdır. Kabuk kısmında ilaçların birikmesi ve analizde ürünün bütünün analiz edilmemesinden dolayı analiz edilen kabuk kısmın analizi temsil etmesidir. Domates çeşidinin kabuk iç oranını farklı olması kabuktaki artışta etkili olduğu söylenebilir.

#### **4.3.2. Meyvelerde Uygulanan Prosesler ve Sonuçları**

Etken maddesi tespit edilen örnekler çeşitli prosesler uygulanmak üzere alt gruplara ayrılarak ön işlemler (yıkama, sıcak su ve üzüm sirkesi) uygulanarak ayrı ayrı analizler edildi.

Normal halinde hiçbir proses uygulanmadan örnekler analiz edildi. Yıkamada örnekler musluk altında oda koşullarında 3dk. suyla yıkanarak analiz edildi. Sıcak suyla yıkamada sıcak suda 45°C’de 5 dk. bekletilerek analiz yapıldı.

Üzüm sirkesi ile yıkamada %1 lik üzüm sirkesi ile 5dk. bekletilerek analiz edildi.

Uygulamada normal olarak hiçbir işlem yapılmadan elde edilen sonuçlar ile ön işlemler yapıldıktan sonra elde edilen sonuçlar elde sonuçlar karşılaştırıldı. İlk başta bulunan sonuç başlangıç verisi kabul edilmiş, bulunan diğer sonuçlar ilk veriye göre değerlendirilmiştir.

9 tane meyve örneğinde,31 çalışmanın sonuçları aşağıda verilmiştir.

**Çizelge 4.10.** Çeşitli prosesler uygulandıktan sonra elde edilen meyve sonuçları

Örnek Kodu	Etken Madde	Normal hali mg/kg	Yıkanmış mg/kg	Sıcak su mg/kg	Üzüm sirkesi mg/kg
Ü-13	Azaxstrobin	0,073	0,031	T.E.D.B	0,021
Ü-14	Azaxstrobin	0,071	0,037	T.E.D.B	0,020
Ü-13	Defancanazole	0,033	0,014	T.E.D.B	0,011
Ü-14	Defancanazole	0,034	0,015	T.E.D.B	0,012
K-1	Malathion	0,121	0,046	0,035	
K-2	Tebucanozole	0,513	0,184	0,140	
K-3	Primicarb	0,511	0,184	0,170	
K-7	Dodine	0,220	0,086	0,077	
K-10	Acetamiprid	0,129	0,084	0,075	
			Ü=Üzüm	K=Kayısı	T.E.D.B= <0.010 mg/kg

Azaxstrobin etken maddesinin sonuç bulguları şöyle

Üzümde normalde ortalama 0,072 mg/kg bulunan etken maddesi Yıkama sonucunda ortalama % 53 bertaraf edilmiştir. Farklı bertaraf etme yöntemleri denenmiş sıcak suyla % 86 oranında, Sirkeli su ile %72 azaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre sıcak suyla yıkamanın etken maddesi üzerinde etkili olduğu söylenebilir.

Defancanazole etken maddesinin sonuç bulguları şöyle

Üzümde normalde ortalama 0,034 mg/kg bulunan etken maddesi Yıkama sonucunda ortalama % 56 bertaraf edilmiştir. Farklı bertaraf etme yöntemleri denenmiş sıcak suyla % 71 oranında azaldığı, sirkeli su ile % 65 azaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre sıcak suyla yıkamanın Defancanazole etken maddesi üzerinde etkili olduğu söylenebilir. Kayısıda 5 etken maddesi ile yapılan çalışma sonuçları şöyle;

Kayısıda bulunan 0,121 mg /kg Malathion etken maddesinin yıkama sonucunda %62, sıcak suyla %71 oranında azaldığı,

0,513 mg/kg Tebucanozole etken maddesinin yıkama sonucunda % 65 oranında, sıcak suyla % 73 azaldığı

0,511 mg/kg Primicarb etken maddesinin yıkama sonucunda %64 oranında, sıcak suyla % 67 azaldığı tespit edilmiştir.

Kayısıda bulunan 0,220 mg /kg Dodine etken maddesinin yıkama sonucunda %61,sıcak suyla % 65 oranında azaldığı,

Kayısıda bulunan 0,129 mg /kg Acetamiprid etken maddesinin yıkama sonucunda % 35,sıcak suyla % 42 oranında azaldığı

Bu sonuçlar her etken maddesi için kayısıda soğuk ve sıcak suyla yıkamanın belirli oranlarda etkili olduğunu ancak farklı bertaraf yöntemlerinin geliştirmeye ihtiyaç olduğunu göstermekte.

Litaratür araştırmalarıyla bulduğum sonuçlar karşılaştırıldığında benzer sonuçlar elde edildi. Aşağıda bazı litaratür taramaları verildi.

Krol ve ark. (2000) Musluk suyu ile yıkamayla, taze meyve ve sebzelerden pestisit kalıntılarını uzaklaştırmanın etkilerinin araştırıldığı çalışmalarında, ürünleri hasat ettikten sonra ve eşit alt grublara ayrılmışlar. Bir alt grubu yıkamamışlar, diğer alt grubu ise musluk suyunda yıkamışlar. Diazinon etken maddesinin yıkamayla uzaklaştırıldığını belirtmişler.

Han ve ark. (2015) armutta meyve kabuğu, meyve pulp, ve kağıt çantalarında pestisit dağılım çalışması ve armut çantaların güvenilirliği konusunda çalışmışlar.

Meyve kabuğu, meyve pulp ve kâğıt çantalarında 173 pestisit etken maddesi için Chlorpyrifos-d10 izotop iç standardı ile zenginleştirerek asetonitril ile ekstrakte etmişler. Ekstraksiyonu; PSA(primary secondary amine) ile yaparak, GPC-GC/MS ile analizi gerçekleştirilmişler. Meyve kabuğu, meyve pulp ve kâğıt çantalarında pestisit dağılım özellikleri olarak pozitif sonuçlar elde etmişler. Meyve kabuğu ve meyve pulp arasındaki pestisit dağılım özellikleri pestisit uzaklaştırma olarak çok iyi olduğunu görmüşler ve armutun yenmesinde bir sakıncanın olmadığını belirtmişler.

Yüksek polarlı ve suda çözünürlüğü yüksek pestisitlerin dışında çoğu pestisitlerin armutların yüzeyinde kaldığını ve soyarak giderilebileceğini aktarmışlar. Eğer soyarak armut yenilirse, armutun pestisit kalıntıları açısından güvenli olacağını belirtmişler. Eğer soymadan yenirse belirli derecelerde risklerin olduğunu belirtmişler.

Aslansoy (2012) pestisitleri uzaklaştırmak için yaptığı çalışmada önce limonlara pestisit (chlotothalonil, chlorpyrifos ethyl, tetradifon) uygulamış daha sonra ozonlu su (2, 4, 8 mg/l) ve şebeke suyu ile zamanla bozulmasını parçalanmasını araştırmış. Uygulama sonucunda ozonlu su (2, 4, 8 mg/l) ile 3,6,9 dakikada chlotothalonil için kabuklu örneklerde %28-92, kabuksuz örneklerde %70-89 oranlarında; chlorpyrifos ethyl için kabuklu örneklerde %18-82; kabuksuz örneklerde %7-89 oranlarında; tetradifon için kabuklu örneklerde %16-95, kabuksuz örneklerde %14-100 oranlarında bozulduğunu tespit etmiş. 3, 6, 9 dakika şebeke suyu ile yapılan çalışmalarda chlotothalonil için kabuklu örneklerde %17-30, kabuksuz örneklerde %26-35 oranlarında; chlorpyrifos ethyl için kabuklu örneklerde %16-27; kabuksuz örneklerde %25-36 oranlarında; tetradifon için kabuklu örneklerde %11-22, kabuksuz örneklerde %14-100 oranları arasında parçalandığını, uzaklaştığını tespit etmiş.

Baltacı (Yiğit) 2015,ozanla pestisit uygulamasının domateste renk ve C vitamini etkilerini araştırmış. Bunun için tarlada domates alanlarına imidacloprid, fenazaquin, lamda cyhalotrin etken maddelerini uygulamış. Ozonlu su ve normal suyla elde ettiği sonuçlara göre, ozonlu suyla sırasıyla %40,9,%57,8,% 20,4 ve normal suyla % 32,6, %57,9 ve% 8,3 oranında etken maddelerin uzaklaştığını belirlemiştir.

Cingöz (2013) çalışmasında sultani kurutmalık üzüm çeşidine chlorpyrifos, diazinon, dimethoate, iprodione ve methidathion etken maddeleri yüzeye püskürtme yoluyla zenginleştirme işlemine tabi tutmuş, ardından güneşte ve farklı sıcaklıklar (50°C'de 72 saat, 60°C'de 60 saat, 70°C'de 48 saat, 80°C'de 36 saat süre ile) olmak üzere hava akımlı ettüvde kurutma işlemi uygulamış. Sonuçlara göre güneşte kurutma işlemi sırasında chlorpyrifos,%73, diazinon %92 ve methidathionun %82, dimethoate %39, iprodione de ise miktarında artma gözlemlendiğini belirtmiştir. Fırında kurutma işlemi ile chlorpyrifos,%77-92, diazinon % 98 civarı ve methidathionun %64-91 dimethoate%36-90, iprodione miktarında azalmadığını tespit etmiştir. Chlorpyrifos, diazinon, methidathionun etken maddelerinin güneşte kurutma ile yarılanma ömürleri sırasıyla 5,64 gün, 6,42 gün ve 5,25 gün olarak hesaplamıştır. Dimethoate ve

iprodone'un güneşte kurutma sırasında değişimleri 0., 1., ve 2. derece hız modellerine uyum göstermediğini belirtmiştir.

Kırış ( 2014) çalışmasında; farklı sürelerde (2 ve 5 dakika) musluk suyu ve ozonlu su ile yapılan yıkama uygulamalarının, farklı yapıdaki bazı pestisitlerle ilaçlanan zeytin örneklerindeki pestisit kalıntılarını gideriminde'ki etkisi belirlemiş ve bu kalıntıların proses sonrasında zeytinyağına geçme oranları göstermiştir.

Sonuç olarak su ve ozonlu su ile yıkama, lambda-cyhalothrin, alpha-cypermethrin ve deltamethrinde yapılan 2 dakika ozonlu su ile yıkama uygulaması hariç, test edilen tüm pestisitlerde kontrol örneğine göre önemli oranda pestisit kalıntılarının zeytinlerden uzaklaştığını tespit etmiş.

Genel olarak uygulama süresi uzadıkça pestisit kalıntılarının azalma oranları ozonlu su ile yıkama uygulamasında artarken su ile yıkama uygulamasında fazla değişmediğini belirtmiştir.

Litaratür taramalarında pek çok pestisit uzaklaştırma yönteminin olduğu belirlendi. Musluk suyu ile yıkamanın, kabuk soymanın etken maddeleri belirli oranda uzaklaştırdığını belirledik. Bu durumun etken maddeden maddeye değiştiği, üründen, üründen farklılık gösterdiğini tespit ettik.

Tezimizdeki verilerde pestisitlerin uzaklaştırılmasında benzer değerler içerdiğini ve üründen ürüne, etken maddesinden, etken maddesine göre farklılık olduğunu belirledik. Literatür çalışmalarıyla benzer olduğu görüldü.

#### **4.4. Yapay Mide Ortamında Bazı Pestisitlerin Zamanla Değişiminin İncelenmesi**

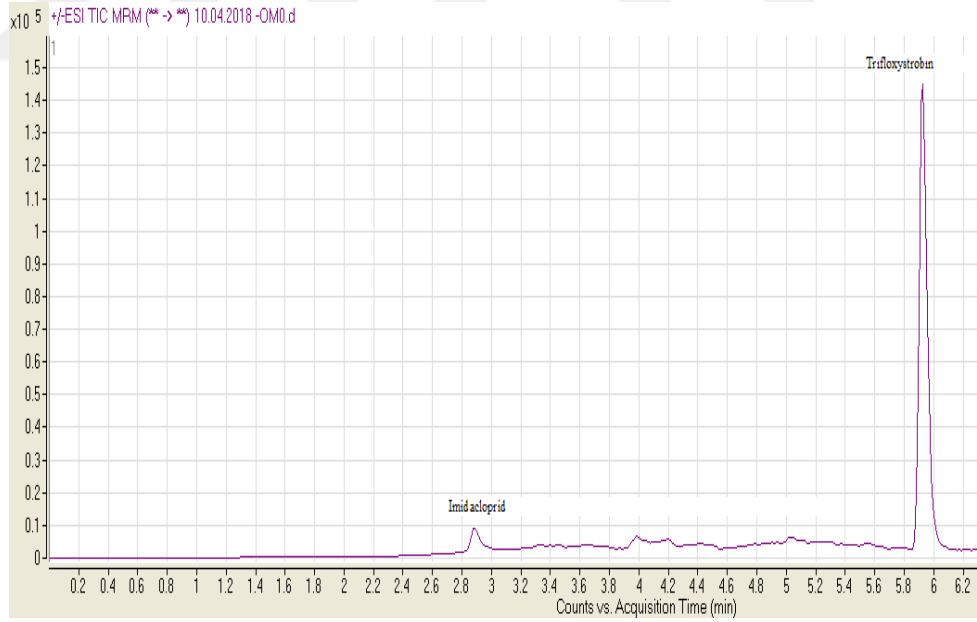
İlk önce literatürde belirlenen prosedürlere göre yapay mide sıvısı,100 mL saf su'da , % 1 Pepsin, % 2,5 HCl içeren (Pepsin-HCl) temin edildi (Galia ve ark 1998).Yapay mide sıvısında 2 farklı ortam denendi. 1.kısımda içinde Trifloxystrobin ve İmidacloprid etken maddeleri bulunan domates örneği yapay mide sıvı ortamına bırakıldı.

Çalkalamalı su banyosunda 37°C de sürekli çalkalandı. Bırakıldığı an 0.dk kabul edilerek ortamdaki numune alınıp, analiz edildi.

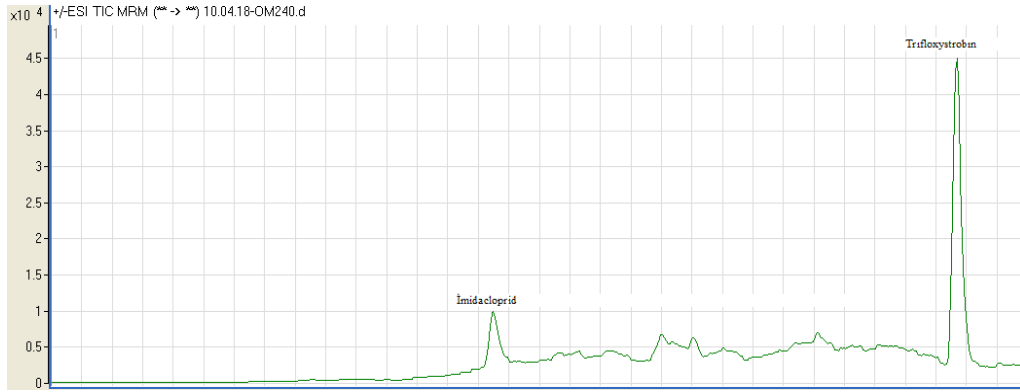
Her yarım saat'te bir aynı işlemler tekrar edilerek, 240dk. kadar analizler yapılmaya devam edildi.240 dk. boyunca analizlere ait veriler tespit edildi.

**Çizelge 4.11.** Domates örneğinde yapay mide ortam sonucu

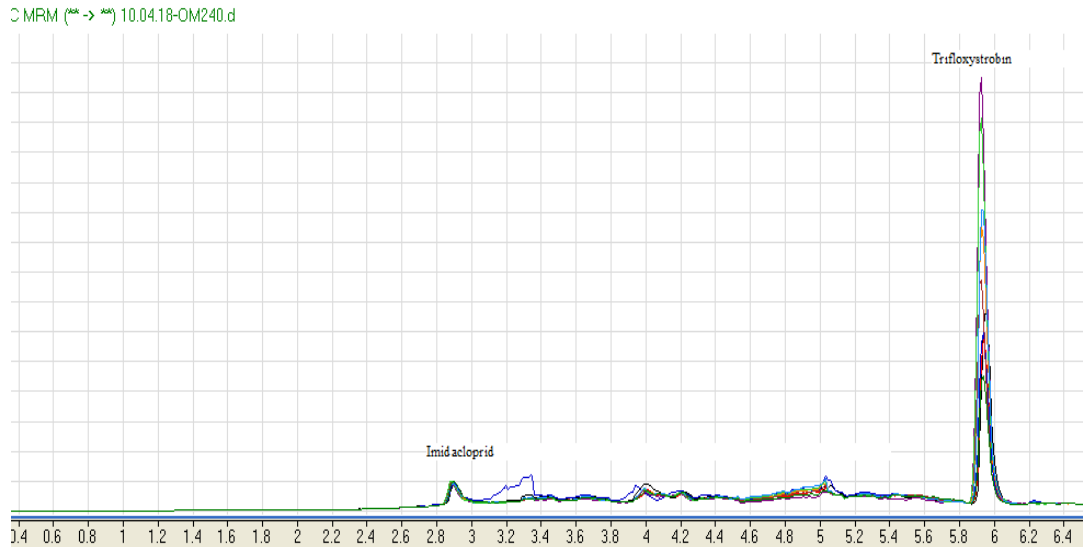
Zaman	Trifloxystrobin (ng/g)	Imidacloprid (ng/g)
0.dk	83,17	10,2
30. dk	75,16	10,02
60.dk	57,99	10,03
90.dk	54,16	10,15
120.dk	43,65	10,18
150.dk	37,67	10,01
180.dk	32,93	10,02
210.dk	32,24	10,25
240.dk	24,71	10,32
%Değişim	70,29	-1,18



**Şekil.4.18.** 0.dk Trifloxystrobin ve İmidaclopridkromotogramı



Şekil.4.19. 240.dk Trifloxystrobin ve İmidaclopridkromotogramı



Şekil.4.20. 0-240.dk Trifloxystrobin ve İmidacloprid kromotogram karşılaştırması

LC-MS/MS- ile çalışılan 2 etken maddesinin kimyasal özellikleri ve değişim %'desi aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.12. İmidacloprid ve Trifloxystrobin etken maddelerin özellikleri (Url2)

S.No	Etken Madde	Kimyasal Sınıfı	Molekül formülü	Değişim (%)
1	Trifloxystrobin	Strobilurin	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	70,29
2	İmidacloprid	Neonicotinoid	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	-1,18

Etken maddelerin yukarıdaki sonuçlara ve kimyasal özelliklerine göre değerlendirmeleri yapıldığında; trifloxystrobin etken maddesi 0.dk ortamda 83,17 ng/g iken daha sonraki zamanlarda azalarak 240 dk'da 24,71 ng/g olmuştur. Zamana bağlı olarak konsantrasyonda % 70.29 değişim gözlemlendi.

Düzenli olarak bir azalıştan bahsetmek mümkündür. Bu sonuçlar etken maddenin yapay mide ortamında zamanla kaybolduğu, başka bir ürüne dönüştüğünü göstermekte.

Bu verilere göre Imidacloprid etken maddesi 0.dk ortamda 10.20 ng/g iken daha sonraki zamanlarda 240. dk'da 10.32 ng/g olmuştur. Zamana bağlı olarak İlk konsantrasyon ile son konsantrasyon arasında değişimin olmadığı tespit edildi. Bu sonuçlar etken maddenin yapay mide ortamında etkilenmediğini göstermekte.

Yapay mide sıvısının 2. kısmının 'da bazı etken maddeleri domates örneğine spike edildi.

Domates örneğine son konsantrasyon 100 ppb olacak şekilde standartlar spike yapılarak, yapay mide sıvısı eklendi. Zamana karşı davranışları incelendi. Aşağıdaki sonuçlar elde edildi.

**Çizelge 4.13.** Spike edilen domates örneğinin yapay mide ortamı sonuçları

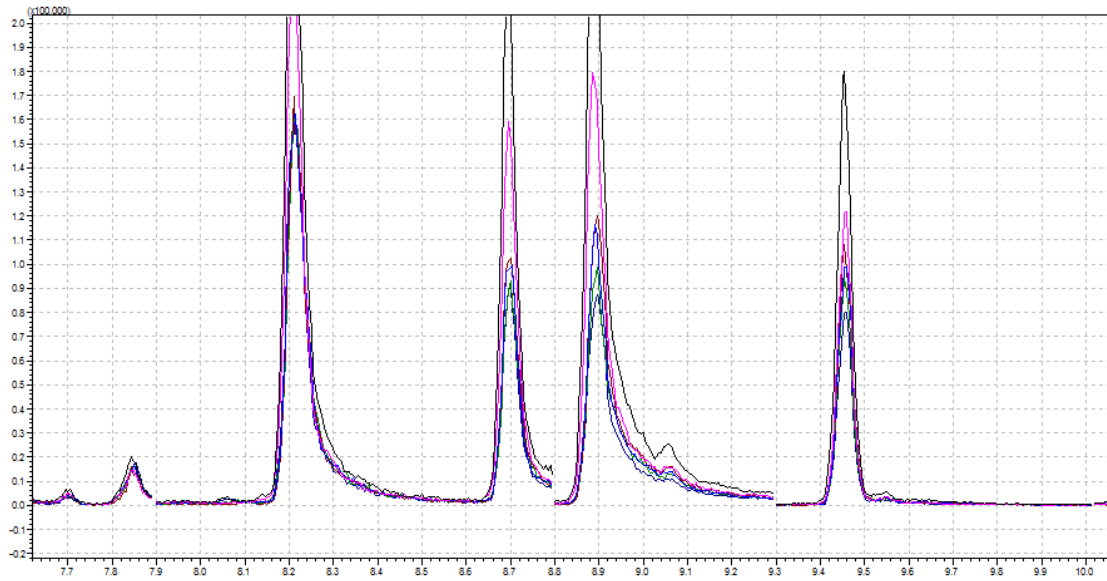
S.No	Etken Madde	0.dk	30.dk	60.dk	90.dk	120.dk	150.dk	180.dk	210.dk	240.dk	% Değişim
1	Spiroxamine	77,58	46,43	29,44	17,17	11,71	7,78	5,35	2,95	2,42	96,88
2	Diazinon	66,65	50,2	26,49	19,1	14,16	9,87	7,62	3,43	3,3	95,05
3	Thiodicarb	82,04	60,63	41,94	30,78	23,84	16,15	13,3	7,99	6,65	91,9
4	Chlorsulfuron	94,13	62,14	44,21	30,41	28,6	18,55	13,84	9,42	7,97	91,54
5	Thifensulfuronmethyl	69,79	51,02	42,12	29,64	26,39	21,27	16,24	10,14	10,38	85,12
6	Sethoxydim	84,01	57,92	34,29	26,56	22,55	24,86	21,23	14,37	14,64	82,57
7	Fenazaquin	85,82	74,87	48,92	36,9	38,54	31,61	25,48	16,97	15,39	82,07
8	Furathiocarb	85,4	75,66	47,6	35,29	38,89	39,69	29,15	19,51	17,11	79,97
9	Triasulfuron	76,6	62,5	50,18	41,45	34,87	29,37	24,64	16,58	17,13	77,64
10	Triallate	118,92	84,72	68,55	51,39	30,02	59,5	49,18	33,98	32,3	72,84
11	Aldicarb	99,51	87,8	66,33	58,52	53,47	38,92	38,38	33,00	30,93	68,92
12	Ethofumesate	76,63	90,10	60,02	55,66	49,94	37,89	32,55	28,01	26,14	65,89
13	Butocarboxim	108,37	102,4	72,29	69,05	58,02	48,03	46,93	40,26	39,99	63,1
14	Quizalofop-p-ethyl	114,67	107,2	71,44	54,63	44,56	72,12	57,9	43,21	42,89	62,6
15	Ethion	117,15	112,02	72,64	64,36	49,14	79,71	65,84	49,27	45,76	60,94
16	Tebufenpyrad	100,56	101,51	65,04	56,46	48,64	75,1	59,02	45,72	41,84	58,4
17	Methamidophos	65,52	60,8	52,34	46,34	41,21	37,56	34,44	29,54	27,36	58,24
18	Tecnazene	82,27	90,23	73,66	45,08	73,44	72,34	51,95	42,53	39,08	52,50
19	Quintozene	80,95	95,34	68,67	50,00	70,24	71,76	56,75	45,16	39,95	50,65
20	Dicofol	84,73	108,68	77,61	54,78	71,25	68,56	59,19	50,11	44,61	47,35
21	Fonofos	62,72	71,38	52	41,27	47,95	58,65	42,76	33,75	34,43	45,11
22	Beta-Endosulfan	81,65	107,22	66,77	60,73	70,69	63,06	61,31	59,07	45,46	44,32
23	Hexachlorobenzene	71,95	86,42	64,43	51,52	70,37	65,35	54,11	44,69	40,37	43,89
24	Pyridate	59,77	38,62	33,56	45,99	44,54	54,15	46,63	38,4	34,7	41,94
25	Chlorpyrifos	82,31	105,15	72,94	61,02	78,72	75,59	65,47	56,08	47,99	41,70



#### 4.BULGULAR VE TARTIŞMA

**Çizelge 4.13.** Spike edilen domates örneğinin yapay mide ortamı sonuçları (Devamı)

26	Quinalphos	91,24	96,68	76,67	61,05	63,49	78,67	61,99	52,29	53,49	41,37
27	Alpha endosulfan	78,07	102,30	67,12	57,73	72,81	68,07	61,00	54,71	45,91	41,19
28	Clodinafop-propargyl ester	92,6	102	82,17	62,32	73,32	86,72	63,48	55,75	55,95	39,58
29	Tebufenozide	109,72	123,48	103,32	80,51	88,93	95	77,76	74,36	70,63	35,62
30	Fludioxonil	88,43	106,37	91,24	62,08	96,34	93,61	71,75	68,74	58,87	33,43
31	Difenoconazol	84,53	87,94	57,48	61,2	74,52	75,39	66,8	55,42	56,35	33,34
32	Triazophos	100,1	100,5	91,05	77,94	91,89	87,36	72,75	72,1	68,2	31,87
33	Etofenprox	104,81	47,93	45,41	86,37	75,72	95,46	91,56	75,27	72	31,31
34	carboxin	102,18	102,29	74,92	64,29	69,91	65,94	68,24	67,18	70,43	31,07
35	2,4-DDD	80,27	108,38	71,07	76,35	84,07	75,13	80,04	73,68	58,04	27,69
36	4,4-DDD	79,26	106,73	69,61	74,87	82,34	74,79	79,46	72,06	57,37	27,62
37	2,4-DDT	73,77	107,30	65,03	69,53	75,95	65,09	73,78	67,43	54,12	26,64
38	Boscalid	77,86	82,72	74,74	66,97	71,98	79,44	66,73	64,48	62,94	19,15
39	Penconazole	83,47	88,82	72,42	74,84	72,02	78,42	72,35	69,13	72,93	12,64
40	Malathion	86,12	85,28	80,46	77,16	77,96	76,07	75,19	74,93	75,67	12,13
41	Hexaconazole	75,86	78,03	63,69	69,67	64,49	69,86	68,34	62,28	68,24	10,05
42	Triticonazole	85,15	89,16	70,87	81,12	82,91	81,81	78,27	78,77	77,06	9,51
43	Myclobutanil	69,89	72,9	63,38	63,59	65,39	69,96	65,71	64,48	63,4	9,28
44	Tetraconazole	81,77	86,04	74,33	71,54	76,45	80,97	77,71	75,26	74,2	9,26
45	Molinate	77,69	76,91	72,19	71,05	73,18	69,12	64,82	68,73	71,12	8,46
46	Methiocarb	82,74	86,49	83,2	73,09	77,96	81,49	76,93	75,6	76,22	7,87
47	Propazine	95,29	97,95	89,64	90,98	87,14	89,59	88	86,02	89,58	5,99
48	Azoxystrobin	88,16	88,37	86,71	83,77	83,54	83,28	82,95	84,07	83,26	5,56
49	Atrazine	90,61	95,02	87,55	90,21	85,07	84,21	86,69	84,27	85,73	5,39
50	Triadimenol	92,36	95,84	80,55	88,88	87,65	86,09	82,52	84,62	87,46	5,3
51	Terbutylazine	85,5	86,98	78,99	82,92	78,04	79,52	77,61	76,06	81,55	4,63
52	Benalaxyl	76,64	104,76	71,58	73,64	77,13	64,91	73,31	82,77	74,38	2,95
53	Ethoprophos	74,74	84,98	73,62	71,12	78,44	72,88	65,31	72,17	73,09	2,21
54	ParathionEthyl	50,71	77,65	66,6	29,12	60,22	56,87	57,35	40,83	49,61	2,17
55	Alachlor	89,56	87,92	80,13	91,06	85,48	87,38	82,52	82,73	88,14	1,59
56	Esfenvalerate	37,97	50,90	45,25	43,39	46,95	38,42	44,43	44,64	37,38	1,55
57	Fenvalerate	59,93	89,68	65,31	64,65	67,31	50,62	65,11	78,90	59,16	1,28
58	Diphenamid	87,59	87,89	82,89	83,62	81,78	86,86	80,32	86,82	86,62	1,11
59	Metolachlor	44,23	48,33	42,33	43,83	43,98	44,01	42,75	41,92	44,16	0,16
60	Prochloraz	91,69	97,12	71,62	88,03	79,8	86,15	86,86	80,78	91,55	0,16
61	Lenacil	56,37	57,03	55,38	55,38	52,47	55,9	51,45	54,77	56,59	-0,41
62	Diethofencarb	82,33	88,19	80,21	75,38	80,3	82,74	77,42	78,58	82,77	-0,54
63	Monolinuron	84,71	83,37	80,71	77,82	78,83	79,64	77,98	82,5	85,47	-0,9
64	Bupirimate	79,93	84,55	75,54	80,29	74,32	76,57	76,88	79,22	80,69	-0,96
65	Acetamiprid	94,43	104,34	86,07	92,76	86,01	79,59	84,94	91,01	95,63	-1,27
66	Heptanaphos	64,5	64,11	63,84	64,89	60,98	62,86	63,79	64,88	65,53	-1,59
67	Imazalil	81,77	85,04	79,86	86,14	82,43	81,69	83,03	83,11	83,08	-1,6
68	Dimethoate	97,52	101,19	88,78	94,61	89,73	84,01	89,26	92,87	99,1	-1,63
69	Omethoate	89,72	94,88	81,02	90,51	90,2	77,11	85,82	77,57	91,23	-1,68
70	Cymoxanil	93,38	101,74	79,94	88,4	81,42	75,66	84,26	87,43	95,02	-1,76
71	Prometryn	91,91	93,38	88,65	95,67	89,31	90,1	90,81	96,81	94,68	-3,02
72	Metalaxyl-M	78,4	76,18	78,09	79,01	76,26	74,2	78,37	85,84	81,4	-3,83
73	Trichlorfon	84,93	90,82	79,56	85,51	83,22	76,75	82,27	83,81	88,28	-3,94
74	Paraoxon ethyl	92,37	95,54	92,59	94,7	89,91	89,12	88,2	93	96,5	-4,48
75	Acephate	68,00	69,75	73,97	70,86	69,87	72,47	71,75	70,22	71,07	-4,52



Şekil 4.21. Yapay mide sıvısında zamana bağlı etken madde kromotogramları

LC-MS/MS- ile 60, GC-MS/MS ile 15 toplamda 75 etken maddesinin kimyasal özellikleri ve değişim % desini aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.14. Spike edilen etken maddelerin özellikleri (Ur12)

S.No	Etken Madde	Kimyasal Sınıfı	pKa	Molekül formülü	Değişim (%)
1	Spiroxamine	Morpholine		C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>2</sub>	96,88
2	Diazinon	Organo fosforlu	2.6	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	95,05
3	Thiodicarb	OximeKarbamatlı		C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	91,9
4	Chlorsulfuron	Sulfonylurea	3.4	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> CIN <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S	91,54
5	Thifensulfuronmethyl	Triazinylsulfonylurea	4	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	85,12
6	Sethoxydim	Cyclohexanedioneoxime	4.4	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>3</sub> S	82,57
7	Fenazaquin			C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	82,07
8	Furathiocarb	Karbamatlı		C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	79,97
9	Triasulfuron	Triazinylsulfonylurea	4.64	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> CIN <sub>5</sub> O <sub>5</sub> S	77,64
10	Triallate	Thiocarbamate		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> CIN <sub>3</sub> NOS	72,84
11	Aldicarb	Oximecarbamate		C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	68,92
12	Ethofumesate	Benzofuran		C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> S	65,89
13	Butocarboxim	Oximecarbamate		C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	63,1
14	Quizalofop-p-ethyl			C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> CIN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	62,6
15	Ethion	Organophosphorous		C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	60,94

Çizelge 4.14. Spike edilen etken maddelerin özellikleri (Devamı)

16	Tebufenpyrad	Pyrazole		C18H24ClN3O	58,4
17	Methamidophos	Organophosphorous		C2H8NO2PS	58,24
18	Tecnazene	Aromatichydrocarbon		C6HCl4NO2	52,50
19	Quintozene	Organochlorine		C6Cl5NO2	50,65
20	Dicofol	Organochlorine		C14H9Cl5O	47,35
21	Fonofos	Organophosphorous		C10H15OPS2	45,11
22	Beta-Endosulfan	Organochlorine		C9H6Cl6O3S	44,32
23	Hexachlorobenzene	Organochlorine		C6Cl6	43,89
24	Pyridate	Phenylpyridazine		C19H23ClN2O2S	41,94
25	Chlorpyrifos	Organophosphorous		C9H11Cl3NO3PS	41,70
26	Quinalphos	Organophosphorous		C12H15N2O3PS	41,37
27	Alpha endosulfan	Organochlorine		C9H6Cl6O3S	41,19
28	Clodinafop-propargyl ester	Aryloxyphenoxypropionic acid/ester		C17H13ClFNO4	39,58
29	Tebufenozide	Diacylhydrazine		C22H28N2O2	35,62
30	Fludioxonil	Phenylpyrrole		C12H6F2N2O2	33,43
31	Difenoconazol	Triazole		C19H17Cl2N3O3	33,34
32	Triazophos	Organophosphorous		C12H16N3O3PS	31,87
33	Etofenprox	Pyrethroid, non-ester		C25H28O3	31,31
34	carboxin	Oxathiin		C12H13NO2S	31,07
35	2,4-DDD	Organochlorine		C14H10Cl4	27,69
36	4,4-DDD	Organochlorine		C14H10Cl4	27,62
37	2,4-DDT	Organochlorine		C14H9Cl5	26,64
38	Boscalid	Pyridinecarboxamide		C18H12Cl2N2O	19,15
39	Penconazole	Triazole	1.51	C13H15Cl2N3	12,64
40	Malathion	Organophosphorous		C10H19O6PS2	12,13
41	Hexaconazole	Triazole		C14H17Cl2N3O	10,05
42	Triticonazole	Triazole		C17H20ClN3O	9,51
43	Myclobutanil	Triazole		C15H17ClN4	9,28
44	Tetraconazole	Triazole	0.8	C13H11Cl2F4N3O	9,26
45	Molinate	Thiocarbamate		C9H17NOS	8,46

Çizelge 4.14. Spike edilen etken maddelerin özellikleri (Devamı)

46	Methiocarb	Carbamate, N-methyl		C11H15NO2S	7,87
47	Propazine	Triazine	1,7	C9H16CIN5	5,99
48	Azoxystrobin	Strobilurin		C22H17N3O5	5,56
49	Atrazine	Triazine	1,6	C8H14CIN5	5,39
50	Triadimenol	Triazole		C14H18CIN3O2	5,30
51	Terbutylazine	Triazine	2	C9H16CIN5	4,63
52	Benalaxyl	Acylalanine		C20H23NO3	2,95
53	Ethoprophos	Organophosphorous		C8H19O2PS2	2,21
54	ParathionEthyl	Organophosphorous		C10H14NO5PS	2,17
55	Alachlor	Chloroacetamide		C14H20CINO2	1,59
56	Esfenvalerate	Pyrethroid		C25H22CINO3	1,55
57	Fenvalerate	Pyrethroid		C25H22CINO3	1,28
58	Diphenamid	Alkanimide		C16H17NO	1,11
59	Metolachlor	Chloroacetamide		C15H22CINO2	0,16
60	Prochloraz	Imidazole	3,8	C15H16Cl3N3O2	0,16
61	Lenacil	Uracil	10,7	C13H18N2O2	-0,41
62	Diethofencarb	Carbamate, N-phenyl ~		C14H21NO4	-0,54
63	Monolinuron	Urea		C9H11CIN2O2	-0,90
64	Bupirimate	Pyrimidinol	5	C13H24N4O3S	-0,96
65	Acetamiprid	Neonicotinoid	0,7	C10H11CIN4	-1,27
66	Heptenophos	Organophosphorous		C9H12ClO4P	-1,59
67	Imazalil	Imidazole	6,49	C14H14Cl2N2O	-1,6
68	Dimethoate	Organophosphorous		C5H12NO3PS2	-1,63
69	Omethoate	Organophosphorous		C5H12NO4PS	-1,68
70	Cymoxanil		9,7		-1,76
71	Prometryn	Triazine	4,1	C10H19N5S	-3,02
72	Metalaxyl-M	Acylalanine		C15H21NO4	-3,83
73	Trichlorfon	Organophosphorous		C4H8Cl3O4P	-3,94
74	Paraxonethyl	Organophosphorous		C10H14NO6P	-4,48
75	Acephate	Organophosphorous	8,35	C4H10N1O3PS1	-4,52

Yapay mide ortamında LC-MS/MS- ile 60, GC-MS/MS ile 15 toplamda 75 etken maddesinin yukarıdaki sonuçlara ve kimyasal özelliklerine göre değerlendirmeleri yapıldığında, değişim oranı % 70'in (96,88-72,84) üstü olan etken maddeleri (10 adet) için 0-240dk. zaman aralıklarında zamana bağlı olarak istatistiksel olarak konsantrasyonlarında azalış olduğu tespit edildi.

%70'nin altında değişim oranı (% 68,92-12,13) gösteren etken maddelerine (30 adet) bakıldığında; zamana bağlı istatistiksel bir azalışın olmadığı, ancak 240 dk. sonunda ilk konsantrasyon ile son konsantrasyon arasında farklı oranlarda belirli bir düşüş olduğu gözlemlendi.

Sonuçlara göre 20 etken maddesinin ilk derişimler ile son derişim arasında zamana bağlı değişimin yok denecek kadar az (% 0,16-10,05) olduğu görülmekte. Yapay mide sıvısının bu etken maddelere etki etmediği belirlendi.

15 etken maddesinin 240dk. derişimleri Odk. göre % (0,41- 4,52) arttığı gözlenmektedir. Yapay mide sıvısının bu etken maddelere pozitif etki ettiği tespit edildi.

Organofosforlu pestisitlerin zamana bağlı yapay mide ortamında yüksek değişim oranlarından, düşük değişim oranlarına kadar farklı tepki verdiği gözlemlendi. Aynı kimyasal sınıf içinde olmasına karşın farklı davranışlar göstermesine; etken maddelerin pKa değerlerinin, suda çözünürlüklerinin farklı olması, içerdiği atom çeşidi ve sayısının, molekül formülünün, atomlar arasındaki bağ yapısının, halkalı yapı içerip içermemesinin etkili olduğu saptandı.

Karbamatlı pestisit gurubunun genelde yüksek oranda yapay mide ortamında çözünüp başka ürünlere dönüştüğü, N-phenyl, N-methyl bağlı olan karbamatlı pestisitlerin yapay mide ortamından pek etkilenmediği tespit edildi.

Organoklorlu pestisitlerin yapay mide ortamında % 50-25 arasında değişim gösterdiği tespit edildi.

Trizalo ve Triazine grubu pestisitlerin genelde yapay mide ortamından etkilenmediği tespit edildi.

Diğer grup (Imidazole, Uracil, Pyrethroid, Strobilurin) pestisitlere bakıldığında değişim oranlarının kimyasal yapıya, sudaki çözünürlüğe, pKa değerlerine, bağ yapısına, vb. nedenlere bağlı olarak değiştiği gözlemlendi.

pKa değerlerine göre değerlendirildiğinde genelde pKa değeri küçük olan etken maddelerin daha fazla çözünüp başka yapıya dönüştüğü, pKa değerleri büyük olan etken maddelerin ortamdan etkilenmediği belirlendi.

Yukarıdaki tüm değerlendirmelere göre farklı sınıftaki etken maddelerin farklı davranış gösterdiği, karbamatlı pestisitlerin yapay mide ortamında daha iyi çözüldüğü, Organoklorlu pestisitlerin karbamatlı pestisitlere göre daha az çözüldüğü, Organofosforlu pestisitlerin farklı tepki verdiği, trizalo ve triazine grubu pestisitlerin ortamdan pek etkilenmediği tespit edildi.

Genel olarak yapay mide sıvısının pestisitlere etkisinin, etken maddenin kimyasal yapısına, sudaki çözünürlüğüne, pKa değerlerine, açık formül yapısına, halkalı yapıda olup olmamasına ve zaman bağlı olarak değiştiği belirlendi.

Yapay mide ortamında pestisitlerin davranışlarıyla ilgili literatür taramasına rastlanmadı.



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Dünyada insanların vazgeçilmez olarak tükettikleri yaş meyve sebzeler hakkında araştırmalar hep ilgi odağı olmuştur. Pestisitler tarımda kullanılan kimyasalların bütünüdür. Bitkisel ürünlere zarar veren böcekler ve hastalık etmenleri ile insanlığın savaşı Milattan önceki yıllara kadar uzanmaktadır. Pestisitler değişik özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır. Doğada çeşitli şekillerde yayılmakta ve kalıntı biriktirmekte. Toprakta, suda, gıda'da çevrede vb. yerlerde ayrıca besin zinciri yoluyla insan vücudunda kalıntılara rastlamak mümkündür. Bu araştırmada' da meyve sebzelerde pestisit analizleri üzerine çalışıldı.

Daha fazla ürün almak için kullanılan tarım ilaçların çeşidi ve miktarı günden güne artarak devam ederken, diğer taraftan bıraktıkları kalıntılar başta insan sağlığı üzerinde olmak üzere, çevre, su, toprak vb etmenler için zarara dönüşmekte. Kanser hastalığının sebepleri arasında gösterilmektedir.

Kromatografi ve LC-MS/MSM ile GC-MS/MS cihazları bu analizlerde kullanılan en üst düzey yöntemlerdir.

Validasyon çalışmaları yapılarak, 7 farklı yaş meyve sebze ürünüde çeşitli koşullarda pestisit kalıntıları LC-MS/MSM ile GC-MS/MS ile analizlerinin kantitatif tayini yapıldı.

Çalışma sonuçlarına göre hasat öncesi atılan tarım ilaçların hasat sürelerine dikkat edilerek uygulandığında, ürünlerde pestisit kalıntısı bırakmayacağı gözükmekte. Pestisitlerin özelliklerine göre ilaçlama tarihi ile hasat tarihi kontrol edilerek uygulama yapılmalıdır. Önerilen doz homojen olarak uygulanmalı. İnsan ve çevresi için daha az zararlı olan pestisitler tercih edilmelidir. Aşırı dozdan ve gereksiz tekrarlı uygulamalardan kaçınılmalıdır.

Çiftçilerin pestisit kullanımında uyarıları dikkate alarak uygulama yapmalı. Tarım ilaçları ve uygulamaları konusunda ilgili kurumlarca eğitim verilmelidir. Bu eğitimlerin sürdürülebilir olmasına dikkat edilmeli. Böylelikle pestisit kullanımı ile ilgili istenilen hedefe ulaşılarak, insan ve çevre sağlığına olumsuz etkileri minimize edilecektir.



Üreticiden toplanan numunelerde çok yüksek düzeyde kalıntı miktarlarına rastlanmadığı rastlanan kalıntı miktarlarının genelde limitlerin içinde olduğu tespit edildi. Bu durum üretici, tüketici açısından oldukça önemli. Ürün bazında denetimlerin

Gıda ve Tarım Hayvancılık Bakanlığınca sürekli takiplerinin yapılması güvenilir gıda için oldukça önemli olduğu gözükmekte

Çeşitli prosesler uygulanarak yapılan çalışmaların sonucunda pestisit azaltıcı değişik yöntemlerin farklı etkiye sahip olduğu en fazla etkinin soyularak olduğu tespit edildi.

Yıkılarak bir miktar pestisit azaldığı gözükmekte ancak yine 'de tamamen gitmediği tespit edildi. Sıcak suyla yıkamanın meyve de daha etkili olduğu belirlendi.

Meyve kabuğu soyularak yapılan analizlerde üründe ciddi miktarda etken maddenin azaldığı yok denecek kadar az seviye inildiği gözükmekte. Sistemik olmayan ilaçların büyük çoğunluğunun bu şekilde bertaraf edilebileceği düşünülmekte. Ancak ürün içine işleyen pestisitler 'de bu yöntemim yalnız başına yeterli olmayacağı görüldü.

Kabukta yapılan analizlerde kabuk kısmında biriken ilaçların sadece kabuk ile olan kısmı ile analiz yapıldığında ürünün tamamı ile yapılan analizlere göre kat kat konsantrasyonu artmaktadır. Bu sebepten dolayı ürünlerin yalnız başına kabuklarının tüketiminin sağlık açısından ciddi riskler taşıyabileceği tespit edildi.

Bu şartlarda kabukları soyularak meyve sebzelerin tüketiminin daha faydalı olacağı, kabukları soymadan yenilecekse en azından sıcak su veya soğuk suda yıkılarak tüketilmesinin sağlık açısından önemli olduğu tespit edildi.

Aynı etken maddesinin ürünlerde sonuçlarının farklı olması etken maddelerinin ürünlere etkilerinin farklı olduğunu, bu yüzden her ürün için spesifik araştırmalar yapılmalıdır.

Yapay mide ortamında yapılan çalışmada normal pestisit içeren domates numunesinin her yarım saat'te toplamda 240 dk. boyunca yapılan analizlerinde Trifloxystrobin aktif (etken) maddesinin zaman karşı değiştiği gözlemlendi. Imidacloprid etken maddesinin değişimi gözlemlenemedi. Her etken maddesi için yapay mide sıvısının etkisinin farklı olduğu tespit edildi.

Yapay mide sıvısı ortamında domates numunesine spike edilen 75 aktif maddesi ile yapılan çalışma sonuçlarına göre; zamana bağılı olarak etken maddelerin büyük bir kısmının zamanla konsantrasyonlarında değişim gözlemlendi. Bazı pestisitlerin derişimlerinin hiç etkilenmediği belirlendi. Pestisit sınıfının, sudaki çözünürlüğünün, polaritesinin, pKa değerlerinin, kapalı ve açık formüllerinin bu ortamda etkili olduğu görüldü. Aktif maddelerinin neye dönüştüğü hakkında detaylı çalışmaların yapılması gerektiği düşünölmekte.

Genel olarak ilaç kullanılmadan tarım yapmak, zararlılara ve hastalıklara karşı alternatif tarım yapmak birinci amaç olmalı ancak günümüz koşullarında bu mümkün gözükmemekte. Bu nedenle kalıntı bırakmayacak şekilde tarım ilaçlarının uygulanması sağlanmalıdır.

Üreticiler daha fazla ürün ve kazanç elde etmeleri için uyguladıkları tarım ilaçlarını daha titizlikle ve uyarılara dikkat ederek kullanmalı.

Tüketicilerin rahat bir şekilde meyve sebze yemleri için resmi kontroller devamlı olmalıdır.

Meyve sebzelerin taze tüketiminden, işleme sürecine kadar pestisit azaltıcı uygulamaları sürekli araştırmalı ve etken maddelerinin insana ve çevreye zararları minimize edilmeli.



## 6.KAYNAKLAR

- Akdoğan, A.2011. Bazı pestisitlerin kromatografik ayrılmaları ve tayinleri Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli
- Akyüz, G. 2014.Elma yetiştiriciliğinde kullanılan bazı pestisitlerin uygulama sonrası kalıntı etkilerinin belirlenmesi Yüksek Lisans Tezi Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bitki Koruma Anabilim Dalı Çanakkale
- Altındağ, S.,Özgökçe, M.S. 2006. Van ilinde örtü altı hıyar yetiştiriciliğinde dichlorvos ve dicofol uygulamalarından sonra kalıntı miktarı. Y.Ü. Ziraat Fakültesi *Tarım Bilimleri Dergisi* 16 (1): 63-68.
- Altun,N.Ç.,2007.Katı-faz ekstraksiyon ve gaz kromatografik metotlarla gıda örneklerinde pestisit analizleri Doktora Tezi Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Bursa
- Anderson, R.A., Al-Asmari,A.I. 2007. Method for quantification of opioids and their metabolites in autopsy blood by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Anal. Toxicol.*,31: 394–408.
- Anonim.1990. Public health impact of pesticides used in agriculture. Geneva world health organization
- Anonim 2005 T.C. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı iş teftiş kurulu başkanlığı. Ziraat mücadele ilaçları üretimi yapılan işyerlerinde iş sağlığı ve güvenliği proje denetimi değerlendirme raporu, Yayın No: 4, 2005: 3-10.
- Anonymous.2009 EU Pesticide database. 2009. Websitesi. [http://ec.europa.eu/sanco\\_pesticides/public/index.cfm](http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm). Erişim tarihi: 02.04.2016.
- Anonim 2012.Millî Eğitim Bakanlığı Çevre Sağlığı Pestisitler 850CK0054 Ankara
- Anastassiades,M.,Lehotay,S.J., Stajnbaher,D., Schenck, F.J.,J. 2003.*AOAC Int.* 86 412
- Anastassiades,M.,Scherbaum,E., Tsdelen, B.,Stajnbaher,D., in: H. Ohkawa, H. Miyagawa, P.W. Lee (Eds.), Crop 2007.Protection, Public Health, Environmental Safety, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, p. 439.
- Anılanmert,B.,2014.Ghb, Ketamin, Norketamin, Fenobarbital, Tiyopental, Zolpidem, Zopiklon ve Fenitoin'in LC-MS/MS yöntemi ile idrardan eşzamanlı tayini Doktora Tezi İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsü Fen Bilimleri Ana Bilim Dalı İstanbul
- AOAC Official Method 2007,01.Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry First Action 2007
- Ardrey, R.E.2003.Liquid Chromatography –Mass Spectrometry: An Introduction. John Wiley&Sons, Ltd.,Chichester, s.2, 3, 46, 100, 101, 123,185.
- Arias,L.A.,Ricardo Bojacá,C.,Ahumada,D.A.,Schrevers,E.,2014.Monitoring of pesticide residues in tomato marketed in Bogota,Colombia *Food Control* 35 213-217

- Aslansoy,Z.,2012 Ozonlama işleminin limondaki pestisit kalıntıları üzerine etkisi Yüksek Lisans Tezi Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Adana
- Attaullah, M, Yousuf,M.J., Shaukat ,S., Anjum ,S.I., Ansari,M.J., Bunerı,I.D., Tahir,M., Amin,M Naveed Ahmad,N.Khan,S.U.2018 Serum organochlorine pesticides residues and risk of cancer:A case-control study Saudi Journal of Biological Sciences
- Ay, R.,Yaşar, B., Demirözer, O., Aslan, B., Yorulmaz, S., Kaya, M., Karaca, İ. 2007.Isparta ili elma bahçelerinde yaygın kullanılan bazı ilaçların kalıntı düzeyinin belirlenmesi.*Türk Entomoloji Dergisi*, 31(4):297-306.
- Ayaz, A. ve Yurttagül, M. 2012. Besinlerdeki toksik öğeler-II. Sağlık Bakanlığı YayınNo: 727. İkinci Basım. 40 s., Ankara.
- Baldi, I.,Filleul, L., Mohammed-Brahim, B., Fabrigoule, C., Dartigues, J. F., Schwall, S., 2001. Neuro psichologi ceffects of long-term exposure to pesticides: results from the French. Phytoneerstudy. Environ. HealthPerspect., 109(8), 839–844.
- Barthova, Z. Ve j.pazderova. 1982. Evaluation of raw materials for manufacture of foods for children. Prumysl-potravin, 33(1): 55-56.
- Bempah,C.K.,Akvası Agyekum,A.A.,Akuamoa,F.,Frimpong,S.,Buah-Kwofie.,A2016 Dietary exposure to chlorinated pesticide residues in fruits and vegetables from Ghanaian markets *Journal of Food Composition and Analysis* 46 (2016) 103–113
- Biberolu, G. 2003. Kütle Spektrometresi ve Tıp Alanında Kullanımı, 23: 491-498
- Börekçi, Ö.M., 2011.Kahramanmaraş kırmızı biber tarım alanlarının organik üretime uygunluğunun, pestisit kullanımı ve kalıntı düzeyleri bakımından incelenmesi Yüksek Lisans Tezi Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı Kahramanmaraş
- Braithwaite, A.,Smith, J.F., 1999. Chromatographic methods, fifth edition, kluwerac ademic publishers, dordrecht, netherland.
- Çağdar, M.G., 2014. Amik ovası topraklarında GC/MS ve LC/MS/MS cihazı ile pestisit analizi Yüksek Lisans Tezi Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Hatay
- Can. E. 2014. Amlodipin ve rosuvastatin' in spektrofotometrik ve kromatografik yöntemlerle aynı anda miktar tayinleri. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı, Ankara
- Cerny, V.,Joska, J., Labler, L. (1961). Thin layer chromatography. Coll. Czech. Chem.Commun., 26, 1658.
- Çetinkaya,A.Ö.,Kırış,S., Diler,F.2013.Gelişen analiz tekniklerinin pestisit analizlerine yansması: Nereden Nereye??.1.Bitki Koruma Ürünleri ve Makineleri Kongresi, 2-5 Nisan 2013 Antalya

Cingöz Ş.2013.Kurutma işleminin üzümlerdeki bazı pestisit kalıntıları üzerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Tokat

Cittan,M.2013.Üzümlerde kullanılan pestisit kalıntı miktarlarının zamana ve daldırma çözeltilisine bağlı değişimi. Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Dalı, Manisa

Cody, R.B.2002. Electrospray ionization mass spectrometry history, theory, and instrumentation in, applied electrospray mass spectrometry practical spectroscopy series, 32: 409-432.

Costa L. Toxic Effects of Pesticides. In: Klaassen CD (eds). ToxicologyThe Base, 2008: 833-921.

Dağ, S.S., Aykaç, V.T., Gündüz, A., Kantarcı, M. ve Şişman, N. 2000.Türkiye’de tarım ilaçları endüstrisi ve geleceği. Türkiye Ziraat Mühendisliği 5.Teknik Kongresi-Bildiriler Kitabı. 38: 933-958.

Delen, N.,Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C. ve Burçak, A., 2005. Türkiye’de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalışı sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre. 3-7 Ocak.2005, Ankara

Didonato, G.C.,Busch, K.L. (1985). Derivatization of keto steroids for fast atom bombardment mass spectrometry. Bio med mass spectrom 12: 364-6.

Diop,A.,Diop,Y.M.,Thiaré,D.D.,Cazierc,F.Sarra,O.S.,Kasprowiacke,A.,Landy,D.,Delattre,F. 2016. Monitoring survey of the use patterns and pesticide residues on vegetables in the Niayezzone,Senegal *Chemosphere* 144 1715–1721

Durmuşoğlu, E., Tiryaki, O. ve Canhilal, R. 2010. Türkiye’de pestisit kullanımı, kalıntı ve dayanıklılık sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği 7. Teknik Kongresi, 589-607, Ankara.

Dougherty, R.C.1981.Negative chemical ionization mass spectrometry: applications inenvironment alanalytical chemistry. Bio med mass spectrom 8: 283-92.

Ecevit O. 1988. Zirai Mücadele İlaçları ve Çevreye Olan Etkileri. No: 27,Samsun, 57 s.

Erdoğan 2010. Samsun’da yaygın olarak kullanılan pestisitlerin sağlığa ve çevreye etkileri. Alinteri, 19(B), 28-35.

Fenn, J.,1989. Electrospray ionization for mass spectrometry of large bio molecules. Science,. 246, 4926, 64-71pp.

Galia, E., Nicolaidis, E., Hörter, D., Löbenberg, R., Reppas, C. ve Dressman, J.B., (1998). “Evaluation of Various Dissolution Media for Predicting in vivo Performance of Class I and II Drugs”, Pharmac eutical Research, 15(5):698-705.

Gaskell, S.J.,1997.Electrospray: Principle sand practice, *Journal of Mass Spectrometry*,. 32(7), 677-688pp.

Gazea, F.Calvarano, I. 1998. Determination of organophosphorus pesticide residues in fruits. Fresenius environmental bulletin. Pulp. 1999; 7(9a/10a): 710 -715 p.

Giray H. ve Soysal A.2007. Türkiye’de gıda güvenliği ve mevzuatı. TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni, 6 (6): 485- 490.

Gonzalez-Rodriguez, R.M.,Rial-Otero, R., Cancho-Grande, B. Ve Simal-Gandara, J. 2008. Determination of 23 pesticide residues in leafy vegetable using gas chromatography-ion trap mass spectrometry and analyte protectants. *Journal of Chromatography A*, 1196-1197, 100-109

Gölge,Ö.Kabak,B.,2015.Evaluation of QuEChER Ssample preparation and liquid chromatography–triple-quadrupole mass spectrometry method for the determination of 109 pesticide residues in tomatoes *Food Chemistry* 176 319–332

Güley M, Vural N. 1978.Toksikoloji. Ankara, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları: 349

Güler, Ç.,Çobanoğlu, Z. 1997. Pestisitler. No: 52, Ankara

Gündüz,Z.Y.,2013. Katı faz mikro ekstraksiyon yöntemi ile pestisitlerin gaz kromatografisinde tayini. Doktora Tezi Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programı İstanbul

Güvener A, Günay,Y.,Sevimtuna,C., 1965. İktisadi öneme haiz meyva çeşitlerinden elmada ilaç bakiyeleri üzerinde araştırmalar. Bit. Kor. Bül., 5 (1): 40-46.

Güvensoy G. 2000).Fate of pesticides on soil and their impact on water environment, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

Han,J.long.,Fang ,P., Xu,X-min., Jiu,X ,Zheng,L ,Shen,H-Tao , Ren,Y-Ping 2015:Study of the pesticides distribution in peel, pulp and paperbag and th esafety of pearbagging *Food Control* 54 338-346

Harris, D. 2006. Quantitative Chemical Analysis. 7 nd ed. NewYork: W. H. Freeman and Comp; 556-587.

Harris, W. E.,Habgood ,H.W.1966. Programmed temperature gas chromatography. “newyork: wiley, johnwileyandsons, inc. P,10. (editör)”,usa.

Harvey, D.,2000. Modern AnalyticalChemistry, McGraw-HillCompanies, USA.

Hogenboom, A.C.,Hofman, M.P., Kok, S.J., Niessen, W.M.A., Brinkman, U. A. Th.2000. Determination of pesticides in vegetables using large volüme injectioncolumn liquid chromatography-electrospray tandem massspectrometry.*Journal of Chromatography A*, 892 : 379-390.

James, k. H. 2004. Massspectrometry for chromatographers, the univerty of akron. Jennings, W. 1987. Analytical gas chromatography. “flac ademicpress(editör)”,orlando, usa

Kang. JH. andChang, Y.S.2011.Organochlorine Pesticides in Human Serum, PohangUniversity of Science and Technology (POSTECH), Republic of Korea, 215-240

Kapçak, E.2017.Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (YBSK) yöntemi ile kanser tedavisinde kullanılan ilaçların miktar tayini ve ilaç-DNA etkileşimlerinin Belirlenmesi. Doktora tezi Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı Ankara

Karakoç,Ö.,Nakiboğlu,N.2010.Ditiyokarbamat pestisitleri ve tayin yöntemleri *BAÜ FBE Dergisi* Cilt:12, Sayı:1, 112-135

Kaya, M., S. Yucel , S. Sofuoglu, 1999. Adana'da örtü altı hıyar yetiştiriciliğinde kullanılan bazı fungusitlerin kalıntılarının araştırılması Proje Raporu, 8 s.

Kaygısız H.2003.Tarımda ilaçlı mücadelenin temel prensipleri, 2. Baskı. İstanbul, Hasad Yayıncılık, 65-7.

Kırış,S.,2014.Pestisit kalıntılarının ozon uygulaması ile zeytinlerden uzaklaştırılması ve zeytinyağına geçiş düzeyinin belirlenmesi. Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Ankara

Kirpekar, F.,Nordhoff, E., Larsen, I.K., Kristiansen, K., Roepstorff, P.,Hillenkamp, F. (1998). Dnas equence analysis by maldı massspectrometry. *Nucleicacidsres* 26: 2554-9.

Krol, W.J, T.L. Arsenault, H.M. Pylypiw, J.R., M.J. Incorvia -Mattina. 2000. Reduction of pesticide residues on procedure by rinsing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,

Kumar.S.V,Fareedullah,Md,Sudhakar.Y.,Venkateswarlu.B,Ashok.,Kumar,E.Ashok.,2010.Curren t review on organophosphorus poisoning, *Archives of Applied ScienceResearch*,2 (4): 199-215

Lee, M. L., F. Yang, K. Bartel. 1984. Open tubular gas chromatography: theory and practice. "newyork: wiley (editör)",usa.

Lehotay,S.J, Mastovská,K.Lightfield,A.R., 2005 .J. AOAC Int. 88 615–629 &60A  
Masucci, L. G. W. Caldwell. 1995. Modern practice in gas chromatography, 3rd edition. "r. L. Grop (editör) chapter 6. New york: wiley-Interscience", usa

Lehrer, M.,L.Kaplan, L.A.1996. Massspectrometry.st. Louis:mos by company. 167-84.48(10): 4666- 4670.

Lozowicka, B.2015.Health risk for children and adults consuming apples with pesticide residuescience of *the total environment* Volume 502, 1Pages 184-198

Majors, R.,Przybyciel, M. 2002. Columns for reverse-phase LC separations in highly aqueous mobile phases. *LC-GC North America*, 20, 584-593.

Mora,J.F.,Berkel,V.,Enke,G.J.,Cole,C.G.,M.sanchez,R.B.,M.Fenn,J.B.2000.Electrochemical processes in electrosprayionization massspectrometry. *JMassspectrom*, 35: 939-52.

Pan, J.Xia, X. X.,Liang, J., 2008. Analysis of pesticides multiresidues in leafy vegetables by ultrasonic solvent extraction and liquid chromatography – tandem massspectrometry. *Ultrasonics Sono chemistry*, 15: 25-32.

Petritis, K.,Chaimmault, P., Elfakir, C., Dreux, M.2000.Parameter optimization for th eanalysis of under ivatized protein amino acids by liquid chromatography ionspray tandem massspectrometry. *J. Chromatogr. A*, 896, 253-263.

Petryka Z.1983.High performance liquid chromatography of porphyrins. *Advances in Chromatography*, 22(215), 246.



Qin,G.,Li,Y.,Chen,Y., Sun,Q., Zuo,B.,Hea,F., Shena,N.,Jia,G.,Ding,G.2015.Pesticide residues determination in Chinavegetables in 2010–2013 applying gas chromatography with massspectrometry *Food Research International* 72 161–167

Rao,P.S.C.,Mansell,R.S.,Baldwin,L.B.ve Laurent, M.F.1988 Florida Cooperative Extension Service Institute of Food and Agricultural Sciences University of Florida Url: <http://psep.cce.cornell.edu/facts-slides-self/facts/gen-pubre-soil-water.aspx>

Rieux, L.,Sneekes, E., Swart R. 2011. Nano LC: Principles, evolution, andstate-of-art of the technique. *LC-GC North America*, 29, 926-934.

SANTE 11945/2015 Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed.

Schill, R. Ve r. R. Freeman. 1985. Modern practice in gas chromatography. 2nd Edition,. “r. L. Grop (editör) p.294. New york: wiley”, USA.

Segura, T.,Lapasio, J., Bolsico, O., Coque, G.2016. Stationary phase modulationin liquid chromatography throughth eserial coupling of columns: A review. *Analytica ChimicaActa*, 923, 1-23.

Skoog, D., Holler, F.J., Nieman, T.A. 1998 Enstrümental Analiz İlkeleri, ÇeviriEditörleri: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., BilimYayıncılık, Ankara,

Skoog, D.A., Holler, F.J., Timothy, A.N. 1999. Principles of instrumental analysis,Tercüme, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H.,Enstrümental Analiz İlkeleri,Bilim yayıncılık:Ankara

Smith.G.J., 1987.Pesticide use and toxicology in relation to wildlife: Organophosphorus and carbamate compounds, Washington, D.C., U.S. Department of theInterior, Fishand Wildlife Service, Resource Publication, 170, 171 p

Snyder, L., Dolan, J.2013.High performance liquid chromatography: advances and perspectives, vol. 3. New York: AcademicPress, 1983, 157.

Szpyrka,E.,Kurdziel,A.,Matyaszek,A.,Podbielska,M.,Rupar,J.,MagdalenaSłowikBorowiec,M.2015.Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from the region of south-easternPoland *Food Control* 48 137-142

Şirin,N.,2016.Etodolak ve tiyokolşikosid kombinasyonunun ters faz sıvı kromatografi yöntemi ile miktar analizi. Yüksek Lisans Tezi Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Sakarya

Tankiewicz, M., Fenik, J.,Biziuk, M.2010.Determination of organophosphorus and organonitrogen pesticides in water samples, *Trends in AnalyticalChemistry*, 29, 1050-1063.

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 Toprak Anabilim Dalı Adana

Taylor, M. J.,Hunter, K., Hunter, K. B., Lindsay, D., Bouhellec, L. S.2002. Multi residue method for rapid screening and confirmation of pesticides in crudeextracts of fruits and vegetables using isocratic liquid chromatography with electrospray tandem massspectrometry. *Journal of Chromatography A*, 982: 225-236.

Tiryaki, O. 2009. Pestisit kalıntı analizlerinde örnek matrisi sorunu ve çözüm yolları. Erciyes üniversitesi *Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 25 (1-2) 456-478.

Tiryaki O, Canhilal R, Horuz. 2010. Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri. Erciyes Üniversitesi *Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26(2): 154-69.

TS EN ISO/EIC 17025 “Deney ve Kalibrasyon Laboratuvarlarının Yeterliliği İçin Genel Şartlar” Mart 2010

Tunçdemir A. 2016; Adıyaman il merkezinde çiftçilerin güvenli pestisit kullanımı ile ilgili bilgi, tutum, uygulamaları ve eğitimin etkisi. Doktora Tezi, Halk Sağlığı Anabilim Dalı Adıyaman

Tufan, G. 1984. Ege bölgesi bazı önemli meyve ve sebzelerinde pestisit kalıntılarının saptanması, Gıda Kant. Araşt. Enst. Müd. 131/16 İzmir

Tunur. Ç. 2009. Hatay ilinin çeşitli bölgelerinde yetiştirilen sebze meyvelerde pestisit kalıntılarının incelenmesi Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Hatay

Türköz, G., Hışıl, Y. 2008. Pestisit kalıntılarının analizlerinde son gelişmeler.

Türköz Bakırcı, G., Yaman Acay, D.B., Bakırcı, F., Ötleş, S., 2014. Pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region, Turkey *Food Chemistry* 160 (2014) 379–392

Otteneder, H., Majerus, P., 2005. Pesticide residues in wine, transfer from grapes bulletin de l'oit 78 (889/890), p.173-181

Öncüer, C. 2000. Tarımsal zararlılarla savaş yöntemleri ve ilaçları, 4. Baskı. Aydın, Adnan Menderes Üniversitesi Yayınları, 118-48.

Örnek H. 2008. Ege bölgesi bağlarından elde edilen yaş ve kuru üzümde bazı pestisit kalıntılarının ve risk durumunun araştırılması. Yüksek lisans tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü Bitki Koruma Anabilim Dalı Aydın

Özkan. B., Karaman, S., Akçöz, H.V. ve Taşçıoğlu. Y. 2002. Antalya ilinde serada sebze üretiminde pestisit kullanımının ekonomik olarak değerlendirilmesi. *Bahçe Dergisi*, 31 (1-2): 9-16.

Öztekin, L. 2005. Şeftali ve şeftali sularında bazı organik fosforlu ve bromlu pestisit kalıntılarının saptanması. yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı Bursa

Öztürk A.İ., 2001, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Teşkilatlanma ve Destekleme Genel Müdürlüğü. Çiftçi Eğitimi ve Yayın Serisi. Yayın No: 33.

UGRL Pestisit Analizleri için Metot Validasyonu ve Ölçüm Belirsizliği Hesaplanması Rehberi Mayıs 2016

Url1: Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği [http://www.gkgm.gov.tr/mevzuat/kodeks/kodeks\\_yonetmelik/pestisit\\_maksimum\\_kalinti\\_limitleri\\_yonetmelik.html](http://www.gkgm.gov.tr/mevzuat/kodeks/kodeks_yonetmelik/pestisit_maksimum_kalinti_limitleri_yonetmelik.html). Erişim Tarihi: 04.04.2017

Url2: <http://www.eurl-pesticides-datapool.eu/Member/Compound> Erişim Tarihi: 10.11.2017

Url3: [https://www.tarim.gov.tr/TAGEM/Belgeler/SUNULAR/%C4%B0la%C3%A7,%20Alet%20ve%20Toksikoloji%20Ara%C5%9F%C4%B1rma%20%C3%87al%C4%B1%C5%9Fmalar%C4%B1\\_Dr.%20A.Alev%20Bur%C3%A7ak.pdf](https://www.tarim.gov.tr/TAGEM/Belgeler/SUNULAR/%C4%B0la%C3%A7,%20Alet%20ve%20Toksikoloji%20Ara%C5%9F%C4%B1rma%20%C3%87al%C4%B1%C5%9Fmalar%C4%B1_Dr.%20A.Alev%20Bur%C3%A7ak.pdf) Erişim tarihi: 20.11.2017

Url4: <https://bku.tarim.gov.tr/> Erişim tarihi: 20.11.2017

Url5:[http://www.who.int/mental\\_health/prevention/suicide/en/PesticidesHealth2.pdf](http://www.who.int/mental_health/prevention/suicide/en/PesticidesHealth2.pdf)

Erişim tarihi:01.12.2017

Url6:[http://www.waters.com/waters/en\\_TR/How-Does-High-Performance-Liquid-Chromatography-Work%3F/nav.htm?cid=10049055&locale=en\\_TR](http://www.waters.com/waters/en_TR/How-Does-High-Performance-Liquid-Chromatography-Work%3F/nav.htm?cid=10049055&locale=en_TR) Erişim tarihi:04.12.2017

Url7:[www.msg.ucsf.edu/agard/maldi/IntrotoMS.ppt#9K%EF%BF%BCtle](http://www.msg.ucsf.edu/agard/maldi/IntrotoMS.ppt#9K%EF%BF%BCtle)

Erişim tarihi:08.12.2017

Url8 :Kütle Spektrometresi Enstrümantal Analiz, Kütle Spektrometre Uygulamaları

[http://www.bayar.edu.tr/besergil/kutle\\_1.pdf](http://www.bayar.edu.tr/besergil/kutle_1.pdf) Erişim tarihi:08.12.2017

Url9:<https://www.agilent.com/cs/library/support/documents/a05296.pdf>,Erişim tarihi:08.12.2017

Url10:[https://www.chromservis.eu/media/0/01\\_obrazky/Quadrupole\\_schem\\_UK.jpg](https://www.chromservis.eu/media/0/01_obrazky/Quadrupole_schem_UK.jpg)

Erişim tarihi:10.12.2017

Url11:<https://nationalmaglab.org/user-facilities/icr/techniques/tandem-ms>

Erişim tarihi:04.04.2018

Valentine, W.M.1990.Pyrethrin and pyrethroid insecticides, VetClin North AmSmallAnimPract 20(2):375-382,

Vidal M.J.L.,Arrebola F.J.,Sanchez M.M.2002.Application of gas chromatography-tandem massspectrometry to the analysis of pesticides in fruits and vegetables", *Journal of Chromatography A*, 959, 203-213.

Vural, N.2005. Toksikoloji Ankara, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları,125-344.

Yıldız, G. 2012. İyon hareketliliği spektrometresi ile birleştirilmiş LC-MS/MS cihazı kullanılarak bazı sebzelerde pestisit kalıntılarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi Antalya,

Yiğit, V.1975. Şeftali sularında bazı organik fosforlu pestisit kalıntıları üzerinde araştırmalar. Tübitak Marmara Bil. Aras, Ens., Yayın No: 6, 63 s.

Yıldız,M.,Gürkan,M.O., Turgut,C.,Kaya,Ü.,Ünal,G.,2014 Tarımsal Savaşımında Kullanılan Pestisitlerin Yol Açtığı Çevre Sorunlar

[http://www.zmo.org.tr/resimler/ekler/dd7a04804967197\\_ek.pdf](http://www.zmo.org.tr/resimler/ekler/dd7a04804967197_ek.pdf) ErişimTarihi.15.11.2017

Yolcu, P.,Gürcan, T.2002.Kalıntı analizlerinde kromatografik yöntemlerin kullanılması, *Dünya Gıda Dergisi*, Kasım, 69-74.

Zawiyah,S., Che Man, Y.B., Nazimah,S.A.H. ,Chin,C.K., Tsukamoto,I., Hamanyza,A.H., Norhaizan,I., 2007.Determination of organo chlorine and pyrethroid pesticides in fruitand vegetables using SAX/PSA clean-upcolumn *Food Chemistry* 102 98–103

Zengin,E.,Karaca,İ., 2017. Uşak İlinde Örtü Altı Üretimi Yapılan Domateslerdeki Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi Süleyman Demirel Üniversitesi *Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* Cilt 21, Sayı 2, 554-559, 2017

Zeren, O., Uysal, Y., Yalvaç, M., Arslan, H., Avcı, E.D. 2003. İçel ilinde hıyar ve domateste dichlorvos ve methamidophos'un parçalanma süresinin araştırılması. *Çevre Koruma Dergisi* 12(47): 23-26.

Zhang, B.,Li, X., Yan, B. 2008. Advances in HPLC detection towards universal detection. *Anal Bioanal Chem*,390, 299-301.

Wang, M.,Malette, J., Parcher, J.2008.Strategies for the determination of the volume and composition of the stationary phase in reversed-phase liquid chromatography. *J.Chromatogr. A*, 1190, 1-7





## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Ayhan ELMASTAŞ  
Dogum Tarihi : 1981  
Medeni Hali : Evli  
Yabancı Dili : İngilizce ÜDS (72,5)  
Telefon : 538 403 3418  
e-mail : [elmayhan@hotmail.com](mailto:elmayhan@hotmail.com)

### Eğitim Bilgileri

Doktora (Analitik Kimya) Dicle Üniversitesi 2018  
Lisans (Ziraat Mühendisliği ) Dicle Üniversitesi 2017  
Yüksek Lisans ( Analitik Kimya) Dicle Üniversitesi 2011  
Lisans (Kimya) Dicle Üniversitesi 2004  
Lise Malatya Ziraat Meslek Lisesi 1999

### İş Deneyimi

Hizan İlçe Tarım Müdürlüğü/Bitlis Ziraat Teknisyeni 2002-2006  
Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü/ Kastamonu Kimyager 2006-2007  
Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü/ Diyarbakır Kimyager 2007-



T.C.  
DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI İNTİHAL RAPORU FORMU

**ÖĞRENCİ BİLGİLERİ**

ADI VE SOYADI	Ayhan ELMASTAŞ
ÖĞRENCİ NO	13803514
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2017-2018
YARIYIL	<input type="checkbox"/> Güz <input checked="" type="checkbox"/> Bahar
ANABİLİM DALI	Kimya
PROGRAM	DOKTORA
TEZ KONUSU	Yaş Meyve Sebze Ürünlerinin Çeşitli Koşullarda Pestisit Kalıntılarının LC-MS/MS ve GC-MS/MS İle Analizlerinin Kantitatif Tayini

**İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ**

RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	182
BENZERLİK ORANI	% 23
RAPORLAMA TARİHİ	06/07/ 2018

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 182 sayfalık kısmına ilişkin, 06/07/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından *turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı %23 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- Kabul/Onay sayfaları hariç,  
 Kaynakça hariç  
 Alıntılar dâhil  
 Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esaslarını inceledim ve bu Uygulama Esaslarında belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

1974

Ayhan ELMASTAŞ

06/07/ 2018

Prof.Dr.Fırat AYDIN  
Tez Danışmanı

06/07/ 2018

Prof.Dr.Haluk AYDIN  
Anabilim Dalı Başkanı