



T.C.  
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

HATAY İLİNİN ÇEŞİTLİ BÖLGELERİNDE  
YETİŞTİRİLEN SEBZE VE MEYVELERDEKİ  
PESTİSİT KALINTILARININ İNCELENMESİ

ÇETİN TUNUR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Antakya/HATAY

EYLÜL-2009

**MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HATAY İLİNİN ÇEŞİTLİ BÖLGELERİNDE  
YETİŞTİRİLEN SEBZE VE MEYVELERDEKİ PESTİSİT  
KALINTILARININ İNCELENMESİ**

**ÇETİN TUNUR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

Doç.Dr. Şana SUNGUR danışmanlığında hazırlanan bu tez 16/09/09 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç.Dr. Şana SUNGUR  
Başkan

Prof. Dr. Sermin ÖRNEKTEKİN  
Üye

Yrd.Doç.Dr. Ramazan BİLGİN  
Üye

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

**Kod No:**

Prof. Dr. Bünyamin YILDIZ  
Enstitü Müdür V.

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## İÇİNDEKİLER

|  | <b>Sayfa No</b> |
|--|-----------------|
| ÖZET.....  | IV              |
| ABSTRACT.....  | V               |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....                                      | VI              |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....   | VII             |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....   | VIII            |
| 1. GİRİŞ.....  | 1               |
| 1. 1. Pestisitler İle İlgili Genel Bilgiler.....                         | 1               |
| 1. 2. Pestisitlerin Sınıflandırılması.....                               | 3               |
| 1. 2. 1. Etkiledikleri Canlı Gruplarına Göre.....                        | 3               |
| 1. 2. 2. Etkiledikleri Canlıların Biyolojik Dönemine Göre.....           | 3               |
| 1. 2. 3. Zararlılara Etki Yollarına Göre.....                            | 4               |
| 1. 2. 4. Toksik Özelliklerine Göre.....                                  | 4               |
| 1. 2. 5. Kullanma Tekniğine Göre.....                                    | 4               |
| 1. 2. 6. Etkili Madde Gruplarına Göre.....                               | 4               |
| 1. 2. 7. Formülasyonlarına Göre.....                                     | 5               |
| 1. 2. 7. 1. Su ile seyreltilip kullanılanlar.....                        | 5               |
| 1. 2. 7. 2. Tohum İlaçları.....  | 6               |
| 1. 2. 7. 3. Doğrudan Kullanılanlar.....                                  | 6               |
| 1. 2. 7. 4. Diğerleri.....   | 6               |
| 1. 3. Pestisitlerin Etki Mekanizmaları.....                              | 7               |
| 1. 4. Pestisit Kullanımının İnsan Sağlığı ve Çevre Üzerine Etkileri..... | 8               |
| 1. 4. 1. Pestisitlere Karşı Dayanıklılık Oluşumu.....                    | 8               |
| 1. 4. 2. Hedef Olmayan Organizmalar Üzerine Etkisi.....                  | 8               |
| 1. 4. 3. İnsanlar Üzerine Etkileri.....                                  | 9               |
| 1. 4. 4. Çevre Üzerine Etkileri.....                                     | 10              |
| 1. 5. Ülkemizde Pestisit Kullanımı.....                                  | 11              |

|   |    |
|---|----|
| 1. 6. İncelenen Pestisitlerin Etken Maddeleri ve Sınıfları..... | 12 |
| 1. 7. Kromatografi ile İlgili Genel Bilgiler.....               | 22 |
| 1. 8. Kromatografide Kantitatif Analiz.....                     | 24 |
| 1. 8. 1. Pik Yüksekliğine Dayalı Analizler.....                 | 24 |
| 1. 8. 2. Pik Alanına Dayalı Analizler.....                      | 24 |
| 1. 8. 3. Standartlarla Kalibrasyon.....                         | 25 |
| 1. 8. 4. İç Standart Metodu.....                                | 25 |
| 1. 9. Standart Sapma.....                                       | 25 |
| 1. 10. Kütle Spektrometrisiyle İlgili Genel Bilgiler.....       | 26 |
| 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....                                       | 28 |
| 3. MATERYAL VE METOD.....                                       | 32 |
| 3. 1. Materyal.....   | 32 |
| 3. 1. 1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....                      | 32 |
| 3. 1. 2. Kullanılan Cihazlar.....                               | 32 |
| 3. 2. Metod.....  | 33 |
| 3. 2. 1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....              | 33 |
| 3. 2. 2. Örnek Alınan İstasyonların Seçimi.....                 | 33 |
| 3. 2. 3. Numunelerin Toplanması.....                            | 34 |
| 3. 2. 3. 1. Çilek Numunelerinin Toplanması.....                 | 34 |
| 3. 2. 3. 2. Greyfurt Numunelerinin Toplanması.....              | 35 |
| 3. 2. 3. 3. Limon Numunelerinin Toplanması.....                 | 35 |
| 3. 2. 3. 4. Kırmızı Biber Numunelerinin Toplanması.....         | 35 |
| 3. 2. 3. 5. Yeşil Biber Numunelerinin Toplanması.....           | 35 |
| 3. 2. 3. 6. Yeni Dünya Numunelerinin Toplanması.....            | 35 |
| 3. 2. 3. 7. Hıyar Numunelerinin Toplanması.....                 | 36 |
| 3. 2. 3. 8. Erik Numunelerinin Toplanması.....                  | 36 |
| 3. 2. 3. 9. Domates Numunelerinin Toplanması.....               | 36 |
| 3. 2. 3. 10. Kayısı Numunelerinin Toplanması.....               | 36 |

|  |    |
|--|----|
| 3. 2. 4. Örneklerin Analize Hazırlanması.....                              | 36 |
| 3. 2. 5. Örneklerin Ekstraksiyonu.....                                     | 37 |
| 3. 2. 6. LC/MS/MS için Kromatografik Çalışma Koşulları.....                | 37 |
| 3. 2. 7. Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması.....                        | 38 |
| 3. 2. 8. Tayin Sınırı ve Geri Kazanım Çalışmaları.....                     | 38 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....                                    | 39 |
| 4. 1. Örneklerin Değerlendirilmesi.....                                    | 39 |
| 4. 1. 1. Çilek Numunelerindeki Pestisit Kalıntı Düzeyi.....                | 39 |
| 4. 1. 2. Greyfurt Numunelerindeki Pestisit Kalıntı Düzeyi.....             | 44 |
| 4. 1. 3. Limon Numunelerindeki Pestisit Kalıntı Düzeyi.....                | 48 |
| 4. 1. 4. Kırmızı Biber Numunelerindeki Pestisit Kalıntı Düzeyi.....        | 51 |
| 4. 1. 5. Yeşil Biber Numunelerindeki Pestisit Kalıntı Düzeyi.....          | 56 |
| 4. 1. 6. Yeni Dünya Numunelerindeki Pestisit Kalıntı Düzeyi.....           | 61 |
| 4. 1. 7. Hıyar Numunelerindeki Pestisit Kalıntı Düzeyi.....                | 64 |
| 4. 1. 8. Erik Numunelerindeki Pestisit Kalıntı Düzeyi.....                 | 66 |
| 4. 1. 9. Domates Numunelerinde Pestisit Kalıntı Düzeyi.....                | 67 |
| 4. 1. 10. Kayısı Numunelerindeki Pestisit Kalıntı Düzeyi.....              | 68 |
| 4. 2. Tayin Sınırı ve Geri Kazanım Çalışmaları İle İlgili Tartışmalar..... | 69 |
| 5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....  | 71 |
| KAYNAKLAR.....   | 73 |
| TEŞEKKÜR.....  | 76 |
| ÖZGEÇMİŞ.....  | 77 |
| EKLER.....   | 78 |

**ÖZET****HATAY İLİNİN ÇEŞİTLİ BÖLGELERİNDE YETİŞTİRİLEN SEBZE VE MEYVELERDEKİ PESTİSİT KALINTILARININ İNCELENMESİ**

Bu çalışmada, Hatay ilinin farklı bölgelerinde (Payas, Dörtyol, Erzin, Samandağ, Hassa, Büyükdalyan, Harbiye, Çekmece, Kırıkhan) yetiştirilen çeşitli meyve ve sebze örneklerinde (çilek, greyfurt, limon, kırmızı biber, yeşil biber, yeni dünya, hıyar, erik, domates ve kayısı) bulunabilecek 175 adet pestisit kalıntı düzeyleri araştırılmıştır. Kalıntı analizleri QuEChERS metodu kullanılarak LC-MS/MS aracılığıyla gerçekleştirilmiştir.

Erik, domates, kayısı örneklerinde tespit edilebilir seviyede pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Diğer örneklerde en az 1 adet pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. 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 bulunduğu belirlenmiştir. Sadece hıyar numunelerinde bulunan acetamiprid kalıntısı AB MRLs tolerans değerlerinin üzerinde bulunmuştur. İncelenen diğer örneklerin hiçbirinde TGK ve AB MRLs'ne göre belirtilen tolerans değerlerinin üzerinde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır.

2009, 90 sayfa

**Anahtar Kelimeler :** Pestisit, kalıntı, meyve, sebze, LC-MS/MS, Hatay

**ABSTRACT****INVESTIGATION OF PESTICIDES RESIDUES IN VEGETABLE AND FRUITS GROWN ON VARIOUS REGION OF HATAY**

In this study, 175 pesticide residues in various vegetable and fruit samples (strawberry, grapefruit, lemon, red pepper, green pepper, loquat, cucumber, plum, tomato, apricot) grown on different regions of Hatay (Payas, Dörtüol, Erzin, Samandağ, Hassa, Büyükdalyan, Harbiye Çekmece Kırıkhan) were investigated. Residue analyses were performed by LC-MS/MS using QuEChERS method.

In tomato, plum and apricot samples, pesticide residues were not detected for limit of detection. In other samples is detected at least one pesticide residue. 13 pesticides (acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos, cyprodinil, fenarimol, fludioxonil, hexythiazox, imidacloprid, metalaxyl, pyridaben, pyriproxyfen, thiabendazole, triadimenol) were found between 0.00296 and 0.75900 mg kg<sup>-1</sup> in the samples. Just in cucumber samples acetamiprid residues were found more than the maximum acceptable level in Turkish Food Codex and AB MRLs. In other samples the detected residue amounts are less than the values which are the maximum levels declared in Turkish Food Codex and AB MRLs.

2009, 90 pages

**Key Words :** Pesticide, residue, fruit, vegetable, LC-MS/MS, Hatay

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

|          |  |
|----------|--|
| AB       | : Avrupa Birliği   |
| ADI      | : (Assessment of Daily Intake) Gnlk Alınabilir Doz   |
| DAD      | : (Diode Array Dedector) Diyot Dizilim Dedektr   |
| DNA      | : (Deoxyribonucleic acid) Deoksiribo Nkleik Asit  |
| DSI      | : (Direct Sample Introduction) Doğrudan rnek GiriŖi   |
| ESI      | : (Electrospray Ionization)Elektrosprey İyonizasyonu   |
| EPA      | : (Environmental Protection Agency) ABD evre Koruma rgt  |
| EUREPGAP | : (Euro Retiller Produce Working Group-Good Agricultural Practices)<br>Avrupa İyi Tarım Uygulamaları Protokol |
| FT-IR    | :(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) Fourier Transform Infrared<br>Spektroskopisi                        |
| GC       | : (Gas Chromatography) Gaz Kromatografisi  |
| HPLC     | : (High Performance Liquid Chromatography) Yüksek Performans Sıvı<br>Kromatografisi                            |
| LC       | : (Liquid Chromatography) Sıvı Kromatografisi  |
| LD       | : (Letal Dose) Letal Doz   |
| MRL      | : (Maksimum Residue Limit) Maksimum Kalıntı Limiti   |
| MS       | : (Mass Spectrometry) Kütle Spektrometrisi   |
| NPD      | : (Nitrogen-Phosphorus Dedector) Azot-Fosfor Dedektörü   |
| TGK      | : Türk Gıda Kodeksi  |



## ÇİZELGELER DİZİNİ

**Sayfa No**

|  |    |
|--|----|
| Çizelge 1. 1. Pestisitlerin etken maddeleri ve sınıfları.....  | 12 |
| Çizelge 4.1. Çilek numunelerinde belirlenen pestisitlerin TGK ve AB<br>MRLs'ne göre Değerlendirilmesi.....         | 40 |
| Çizelge 4.2. Greyfurt numunelerinde belirlenen pestisitlerin TGK ve AB<br>MRLs'ne göre değerlendirilmesi.....      | 45 |
| Çizelge 4.3. Limon numunelerinde belirlenen pestisitlerin TGK ve AB<br>MRLs'ne göre değerlendirilmesi.....         | 49 |
| Çizelge 4.4. Kırmızı biber numunelerinde belirlenen pestisitlerin TGK<br>ve AB MRLs'ne göre değerlendirilmesi..... | 52 |
| Çizelge 4.5. Yeşil biber numunelerinde belirlenen pestisitlerin TGK<br>ve AB MRLs'ne göre değerlendirilmesi.....   | 57 |
| Çizelge 4.6. Yeni dünya numunelerinde belirlenen pestisitlerin TGK<br>ve AB MRLs'ne göre değerlendirilmesi.....    | 62 |
| Çizelge 4.7. Hıyar numunelerinde belirlenen pestisitlerin TGK<br>ve AB MRLs'ne göre değerlendirilmesi.....         | 64 |
| Çizelge 4.8. Erik numunelerinde belirlenen pestisitlerin TGK<br>ve AB MRLs'ne göre değerlendirilmesi.....          | 67 |
| Çizelge 4.9. Domates numunelerinde belirlenen pestisitlerin TGK<br>ve AB MRLs'ne göre değerlendirilmesi.....       | 68 |
| Çizelge 4.10. Kayısı numunelerinde belirlenen pestisitlerin TGK<br>ve AB MRLs'ne göre değerlendirilmesi.....       | 69 |
| Çizelge 4.11. Belirlenen pestisitlerin tayin sınırları ve geri kazanım yüzdeleri.....                              | 70 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

|  |    |
|--|----|
| Şekil 3.1 Örnek alınan istasyonların haritası.....         | 34 |
| Şekil 4.1. Ç <sub>1</sub> örneğine ait kromatogram.....    | 41 |
| Şekil 4.2. Ç <sub>3</sub> örneğine ait kromatogram.....    | 41 |
| Şekil 4.3. Ç <sub>4</sub> örneğine ait kromatogram.....    | 42 |
| Şekil 4.4. Ç <sub>6</sub> örneğine ait kromatogram.....    | 42 |
| Şekil 4.5. Ç <sub>8</sub> örneğine ait kromatogram.....    | 43 |
| Şekil 4.6. Ç <sub>9</sub> örneğine ait kromatogram.....    | 43 |
| Şekil 4.7. G <sub>2</sub> örneğine ait kromatogram .....   | 45 |
| Şekil 4.8. G <sub>3</sub> örneğine ait kromatogram .....   | 46 |
| Şekil 4.9. G <sub>5</sub> örneğine ait kromatogram .....   | 46 |
| Şekil 4.10. G <sub>6</sub> örneğine ait kromatogram .....  | 47 |
| Şekil 4.11. G <sub>7</sub> örneğine ait kromatogram.....   | 47 |
| Şekil 4.12. G <sub>10</sub> örneğine ait kromatogram.....  | 48 |
| Şekil 4.13. L <sub>3</sub> örneğine ait kromatogram.....   | 49 |
| Şekil 4.14. L <sub>5</sub> örneğine ait kromatogram .....  | 50 |
| Şekil 4.15. L <sub>6</sub> örneğine ait kromatogram .....  | 50 |
| Şekil 4.16. KB <sub>1</sub> örneğine ait kromatogram.....  | 53 |
| Şekil 4.17. KB <sub>2</sub> örneğine ait kromatogram.....  | 53 |
| Şekil 4.18 KB <sub>4</sub> örneğine ait kromatogram.....   | 54 |
| Şekil 4.19 KB <sub>6</sub> örneğine ait kromatogram.....   | 54 |
| Şekil 4.20. KB <sub>7</sub> örneğine ait kromatogram ..... | 55 |
| Şekil 4.21 KB <sub>8</sub> örneğine ait kromatogram.....   | 55 |
| Şekil 4.22 KB <sub>9</sub> örneğine ait kromatogram.....   | 56 |
| Şekil 4.23 KB <sub>10</sub> örneğine ait kromatogram.....  | 56 |
| Şekil 4.24. Y <sub>1</sub> örneğine ait kromatogram.....   | 58 |
| Şekil 4.25. Y <sub>2</sub> örneğine ait kromatogram.....   | 58 |
| Şekil 4.26. Y <sub>3</sub> örneğine ait kromatogram.....   | 59 |
| Şekil 4.27. Y <sub>4</sub> örneğine ait kromatogram .....  | 59 |

|   |    |
|---|----|
| Şekil 4.28 Y <sub>6</sub> örneğine ait kromatogram.....   | 60 |
| Şekil 4.29 Y <sub>7</sub> örneğine ait kromatogram .....  | 60 |
| Şekil 4.30. Y <sub>9</sub> örneğine ait kromatogram.....  | 61 |
| Şekil 4.31. YD <sub>3</sub> örneğine ait kromatogram..... | 62 |
| Şekil 4.32. YD <sub>5</sub> örneğine ait kromatogram..... | 63 |
| Şekil 4.33. YD <sub>6</sub> örneğine ait kromatogram..... | 63 |
| Şekil 4.34. H <sub>1</sub> örneğine ait kromatogram.....  | 65 |
| Şekil 4.35. H <sub>2</sub> örneğine ait kromatogram.....  | 65 |
| Şekil 4.36. H <sub>8</sub> örneğine ait kromatogram.....  | 66 |

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Pestisitler İle İlgili Genel Bilgiler

Pestisitler; daha çok tarımda istenmeyen organizmaları engellemek, yok etmek, veya üremesini yavaşlatarak kontrol altına almak amacıyla kullanılan kimyasal madde ya da madde karışımlarıdır. Pestisit deyimi, insektisit (böcek öldürücü), herbisit (yabani ot öldürücü), fungusit (küf öldürücü), rodentisit (kemirgen öldürücü) vb. şeklinde sınıflandırılan kimyasal maddelerin tümünü kapsamaktadır. Pestisit yabancı kaynaklı bir kelime olup, pest = zararlı, cide = öldürücü anlamına gelmektedir. Pestisitler ile ilgili yaygın olarak kullanılan iki farklı tanım bulunmaktadır.( Anonim, 2008)

Birincisi, pestisitler zararlı böcek ya da hayvanların gelişimini önlemek, bu zararlıları yok etmek, geri püskürtmek veya azaltmak için tasarlanmış kimyasallardır.

İkincisi, pestisitler böcekleri, kemirgenleri, nematodları, fungusları, yabancı otları veya zararlı herhangi bir organizmayı öldüren, engelleyen, uzaklaştıran veya faaliyetlerini azaltan bitki gelişimi düzenleyicisi, defoliyant veya desikant olarak kullanılan madde ya da madde karışımlarıdır.

Pestisitlerin kullanımı çok eski tarihlere dayanmaktadır. M.Ö. 1500'lere ait bir papirüs üzerinde bit, pire ve eşek arılarına karşı insektisitlerin hazırlanışına dair kayıtlar bulunmuştur. 19.yy'da zararlılara karşı inorganik pestisitler kullanılmış, 1940'lardan sonra pestisit üretiminde organik kimyadan faydalanılmış, DDT ve diğer iyi bilinen insektisit ve herbisitler keşfedilmiştir. Bugüne kadar 6000 kadar sentetik bileşik patent almasına karşın, bunlardan 600 kadarı ticari kullanım olanağı bulmuştur.

Ülkemizde ve yurt dışında yapılan çalışmalar incelendiğinde, tarımsal üretimlerde çok fazla pestisit kullanıldığı görülmektedir. Hızla artan dünya nüfusunun beslenme ihtiyacını karşılamak ve tarımsal üretimi arttırmak amacıyla, tarım ürünlerini zararlı böceklerden, patojen organizmalardan, yabancı otlardan korumak, kalitesini ve verimini arttırmak için pestisitlerden yararlanılmaktadır.

Modern tarımsal savaşımında, pestisitlerin çevreye zarar vermeyecek düzeyde ve gerçekten gerekli olduğunda kullanılması benimsenmiştir. Bunun bir sonucu olarak, başta ABD olmak üzere, gelişmiş ülkelerde “düşük riskli” ya da “doğa dostu” pestisitler

kullanılmaktadır. ABD Çevre Koruma Örgütü (EPA), bu tür pestisitlerin hem ruhsatlandırılmasını kolaylaştırmış, hem de kullanılmalarını teşvik etmeye başlamıştır (EPA, 1999 a, b). Diğer yandan, gelişmiş ülkelerde pestisit kullanılmadan modern anlamda bitkisel ürün yetiştirmenin olanaksızlığı bilindiği gibi, pestisit kullanımını sürekli arttırarak da verimin sürekli artmayacağı bilinmektedir. Bu nedenle, maliyetleri yükseltmemek açısından gereksiz ilaçlamalardan kaçınılmaya başlanmıştır. Bu uygulamalarda sivil toplum örgütlerinin ve tüketicilerin de baskıları olmuştur (Gullino and Kuijpers, 1994).

Pestisitlerin gerek çevre, gerek sağlık ve gerekse ekonomik açıdan getirebilecekleri olumsuzlukları azaltmak amacıyla, tüm gelişmiş ülkelerde tüketilecek tarım ürünleri çevre ve sağlık açısından sürekli denetlenmektedir. Bu denetimlerde sivil toplum örgütlerinin de payının ve baskısının olması konuyu daha da ciddi hale getirmektedir. Bunun için de, örneğin AB Ülkeleri Perakendecileri Tarım Ürünleri Çalışma Grubu, İyi Tarım Uygulamaları Protokolü (EUREPGAP)'nü 1 Ocak 2004'te yürürlüğe koymuşlardır. Bu protokol ile AB perakendecileri, raflarına koydukları ürünlerin müşterilerine zararlı olmayacağına dair garanti ve güvence vermektedirler. EUREPGAP Sertifikası, yabancı perakendecilerin üreticinin ürünü satın alması açısından bir garantidir (Anonymous, 2004).

Pestisit kalıntısı terimi, bir gıda, zirai ürün veya hayvan yeminde pestisit kullanımını sonucu kalan herhangi bir madde veya madde gruplarını ifade etmektedir.

Günlük alınabilecek miktar (ADI); insan sağlığına zarar vermeden her kg vücut ağırlığı için bir günde en fazla alınabilecek pestisit miktarıdır.

Maksimum kalıntı sınırı (MRL); tarımsal ürünlerde ve hayvansal yemlerde bulunması kabul edilmiş iyi bir tarımsal uygulama sonucu kalan pestisit kalıntısının maksimum konsantrasyonudur ve ppm (mg/kg) olarak ifade edilmektedir.

Hedef organizmaya etkili olan birim alan veya birim hacimdeki etkili madde miktarına doz adı verilmektedir. Pestisitlerde doz genellikle etkili maddeye göre verilmektedir.

Letal doz, öldürücü doz anlamına gelmektedir. Pestisitlerin zehirliliğini belirlediği için toksikolojik açıdan önem taşımaktadır. Genellikle zararlı populasyonun % 50'sini öldüren doz seviyesi kullanılmaktadır ve buna LD<sub>50</sub> adı verilmektedir. Zararlı populasyonda % 50 oranında ölüm meydana getirebilmek için hedef organizmanın her

bir kilogramı için canlıya verilmesi gereken toksik maddenin miligram cinsinden miktarını ifade etmektedir ve ppm veya ppb olarak birimlendirilmektedir. LD değeri küçük olan pestisitler zehirlidir. (Tatlı, 2006)

## **1.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması**

Pestisitler değişik özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır. Bunlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

### **1.2.1. Etkiledikleri Canlı Gruplarına Göre**

- İnsektisit (Böcekleri öldüren)
- Akarisit (Kırmızı örümcekleri öldüren)
- Nematisit (Nemotodları öldüren)
- Mollusisit (Yumuşakçaları öldüren)
- Rodentisit (Kemirgenleri öldüren)
- Avisit (Kuşları öldüren)
- Afisit (Yaprak bitlerini öldüren)
- Fungusit (Mantarları öldüren)
- Bakterisit (Bakterileri öldüren)
- Herbisit (Yabancı otları öldüren)
- Algisit (Algleri öldüren)

### **1.2.2. Etkiledikleri Canlıların Biyolojik Dönemine Göre**

- Larvasit (Larva öldüren)
- Ovisit (Yumurta öldüren)
- Erginleri öldüren

### **1.2.3. Zararlılara Etki Yollarına Göre**

- Mide zehirliler
- Değme (Kontakt) zehirliler
- Solunum zehirlileri

### **1.2.4. Toksik Özelliklerine Göre**

- Fiziksel zehirliler
- Protoplazma zehirlileri
- Sinir sistemi zehirlileri
- Solunum zehirlileri
- Antiguagulantlar

### **1.2.5. Kullanma Tekniğine Göre**

- Doğrudan kullanılanlar
- Su veya bir başka çözücü ile seyreltilerek kullanılanlar

### **1.2.6. Etkili Madde Gruplarına Göre**

- Canlı kökenli olanlar (Mikroorganizma kökenliler)
- Anorganik yapıda olanlar
- Doğal organik yapıda olanlar
- Bitkisel kökenli olanlar
- Petrol yağları
- Katran yağları
- Sentetik organik yapıda olanlar
- Klorlandırılmış hidrokarbonlar

- Organik fosforlular
- Karbamatlılar
- Sentetik piretroitler
- Benzoil türevleri
- Dinitro bileşikleri
- Amin ve hidrazin türevleri
- Dinitrofenol ve esterleri
- Halojen ve oksijenler
- Organik kalaylılar

### **1.2.7. Formülasyonlarına Göre**

#### **1.2.7.1. Su ile seyreltilip kullanılanlar**

- BR Biriket
- CS Kapsülsüspansiyonu
- DC Disperse olabilen konsantre
- EC Emülsiyon konsantre
- EO Yağda su emülsiyonu
- GL Emülsiyon jel
- EW Suda yağ emülsiyonu
- GW Suda çözünen jel
- PC Macun konsantre
- SC Akıcı konsantre
- SG Suda eriyen granül
- SL Suda eriyen konsantre
- TB Tablet
- WG Suda dağılan granül
- WP Islanabilir toz



### 1.2.7.2. Tohum İlaçları

- DS Kuru tohum ilacı
- ES Emülsiyon tohum ilacı
- FS Akıcı tohum ilacı
- SS Suda eriyebilen toz tohum ilacı
- WS Suda ıslanabilen tohum ilacı

### 1.2.7.3. Doğrudan Kullanılanlar

- DP Toz
- GP Püskürtülebilen toz
- ED Elektrostatik sıvı
- GR Granül
- CG Kapsüllenmiş granül
- GG Makro granül
- UL Çok düşük hacimli sıvı
- TP Serpme toz

### 1.2.7.4. Diğerleri

- AE Aerosol
- CB Konsantre yem
- FU Fumigant
- FD Kutu fumigant
- FT Duman tableti
- GA Gaz
- GS Gres

- RB Hazır yem
- AB Daneli yem
- BB Blok yem
- GB Granül yem

### 1.3. Pestisitlerin Etki Mekanizmaları

Pestisitlerin etki mekanizmaları ile ilgili 4 farklı görüş bulunmaktadır.

1- Fiziksel varsayım; 1956'da Kens isimli bir araştırmacı tarafından ortaya atılmıştır. Bu varsayıma göre, bir organa ulaşan etkili madde iyonları, lipoprotein bağlantılarına yerleşerek onların yapılarının bozulmasına neden olmaktadır.

2- Toksoforik varsayıma göre, etkili madde herhangi bir yolla organizmaya girdiğinde etkili maddenin molekülleri organizmada mevcut bir kimyasal madde ile birleşerek bazı fizyolojik olayların engellenmesine veya tümüyle ortadan kalkmasına sebep olmaktadır.

3- Yerine geçme varsayıma göre, etkili maddenin herhangi bir bağının organizmada mevcut bir antimetabolit ile yer değiştirmesi sonucu zehirlenme ortaya çıkmaktadır.

4- Enzim faaliyetlerini engelleme varsayımı ise, enzimin bloke edilerek faaliyetinin engellenmesine dayanmaktadır. (Anonim, 2008.)

## **1.4. Pestisit Kullanımının İnsan Sağlığı ve Çevre Üzerine Etkileri**

### **1.4.1. Pestisitlere Karşı Dayanıklılık Oluşumu**

Dayanıklılığın pratikteki anlamı, hastalık ve zararlıların daha önce kendilerine karşı başarıyla uygulanan toksik maddelerden artık etkilenmemeleridir. Belirli pestisitlerin tekrar tekrar kullanılması, zararlı organizmalarda dirençli populasyonların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Dirençli populasyonların ortaya çıkması ise, üreticilerin daha sık aralıklarla ve daha yüksek dozda ilaçlama yapmalarına neden olmaktadır. Bu davranış, hem direnç probleminin artışına neden olmakta, hem maliyeti arttırmakta, hem de çevrede kirliliğe neden olmaktadır.

### **1.4.2. Hedef Olmayan Organizmalar Üzerine Etkisi**

Pestisit uygulamalarında kullanılan miktarın % 0.1'den daha azı hedef organizmaya ulaşırken diğer kısmı ekosisteme karışmaktadır. Ayrıca, pestisitlerin çoğu spesifik olmadıkları için, hedef organizmaları öldürürken, omurgalı ve omurgasız diğer organizmaları da etkilemektedirler. Zararlı etkilerin şiddeti, pestisit formülasyonuna, uygulanma şekline ve tarımsal arazinin tipine bağlı olarak değişmektedir. En genel yan etkiler şunlardır:

- Arılar, kuşlar ve balıklar, mikroorganizmalar ve omurgasızlar gibi hedef olmayan organizmalarda ölümler
- Kuş, balık ve diğer organizmalarda üreme potansiyelinin azalması
- Hedef olmayan organizmalarda dayanıklılık oluşması sonucu insanlara hastalık taşıyan böcek ve parazitlerin kontrolden çıkması
- Ekosistemin yapısının ve türlerinin sayılarının değişmesi gibi uzun dönemli etkiler.

### 1.4.3. İnsanlar Üzerine Etkileri

Pestisitler kullanıldıkları zaman etkilerini bir süre sonra yitirdikleri için, tekrar ilaçlama yapmak gerekmektedir. Bu işlem bir iki defa tekrarlandığında ürün üzerinde bir kısım kalıntı kalmaktadır. Bu da, insan ve çevre sağlığı bakımından problem oluşturmaktadır. Pestisitler vücutta birikim yaparak toksisite göstermektedirler. Vücuda alındıklarında enzimlerin etkisiyle bozunarak bir kısmı vücuttan atılmaktadır (Gürcan,2001). İnsanlarda zehirlenmeler pestisitlerin vücuda deri, solunum veya sindirim yolları ile alınması ile gerçekleşmektedir. Zehirlenmeler akut (bir defada tek bir dozdan) veya kronik (uzun sürede birikim sonucu) olarak iki şekilde gerçekleşmektedir. Kronik zehirlenmeler genellikle pestisit kalıntılarını içeren bitkisel ve hayvansal besin maddelerini tüketmek suretiyle meydana gelmektedir. Oluşan kronik zehirlenme sonucu, akciğer hastalıkları, kanser, beyinde hasar, karaciğer ve böbrekte nefrozlar oluşabilmektedir. Teratojen (ana karnında bebekte deformasyon), mutajen (genetik bozukluklar) ve allerjen etki gösteren pestisitler de bulunmaktadır. Koruyucu elbise ve maske giymeden bazı organik fosforlu bileşiklerin kullanılması ani ölümlere neden olabilmektedir. Pestisitlerle ilgili zehirlenmeler genellikle pestisit üretim tesislerinde, ilaç hazırlama ve ilaçlama sırasında ve ilaçlı besinlerin yenmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. İlaçlı gıdaların yenmesi ile ortaya çıkanlar en yaygın olanlarıdır. Pestisitlere uzun süre maruz kalındığında, sinir, solunum, kalp, damar, mide, bağırsak ve dolaşım sistemlerinde, karaciğer, böbrek gibi iç organlarda deri ve gözlerde çeşitli hasarlar meydana gelmektedir.

Pestisitlerin insan sağlığına olan etkilerini

- Canlı organizmanın ölümü
- Kanser, tümör, deride tahrişlerin ve yaraların oluşması
- Yaraların iyileşmesini ve hücre yenilenmesini engelleme
- Bağışıklık sisteminin bozulması
- Hücrelerde DNA hatalarına neden olarak mutasyona sebep olma şeklinde özetlemek mümkündür.

#### 1.4.4. Çevre Üzerine Etkileri

Uygulama sonrasında pestisitler değişik seviyelerde biyolojik ve kimyasal parçalanmalara maruz kalmaktadırlar. Sahip oldukları özelliklere göre parçalanmaya karşı direnç göstermektedirler. Genel olarak, doğal orijinli pestisitler güneş ışığında hızla parçalanmaktadır. Bunun aksine birçok sentetik pestisit ise, yüksek düzeyde kalıcıdır. Bazı pestisitler parçalandıklarında ana bileşikten çok daha tehlikeli ürünlere de dönüşebilmektedirler.

Tarımsal alanlara, orman veya bahçelere uygulanan pestisitler, havaya, su ve toprağa, oradan da bu ortamlarda yaşayan diğer canlılara geçmekte ve dönüşüme uğramaktadırlar. Bir pestisitinin çevredeki hareketlerini, onun kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri, formülasyon tipi, uygulama şekli, iklim ve tarımsal koşullar gibi faktörler etkilemektedir.

Pestisitlerin püskürtülerek uygulanması sırasında bir kısmı evaporasyon ve dağılma nedeniyle kaybolurken, diğer kısmı bitki üzerinde ve toprak yüzeyinde kalmaktadır. Havaya karışan pestisit rüzgarlarla taşınabilmekte, yağmur, sis veya kar yağışıyla tekrar yeryüzüne dönebilmektedir. Bu yolla hedef olmayan diğer organizma ve bitkilere ulaşan pestisit, bunlarda kalıntı ve toksiteye neden olabilmektedir.

Toprak ve bitki uygulamalarından sonra toprak yüzeyinde kalan pestisitler, yağmur suları ile yüzey akışı şeklinde veya toprak içerisinde aşağıya doğru yıkanmak suretiyle taban suyu ve diğer su kaynaklarına ulaşabilmektedir. Eğim, bitki örtüsü, formülasyon, toprak tipi ve yağış miktarına bağlı olarak taşınan pestisitler, bu sularda balık ve diğer omurgasız su organizmalarının ölmesine, bu organizmalardaki pestisit kalıntısının insanların gıda zincirine girmesine ve kontamine olmuş suların içilmesiyle kronik toksisitenin oluşmasına neden olmaktadır.

Toprağa geçen pestisitler güneş ışınlarının etkisiyle fotokimyasal degradasyona, bitki, toprak mikroorganizmaları ve diğer organizmaların etkisiyle biyolojik degradasyona uğramakta, toprak katı maddeleri (kil ve organik madde) tarafından adsorlanıp desorplanmakta veya kimyasal degradasyona uğramaktadırlar. Toprak içine

geçmiş pestisitler kapiler su vasıtasıyla toprak yüzeyine taşınmakta ve buradan havaya karışabilmektedir. Toprağın yapısı, kil tipi ve miktarı, organik madde içeriği, demir ve alüminyum oksit içeriği, pH'ı ve toprakta var olan baskın mikroorganizma türleri tüm bu olayları etkileyen faktörlerdir. Toprakta pestisit tutulmasıyla hareketi ve biyolojik alımı engellenmekte ve çeşitli şekillerde degradasyonu ile ya toksik özelliğini kaybetmekte ya da daha toksik metabolitlerine dönüşebilmektedir.

### 1.5. Ülkemizde Pestisit Kullanımı

Ülkelere göre kullanılan pestisit türleri coğrafi koşullara göre değişiklik göstermektedir. İnsanları kimyasal kalıntıların zararlı etkilerinden korumak için gıda maddelerinin üretimden tüketime kadar geçirdiği her safhada pestisitlerin kontrol altına alınması gerekmektedir. Tüketicilerin risk altında olup olmadığı alınabilecek günlük miktar ile gıda tüketme alışkanlıklarına bağlıdır (Gürcan, 2001). Pestisitlerin uygulandıkları meyve ve sebzelerde bileşimleri, bozulmadan kalma süreleri, pestisitlerin grubuna, iklim koşullarına, formülasyon şekline ve meyve-sebzelerin yapısına göre değişmektedir. Genellikle, organik fosforlu pestisitlerin kısa zamanda kalıntı bırakmadan bileşimleri bozulmakta veya kaybolmaktadır. Diğer taraftan organik klorlu pestisitler uzun süre meyve-sebze üzerinde kalmaktadır. Bu nedenle organik fosforlu pestisitler kullanımda tercih edilmektedirler. AB ülkelerinde pestisit kullanımı 1,2–13,8 kg/ha arasında değişmektedir. Ülkemizde ise 1993 - 1999 arasındaki yıllar değerlendirildiği zaman pestisit kullanımı 490 – 700 g/ha'dır (Delen ve ark., 2005; Turabi, 2004). Bu değerler ülkemizin AB ülkelerine göre oldukça düşük pestisit tükettiğini göstermektedir. Ancak ülkemizde yürütülen kalıntı analiz sonuçlarına göre pestisit kalıntısı açısından riskli ürün sayısı çok az bildiriliyorsa da, AB' nin Hızlı Alarm Sistemi sonuçlarına göre AB'ye ülkemizden giden ürünlerde pestisit kalıntısı bulunması dikkat çekicidir. Ülkemizden AB ülkelerine ihraç edilen ürünlerde 2002 yılında uygun bulunmayan parti sayısı 141 iken, 2003 yılında 202 olmuştur (Delen ve ark, 2005). Ülkemizde ilaç kullanımı polikültür tarımın yapıldığı Ege ve Akdeniz Bölgelerinde yoğunlaşmaktadır. Ülkemizdeki yıllık pestisit tüketiminin % 40'ı Adana, Mersin ve Antalya illerinde yoğunlaşmaktadır. İzmir ve yöresi de bu değerlere ilave

edildiği zaman bu oran % 65'i aşmaktadır (Delen ve ark, 2005; Dağ ve ark., 2000). Bu değerlendirmelere göre, ülkemizde tarım yapılan bölgelerdeki pestisit kullanımının ülke ortalamasının çok üzerinde olduğu ve bu bölgelerdeki tüketimin gelişmiş ülkelerdeki kullanılan pestisit düzeyine ulaştığı söylenebilmektedir. Yoğun pestisit tüketilen Ege ve Akdeniz Bölgeleri, beslenmemizde büyük yeri olan sebze ve meyvelerin yetiştirildiği alanlar olduğu gibi, ihracata yönelik hammaddeler de büyük ölçüde bu bölgelerimizden sağlanmaktadır.

### 1.6. İncelenen Pestisitlerin Etken Maddeleri ve Sınıfları

Bu çalışmada incelenen pestisitlerin etken maddeleri ve sınıfları Çizelge 1.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Pestisitlerin etken maddeleri ve sınıfları

| <b>Pestisit Etken Maddesi</b> | <b>Sınıfı</b>                         |
|-------------------------------|---------------------------------------|
| Abamectin                     | Avermektin grubu insektisit           |
| Acetachlor                    | Kloroasetanilit grubu herbisit        |
| Acetamiprid                   | Piridilmetilamin grubu insektisit     |
| Alachlor                      | Kloroasetanilit grubu herbisit        |
| Aldicarb                      | Oksim karbamat grubu insektisit       |
| Aldicarb sulfxide             | Oksim karbamat grubu insektisit       |
| Amitraz                       | Formamidin grubu insektisit           |
| Atrazine                      | Klorotriazin grubu herbisit           |
| Azoxystrobin                  | Strobilurin grubu fungusit            |
| Bensulfuron-methyl            | Pirimidinilsülfonilüre grubu herbisit |

| <b>Pestisit Etken Maddesi</b> | <b>Sınıfı</b>                        |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| Bentazone                     | Sınıflandırılmamış herbisit          |
| Bifenthrin                    | Sentetik peritroit grubu insektisit  |
| Boscalid                      | Anilit ve piridin grubu fungusit     |
| Bromoxynil                    | Nirtil grubu herbisit                |
| Bromukonazol                  | Konazol grubu fungusit               |
| Bupirimate                    | Organik fosforlu fungusit            |
| Buprofezin                    | Organik fosforlu insektisit          |
| Carbaryl                      | Karbamatlı insektisit                |
| Carbendazim + Benomyl         | Benzimidazol fungusit + karbamatlı   |
| Carbofuran                    | Karbamatlı insektisit                |
| Carbosulfan                   | Karbamatlı insektisit                |
| Carboxin                      | Anilit grubu fungusit                |
| Carfentrazone - ethyl         | Triazolon grubu herbisit             |
| Chlorfluazuron                | Kitin sentez inhibitörü (insektisit) |
| Chloridazon                   | Piridazinon grubu herbisit           |
| Chlormequat chloride          | Bitki büyümesini düzenleyici         |
| Chlorpropham                  | Karbanilat grubu herbisit            |
| Chlorpyrifos                  | Organik fosforlu insektisit          |
| Chlorsulfuron                 | Triazinilsülfonilüre grubu herbisit  |



| <b>Pestisit Etken Maddesi</b> | <b>Sınıfı</b>                             |
|-------------------------------|---|
| Clefoxydim                    | Siklohegzenoksim grubu herbisit           |
| Clethodim                     | Siklohegzenoksim grubu herbisit           |
| Clodinafop – propargyl        | Ariloksifenoksi propiyonik grubu herbisit |
| Clofentezine                  | Tetrazin grubu akarisit                   |
| Clopyralid                    | Piridin grubu herbisit                    |
| Cycloate                      | Tiyokarbamat grubu herbisit               |
| Cymoxanil                     | Alifatik azot grubu fungusit              |
| Cypermethrin                  | Sentetik peritroitli insektisit           |
| Cyprokonazol                  | Konazol grubu fungusit                    |
| Cyprodinil                    | Anilinopirimidin grubu fungusit           |
| Dazomet                       | Siklik ditiyokarbamat grubu fungusit      |
| Deltamethrin                  | Sentetik peritroitli insektisit           |
| Demeton s methyl              | Organik fosforlu insektisit               |
| Demeton s methyl<br>sulphone  | Organotiyofosfat grubu insektisit         |
| Diafenthiuron                 | Tiyöüre grubu akarisit ve insektisit      |
| Diazinon                      | Organotiyofosfat grubu akarisit           |
| Dicamba                       | Benzoik asit grubu herbisit               |
| Dichlofluanid                 | Organotiyofosfat grubu akarisit           |

| <b>Pestisit Etken Maddesi</b> | <b>Sınıfı</b>                             |
|-------------------------------|---|
| Dichlorvos (DDVP)             | Organotiyofosfat grubu insektisit         |
| Diclob methyl                 | Ariloksifenoksi propiyonik grubu herbisit |
| Dicloran                      | Aromatik fungusit                         |
| Difenokonazol                 | Konazol grubu fungusit                    |
| Diflubenzuron                 | Kitin sentez inhibitörü (insektisit)      |
| Dimethenamid                  | Amid grubu herbisit                       |
| Dimethipin                    | Bitki büyümesini düzenleyici              |
| Dimethoate                    | Organik fosforlu insektisit               |
| Dimethomorph                  | Morfolin grubu fungusit                   |
| Dinikonazol                   | Konazol grubu fungusit                    |
| Dinocap                       | Dinitrofenol grubu akarisit ve fungusit   |
| Diphenamid                    | Amid grubu herbisit                       |
| Dithianon                     | Kuinon grubu fungusit                     |
| Diuron                        | Fenilüre grubu herbisit                   |
| Epn                           | Fenilfosfotiyoat grubu insektisit         |
| Epoxikonazol                  | Konazol grubu fungusit                    |
| Eptc                          | Tiyokarbamat grubu herbisit               |
| Ethiofencarb                  | Karbamatlı insektisit                     |
| Ethofumesate                  | Organik fosforlu herbisit                 |

| <b>Pestisit Etken Maddesi</b> | <b>Sınıfı</b>                               |
|-------------------------------|---|
| Etofenprox                    | Piretroit eter grubu insektisit             |
| Famoxadone                    | Dikarboksimid grubu fungusit                |
| Fenamidone                    | İmidazol grubu fungusit                     |
| Fenarimol                     | Pirimidin grubu fungusit                    |
| Fenazaquin                    | Sınıflandırılmamış akarisit                 |
| Fenoxaprop-p-ethyl            | Ariloksifenoksipropionik grubu herbisit     |
| Fenoxycarb                    | Juvenil hormonuna benzer insektisit         |
| Fenpropathrin                 | Sentetik peritroitli akarisit               |
| Fenpyroximate                 | Pirazol grubu akarisit                      |
| Fenthion                      | Organik fosforlu insektisit                 |
| Fipronil                      | Fenilpirazol grubu akarisit ve insektisit   |
| Fluazifop-p-buthyl            | Ariloksifenoksipropionik grubu herbisit     |
| Fluazinam                     | Piridin grubu fungusit                      |
| Fludioxonil                   | Pirol grubu fungusit                        |
| Flurochloridone               | Sınıflandırılmamış herbisit                 |
| Flutriafol                    | Konazol grubu fungusit                      |
| Furathiocarb                  | Benzofuranil metilkarbamat grubu insektisit |
| Haloxifop-2-etoxyethyl        | Ariloksifenoksipropionik grubu herbisit     |
| Haloxifop-r-methyl            | Ariloksifenoksipropionik grubu herbisit     |

| <b>Pestisitın Etken Maddesi</b> | <b>Sınıfı</b>                        |
|---------------------------------|--------------------------------------|
| Hexaflumuron                    | Kitin sentez inhibitörü (insektisit) |
| Hexythiazox                     | Tiazolidin grubu akarisit            |
| Imazalil                        | Organik klorlu fungusit              |
| Imazapyr                        | İmidazolinon grubu herbisit          |
| Imazamox                        | İmidazolinon grubu herbisit          |
| Imazethapyr                     | İmidazolinon grubu herbisit          |
| Imidacloprid                    | Nitroguanidin grubu insektisit       |
| Iodosulfuron-methyl             | Triazinilsülfonilüre grubu herbisit  |
| Ioxynil                         | Nitril grubu herbisit                |
| Iprodione                       | Organik klorlu fungusit              |
| Iprovalicarb                    | İmidazol grubu fungusit              |
| Isoxaflutole                    | Oksazol grubu herbisit               |
| Kresoxim-methyl                 | Strobilin grubu fungusit             |
| Lenacil                         | Urasil grubu herbisit                |
| Linuron                         | Fenilüre grubu herbisit              |
| Lufenuron                       | Kitin sentez inhibitörü (insektisit) |
| Malathion                       | Organik fosforlu akarisit            |
| Mcpa                            | Fenoksiasetik grubu herbisit         |
| Mefenpyr-diethyl                | Koruyucu herbisit                    |

| <b>Pestisit Etken Maddesi</b> | <b>Sınıfı</b>                                 |
|-------------------------------|---|
| Mesotrione                    | Benzoilsikloheksandion grubu herbisit         |
| Metalaxyl                     | Organik klorlu fungusit                       |
| Metamitron                    | Triazinon grubu herbisit                      |
| Methiocarb sulfon             | Karbamatlı grubu akarisit                     |
| Methiocarb                    | Karbamatlı grubu akarisit                     |
| Methomyl                      | Karbamatlı insektisit                         |
| Metolachlor                   | Kloroasetanilit grubu herbisit                |
| Metribuzin                    | Organik fosforlu herbisit                     |
| Metsulfuron-methyl            | Triazinilsülfonilüre grubu herbisit           |
| Monolinuron                   | Fenilüre grubu herbisit                       |
| Nicosulfuron                  | Pirimidinilsülfonilüre grubu herbisit         |
| Omethoate                     | Organik fosforlu akarisit                     |
| Oxadixyl                      | Organik fosforlu fungusit                     |
| Oxamyl                        | Karbamatlı akarisit                           |
| Oxyfluorfen                   | Nitrofenil eter grubu herbisit                |
| Paraoxon methyl               | Fenil organotiyofosfat grubu inektisit        |
| Parathion ethyl               | Organotiyofosfat grubu akarisit ve insektisit |
| Penkonazol                    | Konazol grubu fungusit                        |
| Pendimethalin                 | Organik fosforlu herbisit                     |

| <b>Pestisit Etken Maddesi</b> | <b>Sınıfı</b>                                 |
|-------------------------------|---|
| Permethrin                    | Sentetik peritroitli akarisit                 |
| Phenmedipham                  | Karbanilat grubu herbisit                     |
| Phosmet                       | Organotiyofosfat grubu akarisit ve insektisit |
| Phenthoate                    | Organotiyofosfat grubu insektisit             |
| Phosalone                     | Organik fosforlu akarisit                     |
| Pirimicarb                    | Dimetilkarbamat grubu insektisit              |
| Pirimiphos methyl             | Organik fosforlu akarisit                     |
| Prochloraz                    | Konazol grubu fungusit                        |
| Profenofos                    | Organik fosforlu insektisit                   |
| Prometryn                     | Metiltiyotriazin grubu herbisit               |
| Propamocarb hydrochloride     | Karbamatlı fungusit                           |
| Propaquizafop                 | Ariloksifenoksipropiyonik grubu herbisit      |
| Propargite                    | Sulfit ester grubu akarisit                   |
| Propazine                     | Klorotriazin grubu herbisit                   |
| Propikonazol                  | Konazol grubu fungusit                        |
| Propyzamide                   | Amid grubu herbisit                           |
| Prothiophos                   | Fenil organotiyofosfat grubu insektisit       |
| Pyrazophos                    | Organik fosforlu fungusit                     |
| Pyridaben                     | Sınıflandırılmamış akarisit ve insektisit     |

| <b>Pestisit Etken Maddesi</b> | <b>Sınıfı</b>                                  |
|-------------------------------|--|
| Pyriproxyfen                  | Juvenil hormonuna benzer insektisit            |
| Pyridaphenthion               | Heterosiklik organotiyofosfat grubu insektisit |
| Pyridate                      | Piridazin grubu herbisit                       |
| Quizalofop-p-ethyl            | Ariloksifenoksi propiyonik grubu herbisit      |
| Qunoxifen                     | Kuinolin grubu fungusit                        |
| Rimsulfuron                   | Pirimidinilsülfonilüre grubu herbisit          |
| Sethoxydim                    | Siklohegzen grubu herbisit                     |
| Simazine                      | Organik fosforlu herbisit                      |
| Spiroxamine                   | Sınıflandırılmamış fungusit                    |
| Tau-fluvalinate               | Piretroit ester grubu akarisit ve insektisit   |
| Tebukonazol                   | Konazol grubu fungusit                         |
| Tepraloxydim                  | Siklohegzen grubu herbisit                     |
| Terbuthylazine                | Klorotriazin grubu herbisit                    |
| Terbutryn                     | Metiltiyotriazin grubu herbisit                |
| Thiabendazole                 | Benzimidazol grubu fungusit                    |
| Thiacloprid                   | Tiyazolidin grubu insektisit                   |
| Thiamethoxam                  | Tiazol grubu insektisit                        |
| Thifensulfuron-methyl         | Triazinilsülfonilüre grubu herbisit            |

| <b>Pestisit Etken Maddesi</b> | <b>Sınıfı</b>                         |
|-------------------------------|---------------------------------------|
| Thiodicarb                    | Karbamatlı insektisit                 |
| Tralkoxydim                   | Siklohegzen grubu herbisit            |
| Thiophanate-methyl            | Karbamatlı fungusit                   |
| Tocufos methyl                | Organik fosforlu fungusit             |
| Tolyfluamide                  | Fenilsülfamid grubu fungusit          |
| Triadimefon                   | Organik fosforlu fungusit             |
| Triadimenol                   | Konazol grubu fungusit                |
| Triallate                     | Tiyokarbamat grubu herbisit           |
| Triasulfuron                  | Triazinilsülfonilüre grubu herbisit   |
| Triazamate                    | Sınıflandırılmamış insektisit         |
| Tribenuron-methyl             | Triazinilsülfonilüre grubu herbisit   |
| Trichlorfon                   | Fosfonat grubu akarisit ve insektisit |
| Trifloxystrobin               | Strobilurin grubu fungusit            |
| Triflumizole                  | Konazol grubu fungusit                |
| Tritikonazole                 | Konazol grubu fungusit                |

(Anonymous, 2009).



## 1.7. Kromatografi ile İlgili Genel Bilgiler

Kromatografi, karışım halinde bulunan bir örnekteki bileşenlerin ayrılması, tanınması ve tayini için kullanılan yöntemlerin genel adıdır. Bu yöntemin uygulandığı sistemler çok çeşitli olmakla beraber, tümünün ortak özelliği, bir hareketli faz ile, bir sabit faz kullanılmasıdır. Bu yöntemlerde genellikle belli uzunluktaki bir kolon, bir dolgu maddesiyle doldurulmakta ve bu madde sabit faz adını almaktadır. Örnek, kolona verildikten sonra bir hareketli faz ile kolonun bir ucundan öteki ucuna kadar sürüklenerek taşınmaktadır. Karışımdaki bileşenlerin ayrılması, bunların kolon içinde ilerleme hızlarının farklı olması sonucu gerçekleşmektedir.

Kromatografik yöntemlerin en temel şekilde sınıflandırılması, hareketli fazın sıvı (sıvı kromatografisi) veya gaz (gaz kromatografisi) olmasına dayanarak yapılmaktadır. Sıvı kromatografisi yöntemleri kullanılan sabit fazın türüne göre çeşitlendirilmektedir. Sabit fazın bir dolgu maddesi üzerinde yayılmış bir sıvı filmi olarak uygulandığı durumda yöntem, sıvı-sıvı kromatografisi adını almaktadır. Bu yöntemde de bileşenler sabit ve hareketli sıvı fazlar arasındaki farklı dağılıma eğilimlerinden dolayı birbirlerinden ayrılmaktadırlar. Sıvı-sıvı kromatografisinde birbiri ile karışmayan iki sıvı sabit ve hareketli faz olarak kullanılmaktadır. Bunun için bu iki sıvının polaritelerinin farklı olması gerekmektedir. Normal uygulamalarda sabit faz olarak polar bir sıvı ve hareketli faz olarak da polar olmayan bir sıvı kullanılmaktadır. Polar olmayan bir sıvının sabit faz ve polar bir sıvının hareketli faz olarak kullanıldığı yöntem ters-faz-sıvı kromatografisi adı verilmektedir. Sabit fazdaki tanecik çapının ve kolon çapının küçültülmesi ile kromatografik ayırmanın verimliliği artırılabilir. Bu tür kolonlarda yüksek basınç altında (100-200 atm) gerçekleştirilen sıvı-sıvı kromatografisi türüne yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) adı verilmektedir. HPLC yönteminde kolon çapının küçültülmesi, kolona giren madde miktarının aynı tutulması durumunda yöntemin duyarlılığını arttırmakta ve ayrıca harcanan çözücü miktarını azaltmaktadır. Kolondan çıkan maddenin derişimi kolon çıkışına yerleştirilen uygun bir dedektör ile ölçülmektedir. Dedektörlerin bazıları, bütün bileşenlere karşı duyarlıdır. Bazı dedektör türleri ise bileşenlerden sadece birkaçına duyarlıdır. Birbiri ardına yerleştirilmiş iki ayrı tür dedektörün kullanıldığı durumlara da rastlanmaktadır. En çok kullanılan sıvı kromatografisi dedektörü UV-görünür bölgede absorban

ölçümüne dayanan türdür. Bu dedektör ya tek dalga boyunda (Hg lambası, 254 nm) çalışmakta, ya da monokromatör yardımıyla ölçüm yapmaktadır. Daha hızlı bir spektrofotometrik dedektör türü olarak fotodiyot dizisi kullanılmaktadır. Fotodiyot dizisi ile bir çok dalga boyunda aynı zamanda, çok hızlı bir biçimde ölçüm yapmak mümkündür ve bu nedenle bilgisayarlı aletlerde bu tür dedektör kullanılmaktadır. Bu dizideki her bir fotodiyot, başka bir dalga boyunda ışık şiddeti ölçebilmektedir. Ayrıca, bir kütle spektrometresi sıvı kromatografi kolonunun sonuna bağlanarak dedektör olarak kullanılabilir (LC-MS). Kolonun çıkışına FT-IR spektrometresi eklenerek de maddelerin teşhisi gerçekleştirilebilmektedir (LC-FT-IR).

Kromatografik ayırmaların temeli, örnekteki bileşenlerin sabit faz ile hareketli faz arasındaki dağılımlarındaki farklılıklara dayanmaktadır. Bir X bileşeninin sabit faz ile hareketli faz arasındaki dağılımı

$$X_h = X_s$$

dengeye göre oluşmaktadır ve X bileşeninin iki fazdaki derişimlerinin oranına dağılım katsayısı, K, adı verilmektedir:

$$K = \frac{[X]_s}{[X]_h}$$

K'nın değerinin büyük oluşu bileşenin sabit fazda iyi tutulduğunu ve bu yüzden kolon boyunca yavaş ilerlediğini belirtmektedir. K'nın değerinin küçük oluşu ise, bileşenin hareketli faza olan ilgisinin fazla olduğunu ve böylece kolon içinde çabuk ilerlediği ifade etmektedir. Bir karışımda bulunan bileşenlere ait K değerlerinin farklı oluşu, bunların kolon boyunca birbirlerine göre farklı hızlarda ilerlemelerine yol açmaktadır. Kolondan çıkan bileşenlerin derişimlerinin uygun bir yöntemle ölçülerek zamana veya hareketli fazın hacmine karşı çizilmesi ile elde edilen grafiğe kromatogram adı verilmektedir.

Bir bileşen kolondan ne kadar erken çıkarsa o bileşene ait kromatografi piki o kadar keskin olarak elde edilmektedir. Kolondan geç çıkan maddenin piki ise genişlemektedir. Kromatografik bant genişlemesinin nedenleri olarak, örnek maddesinin kolona yeterince hızlı verilmemesi, kolon içinde derişimi yüksek bölgelerden derişimi düşük bölgelere difüzyonla madde aktarılması, kolon içinde moleküllerin farklı yollar izlemesi ve bileşenlerin hareketli ve sabit faz arasında dağılımlarının dengeye ulaşamaması sayılabilir. (Yıldız ve ark., 1997)

## **1.8. Kromatografide Kantitatif Analiz**

Kantitatif kromatografi, analit pikinin yüksekliği veya alanının bir veya daha çok sayıda standart değerleriyle karşılaştırılması temeline dayanmaktadır. Őartlar uygun biçimde denetlenirse, bu parametrelerin ikisi de konsantrasyonla doğrusal olarak değişir.

### **1.8.1. Pik Yüksekliğine Dayalı Analizler**

Bir kromatografi pikinin yüksekliğini ölçmek için pikin iki yanındaki zemin çizgisi bir doğru ile birleştirilir ve bu doğrudan pikin yüksekliği düşey olarak belirlenir. Numune ve standart kromatogramlarının alındığı süre içinde pik genişliğini etkileyecek kolon Őartları değişmez ise bu ölçüm yeterince tekrarlanabilir Şekilde yapılabilir ve doğru sonuçlar alınabilir. İyi bir Şekilde denetlenmesi gerekli Őartlar, kolon sıcaklığı, elüent akış hızı ve numune enjeksiyon hızıdır. Bunlara ek olarak, kolonu aşırı yüklemekten kaçınmak gerekir. Numune enjeksiyon hızının etkisi, kromatogramda erken gelen pikler için özellikle önemlidir. Şırınga ile yapılan enjeksiyonlarda %5 ile % 10' a varan bağıl hatalar sıkça görülebilmektedir.

### **1.8.2. Pik Alanına Dayalı Analizler**

Pik alanı, bir önceki paragrafta anlatılan değişkenlerle oluşan genişleme etkilerinden bağımsızdır. Bu bakımdan analitik parametre olarak ölçümü pik yüksekliğinden daha uygundur. Öte yandan pik yüksekliğinin ölçülmesi daha kolay olup özellikle dar piklerde daha doğru olarak ölçülebilmektedir.

Modern kromatografi cihazlarının çoğunda bağıl pik alanlarının tekrarlanabilir Şekilde ölçülmesini sağlayan elektronik integratörler vardır. Bu tür bir olanak yoksa ölçüm elle yapılmalıdır. Simetrik piklerde oldukça başarılı olan bir metot pik yüksekliğinin yarı yükseklikteki pik genişliği ile çarpılmasıdır.

### 1.8.3. Standartlarla Kalibrasyon

Kantitatif kromatografi analizlerinde en çok kullanılan metot, bilinmeyen bileşimine benzer bir dizi standart çözelti hazırlamaktır. Bundan sonra kromatogramlar alınır ve pik yükseklik veya alan değerleri konsantrasyona karşı grafiğe geçirilir. Böyle bir grafik sıfır noktasından geçen bir doğru şeklinde olmalıdır; analizler bu grafikte yapılır. En doğru sonuçların alınması için kalibrasyonun sık sık yapılması gereklidir.

Kalibrasyon standartlarına dayalı analizlerde en önemli hata kaynağı, genellikle numune hacmindeki belirsizliktir, enjeksiyon hızı da bazen etken olabilmektedir. Numuneler genellikle küçük olup bu denli küçük bir hacmin mikrosırınga ile verilmesindeki tekrarlanabilirlik bağıl hatası yüzde birkaç düzeyindedir. Numunenin ısıtılmış bir numune girişine verildiği gaz-sıvı kromatografisi için bu durum daha da kötü olabilir. Bu durumda şırınga iğnesi ucunda numune buharlaşması hacimde önemli değişmelere neden olabilir.

### 1.8.4. İç-Standart Metodu

Kantitatif kromatografide en iyi kesinlik, iç standartlar kullanılarak elde edilir. Çünkü, bu metot ile numune enjeksiyonu, akış hızı ve kolon şartlarındaki değişmelerle oluşan belirsizlikler en aza indirilir. Bu metotta standart ve numune çözeltilerinin her birisine dikkatle ölçülmüş miktarda bir iç standart katılır; analit pik alan değerinin iç-standart iç alanı değerine oranı analitik parametredir. Bu metodun başarılı olabilmesi için iç-standart piki numunedeki diğer bileşenlerin piklerinden belirgin şekilde ayrılmalı, ancak analit pikine de yakın olmalıdır. Uygun bir iç standart ile %0,5 ile %1 kadar düşük kesinlik değeri bulunabilir. (Skoog ve ark., 1999)

### 1.9. Standart Sapma

Çok sayıda verinin kesinliğinin bir ölçüsü olan gerçek standart sapma aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - x_{ort})^2}{N - 1}}$$

Burada N çok sayıda ölçümü oluşturan tekrarlanan verilerin sayısı,  $x_{ort}$  ise ortalamasıdır.

### 1.10. Kütle Spektrometresi ile İlgili Genel Bilgiler

Kütle spektroskopisi halen tüm analitik yöntemlerin içerisinde en geniş uygulama alanı olanıdır ve maddelerin elementel bileşimlerinin belirlenmesinde, inorganik, organik ve biyolojik moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında, karmaşık karışımların kalitatif ve kantitatif analizlerinde, katı yüzeylerin yapılarının ve bileşimlerinin aydınlatılmasında ve bir numunedeki atomların izotopik oranlarının bulunmasında kullanılan oldukça yararlı bir yöntemdir.

Kütle spektrometresinin ana parçaları;

- Numune giriş sistemi
- İyon kaynağı
- Kütle analizörü
- Dedektör
- Sinyal işleyici
- Gösterge

şeklindedir.

Numune giriş sisteminin amacı, çok az miktardaki numuneyi (mikromol veya daha az) kütle spektrometresinin içine verebilmektir. Burada numune, gaz halde iyonlara dönüştürülmektedir. Numune giriş bölmesi, çoğu zaman katı ve sıvıları buharlaştırmak için bir ünite içermektedir. Kütle spektrometrelerinin iyon kaynakları, numune bileşenlerini iyonlara dönüştürmektedir. Çoğu kez iyon kaynağı ile giriş sistemi birleştirilmiştir. Her iki durumda da pozitif veya negatif iyonlar (çoğunlukla pozitif iyonlar) kütle analizörüne doğru hızlandırılmaktadırlar. Kütle analizörünün işlevi, optik spektrometrelerdeki optik ağa benzemektedir. Ancak burada, fotonların dalga boylarına göre ayrılması yerine kütle / yük oranına göre ayrılma gerçekleşmektedir. Kütle spektrometreleri kütle analizörünün yapısına bağlı olarak birkaç sınıfa ayrılmaktadır.

Optik sistemlerdeki gibi, transduserli kütle spektrometreleri (iyonlar için) iyon demetini elektriksel sinyallere çevirmektedirler ve bu sinyaller bilgisayar sisteminde değişik şekillerde işlenmekte, hafızaya kaydedilmekte ve grafiklendirilmektedir. Optik sistemlerde bulunmayıp kütle spektrometrelerinde bulunan karakteristik özellik, sinyal işleme ve gösterge kısımları hariç, cihazın diğer bütün bileşenlerinde sağlanmış ileri vakum ( $10^{-4} - 10^{-8}$  torr) sistemidir. Yüksek vakuma olan gereksinme, yüklü parçacıklar ve elektronların atmosfer bileşenleriyle etkileşmesi ve sonuçta yok olması problemi.

Sıradan bir kütle spektrometresi saf bileşiklerin tanınması için güçlü bir araç olmakla beraber, en basit karışımların analizinde bile farklı m/z değerlerindeki iyonların çokluğu nedeniyle sınırlı kullanıma sahiptir. Bu nedenle kimyacılar kütle spektrometrelerinin değişik ayırma yöntemleri ile birleştirilmesi üzerine yöntemler geliştirmişlerdir. İki veya daha fazla analitik teknik ya da cihazın daha etkili bir düzenek oluşturmak üzere birleştirilmesi olayına enstrümantal analizde ikili yöntem adı verilmektedir.

Gaz kromatografisi / kütle spektrometresi (GC/MS), karmaşık organik ve biyokimyasal karışımların analizi için kimyacıların kullandıkları güçlü bir sistem haline gelmiştir. Bu uygulamada kromatografik kolondan çıkan bileşikler için ayrı ayrı spektrumlar toplanmaktadır. Bu spektrumlar daha sonra işlenmek üzere bir bilgisayarda depolanmaktadır. Kütle spektrometresi ayrıca uçucu olmayan bileşenler içeren numunelerin analizi için sıvı kromatografi ile de birleştirilmektedir (LC/MS).

Bir diğer ikili yöntem de bir kütle spektrometresinin bir başka kütle spektrometre ile birleştirilmesidir. Bu birleştirmede ilk spektrometre, bir karışımdaki farklı bileşiklerin moleküler iyonlarını izole etmede kullanılmaktadır. Bu iyonlar sonra ikinci bir kütle spektrometreye gönderilebilmekte ve ilk spektrometrede oluşan her bir iyon için ayrı ayrı bir dizi kütle spektrumu vermek üzere parçalanmaktadırlar. Bu tekniğe tandem kütle spektrometresi adı verilmekte ve kısaca MS/MS olarak gösterilmektedir. (Skoog ve ark., 2007; Anonim, 2008)

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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 kalıntıların miktarlarının  $0.2-2 \text{ mg kg}^{-1}$  arasında değiştiğini belirtmişlerdir.

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 belirlemişleridir. Örneklerdeki pestisitlerin konsantrasyonlarının  $0.01-0.8 \text{ mg kg}^{-1}$  arasında değiştiğini belirtmişlerdir.

Blasco ve ark. (2004), İspanya'da yetişen portakal örneklerinde yaygınca bulunan carbendazim, thiabendazole, imizalil, hexythiazox, methiacarb ve imidacloprid gibi pestisitleri APCI-MS, APCI-MS<sup>2</sup> ve APCI-MS<sup>3</sup> aracılığıyla belirlemeye çalışmışlardır. MS<sup>3</sup> aracılığıyla elde edilen sonuçların diğerlerinden çok daha hassas ve tekrarlanabilir olduğunu, bununla birlikte her üç yöntemin de portakal örneklerinde bulunan pestisitleri belirlemekte başarıyla kullanılabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Granby ve ark.( 2004), Danimarka'daki marketlerden alınan elma, avokado, havuç, marul, portakal, patates ve buğday örneklerinde LC-MS/MS aracılığıyla 19 adet pestisit saptamışlardır. Örneklerde bulunan pestisit miktarlarının  $0.02-0.2 \text{ mg kg}^{-1}$  arasında değiştiğini belirtmişlerdir. LC-MS/MS metodunun thiabendazole, carbendazim, carbamates gibi pestisitleri belirlemede son derece uygun bir metot olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Jansson ve ark. ( 2004), İsveç marketlerinden aldıkları çok çeşitli meyve ve sebze örneklerinde (greyfurt, mandalina, portakal, limon, elma, armut, kayısı, nektarin, şeftali, üzüm, muz, kivi, ananas, havuç, patates, soğan, salatalık, kavun, biber, domates, lahana, karnabahar, marul, ıspanak, pırasa, kereviz) LC-MS/MS aracılığıyla 57 çeşit pestisit kalıntısı saptamışlardır. Örneklerde bulunan kalıntı miktarlarının  $0.01-0.5 \text{ mg kg}^{-1}$  arasında değiştiğini, bununla birlikte örneklerin % 70'inden fazlasında  $0.01 \text{ mg kg}^{-1}$  civarında olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca çok çeşitli ekstraksiyon yöntemlerini

denediklerini ve en sağlıklı sonuçları etil asetat ekstraksiyonu ile elde ettiklerini ortaya koymuşlardır.

Ortelli ve ark. (2004), İsviçre marketlerinden aldıkları 2500'den fazla meyve ve sebze örneklerinde bulunabilecek 74 çeşit pestisit varlığını LC-MS aracılığıyla incelemiştir. Carbamate, canozole, benzimidazole ve pyrimidine türü pestisitlerin daha fazla miktarlarda bulduklarını belirlemiştir. İnceledikleri örneklerin % 45.5'inde kalıntı bulamadıklarını, % 47.9'unda bulduklarını ve % 6.6'sında sınır değerlerin üzerinde bulduklarını belirtmiştir.

Sannino ve ark. (2004), elma püresi, konsantre limon suyu, kayısı nektarı ve domates püresi örneklerinde 24 farklı yeni pestisit bulunup bulunmadığını LC-ESI-MS-MS aracılığıyla araştırmışlardır. İtalya'daki marketlerden aldıkları 100 ticari örnek üzerinde yaptıkları incelemeler sonucunda, örneklerin büyük çoğunluğunda  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ 'den daha fazla pestisit kalıntısına rastlamadıklarını, sadece iki kayısı nektarı örneğinde bu değerlerin üzerinde pestisit kalıntısı belirlediklerini ( $3.3 \mu\text{g kg}^{-1}$  tebuconazole,  $2 \mu\text{g kg}^{-1}$  tetraconazole) ileri sürmüşlerdir.

Öztekin (2005), şeftali ve şeftali sularında bulunabilecek bazı organik fosforlu ve bromlu pestisit kalıntılarını incelemiştir. Ziraî mücadele teknik talimatında önerilen doz ve bu dozun 2 katı doz ile ilaçlanan şeftali ağaçlarından alınan şeftalilerde diazinon, methidathion ve bromopropylate kalıntı miktarlarını belirlemiştir. İlaçlı şeftalilerden meyve suyu yapılarak meyve suyu işleme teknolojisi basamaklarındaki kalıntı miktarlarının hangi seviyede azaldığını belirlemiştir. Aşırı dozda ilaçlama yapılan şeftalilerde normalin 3 katı pestisit kalıntısı bulmuştur.

Tatlı (2006), Ege Bölgesine ait 128 adet yaş meyve, sebze ve kurutulmuş gıda örneklerinde bulunabilecek pestisitleri incelemiştir. Organik klorlu ve sentetik peritroiti pestisitleri GC/ECD sistemi ile, organik fosforlu pestisitleri GC/NPD sistemi ile ve benzimidazole grubu fungusitleri HPLC/DAD sistemi ile belirlemiştir. 42 adet numunede en az 1 adet pestisit kalıntısına rastladığını belirtmiştir. Bunlardan 3 tanesinde Türk Gıda Kodeksi ve Avrupa Birliği maksimum kalıntı limiti değerlerinin üzerinde kalıntı olduğunu saptamıştır.

Tağa (2007), Ege ve Akdeniz Bölgelerinde yetiştirilen 210 adet narenciye (mandalina, portakal, limon) örneğinde bulunabilecek pestisitleri araştırmıştır. 105 numunede en az 1 adet pestisit kalıntısına rastlamıştır. 5 adet numunede ise, Türk Gıda



Kodeksi ve Avrupa Birliği maksimum kalıntı limiti değerlerinin üzerinde kalıntı tespit etmiştir.

Cunha ve ark. (2007), Portekiz’de yetişen zeytin ve üretilen zeytin yağında bulunabilecek 16 çeşit pestisit varlığını DSI-GC-MS ve LC-MS/MS aracılığıyla belirlemişlerdir. QuEChERS metodunun zeytin yağında uygulanıp uygulanamayacağını araştırmışlar ve başarıyla uygulanabildiğini saptamışlardır. Ayrıca GC-MS analizlerinde DSI aygıtının kullanılmasıyla tayin sınırının düştüğünü ve kolonun ömrünün uzadığını ileri sürmüşlerdir.

Paya ve ark. (2007), İspanya’daki çeşitli marketlerden almış oldukları limon, kuru üzüm, buğday unu ve salatalık örneklerinde bulunabilecek 38 çeşit pestisite GC-MS/MS aracılığı ile, portakal, kırmızı şarap, kırmızı üzüm örneklerinde bulunabilecek 42 çeşit pestisite ise LC-MS/MS aracılığı ile bakmışlardır. Her iki yöntemin de yüksek hassasiyete sahip olduğunu ve oldukça düşük konsantrasyonları bile belirleyebildiklerini belirtmişlerdir.

Örnek (2008), İzmir, Denizli ve Manisa’da bulunan konvansiyonel, entegre ve organik bağ alanlarından toplamış olduğu 99 adet yaş üzüm ve 74 adet kuru üzüm örneklerinde bulunabilecek 27 çeşit pestisit varlığını GC-MS aracılığıyla incelemiştir. 17 adet yaş üzüm ve 7 adet kuru üzüm örneğinde MRL’nin üzerinde kalıntı tespit etmiştir. Organik ve entegre bağ alanlarından almış olduğu örneklerde pestisit kalıntısına rastlamadığını belirtmiştir.

Pan ve ark. (2008), Çin’de lifli sebzelerde yaygınca kullanılan 6 çeşit pestisit varlığını (monocrotophos, dimethoate, imidacloprid, carbendazim, carbaryl, simazine) marul, lahanada ve ıspanak örneklerinde incelemiştir. Pestisit miktarlarını ucuz, basit ve efektif bir metot olan LC-MS-MS aracılığıyla belirlemiştir. Marulda carbendazim, ıspanakta carbaryl ve lahanada monocrotophos kalıntılarının 0.035-0.14 mg kg<sup>-1</sup> arasında bulunduğunu ileri sürmüşlerdir.

Scordino ve ark. (2008), İtalya’daki marketlerden aldıkları 77 adet narenciye örneğinde kullanımı yasaklanmış bir pestisit olan guazatine’nin bulunup bulunmadığını incelemiştir. Guazatine’nin ana bileşenlerini (GN, GG, GNG, GGN, GGG, GGGN, GGGG) Aquasil C<sub>18</sub> kolonlu HPLC ile ayırmışlar ve ESI/MS/MS aracılığıyla miktarlarını belirlemiştir. 77 örneğin 49 tanesinde 0.02-0.150 mg kg<sup>-1</sup> arasında

guazatine saptamışlardır. Bu çalışmanın sonucunda 280 tonun üzerinde narenciyenin İtalyan marketlerinden geri çekildiğini belirtmişlerdir.

Balayiannis ve ark. (2009), organik tarımda kullanılan sülfür formülasyonuna sahip carbendazim miktarını saptamak için basit, hızlı ve son derece güvenilir bir LC-MS/MS metodu geliştirmişlerdir. Bu metot ile analizlerin 5 dakikada tamamlandığını, tampon, asidik ve bazik çözelti kullanımınının gerekmediğini, 0.01-2  $\mu\text{g ml}^{-1}$  arasındaki konsantrasyonları da kesin olarak ölçebildiklerini belirtmişlerdir. Seralarda organik olarak yetiştirilen salatalıklarda sülfür ile yapılan işlemler sonucunda carbendazim kalıntısının oluştuğunu ileri sürmüşlerdir.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneilerin yapılması esnasında kullanılan kimyasal maddeler aşağıda sıralanmıştır. Kimyasal maddeler kullanılmadan önce herhangi bir saflaştırma işleminden geçirilmemiştir. Kimyasal maddelerin adı, formülü, alındıkları firma ve katalog numaraları aşağıda belirtilmiştir.

| <u>Kimyasal madde adı ve formülü</u>        | <u>Firma adı ve katalog numarası</u> |
|---|--------------------------------------|
| Amonyum format ( $\text{NH}_4\text{COOH}$ ) | Sigma F 2004                         |
| Asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )    | Merck 1.00063                        |
| Asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )      | Merck 1.00003                        |
| Magnezyum sülfat ( $\text{MgSO}_4$ )        | Merck 1.06067                        |
| Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )          | Merck 1.06009                        |
| PSA   | Thermoscientific 60105-203           |
| Sodyum asetat ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) | Merck 1.01539                        |

##### 3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Çalışma sırasında kullanılan cihazlar ve özellikleri aşağıda verilmiştir.

| <u>Cihazın adı</u> | <u>Özellikleri (Marka/Model)</u> |
|--------------------|----------------------------------|
| LC-MS/MS           | API 3200                         |
| Karıştırıcı        | Robot Coupe R-6                  |
| Santrifüj          | Universal 320-R                  |
| Analitik terazi    | Sartorius BL210S                 |

### 3.2. Metot

#### 3.2.1 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

- a) Asetonitril : %1'lik asetik asit içeren asetonitril çözeltisi hazırlandı.
- b) Metanol : 5 mmol amonyum format içeren metanol çözeltisi hazırlandı.
- c) Amonyum format : 5 mmol amonyum formatın sudaki çözeltisi hazırlandı.

#### 3.2.2 Örnek Alınan İstasyonların Seçimi

Hatay Türkiye'nin güneyinde bulunan, 5403 km<sup>2</sup>'lik alana sahip, İskenderun Körfezi, Adana, Gaziantep, Osmaniye ve Suriye arasında yer alan bir sınır şehridir. Hatay Topraklarının % 46'sı dağlardan, % 34'ü ovalardan, % 20'si platolardan oluşmaktadır. Akdeniz'de 152 km kıyısı bulunmaktadır. Nüfusu 2000 nüfus sayımına göre 1.253.726'dır. Nüfusun % 61.63'ü tarım, % 8.41'i sanayi, % 26.4'ü hizmetler ve % 3,6'sı inşaat sektöründe çalışmaktadır.

Numunelerin alınacağı istasyonların seçiminde, Hatay bölgesinde yoğun olarak yetiştirilen ürünleri, hem bu bölgenin diğer ilçelerine, hem de Türkiye'nin ve dünyanın farklı yerlerine gönderen merkezler tercih edilmiştir.



Şekil 3.1. Örnek alınan istasyonların haritası

### 3.2.3. Numunelerin Toplanması

#### 3.2.3.1. Çilek Numunelerinin Toplanması

Bu çalışmada çilek materyali olarak Hatay'ın kuzeybatısında yer alan Dörtyol ilçesi Payas beldesinde yetişen ve beldedeki semt pazarlarından farklı satıcılardan temin edilen 1'er kg'lık toplam 10 çilek numunesi kullanılmıştır.

### **3.2.3.2. Greyfurt Numunelerinin Toplanması**

Bu çalışmada greyfurt materyali olarak Hatay'ın kuzeybatısında yer alan Dörtöyöl ilçesinde yetiştirildiği yetişen ve beldedeki semt pazarlarından farklı satıcılardan temin edilen 1'er kg'lık toplam 10 greyfurt numunesi kullanılmıştır.

### **3.2.3.3. Limon Numunelerinin Toplanması**

Bu çalışmada limon materyali olarak Hatay'ın kuzeybatısında yer alan Erzin ilçesinde yetişen ve beldedeki semt pazarlarından farklı satıcılardan temin edilen 1'er kg'lık toplam 10 limon numunesi kullanılmıştır.

### **3.2.3.4. Kırmızı Biber Numunelerinin Toplanması**

Bu çalışmada kırmızı biber materyali olarak Hatay'ın güneybatısında yer alan Samandağ ilçesinde yetişen ve beldedeki semt pazarlarından farklı satıcılardan temin edilen 1'er kg'lık toplam 10 kırmızı biber numunesi kullanılmıştır.

### **3.2.3.5. Yeşil Biber Numunelerinin Toplanması**

Bu çalışmada yeşil biber materyali olarak Hatay'ın güneybatısında yer alan Samandağ ilçesinde yetişen ve beldedeki semt pazarlarından farklı satıcılardan temin edilen 1'er kg'lık toplam 10 yeşil biber numunesi kullanılmıştır.

### **3.2.3.6. Yeni Dünya Numunelerinin Toplanması**

Bu çalışmada yeni dünya materyali olarak Hatay'ın kuzeydoğusunda yer alan Hassa ilçesinde yetişen ve beldedeki semt pazarlarından farklı satıcılardan temin edilen 1'er kg'lık toplam 10 yeni dünya numunesi kullanılmıştır.

### **3.2.3.7. Hıyar Numunelerinin Toplanması**

Bu çalışmada hıyar materyali olarak Hatay'ın merkez ilçesine bağlı Büyükdalyan beldesinde yetişen ve beldedeki semt pazarlarından farklı satıcılardan temin edilen 1'er kg'lık toplam 10 hıyar numunesi kullanılmıştır.

### **3.2.3.8. Erik Numunelerinin Toplanması**

Bu çalışmada erik materyali olarak Hatay'ın merkez ilçesine bağlı Harbiye beldesinde yetişen ve beldedeki semt pazarlarından farklı satıcılardan temin edilen 1'er kg'lık toplam 10 erik numunesi kullanılmıştır.

### **3.2.3.9. Domates Numunelerinin Toplanması**

Bu çalışmada domates materyali olarak Hatay'ın merkez ilçesine bağlı Çekmece beldesinde yetişen ve beldedeki semt pazarlarından farklı satıcılardan temin edilen 1'er kg'lık toplam 10 domates numunesi kullanılmıştır.

### **3.2.3.10. Kayısı Numunelerinin Toplanması**

Bu çalışmada kayısı materyali olarak Hatay'ın kuzeydoğusunda bulunan Kırıkhan ilçesinde yetişen ve beldedeki semt pazarlarından farklı satıcılardan temin edilen 1'er kg'lık toplam 10 kayısı numunesi kullanılmıştır.

### **3.2.4. Örneklerin Analize Hazırlanması**

1'er kg olarak alınan tüm örnekler mekanik öğütücülerde iyice öğütülerek homojen hale getirilmiştir. Ekstraksiyona alınacak örnek miktarları homojenize edilen bu örneklerden tartılarak alınmıştır.

### 3.2.5. Örneklerin Ekstraksiyonu

Örneklerin ekstrakte edilmesinde, hızlı, kolay, ucuz, etkili, kesin ve güvenilir bir metod olması nedeniyle pestisit analizlerinde en yaygın olarak kullanılan metodlardan birisi olan QuEChERS metodundan yararlanılmıştır.

50 ml'lik teflon santrifüj tüplerinin içerisine öğütülmüş numunelerden 15'er gram alınmış ve üzerlerine 15'er ml % 1 asetik asitli asetonitril, 6 g MgSO<sub>4</sub>, 1.5 g sodyum asetat ilave edildikten sonra elle çalkalanmışlardır. Ardından numuneler 9000 devir/dakika hızla çalıştırılan santrifüjde 2 dakika süreyle tutulmuşlardır. Santrifüjlenen örneklerinin üst fazlarından pipetle 4'er ml alınarak, 30 ml'lik teflon tüplerin içerisine aktarılmışlardır. Üzerlerine 0.6'şar g MgSO<sub>4</sub> ve 0.2 g PSA (primer sekonder amin) konulmuştur. Örnekler 5000 devir/dakika hızla ve 1 dakika süreyle santrifüjlenmişlerdir. Santrifüjlenen örneklerin üst fazlarından yeteri kadar alınarak teflon septalı viallere konulmuşlar ve böylece LC/MS/MS cihazında analiz edilmeye hazır duruma getirilmişlerdir (Anastassiades ve ark., 2003).

### 3.2.6. LC/MS/MS için Kromatografik Çalışma Koşulları

LC/MS/MS için kromatografik çalışma koşulları olarak da QuEChERS metodunda belirtilen koşullar seçilmiştir.

|                 |   |
|-----------------|---|
| Kolon           | : C18 Synergy 2.5U-Fusion RP100A (50 x 2 mm)  |
| Hareketli faz   | : 5 mmol amonyum format içeren metanol+5 mmol amonyum format içeren su  |
| Akış hızı       | : 500 µL dak <sup>-1</sup>  |
| Fırın Sıcaklığı | : 30 °C (Çevre sıcaklığında çalışılması gerektiğinden, kararlılık sağlamak amacıyla fırın sıcaklığı olarak 30 °C seçilmiştir) |
| Analiz Süresi   | : 10 dak.   |



### 3.2.7. Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması

İncelenecek pestisitlerin etkili maddelerine ait standartlardan yararlanılarak en az 5 farklı konsantrasyonda standart çözeltiler aseton içinde hazırlanmıştır. Bu standart çözeltilerin kalibrasyon çalışmaları, daha önce detayları verilen cihazda ve analiz şartlarında gerçekleştirilmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki her bir standart çözeltinin 3 kere analiz edilmesiyle kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir.

### 3.2.8. Tayin Sınırı ve Geri Kazanım Çalışmaları

Tayin sınırı çalışmaları için, pestisit bulunmayan örneklere  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$  pestisitlerin etken maddelerine ait standartlardan eklenmiştir. 3 farklı günde 4 paralel olarak gerçekleştirilen analiz sonuçlarının standart sapmaları hesaplanmıştır. Standart sapma değerlerinin 3 katı tayin sınırı olarak belirlenmiştir.

Geri kazanım çalışmaları için, ilaçlanmamış örneklere aranması istenen pestisitlerin etken maddelerinden  $80 \mu\text{g kg}^{-1}$  eklenerek, 6 paralel olarak analizler yürütülmüş ve sonuçlar değerlendirilerek metot performansları (% geri kazanım) hesaplanmıştır.

Gerek tayin sınırı gerekse geri kazanım çalışmalarında, bölüm 3.2.4'de anlatılan ekstraksiyon yöntemi ve bölüm 3.2.5'de verilen cihaz şartlarında analizler gerçekleştirilmiştir.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Yapılan tüm deneysel çalışmalar, bu teze kaynak oluşturan önceki çalışmalar ve elde edilen bulgular tartışılmıştır. Araştırma bulguları ve tartışma, materyal ve metot kısmındaki alt başlıklara uygun olarak verilmiştir.

### 4.1. Örneklerin Değerlendirilmesi

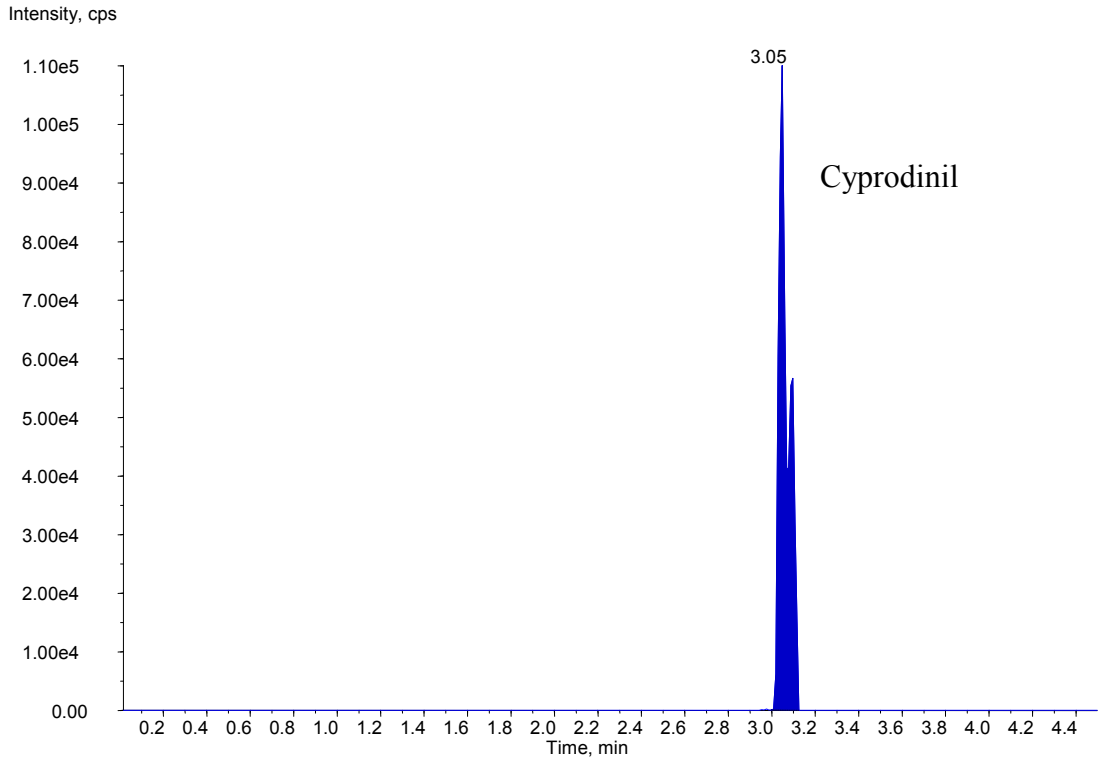
#### 4.1.1. Çilek Numunelerindeki Pestisit Kalıntı Düzeyi

Hatay'ın Dört Yol ilçesine bağlı Payas beldesinde yetiştirildiği tespit edilen toplam 10 adet çilek numuneleri üzerinde yapılan pestisit kalıntı analizi sonucunda, toplam 6 adet örnekte pestisit kalıntısına rastlanmıştır ve diğer 4 adet örnekte ise, tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Örneklerden Ç<sub>1</sub> örneğinde 0.01850 mg kg<sup>-1</sup> cyprodinil, Ç<sub>3</sub> örneğinde 0.00300 mg kg<sup>-1</sup> hexythiazox, Ç<sub>4</sub> örneğinde 0.00612 mg kg<sup>-1</sup> carbendazim, Ç<sub>6</sub> örneğinde 0.00343 mg kg<sup>-1</sup> pyridaben, Ç<sub>8</sub> örneğinde 0.03750 mg kg<sup>-1</sup> fludioxonil ve Ç<sub>9</sub> örneğinde 0.02160 mg kg<sup>-1</sup> cyprodinil kalıntısına rastlanmıştır. Ç<sub>1</sub> ve Ç<sub>9</sub> örneklerinde bulunan cyprodinil miktarları ve Ç<sub>6</sub> örneğinde bulunan pyridaben miktarı hem Türk Gıda Kodeksince (TGK) belirlenen değerin, hem de Avrupa Birliği Maksimum Kalıntı Limiti (AB MRLs) değerinin altında kalmaktadır. Diğer örneklerde bulunan hexythiazox, carbendazim, ve fludioxonil kalıntıları için TGK tarafından belirlenmiş herhangi bir tolerans değeri mevcut olmadığından değerlendirme yapılamamıştır. Bununla birlikte, AB MRLs'ne göre değerlendirme yapıldığında, elde edilen değerler, tolerans değerlerinden daha düşük kalmaktadır. Sonuçlar Çizelge 4.1'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Çilek numunelerinde tespit edilen tüm kalıntılara ait kromatogramlar sırasıyla Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

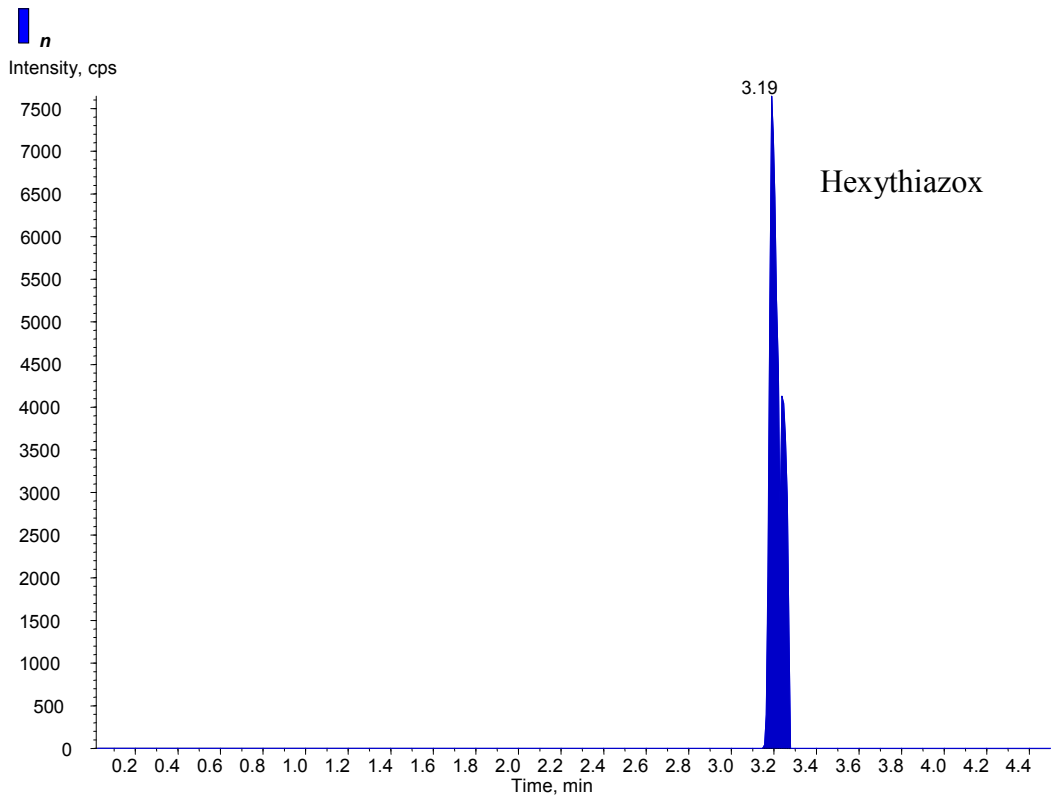
Çizelge 4.1. Çilek numunelerinde belirlenen pestisitlerin TGK ve AB MRLs'ne göre Değerlendirilmesi

| Örnek No        | Bulunan Kalıntı | Kalıntı Miktarı (mg kg <sup>-1</sup> ) | TGK Tolerans Değeri (mg kg <sup>-1</sup> ) | AB MRLs Tolerans Değeri (mg kg <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|-----------------|--|--|--|
| Ç <sub>1</sub>  | Cyprodinil      | 0.01850 ± 3.10 <sup>-4</sup>           | 1  | 5  |
| Ç <sub>2</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| Ç <sub>3</sub>  | Hexythiazox     | 0.00300 ± 1.10 <sup>-4</sup>           | -----                                      | 0.5  |
| Ç <sub>4</sub>  | Carbendazim     | 0.00612 ± 2.10 <sup>-4</sup>           | -----                                      | 0.1  |
| Ç <sub>5</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| Ç <sub>6</sub>  | Pyridaben       | 0.00343 ± 1.10 <sup>-4</sup>           | 0.02                                       | 1  |
| Ç <sub>7</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| Ç <sub>8</sub>  | Fludioxonil     | 0.03750 ± 5.10 <sup>-4</sup>           | -----                                      | 3  |
| Ç <sub>9</sub>  | Cyprodinil      | 0.02160 ± 3.10 <sup>-4</sup>           | 1  | 5  |
| Ç <sub>10</sub> | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |

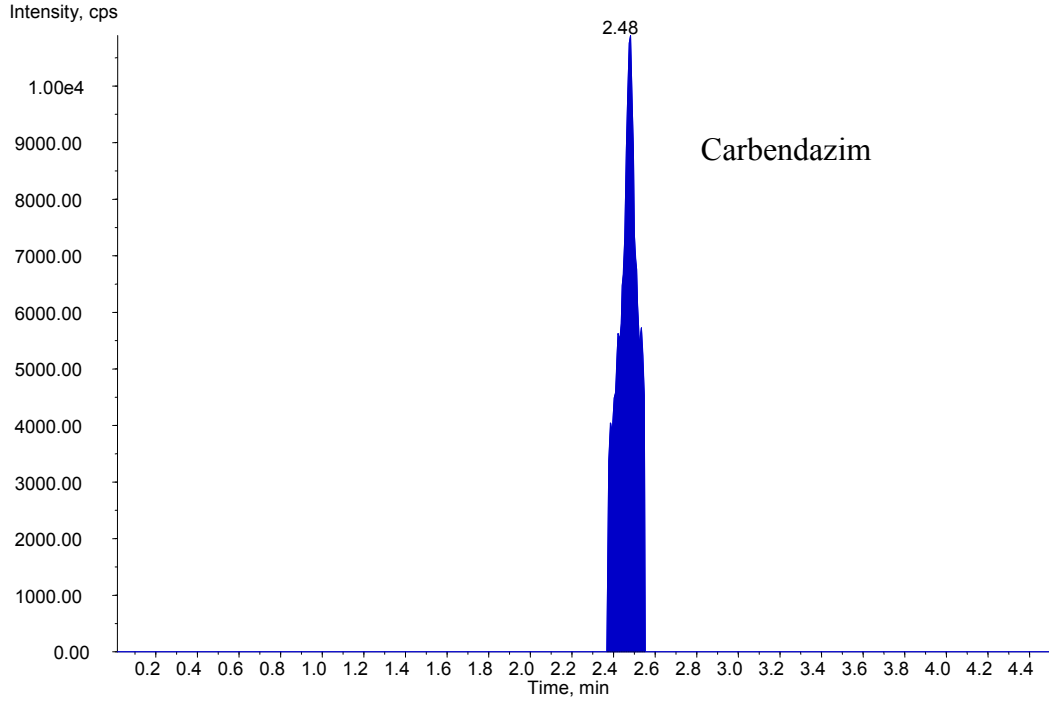
TEDB : Tespit edilebilir düzeyde bulunmamıştır.



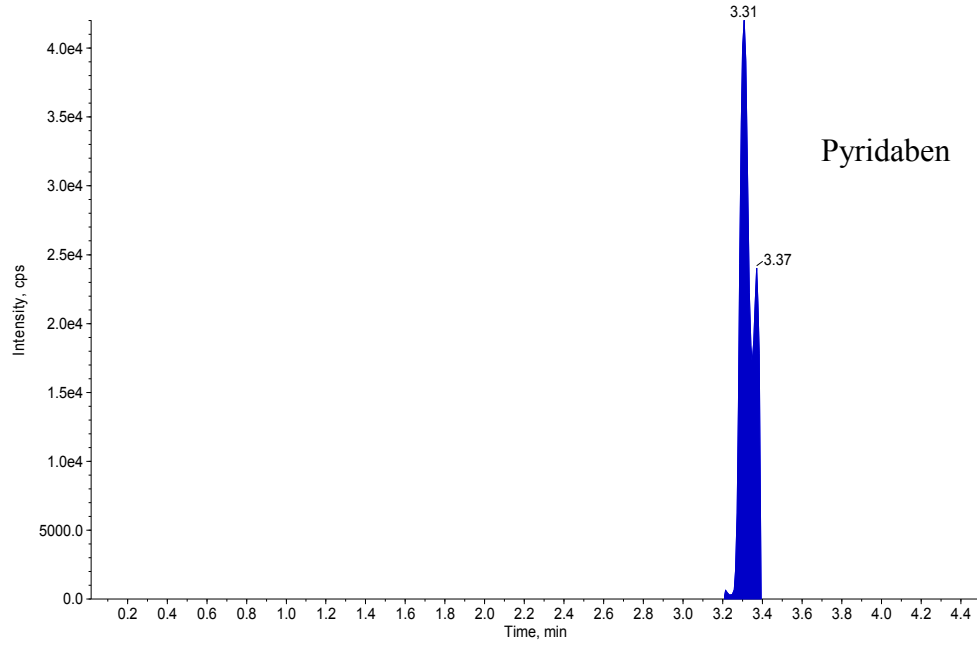
Şekil 4.1. Ç<sub>1</sub> örneğine ait kromatogram



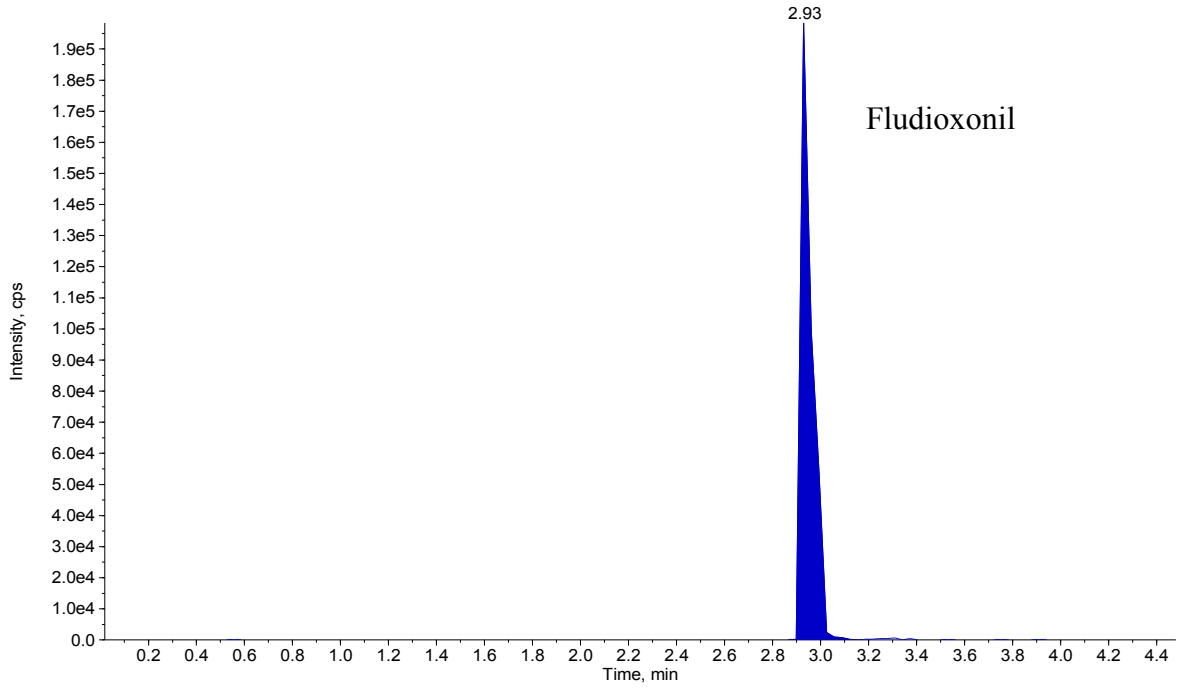
Şekil 4.2. Ç<sub>3</sub> örneğine ait kromatogram



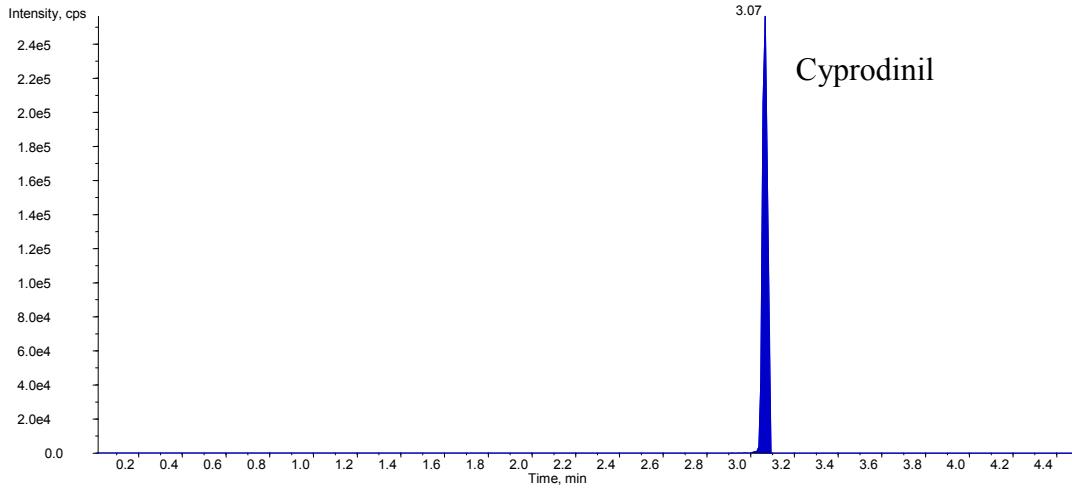
Şekil 4.3. Ç<sub>4</sub> örneğine ait kromatogram



Şekil 4.4. Ç<sub>6</sub> örneğine ait kromatogram



Şekil 4.5. Ç<sub>8</sub> örneğine ait kromatogram



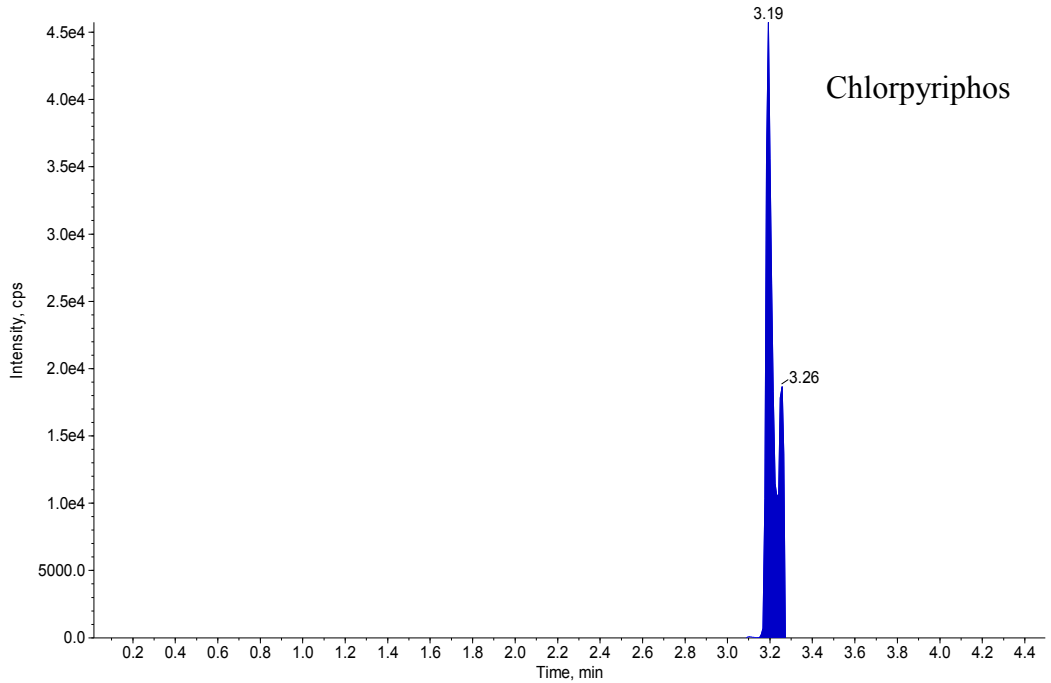
Şekil 4.6. Ç<sub>9</sub> örneğine ait kromatogram

#### 4.1.2. Greyfurt Numunelerindeki Pestisit Kalıntı Düzeyi

Hatay'ın Dörtüol ilçesinde yetiştirildiği tespit edilen toplam 10 adet greyfurt numuneleri üzerinde yapılan pestisit kalıntı analizi sonucunda, toplam 6 adet örnekte pestisit kalıntısına rastlanmış ve diğer 4 adet örnekte ise, tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Örneklerden G<sub>2</sub> örneğinde 0.04800 mg kg<sup>-1</sup> chlorpyrifos, G<sub>3</sub> örneğinde 0.00667 mg kg<sup>-1</sup> acetamiprid, G<sub>5</sub> örneğinde 0.00603 mg kg<sup>-1</sup> pyriproxyfen, G<sub>6</sub> örneğinde 0.75900 mg kg<sup>-1</sup> thiabendozole, G<sub>7</sub> örneğinde 0.02750 mg kg<sup>-1</sup> pyriproxyfen ve G<sub>10</sub> örneğinde 0.62150 mg kg<sup>-1</sup> thiabendozole kalıntısına rastlanmıştır. G<sub>2</sub> örneğinde saptanan chlorpyrifos kalıntısı için, TGK da belirlenmiş herhangi bir tolerans değeri mevcut olmadığından değerlendirme yapılamamıştır. Bununla birlikte, AB MRLs'ne göre değerlendirme yapıldığında, elde edilen değer, tolerans değerlerinden daha düşük kalmaktadır. Diğer örneklerde bulunan acetamiprid, pyriproxyfen ve thiabendozole kalıntılarına ait değerler, tolerans değerlerinden daha düşük kalmaktadır. Sonuçlar Çizelge 4.2'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Greyfurt numunelerinde tespit edilen tüm kalıntılara ait kromatogramlar sırasıyla Şekil 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12'de verilmiştir.

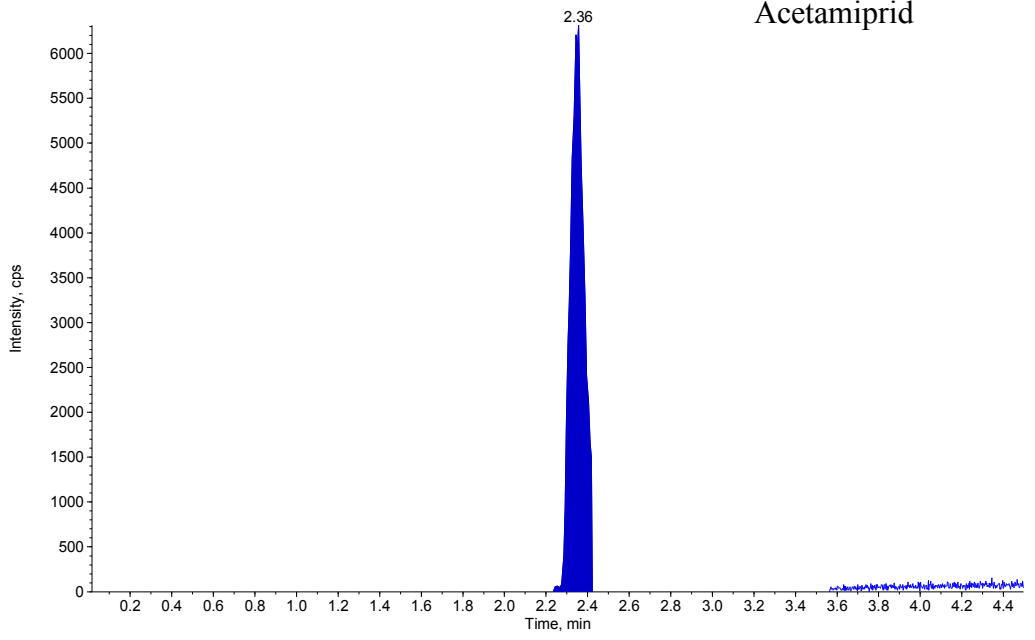
Çizelge 4.2. Greyfurt numunelerinde belirlenen pestisitlerin TGK ve AB MRLs'ne göre değerlendirilmesi

| Örnek No        | Bulunan Kalıntı | Kalıntı Miktarı (mg kg <sup>-1</sup> ) | TGK Tolerans Değeri (mg kg <sup>-1</sup> ) | AB MRLs Tolerans Değeri (mg kg <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|-----------------|--|--|--|
| G <sub>1</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| G <sub>2</sub>  | Chlorpyrifos    | 0.04800 ± 5.10 <sup>-4</sup>           | -----                                      | 0.3  |
| G <sub>3</sub>  | Acetamiprid     | 0.00667 ± 2.10 <sup>-4</sup>           | 1  | 1  |
| G <sub>4</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| G <sub>5</sub>  | Pyriproxyfen    | 0.00603 ± 2.10 <sup>-4</sup>           | 0.5  | 0.6  |
| G <sub>6</sub>  | Thiabendazole   | 0.75900 ± 0.015                        | 5  | 5  |
| G <sub>7</sub>  | Pyriproxyfen    | 0.02750 ± 3.10 <sup>-4</sup>           | 0.5  | 0.6  |
| G <sub>8</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| G <sub>9</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| G <sub>10</sub> | Thiabendazole   | 0.62150 ± 0.014                        | 5  | 5  |

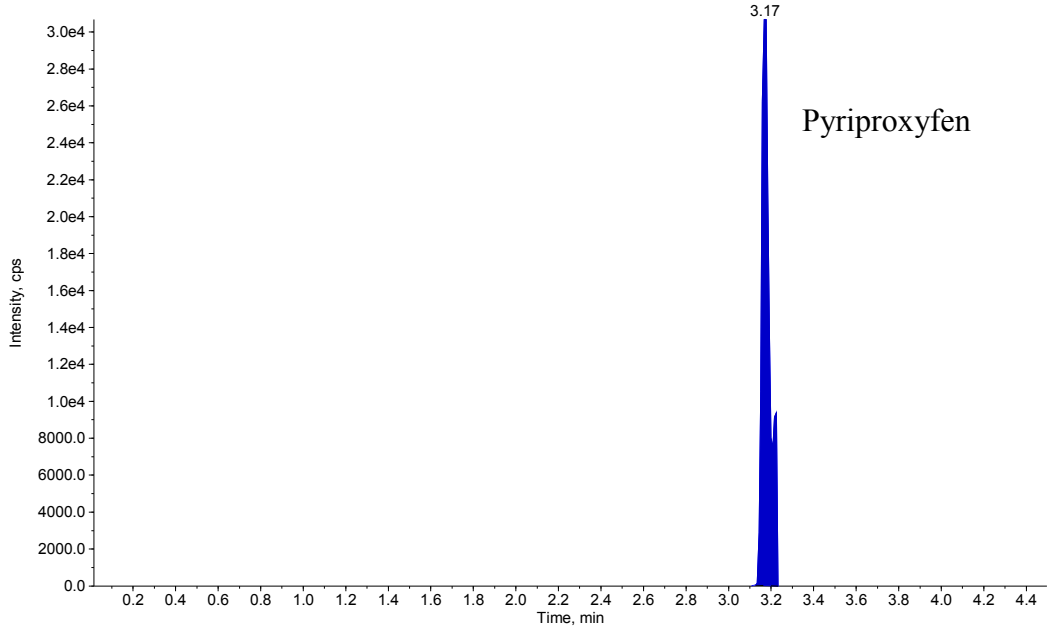


Şekil 4.7. G<sub>2</sub> örneğine ait kromatogram

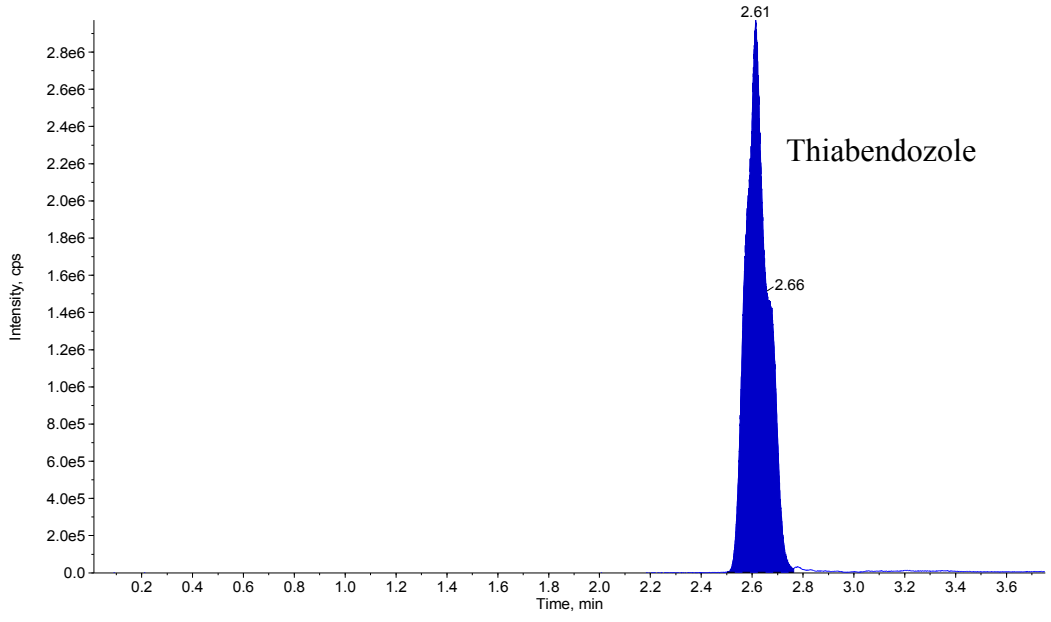




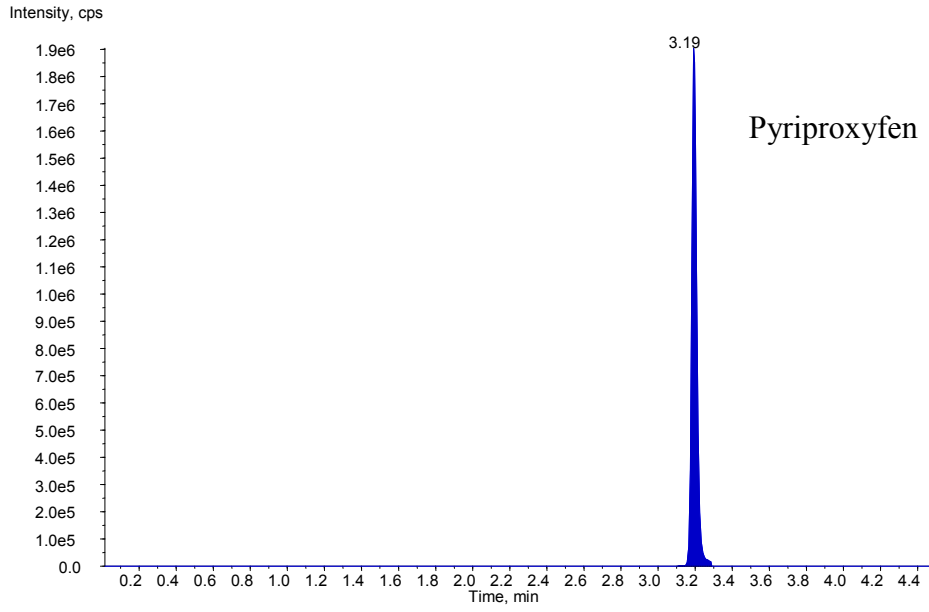
Şekil 4.8. G<sub>3</sub> örneğine ait kromatogram



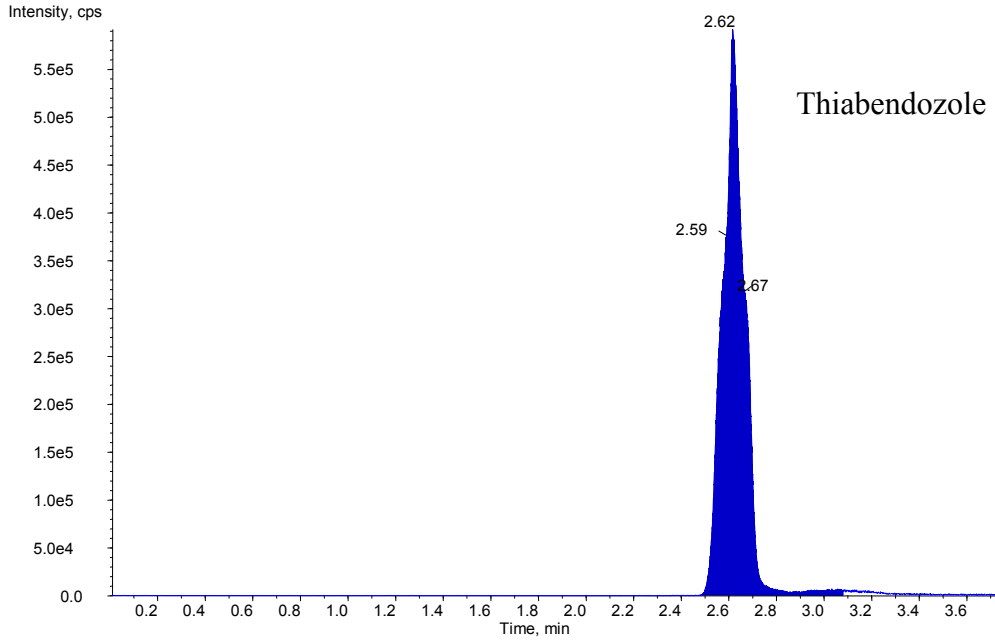
Şekil 4.9. G<sub>5</sub> örneğine ait kromatogram



Şekil 4.10. G<sub>6</sub> örneğine ait kromatogram



Şekil 4.11. G<sub>7</sub> örneğine ait kromatogram



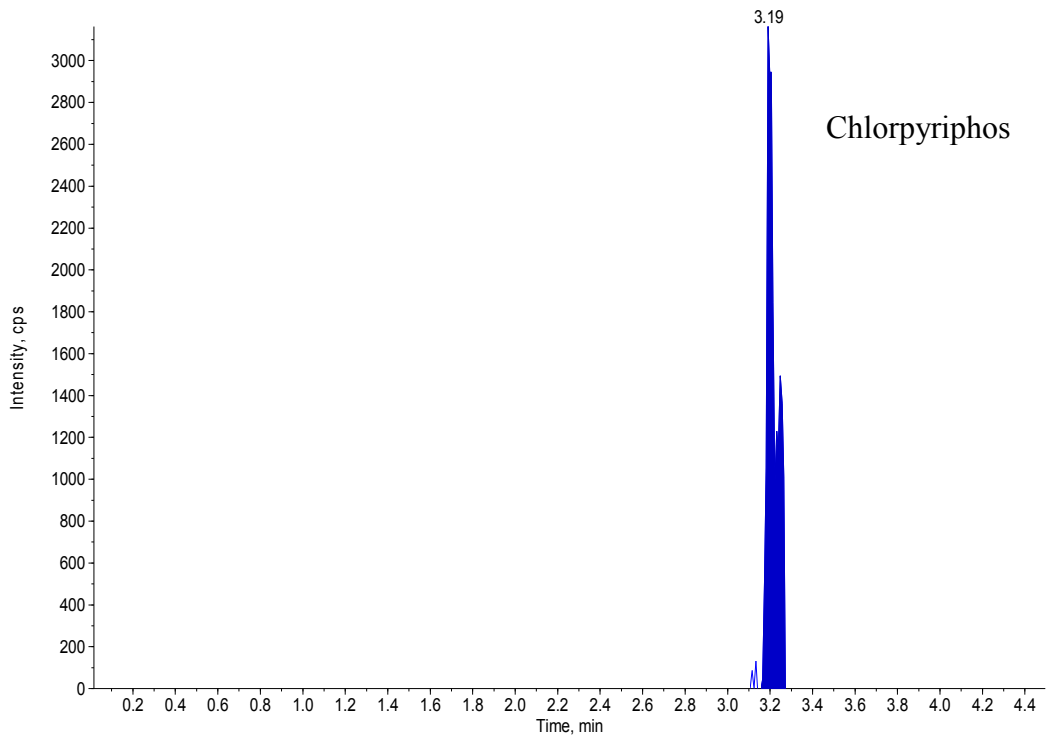
Şekil 4.12. G<sub>10</sub> örneğine ait kromatogram

#### 4.1.3. Limon Numunelerindeki Pesticit Kalıntı Düzeyi

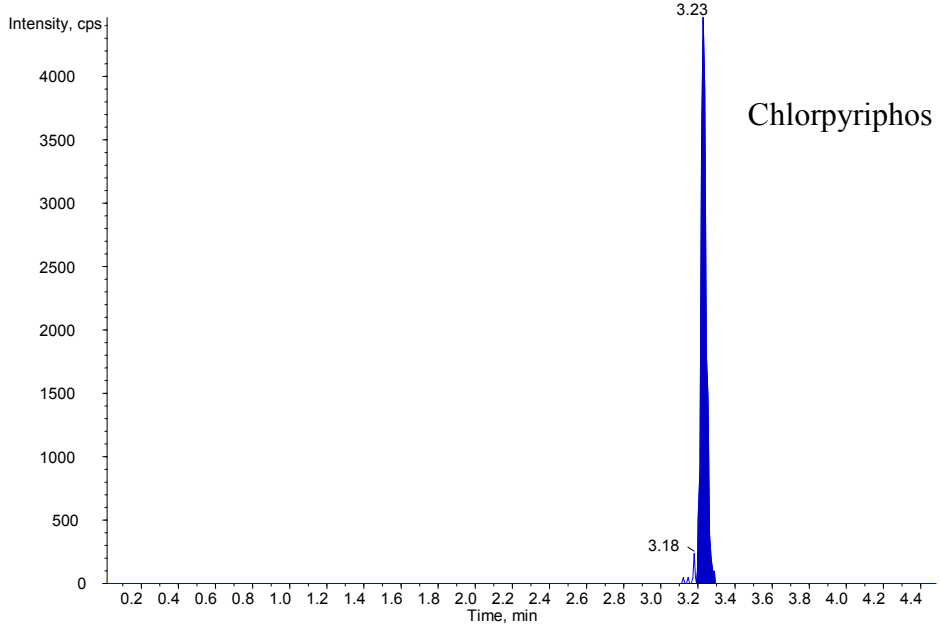
Hatay'ın Erzin ilçesinde yetiştirildiği tespit edilen toplam 10 adet limon numuneleri üzerinde yapılan pestisit kalıntı analizi sonucunda, toplam 3 adet örnekte pestisit kalıntısına rastlanmıştır ve diğer 7 adet örnekte ise, tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Örneklerden L<sub>3</sub> örneğinde 0.00484 mg kg<sup>-1</sup>, L<sub>5</sub> örneğinde 0.00503 mg kg<sup>-1</sup> ve L<sub>6</sub> örneğinde 0.00400 mg kg<sup>-1</sup> chlorpyrifos kalıntısına rastlanmıştır. Örneklerde saptanan chlorpyrifos kalıntısı miktarları hem Türk Gıda Kodeksince (TGK) belirlenen değerin, hem de Avrupa Birliği Maksimum Kalıntı Limiti (AB MRLs) değerinin altında kalmaktadır. Sonuçlar Çizelge 4.3'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Limon numunelerinde tespit edilen chlorpyrifos kalıntısına ait kromatogramlar Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Limon numunelerinde belirlenen pestisitlerin TGK ve AB MRLs'ne göre değerlendirilmesi

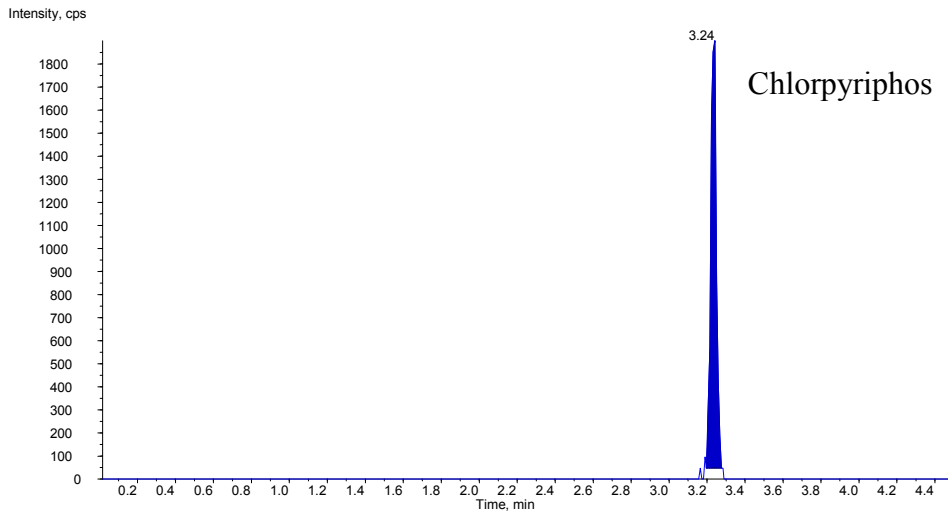
| Örnek No        | Bulunan Kalıntı | Kalıntı Miktarı (mg kg <sup>-1</sup> ) | TGK Tolerans Değeri (mg kg <sup>-1</sup> ) | AB MRLs Tolerans Değeri (mg kg <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|-----------------|--|--|--|
| L <sub>1</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| L <sub>2</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| L <sub>3</sub>  | Chlorpyriphos   | 0.00484 ± 1.10 <sup>-4</sup>           | 0.2  | 0.2  |
| L <sub>4</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| L <sub>5</sub>  | Chlorpyriphos   | 0.00503 ± 2.10 <sup>-4</sup>           | 0.2  | 0.2  |
| L <sub>6</sub>  | Chlorpyriphos   | 0.00400 ± 1.10 <sup>-4</sup>           | 0.2  | 0.2  |
| L <sub>7</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| L <sub>8</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| L <sub>9</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| L <sub>10</sub> | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |



Şekil 4.13. L<sub>3</sub> örneğine ait kromatogram



Şekil 4.14. L<sub>5</sub> örneğine ait kromatogram



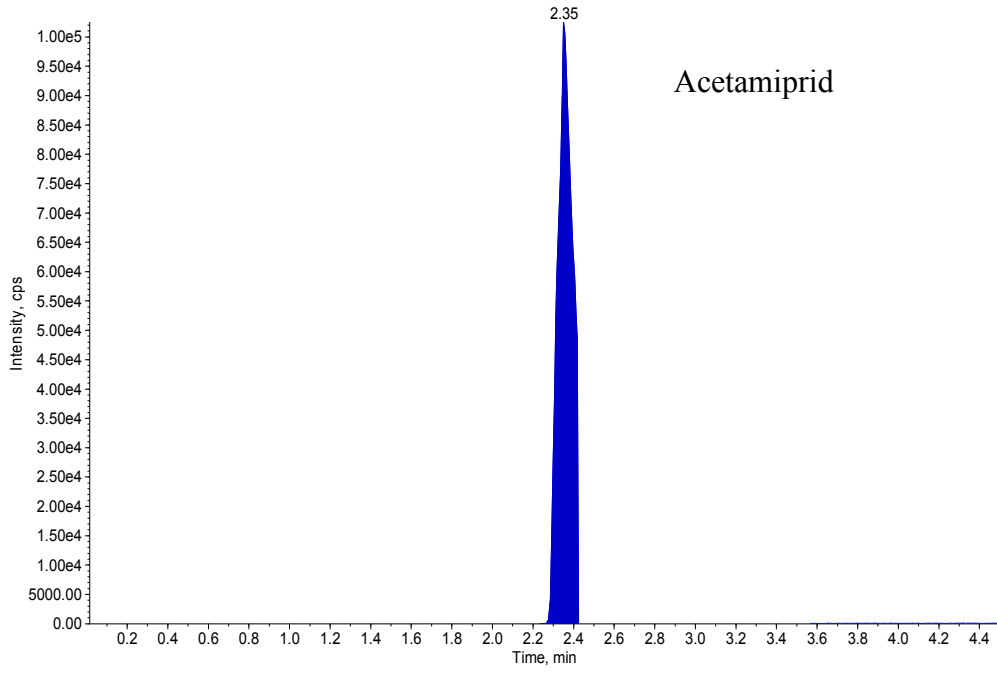
Şekil 4.15. L<sub>6</sub> örneğine ait kromatogram

#### 4.1.4. Kırmızı Biber Numunelerindeki Pestisit Kalıntı Düzeyi

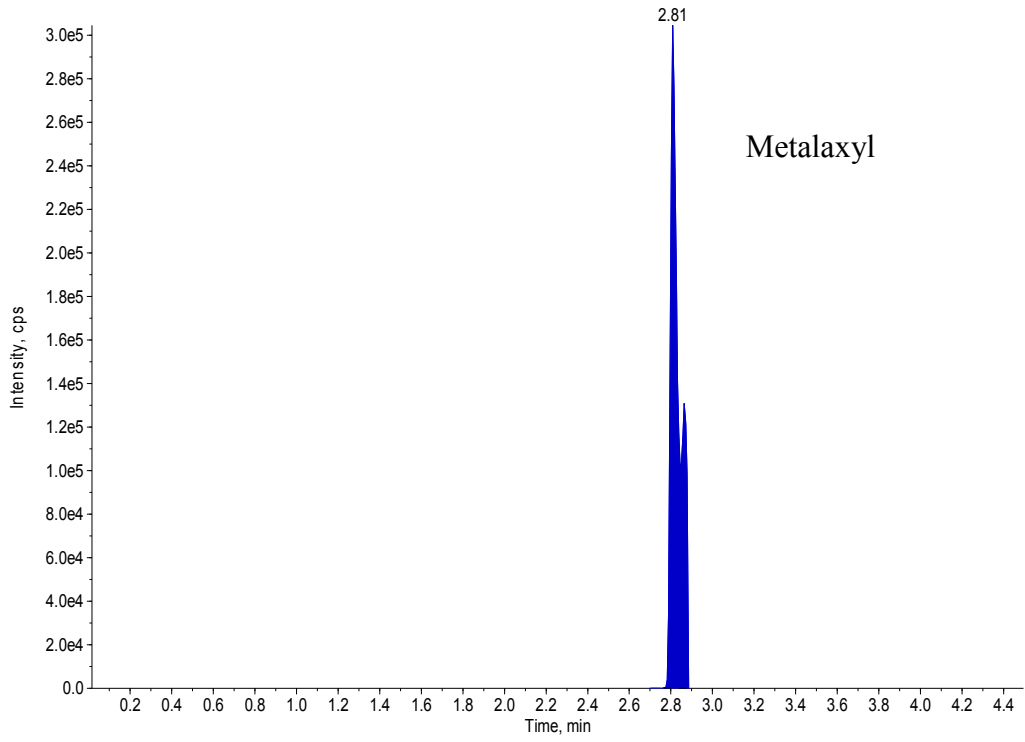
Hatay'ın Samandağ ilçesinde yetiştirildiği tespit edilen toplam 10 adet kırmızı biber numuneleri üzerinde yapılan pestisit kalıntı analizi sonucunda, toplam 8 adet örnekte pestisit kalıntısına rastlanmıştır ve diğer 2 adet örnekte ise, tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Örneklerden KB<sub>1</sub> örneğinde 0.03000 mg kg<sup>-1</sup> acetamiprid, KB<sub>2</sub> örneğinde 0.03120 mg kg<sup>-1</sup> metalaxyl, KB<sub>4</sub> örneğinde 0.01400 mg kg<sup>-1</sup> imidachloprid, KB<sub>6</sub> örneğinde 0.00662 mg kg<sup>-1</sup> triadimenol, KB<sub>7</sub> örneğinde 0.00296 mg kg<sup>-1</sup> pyriproxyfen, KB<sub>8</sub> örneğinde 0.00588 mg kg<sup>-1</sup> thiabendazole, KB<sub>9</sub> örneğinde 0.02350 mg kg<sup>-1</sup> metalaxyl ve KB<sub>10</sub> örneğinde 0.02060 mg kg<sup>-1</sup> acetamiprid kalıntısına rastlanmıştır. Thiabendazole ve imidachloprid kalıntısı için, TGK tarafından belirlenmiş herhangi bir tolerans değeri mevcut olmadığından değerlendirme yapılamamıştır. Bununla birlikte, AB MRLs'ne göre değerlendirme yapıldığında, elde edilen değerler, tolerans değerlerinden daha düşük kalmaktadır. Örneklerde bulunan diğer pestisit kalıntılarının miktarları ise hem TGK hem de AB MRLs değerlerinin altında kalmaktadır. Sonuçlar Çizelge 4.4'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Kırmızı biber numunelerinde tespit edilen tüm kalıntılara ait kromatogramlar sırasıyla Şekil 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 ve 4.23'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Kırmızı biber numunelerinde belirlenen pestisitlerin TGK ve AB MRLs'ne göre değerlendirilmesi

| <b>Örnek No</b>  | <b>Bulunan Kalıntı</b> | <b>Kalıntı Miktarı (mg kg<sup>-1</sup>)</b> | <b>TGK Tolerans Değeri (mg kg<sup>-1</sup>)</b> | <b>AB MRLs Tolerans Değeri (mg kg<sup>-1</sup>)</b> |
|------------------|------------------------|---|---|---|
| KB <sub>1</sub>  | Acetamiprid            | 0.03000 ± 4.10 <sup>-4</sup>                | 0.3   | 0.3   |
| KB <sub>2</sub>  | Metalaxyl              | 0.03120 ± 4.10 <sup>-4</sup>                | 0.5   | 0.5   |
| KB <sub>3</sub>  | -----                  | TEDB  | -----   | -----   |
| KB <sub>4</sub>  | İmidachloprid          | 0.01400 ± 3.10 <sup>-4</sup>                | -----   | 1   |
| KB <sub>5</sub>  | -----                  | TEDB  | -----   | -----   |
| KB <sub>6</sub>  | Triadimenol            | 0.00662 ± 2.10 <sup>-4</sup>                | 0.5   | 0.5   |
| KB <sub>7</sub>  | Pyriproxyfen           | 0.00296 ± 1.10 <sup>-4</sup>                | 1   | 1   |
| KB <sub>8</sub>  | Thiabendozole          | 0.00588 ± 2.10 <sup>-4</sup>                | -----   | 0.05  |
| KB <sub>9</sub>  | Metalaxyl              | 0.02350 ± 3.10 <sup>-4</sup>                | 0.5   | 0.5   |
| KB <sub>10</sub> | Acetamiprid            | 0.02060 ± 3.10 <sup>-4</sup>                | 0.3   | 0.3   |

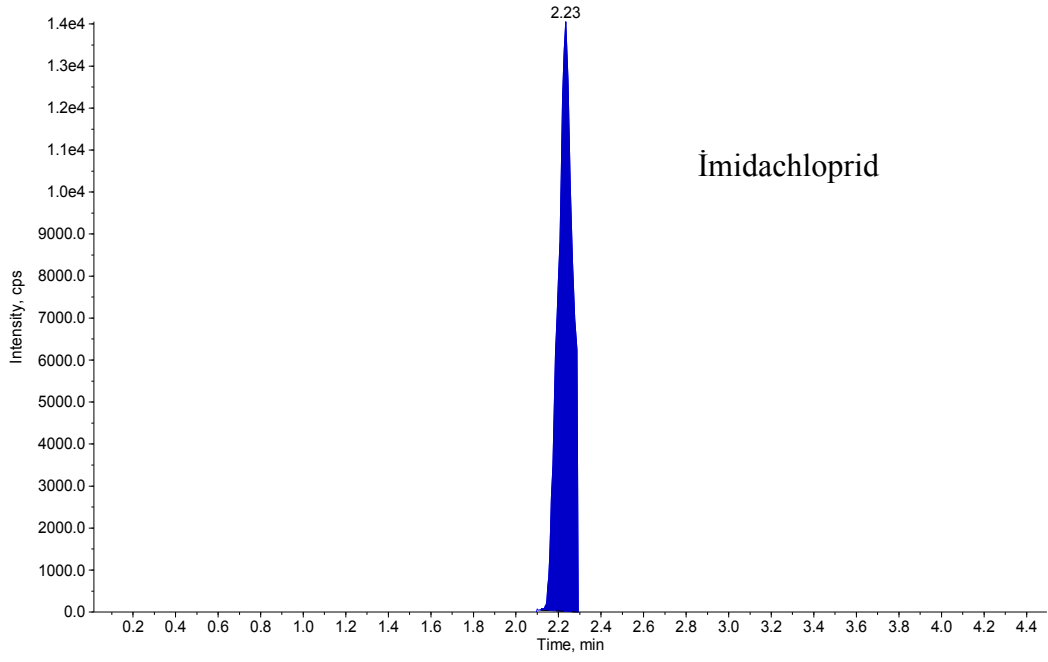


Şekil 4.16. KB<sub>1</sub> örneğine ait kromatogram

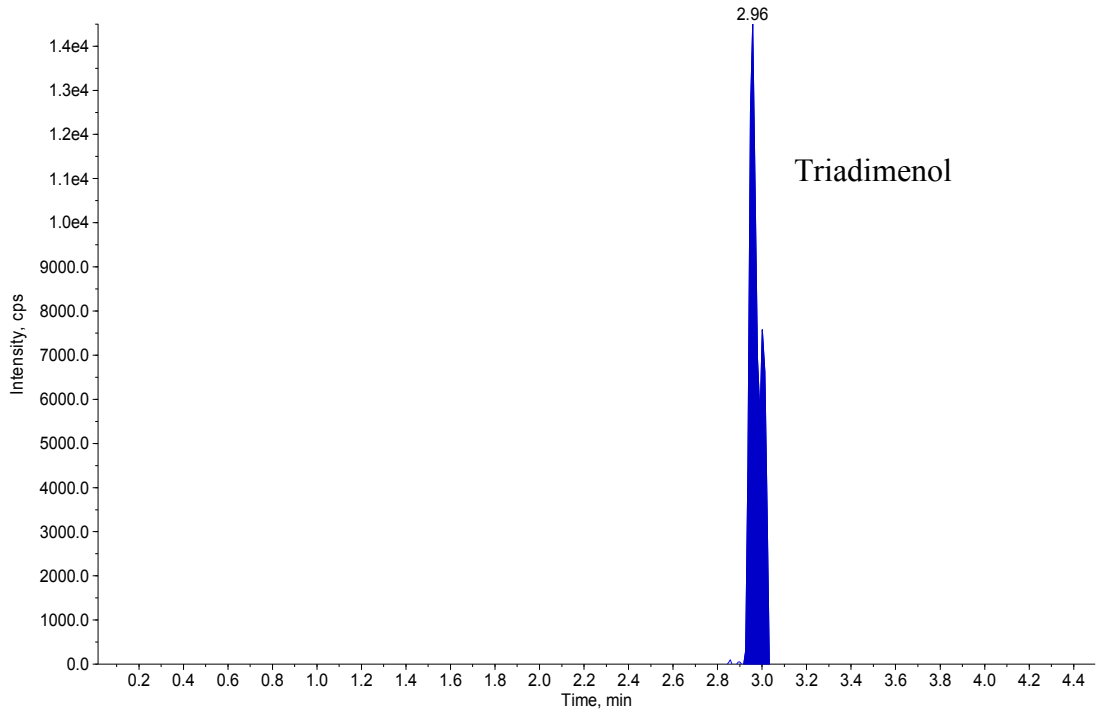


Şekil 4.17. KB<sub>2</sub> örneğine ait kromatogram

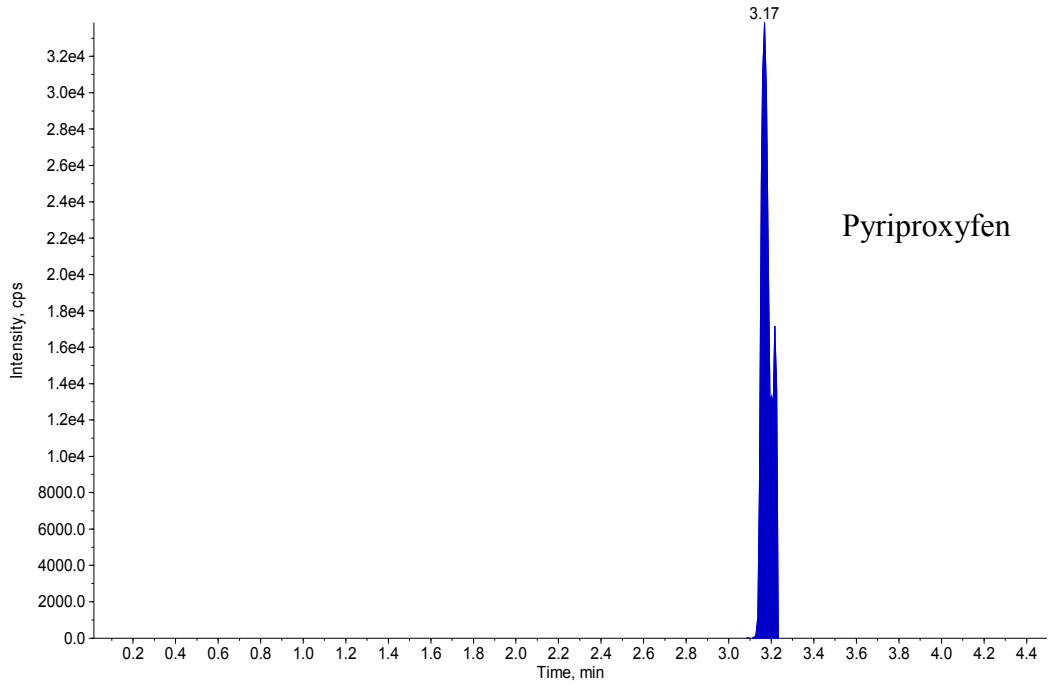




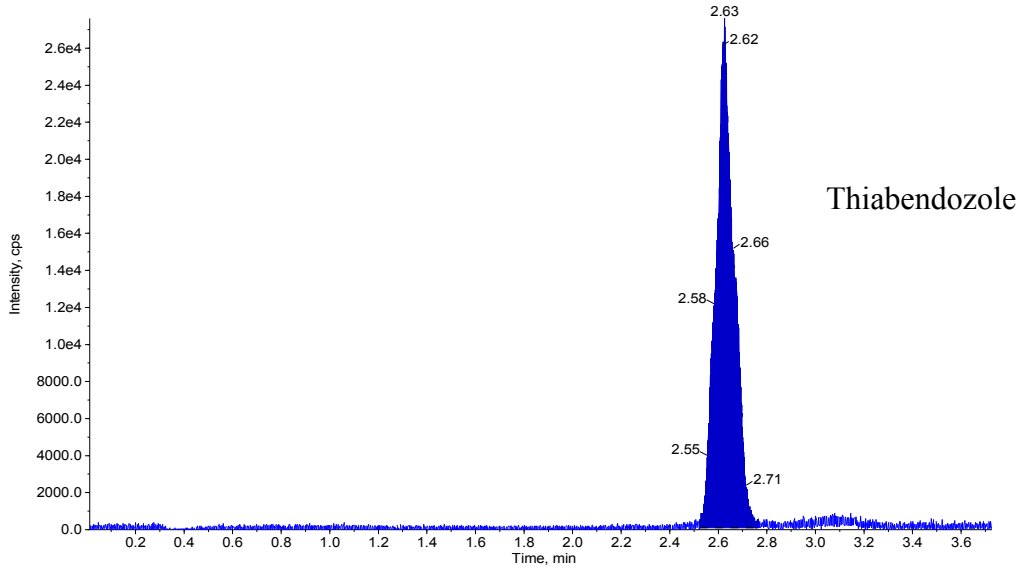
Şekil 4.18 KB<sub>4</sub> örneğine ait kromatogram



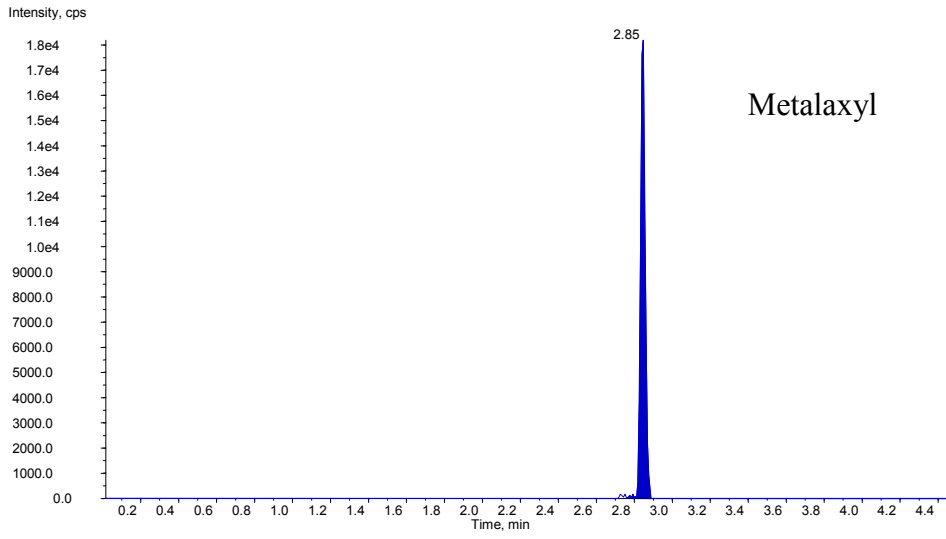
Şekil 4.19 KB<sub>6</sub> örneğine ait kromatogram



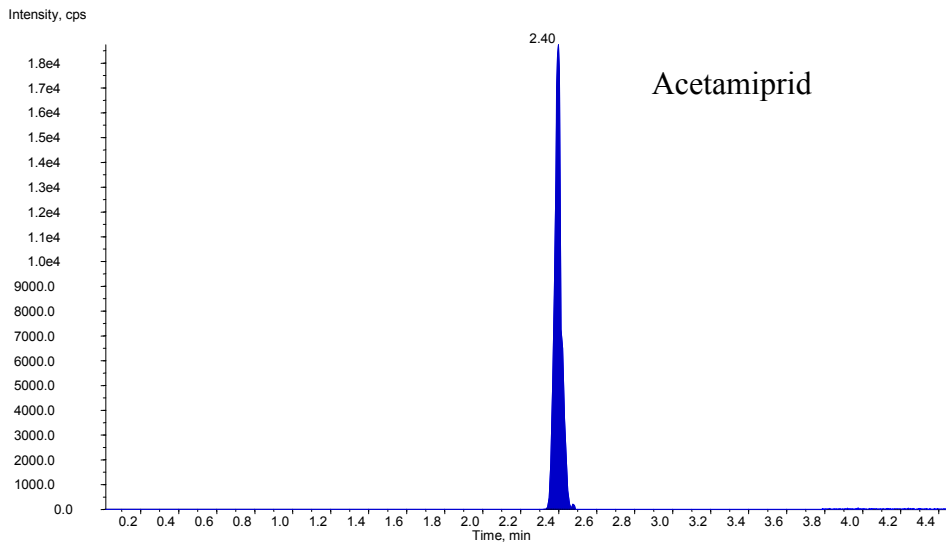
Şekil 4.20. KB<sub>7</sub> örneğine ait kromatogram



Şekil 4.21 KB<sub>8</sub> örneğine ait kromatogram



Şekil 4.22 KB<sub>9</sub> örneğine ait kromatogram



Şekil 4.23 KB<sub>10</sub> örneğine ait kromatogram

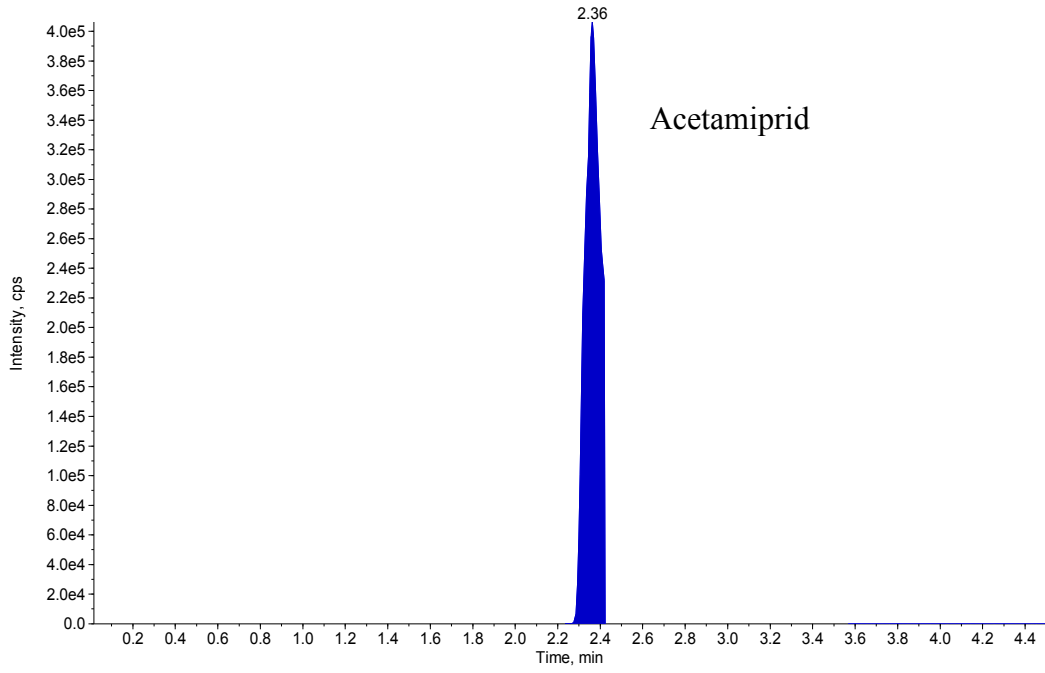
#### 4.1.5. Yeşil Biber Numunelerindeki Pestisit Kalıntı Düzeyi

Hatay'ın Samandağ ilçesinde yetiştirildiği tespit edilen toplam 10 adet yeşil biber numuneleri üzerinde yapılan pestisit kalıntı analizi sonucunda, toplam 7 adet örnekte pestisit kalıntısına rastlanmış ve diğer 3 adet örnekte ise, tespit edilebilir

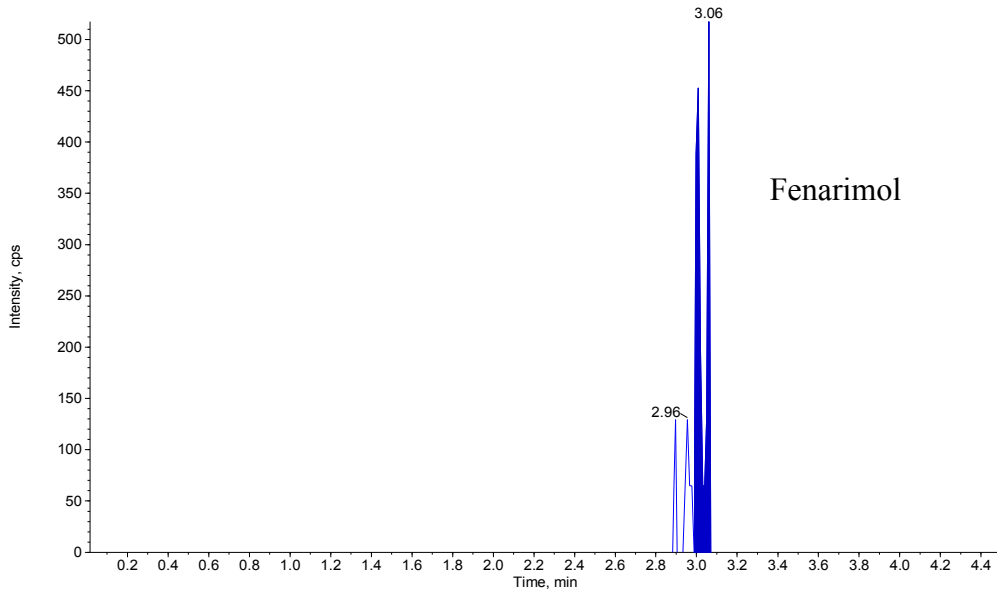
düzye pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Örneklerden Y<sub>1</sub> örneğinde 0.23900 mg kg<sup>-1</sup> acetamiprid, Y<sub>2</sub> örneğinde 0.01110 mg kg<sup>-1</sup> fenarimol, Y<sub>3</sub> örneğinde 0.01660 mg kg<sup>-1</sup> imidachloprid, Y<sub>4</sub> örneğinde 0.00479 mg kg<sup>-1</sup> pyriproxyfen, Y<sub>6</sub> örneğinde 0.00397 mg kg<sup>-1</sup> triadimenol, Y<sub>7</sub> örneğinde 0.25880 mg kg<sup>-1</sup> acetamiprid ve Y<sub>9</sub> örneğinde 0.00350 mg kg<sup>-1</sup> pyriproxyfen kalıntısına rastlanmıştır. Fenarimol ve imidachloprid kalıntısı için, TGK tarafından belirlenmiş herhangi bir tolerans değeri mevcut olmadığından değerlendirme yapılamamıştır. Bununla birlikte, AB MRLs'ne göre değerlendirme yapıldığında, elde edilen değerler, tolerans değerlerinden daha düşük kalmaktadır. Örneklerde bulunan diğer pestisit kalıntılarının miktarları ise hem TGK hem de AB MRLs değerlerinin altında kalmaktadır. Sonuçlar Çizelge 4.5'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Yeşil biber numunelerinde tespit edilen tüm kalıntılara ait kromatogramlar sırasıyla Şekil 4.24, 4.25, 4.26, 4.27, 4.28, 4.29 ve 4.30'da verilmiştir.

Çizelge 4.5. Yeşil biber numunelerinde belirlenen pestisitlerin TGK ve AB MRLs'ne göre değerlendirilmesi

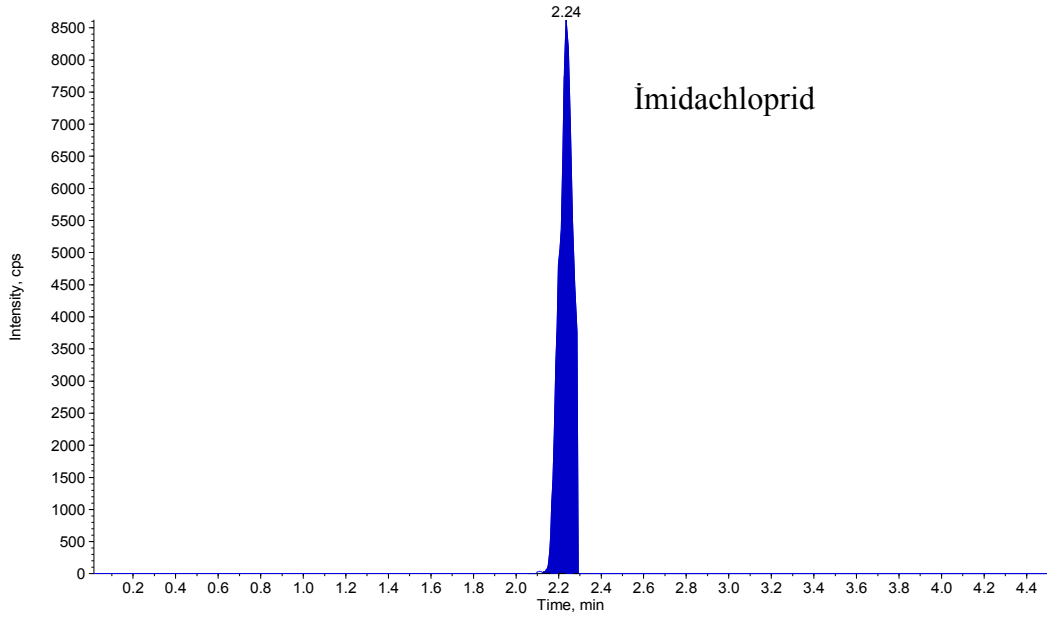
| Örnek No        | Bulunan Kalıntı | Kalıntı Miktarı (mg kg <sup>-1</sup> ) | TGK Tolerans Değeri (mg kg <sup>-1</sup> ) | AB MRLs Tolerans Değeri (mg kg <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|-----------------|--|--|--|
| Y <sub>1</sub>  | Acetamiprid     | 0.23900 ± 0.01                         | 0.3  | 0.3  |
| Y <sub>2</sub>  | Fenarimol       | 0.01110 ± 2.10 <sup>-4</sup>           | -----                                      | 0.5  |
| Y <sub>3</sub>  | İmidachloprid   | 0.01660 ± 2.10 <sup>-4</sup>           | -----                                      | 1  |
| Y <sub>4</sub>  | Pyriproxyfen    | 0.00479 ± 1.10 <sup>-4</sup>           | 1  | 1  |
| Y <sub>5</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| Y <sub>6</sub>  | Triadimenol     | 0.00397 ± 1.10 <sup>-4</sup>           | 0.5  | 0.5  |
| Y <sub>7</sub>  | Acetamiprid     | 0.25880 ± 0.01                         | 0.3  | 0.3  |
| Y <sub>8</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| Y <sub>9</sub>  | Pyriproxyfen    | 0.00350 ± 1.10 <sup>-4</sup>           | 1  | 1  |
| Y <sub>10</sub> | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |



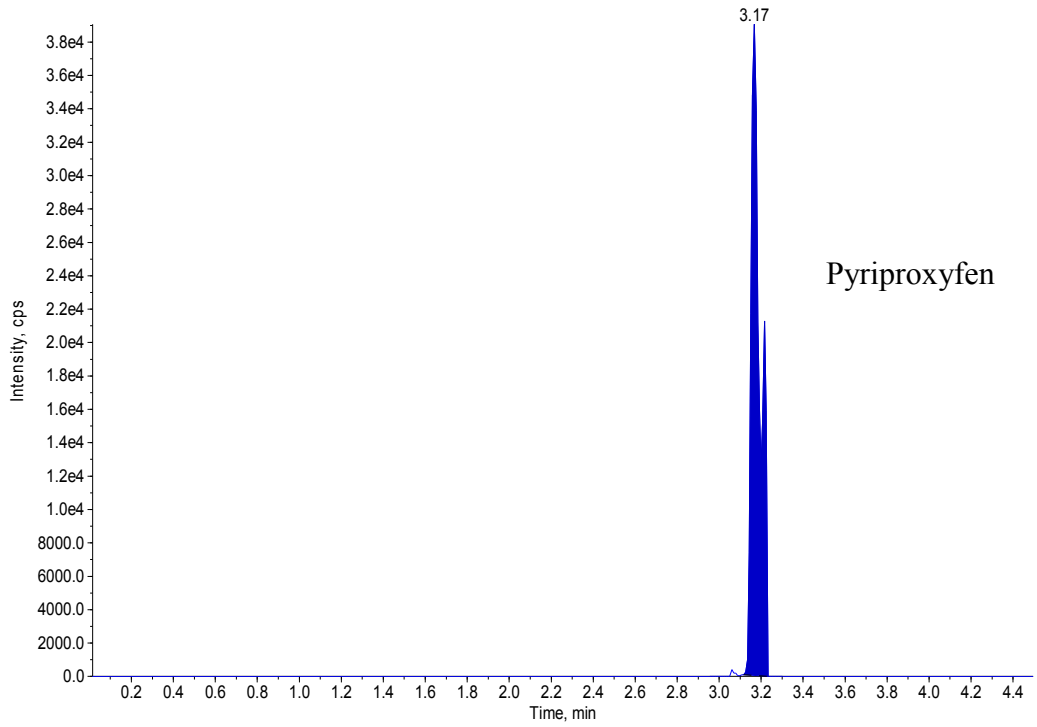
Şekil 4.24. Y<sub>1</sub> örneğine ait kromatogram



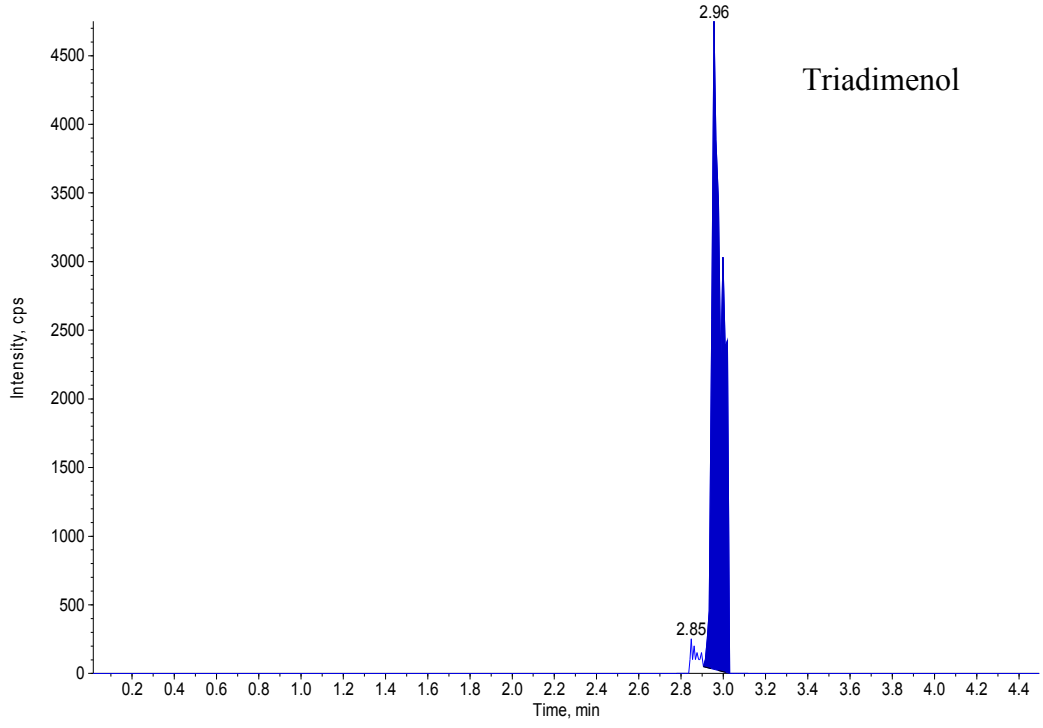
Şekil 4.25. Y<sub>2</sub> örneğine ait kromatogram



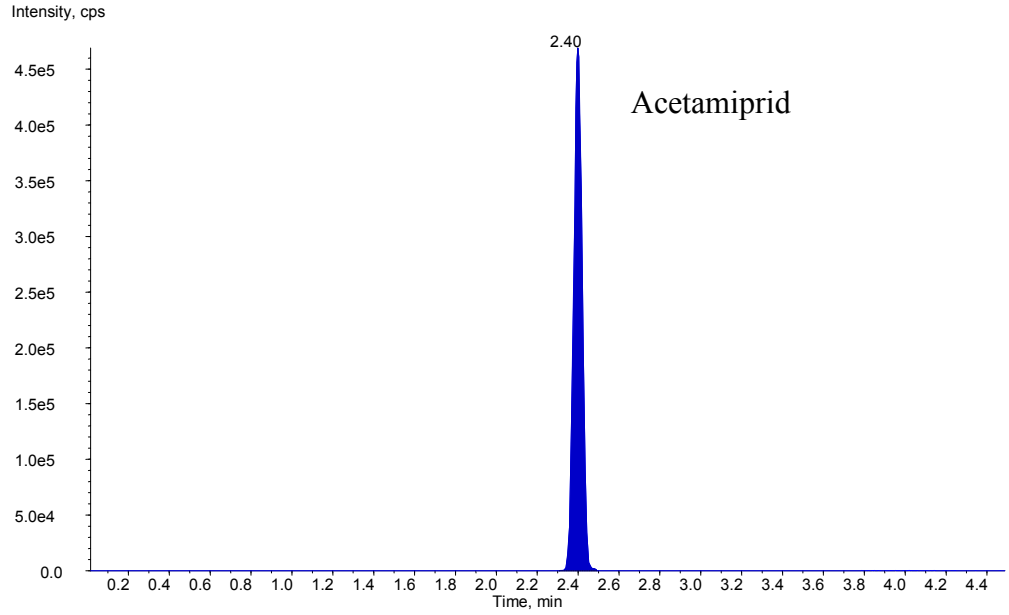
Şekil 4.26 Y<sub>3</sub> örneğine ait kromatogram



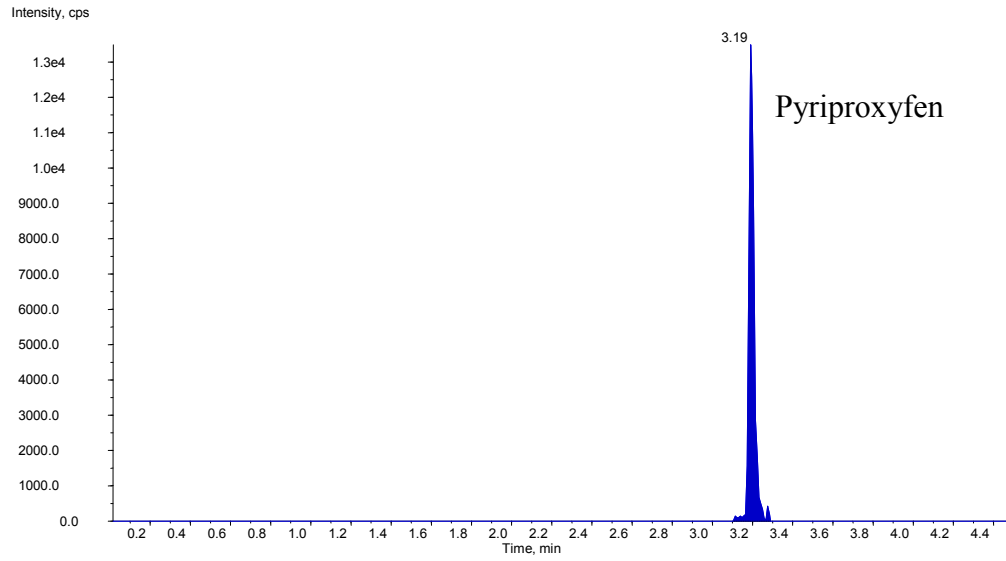
Şekil 4.27. Y<sub>4</sub> örneğine ait kromatogram



Şekil 4.28 Y<sub>6</sub> örneğine ait kromatogram



Şekil 4.29 Y<sub>7</sub> örneğine ait kromatogram



Şekil 4.30. Y<sub>9</sub> örneğine ait kromatogram

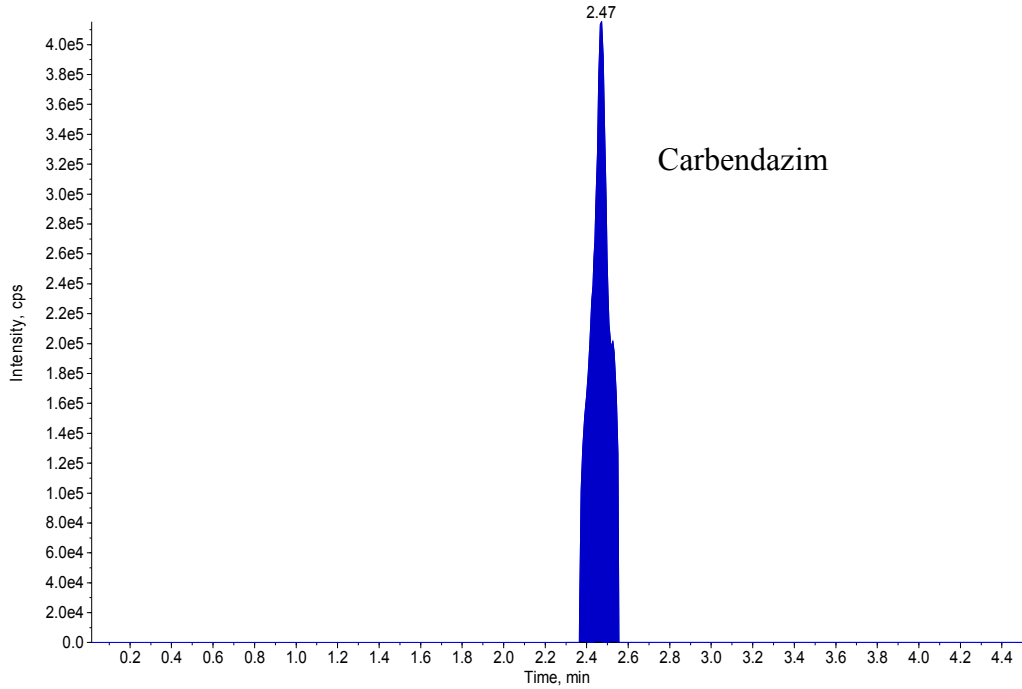
#### 4.1.6. Yeni Dünya Numunelerindeki Pestisit Kalıntı Düzeyi

Hatay'ın Hassa ilçesinde yetiştirildiği tespit edilen toplam 10 adet yeni dünya numuneleri üzerinde yapılan pestisit kalıntı analizi sonucunda, toplam 3 adet örnekte pestisit kalıntısına rastlanmıştır ve diğer 7 adet örnekte ise, tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Örneklerden YD<sub>3</sub> örneğinde 0.13500 mg kg<sup>-1</sup>, YD<sub>5</sub> örneğinde 0.10110 mg kg<sup>-1</sup> ve YD<sub>6</sub> örneğinde 0.12560 mg kg<sup>-1</sup> carbendazim kalıntısına rastlanmıştır. Örneklerde bulunan carbendazim kalıntısının miktarı hem TGK hem de AB tarafından belirlenmiş olan tolerans değerinin altında kalmaktadır. Sonuçlar Çizelge 4.6'da ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Yeni dünya numunelerinde tespit edilen carbendazim kalıntılarında ait kromatogramlar sırasıyla Şekil 4.31, 4.32 ve 4.33'de verilmiştir.

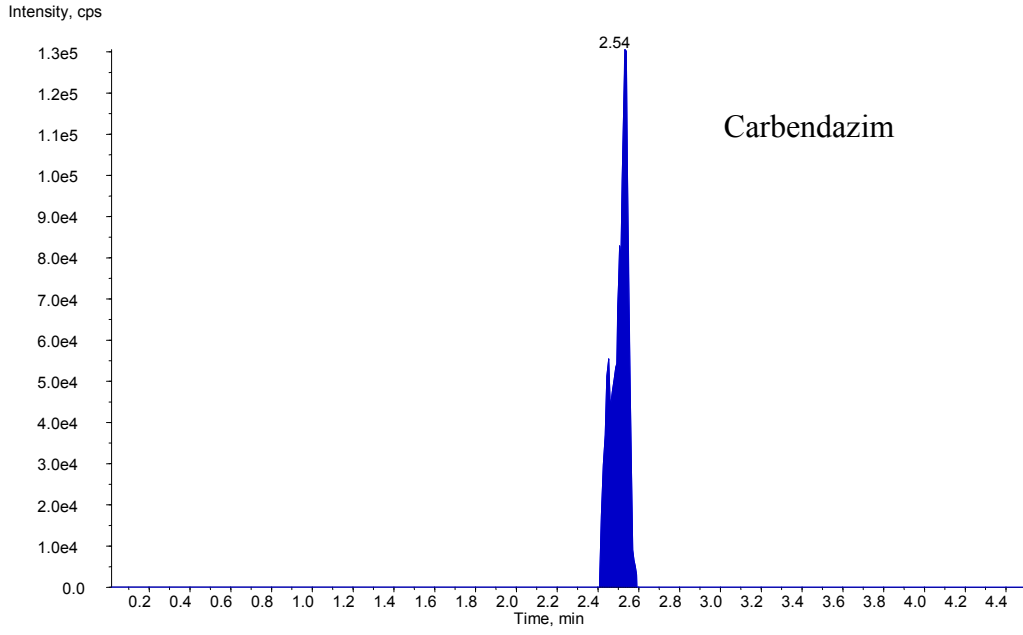


Çizelge 4.6. Yeni dünya numunelerinde belirlenen pestisitlerin TGK ve AB MRLs'ne göre değerlendirilmesi

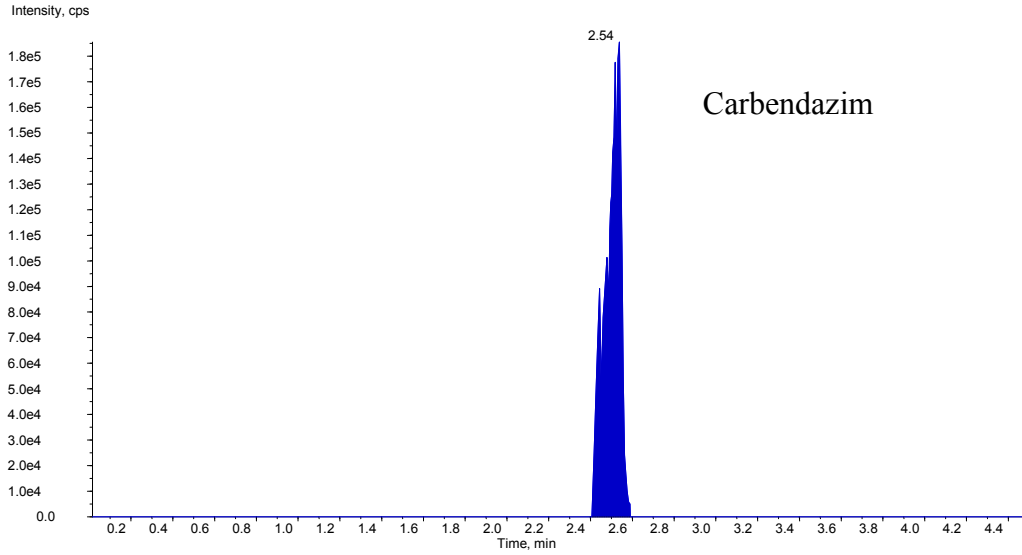
| Örnek No         | Bulunan Kalıntı | Kalıntı Miktarı (mg kg <sup>-1</sup> ) | TGK Tolerans Değeri (mg kg <sup>-1</sup> ) | AB MRLs Tolerans Değeri (mg kg <sup>-1</sup> ) |
|------------------|-----------------|--|--|--|
| YD <sub>1</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| YD <sub>2</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| YD <sub>3</sub>  | Carbendazim     | 0.13500 ± 0.001                        | 0.2  | 2  |
| YD <sub>4</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| YD <sub>5</sub>  | Carbendazim     | 0.10110 ± 0.001                        | 0.2  | 2  |
| YD <sub>6</sub>  | Carbendazim     | 0.12560 ± 0.001                        | 0.2  | 2  |
| YD <sub>7</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| YD <sub>8</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| YD <sub>9</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| YD <sub>10</sub> | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |



Şekil 4.31. YD<sub>3</sub> örneğine ait kromatogram



Şekil 4.32. YD<sub>5</sub> örneğine ait kromatogram



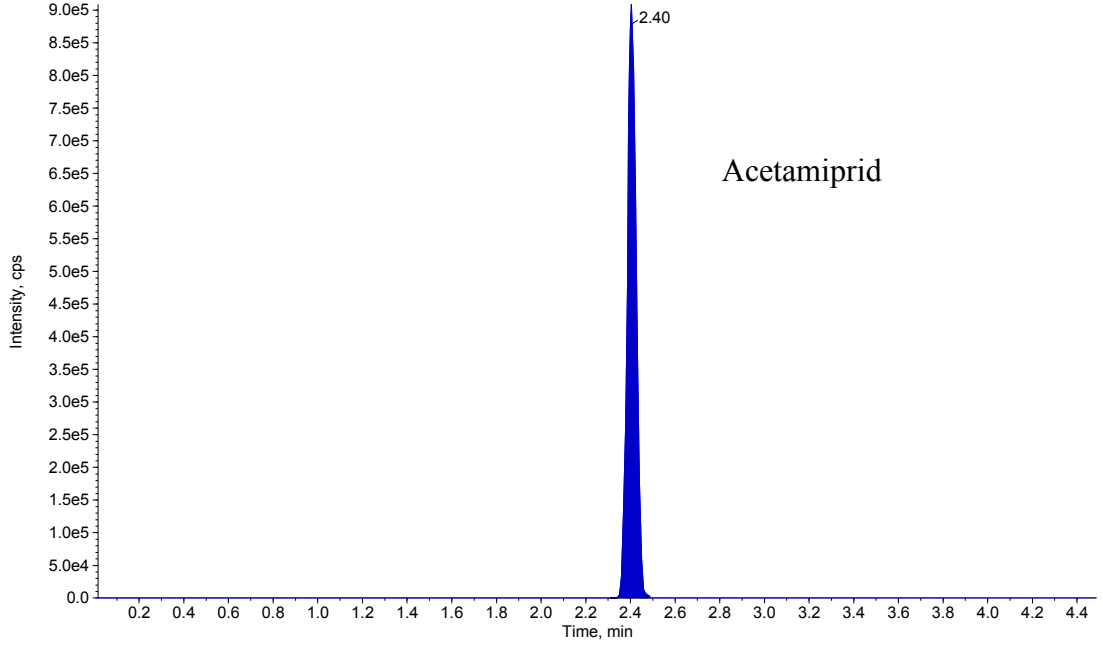
Şekil 4.33. YD<sub>6</sub> örneğine ait kromatogram

#### 4.1.7. Hıyar Numunelerindeki Pestisit Kalıntı Düzeyi

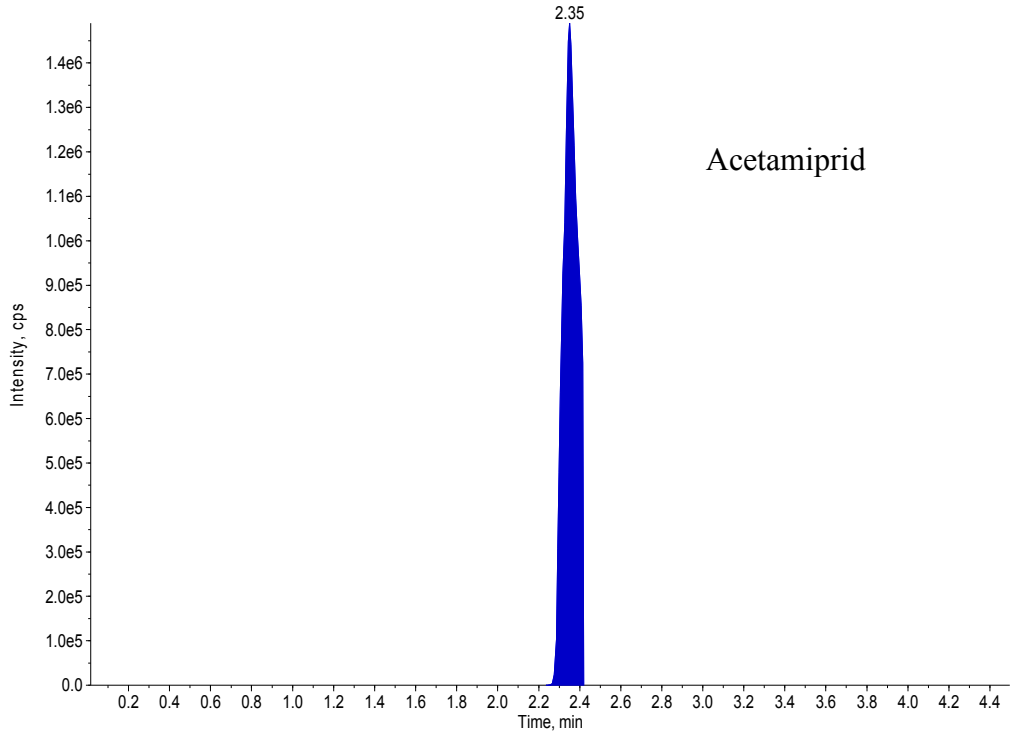
Hatay'ın merkez ilçesine bağlı Büyükdalyan beldesinde yetiştirildiği tespit edilen toplam 10 adet hıyar numuneleri üzerinde yapılan pestisit kalıntı analizi sonucunda, toplam 3 adet örnekte pestisit kalıntısına rastlanmıştır ve diğer 7 adet örnekte ise, tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Örneklerden H<sub>1</sub> örneğinde 0.49400 mg kg<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> örneğinde 0.50200 mg kg<sup>-1</sup> ve H<sub>8</sub> örneğinde 0.31500 mg kg<sup>-1</sup> acetamiprid kalıntısına rastlanmıştır. Acetamiprid kalıntısı için, TGK tarafından belirlenmiş herhangi bir tolerans değeri mevcut olmadığından değerlendirme yapılamamıştır. Ancak AB MRLs değerlerine göre karşılaştırma yapıldığında her üç örnekte de bulunan acetamiprid kalıntı miktarı tolerans değerinin üzerinde bulunmuştur. Sonuçlar Çizelge 4.7'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Hıyar numunelerinde tespit edilen acetamiprid kalıntılarına ait kromatogramlar sırasıyla Şekil 4.34, 4.35 ve 4.36'da verilmiştir.

Çizelge 4.7. Hıyar numunelerinde belirlenen pestisitlerin TGK ve AB MRLs'ne göre değerlendirilmesi

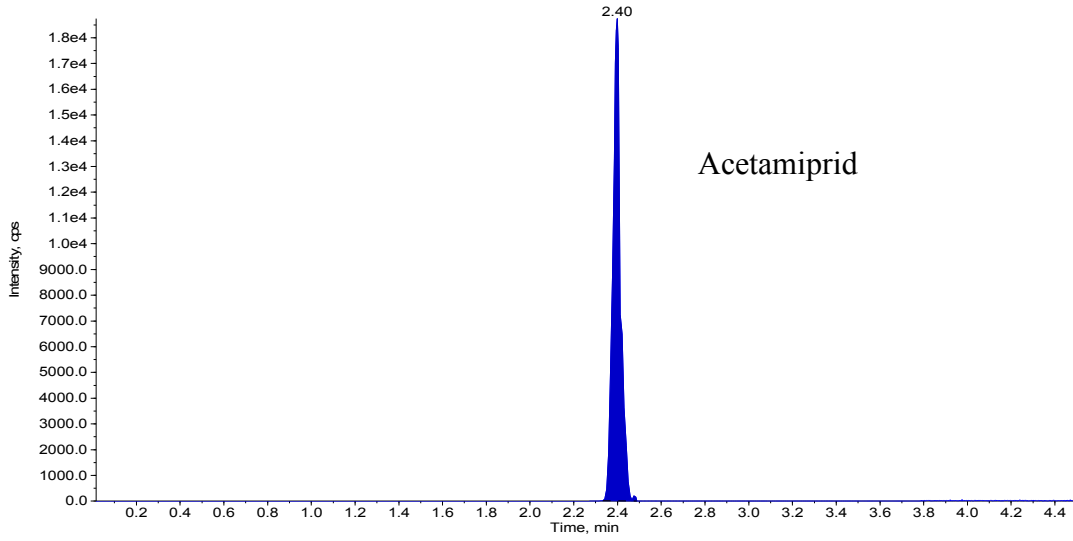
| Örnek No        | Bulunan Kalıntı | Kalıntı Miktarı (mg kg <sup>-1</sup> ) | TGK Tolerans Değeri (mg kg <sup>-1</sup> ) | AB MRLs Tolerans Değeri (mg kg <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|-----------------|--|--|--|
| H <sub>1</sub>  | Acetamiprid     | 0.49400 ± 0.02                         | -----                                      | 0.3  |
| H <sub>2</sub>  | Acetamiprid     | 0.50200 ± 0.02                         | -----                                      | 0.3  |
| H <sub>3</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| H <sub>4</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| H <sub>5</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| H <sub>6</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| H <sub>7</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| H <sub>8</sub>  | Acetamiprid     | 0.31500 ± 0.01                         | -----                                      | 0.3  |
| H <sub>9</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| H <sub>10</sub> | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |



Şekil 4.34. H<sub>1</sub> örneğine ait kromatogram



Şekil 4.35. H<sub>2</sub> örneğine ait kromatogram



Şekil 4.36. H<sub>8</sub> örneğine ait kromatogram

#### 4.1.8. Erik Numunelerindeki Pestisit Kalıntı Düzeyi

Hatay'ın merkez ilçesine bağlı Harbiye beldesinde yetiştirildiği tespit edilen toplam 10 adet erik numuneleri üzerinde yapılan pestisit kalıntı analizi sonucunda, örneklerin hiçbirinde tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Örneklerde tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlanmadığı için TGK ve AB tolerans değerlerine göre karşılaştırma yapılamamıştır. Sonuçlar Çizelge 4.8'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. Erik numunelerinde belirlenen pestisitlerin TGK ve AB MRLs'ne göre değerlendirilmesi

| Örnek No        | Bulunan Kalıntı | Kalıntı Miktarı (mg kg <sup>-1</sup> ) | TGK Tolerans Değeri (mg kg <sup>-1</sup> ) | AB MRLs Tolerans Değeri (mg kg <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|-----------------|--|--|--|
| E <sub>1</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| E <sub>2</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| E <sub>3</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| E <sub>4</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| E <sub>5</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| E <sub>6</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| E <sub>7</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| E <sub>8</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| E <sub>9</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| E <sub>10</sub> | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |

#### 4.1.9. Domates Numunelerindeki Pestisit Kalıntı Düzeyi

Hatay'ın merkez ilçesine bağlı Çekmece beldesinde yetiştirildiği tespit edilen toplam 10 adet domates numuneleri üzerinde yapılan pestisit kalıntı analizi sonucunda, örneklerin hiçbirinde tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Örneklerde tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlanmadığı için TGK ve AB tolerans değerlerine göre karşılaştırma yapılamamıştır. Sonuçlar Çizelge 4.9'da ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. Domates numunelerinde belirlenen pestisitlerin TGK ve AB MRLs'ne göre değerlendirilmesi

| Örnek No        | Bulunan Kalıntı | Kalıntı Miktarı (mg kg <sup>-1</sup> ) | TGK Tolerans Değeri (mg kg <sup>-1</sup> ) | AB MRLs Tolerans Değeri (mg kg <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|-----------------|--|--|--|
| D <sub>1</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| D <sub>2</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| D <sub>3</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| D <sub>4</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| D <sub>5</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| D <sub>6</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| D <sub>7</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| D <sub>8</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| D <sub>9</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| D <sub>10</sub> | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |

#### 4.1.10. Kayısı Numunelerindeki Pestisit Kalıntı Düzeyi

Hatay'ın Kırıkhan ilçesinde yetiştirildiği tespit edilen toplam 10 adet kayısı numuneleri üzerinde yapılan pestisit kalıntı analizi sonucunda, örneklerin hiçbirinde tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Örneklerde tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlanmadığı için TGK ve AB tolerans değerlerine göre karşılaştırma yapılamamıştır. Sonuçlar Çizelge 4.10'da ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4.10. Kayısı numunelerinde belirlenen pestisitlerin TGK ve AB MRLs'ne göre değerlendirilmesi

| Örnek No        | Bulunan Kalıntı | Kalıntı Miktarı (mg kg <sup>-1</sup> ) | TGK Tolerans Değeri (mg kg <sup>-1</sup> ) | AB MRLs Tolerans Değeri (mg kg <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|-----------------|--|--|--|
| K <sub>1</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| K <sub>2</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| K <sub>3</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| K <sub>4</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| K <sub>5</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| K <sub>6</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| K <sub>7</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| K <sub>8</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| K <sub>9</sub>  | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |
| K <sub>10</sub> | -----           | TEDB                                   | -----                                      | -----  |

#### 4.2. Tayin Sınırı ve Geri Kazanım Çalışmaları İle İlgili Tartışmalar

Örneklerde saptanan 13 pestisit kalıntısı için hesaplanan tayin sınırları ve geri kazanım yüzdeleri Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Pestisit kalıntı analizleri kalite kontrol prosedüründe geri kazanım çalışmalarında ilaçsız örneğe katılan pestisit standart miktarı 10-100 µg kg<sup>-1</sup> arasında ise, ortalama geri kazanım oranının % 70-120 arasında olması gerektiği bildirilmektedir. Bu çalışmada belirlenen % geri kazanım değerlerinin bu kritere son derece uygun olduğu görülmüştür. Bu da, ekstraksiyon yönteminin performansının iyi olduğunu göstermektedir.



Çizelge 4.11. Belirlenen pestisitlerin tayin sınırları ve geri kazanım yüzdeleri

| <b>Pestisit Etken Maddesi</b> | <b>Tayin Sınırı (mg kg<sup>-1</sup>)</b> | <b>Geri Kazanım Yüzdesi</b> |
|-------------------------------|--|-----------------------------|
| Acetamiprid                   | 0.001                                    | 80                          |
| Carbendazim                   | 0.002                                    | 85                          |
| Chlorpyrifos                  | 0.001                                    | 103                         |
| Cyprodinil                    | 0.001                                    | 110                         |
| Fenarimol                     | 0.001                                    | 105                         |
| Fludioxonil                   | 0.001                                    | 90                          |
| Hexythiazox                   | 0.001                                    | 86                          |
| Imidacloprid                  | 0.001                                    | 90                          |
| Metalaxyl                     | 0.001                                    | 95                          |
| Pyridaben                     | 0.001                                    | 113                         |
| Pyriproxyfen                  | 0.001                                    | 110                         |
| Thiabendazole                 | 0.001                                    | 95                          |
| Triadimenol                   | 0.001                                    | 90                          |

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bilindiği gibi, ülkemiz ekonomisinde tarımın yeri çok büyüktür. Kimi tarım ürünleri ise, endüstri hammaddesi olduğundan ayrı bir öneme sahiptir. Bu ürünlerin en büyük alıcıları ise, başta AB ülkeleri ile ABD ve sonra da diğer gelişmiş ya da gelişmekte olan ülkelerdir. Bunun için de, tarım ürünü dış satımımızı sürdürebilmek amacıyla pestisit kullanımının çok kontrollü ve bilinçli programlar içerisinde yapılması gerekmektedir.

Ege ve Akdeniz Bölgeleri, beslenmemizde büyük yeri olan sebze ve meyvelerin başlıca yetiştirildiği alanlar olmasının yanı sıra, yurt dışına yapılan ihracatlarda da önemli bir potansiyele sahiptir. Dolayısıyla, bu bölgelerde yetişen tarımsal ürünlerdeki pestisit kalıntı düzeylerinin araştırılması son derece önemlidir. Bu çalışmada, Hatay Bölgesinde yetiştirilen çeşitli meyve ve sebzelerde (çilek, greyfurt, limon, kırmızı biber, yeşil biber, yeni dünya, hıyar, erik, domates ve kayısı) bulunabilecek 175 çeşit pestisit varlığı incelenmiştir.

Çilek örneklerinde cyprodinil (fungisit), hexythiazox (akarisit), carbendazim (fungisit), pyridaben (insektisit) ve fludioxonil (fungisit) olmak üzere 5 farklı cins pestisit kalıntısının varlığı saptanmıştır. Çilek örneklerinde daha çok mantara karşı pestisit kullanıldığı görülmüştür. İncelenen örneklerin % 60'ında kalıntı tespit edilmiştir.

Greyfurt örneklerinde chlorpyrifos (insektisit), acetamiprid (insektisit), pyriproxyfen (insektisit) ve thiobendazole (fungisit) olmak üzere 4 farklı cins pestisit kalıntısının varlığı saptanmıştır. Greyfurt örneklerinde çoğunlukla böceklere karşı pestisit kullanıldığı görülmüştür. İncelenen örneklerin % 60'ında kalıntı tespit edilmiştir.

Limon örneklerinde sadece chlorpyrifos (insektisit) kalıntısına rastlanmıştır. Bu böceklere karşı kullanılan bir pestisittir. İncelenen örneklerin % 30'unda kalıntı tespit edilmiştir.

Kırmızı biber örneklerinde acetamiprid (insektisit), metalaxyl (fungisit), imidachloprid (insektisit), triadimenol (fungisit), pyriproxyfen (insektisit) ve thiabendazole (fungisit) olmak üzere 6 farklı cins pestisit kalıntısına rastlanmıştır.

Kırmızı biber örneklerinde genellikle böceklere ve mantarlara karşı pestisit kullanıldığı görülmüştür. İncelenen örneklerin % 80'inde kalıntı tespit edilmiştir.

Yeşil biber örneklerinde acetamiprid (insektisit), fenarimol (fungisit), imidachloprid (insektisit), triadimenol (fungisit) ve pyriproxyfen (insektisit) olmak üzere 5 farklı cins pestisit kalıntısına rastlanmıştır. Yeşil biber örneklerinde de genellikle böceklere ve mantarlara karşı pestisit kullanıldığı görülmüştür. İncelenen örneklerin % 70'inde kalıntı tespit edilmiştir.

Yeni dünya örneklerinde sadece carbendazim (fungisit) kalıntısına rastlanmıştır. Bu mantarlara karşı kullanılan bir pestisittir. İncelenen örneklerin % 30'unda kalıntı tespit edilmiştir.

Hıyar örneklerinde sadece acetamiprid (insektisit) kalıntısına rastlanmıştır. Bu böceklere karşı kullanılan bir pestisittir. İncelenen örneklerin % 30'unda kalıntı tespit edilmiştir.

Erik, domates ve kayısı örneklerinde ise, tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır.

Sadece hıyar numunelerinde bulunan acetamiprid kalıntısı AB MRLs tolerans değerlerinin üzerinde bulunmuştur. İncelenen diğer örneklerin hiçbirinde TGK ve AB MRLs'ne göre belirtilen tolerans değerlerinin üzerinde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Ancak, örneklerde bulunan acetamiprid, chlorpyrifos gibi bazı pestisitler için, ne TGK'de ne de AB MRLs'de tolerans değerleri bulunmamaktadır. Bu ve buna benzer pestisitler için MRL değerlerinin oluşturulması gerekmektedir.

Ayrıca, örneklerde bulunan pestisitlerin hiçbirisi yasaklı pestisitler grubuna girmemektedir.

Bu çalışma, her ne kadar Hatay Bölgesinde yetiştirilen bazı tarımsal ürünlerde bulunan pestisit kalıntıları hakkında bilgi sağlasa da, daha fazla sayıda örneğin incelenmesi ve Akdeniz Bölgesinde farklı illerde yapılacak çalışmalarla birleştirilmesi gerekmektedir. Ancak, o zaman Akdeniz Bölgesine ait tarımsal ürünlerdeki kalıntı problemlerinin boyutu tam olarak belirlenebilir.

## KAYNAKLAR

- Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Stajnbaher, D., Schenck, F.J.,2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitril extraction / partitioning and “Dispersive solid - phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **J. AOAC Int.**, 86 (2003) 412-431.
- Anonymous, 2004. Avrupa Perakendecileri Ürün Çalışma Grubu’ nun iyi tarım teknikleri uygulamaları (EUREPGAP). **Akdeniz Yaş Meyve Sebze İhracatçıları Birliği, ARGE Dış İlişkileri Şube Müdürlüğü**. 36 s.
- Anonim, 2008. <http://kutuphanem.com>.
- Anonymous, 2009. [http://alanwood.net/pesticides/index\\_cn\\_frame.html](http://alanwood.net/pesticides/index_cn_frame.html).
- Balayiannis, G. P., Anagnostopulos, H., Kellidon, I., 2009. Facile and rapid determination of contamination in sulphur pesticide formulations by liquid chromatography – Tandem mass spectrometry. **Bull. Environ. Contam. Toxicol** 82: 133-136.
- Blasco, C., Font, G., Picó, Y., 2004. Multiple stage mass spectrometric of six pesticides in oranges by liquid chromatography –atmospheric pressure chemical ionization–ion trap mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, 1043 : 231-238.
- Cunha, S. C.,Lehotay, S. J., Mastovska, K., Fernandes, J. O., Beatriz, M., Oliveria, P.P., 2007. Evolution of the QuEChERS sample preparation approach for the analysis of the pesticides residues in olives. **J. Sep. Sci.**, 30: 620-632.
- Dağ, S.S., Ayka., V.T., Gündüz, A., Kantarcı, M., Şişman, N., 2000. Türkiye’de tarım ilaçları endüstrisi ve geleceği. **Türkiye Ziraat Mühendisliği V. Teknik Kongresi**, Ankara, Cilt 2, 933 – 958.
- Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C., Burçak, A., 2005. Türkiye’ de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalış sorunları. **TMMOB, Ziraat Mühendisleri Odası, Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongresi, 3 – 7 Ocak 2005**. Cilt-2, s: 629 – 648.
- EPA, 1999 a. Summary of OPP Reduced- Risk Pesticides İnitavite. **US EPA**, 2 pp.
- EPA, 1999 b. Fisal year 1999 work plan. **US EPA**, 4 pp.
- Granby, K., Andersen, J. H., Christensen., 2004. Analysis of pesticides in fruit,

- vegetables and cereals using methanolic extraction and detection by liquid chromatography -tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, 520: 165-176.
- Gullino, M. L. and L. A. M. Kuijpers, 1994. Social and political implication of managing plant diseases with restricted fungicides in Europe. **Annu. Rev. Phytopath.**, 32: 559-579.
- Gürcan, T., 2001. **Tarımsal İlaç Kalıntıları ve Önemi, Dünya Gıda Dergisi**, Mayıs 67-72
- 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 volume injection column liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, 892 : 379-390.
- Jansson, C., Pihlström, T., Österdahl, B.G., Markides, K. E., 2004. A new multie Resudie method for analysis of pesticide residues in fruit and vegetables using liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, 1023 : 93-104.
- Ortelli, D., Edder, P., Corvi, C., 2004. Multiresidue analysis of 74 pesticides in fruit and vegetables by liquid chromatography – electrospray – tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, 520 : 33-45.
- Örnek, H., 2008. Ege Bölgesi bağlarından elde edilen yaş ve kuru üzümelerde bazı pestisit kalıntılarının ve risk durumunun araştırılması. **Yüksek Lisans Tezi**, Adnan Menderes Üniversitesi, 70 s, Aydın.
- Öztekin, L., 2005. Şeftali ve şeftali sularında bazı organik fosforlu ve bromlu pestisit kalıntılarının saptanması. **Yüksek Lisans Tezi**, Uludağ Üniversitesi, 79 s, Bursa.
- Pan, J., Xia, X. X., Liang, J., 2008. Analysis of pesticides multiresidues in leafy vegetables by ultrasonic solvent extraction and liquid chromatography - tandem mass spectrometry. **Ultrasonics Sonochemistry**, 15 : 25-32.
- Payá, P., Anastassiades, M., Mack, D. Sigalova, İ., Tasdelen, B., Oliva, J., Barba, A., 2007. Analysis of pesticide residues using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) pesticide multiresidue in combination with gas and liqued chromatography and tandem mass spectrometric detection. **Anal Bioanal Chem.** , 389: 1697-1714.

- Sannino, A., Bolzoni, L., Bandini, M., 2004. Application of liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry to the determination of a new generation of pesticides in processed fruit and vegetables. **Journal of Chromatography A**, 1036 : 161-169.
- Scordino, M., Sabatino, L., Traulo, P., Gagliano, G., Gargano, M., Pantò, V., Gambiano, G. L. 2008. LC / MS / MS detection of fungicide guazatine residues for quality assessment commercial citrus fruit. **Eur Food Res. Technol**, 227: 1339-1347.
- Skoog, D. A., Holler, F., Neiman, J., Thimothy, A. 2007. **Enstrümental Analiz İlkeleri. Bilim Yayıncılık**, 528-529 s.
- Skoog, D. A., Holler, F., Neiman, J., 1999. **Analitik Kimyanın Temel İlkeleri. Bilim Yayıncılık**, 683-684 s.
- Tatlı, Ö. , 2006. Ege bölgesine özgü bazı yaş meyve sebze ve kurutulmuş gıda ürünlerinde pestisit kalıntı düzeylerinin tespiti. **Yüksek Lisans Tezi**, Çukurova Üniversitesi, 133 s, Adana.
- Tağa, Ö., 2007. Ege ve Akdeniz Bölgelerinde yetişen narenciye ürünlerindeki pestisit kalıntı düzeylerinin belirlenmesi. **Yüksek Lisans Tezi**. Namık Kemal Üniversitesi, 83 s, Tekirdağ.
- 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 crude extracts of fruits and vegetables using isocratic liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, 982 : 225-236.
- Turabi, M. S., 2004. Türkiye’de tarımsal ilaç tescil ve ruhsat sistemi. **Tarımsal İlaçlar ve Organik Tarım Konferansı**. KTMMOB Ziraat Mühendisliği Odası, Lefkoşe, KKTC.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri. **Hacettepe Üniversitesi Yayınları**, 257, 417-419 s.

## TEŞEKKÜR

Tez konumun belirlenmesinden tamamlanmasına kadarki tüm aŐamalarında bilgi ve tecrübeleriyle bana destek olan ve yol gösteren danışman hocam sayın Doç. Dr. Şana Sungur' a teŐekkürü borç bilirim.

Konuyla ilgili çalıŐmalarımda deneyimleriyle benden manevi desteğini esirgemeyen sayın Prof. Dr. Hayrettin Ocakverdi'ye teŐekkürlerimi sunarım.

ÇalıŐmalarımın deney aŐamalarında bana her türlü desteği sunan Hatay İl Kontrol Laboratuvarı çalıŐanlarına teŐekkürlerimi belirtirim.

Son olarak bugüne kadar her zaman yanımda olan ve bana her konuda destek olan aileme teŐekkürlerimi sunarım.

## ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Antakya'da doğdum. İlk öğrenimimi İskenderun'da, orta ve lise öğrenimimi ise Antakya'da tamamladım. 1999 yılında Ege üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümünü kazandım. 2004 yılında mezun olduktan sonra 2005 yılında askerlik hizmetimi tamamladım. 2007 yılında da Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya anabilim dalında Yüksek Lisans programına yerleştim.

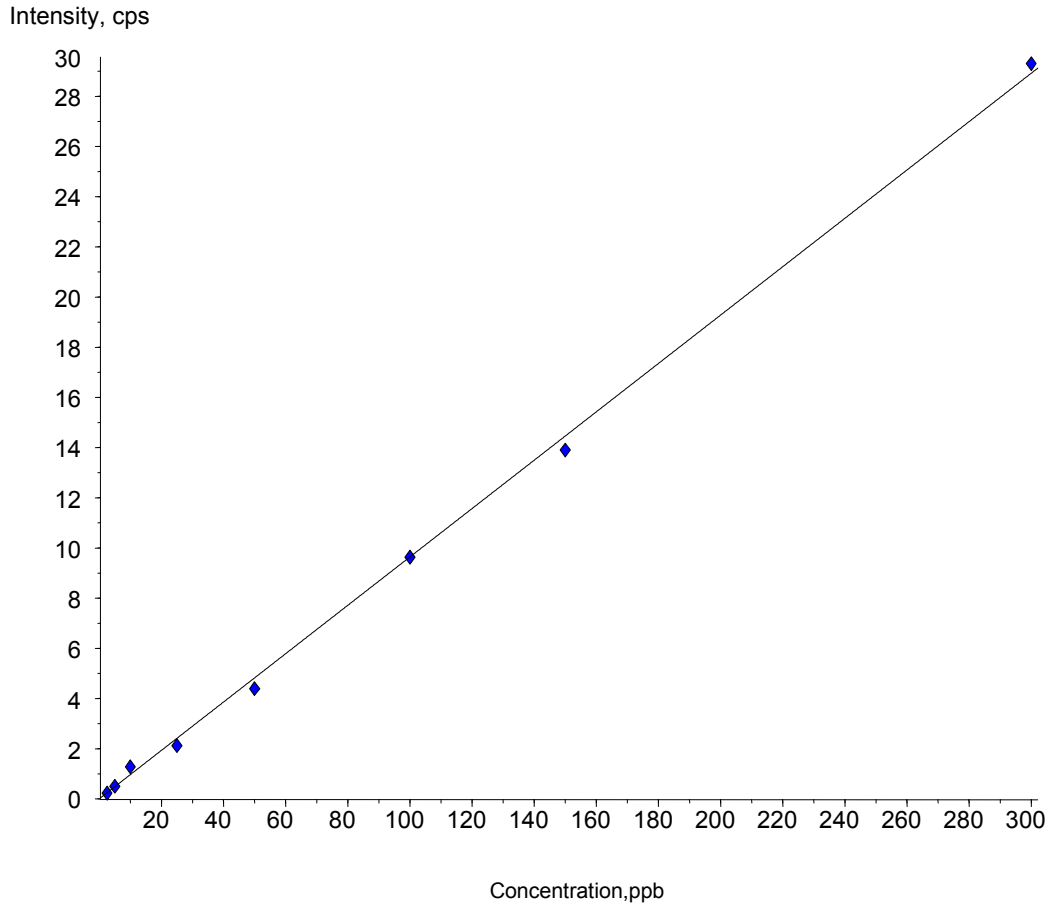


## EKLER

## Ek I

| Hazırlanan Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Ölçülen Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Kesinlik (%) |
|--|---|--------------|
| 2.50   | 2.37  | 94.6         |
| 5.00   | 5.17  | 103.4        |
| 10.00  | 13.29   | 132.9        |
| 25.00  | 22.00   | 88.0         |
| 50.00  | 45.51   | 91.0         |
| 100.00   | 99.93   | 99.9         |
| 150.00   | 144.17  | 96.1         |
| 300.00   | 303.82  | 101.3        |

$$y = 0.0964 x \quad (r = 0.9996)$$



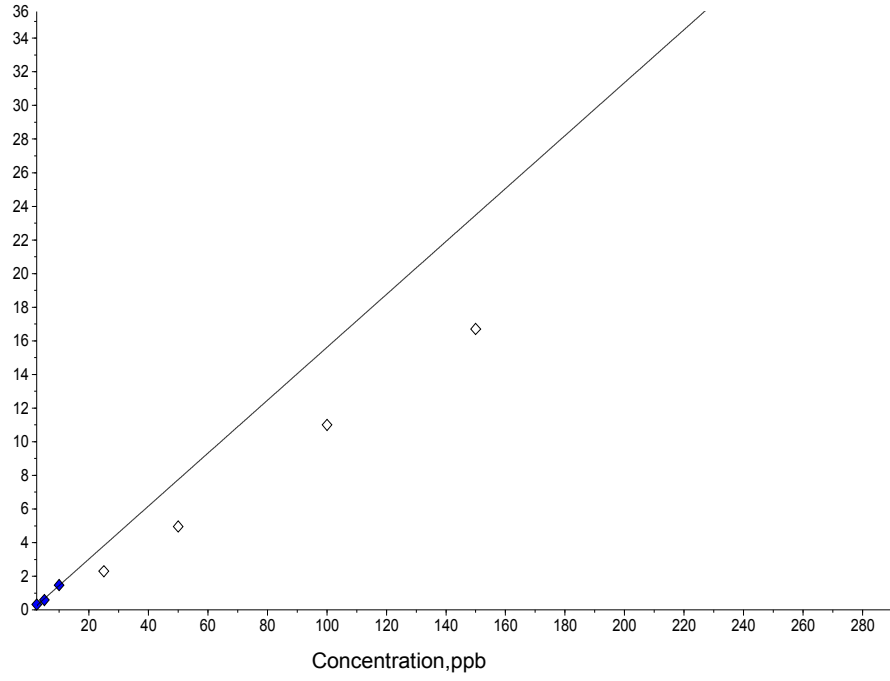
Acetamiprid kalıntısına ait kalibrasyon eğrisi

## Ek II

| Hazırlanan Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Ölçülen Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Kesinlik (%) |
|--|---|--------------|
| 2.50   | 2.82  | 112.8        |
| 5.00   | 4.52  | 90.4         |
| 10.00  | 10.16   | 101.6        |

$$y = 0.157x - 0.126 \quad (r = 0.9939)$$

Intensity, cps

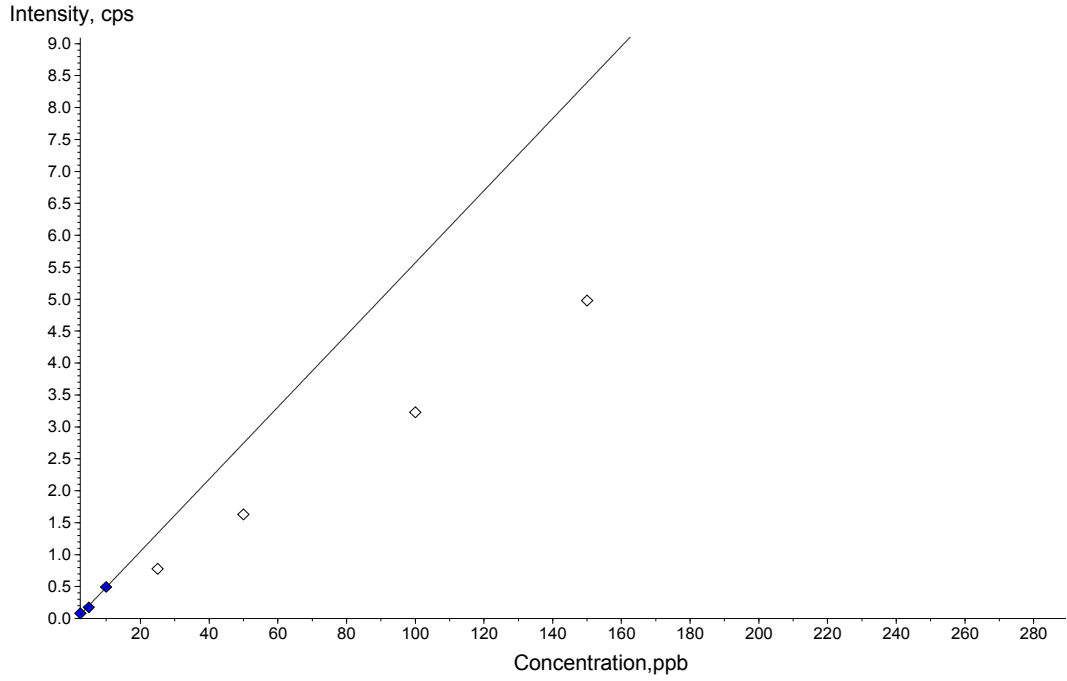


Carbazim kalıntısına ait kalibrasyon eğrisi

## Ek III

| Hazırlanan Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Ölçülen Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Kesinlik (%) |
|--|---|--------------|
| 2.50   | 2.84  | 113.6        |
| 5.00   | 4.49  | 89.8         |
| 10.00  | 10.17   | 101.7        |

$$y = 0.0565 x - 0.0792 \quad (r = 0.9931)$$

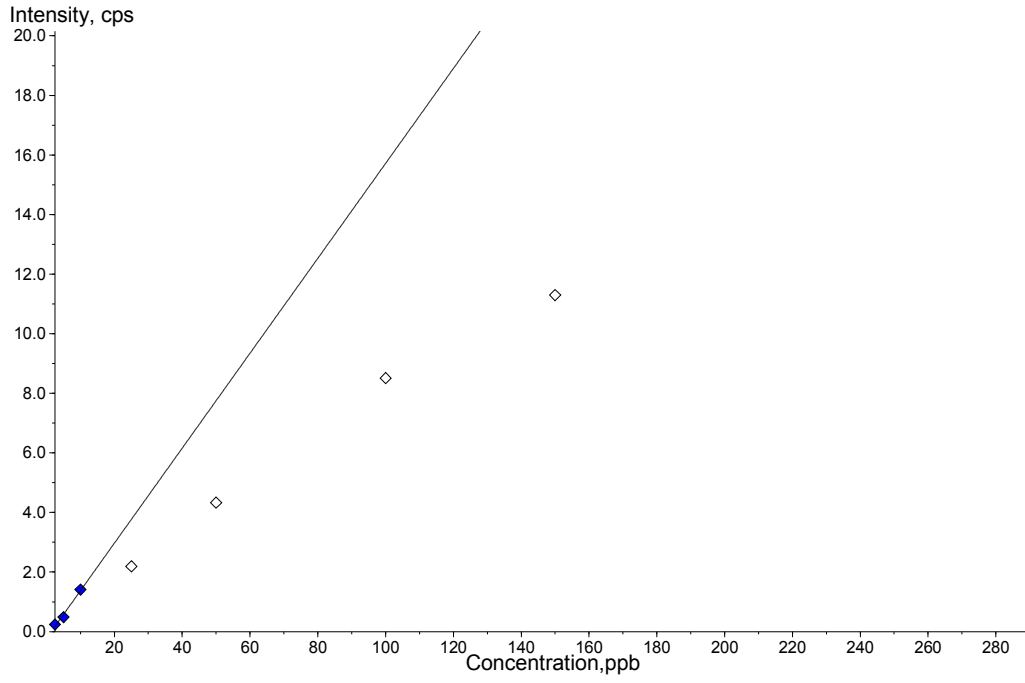


Chlorpyrifos kalıntısına ait kalibrasyon eğrisi

## Ek IV

| Hazırlanan Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Ölçülen Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Kesinlik (%) |
|--|---|--------------|
| 2.50   | 2.88  | 115.0        |
| 5.00   | 4.44  | 88.7         |
| 10.00  | 10.19   | 101.9        |

$$y = 0.159x - 0.218 \quad (r = 0.9917)$$

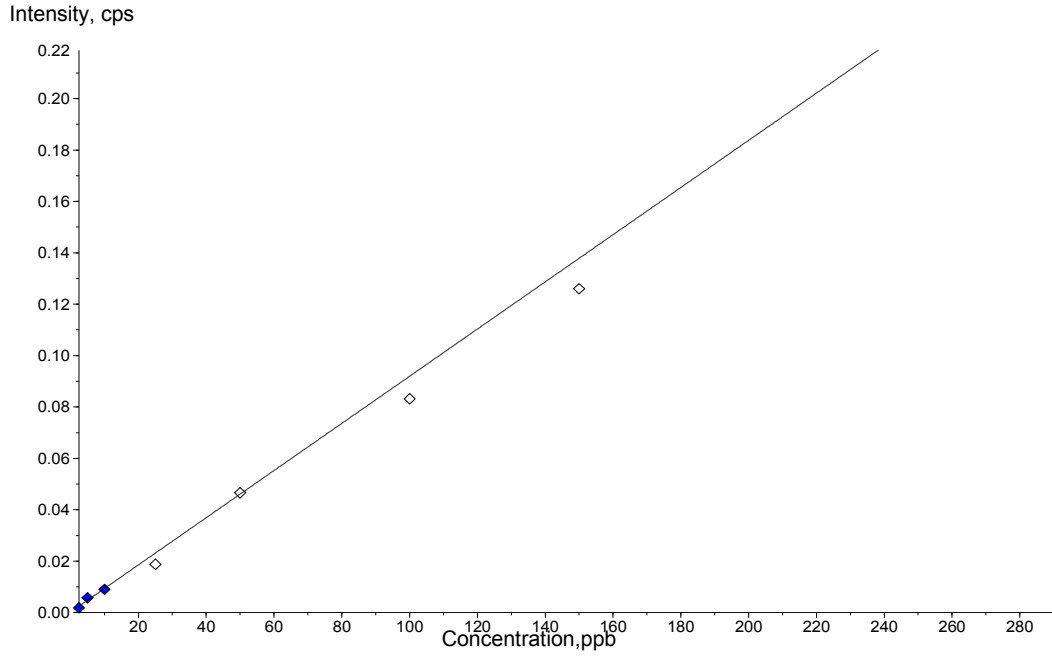


Cyprodinil kalıntısına ait kalibrasyon eğrisi

## Ek V

| Hazırlanan Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Ölçülen Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Kesinlik (%) |
|--|---|--------------|
| 2.50   | 1.78  | 71.4         |
| 5.00   | 6.07  | 121.5        |
| 10.00  | 9.64  | 96.4         |

$$y = 0.000918 x + 0.000187 \quad (r = 0.9706)$$

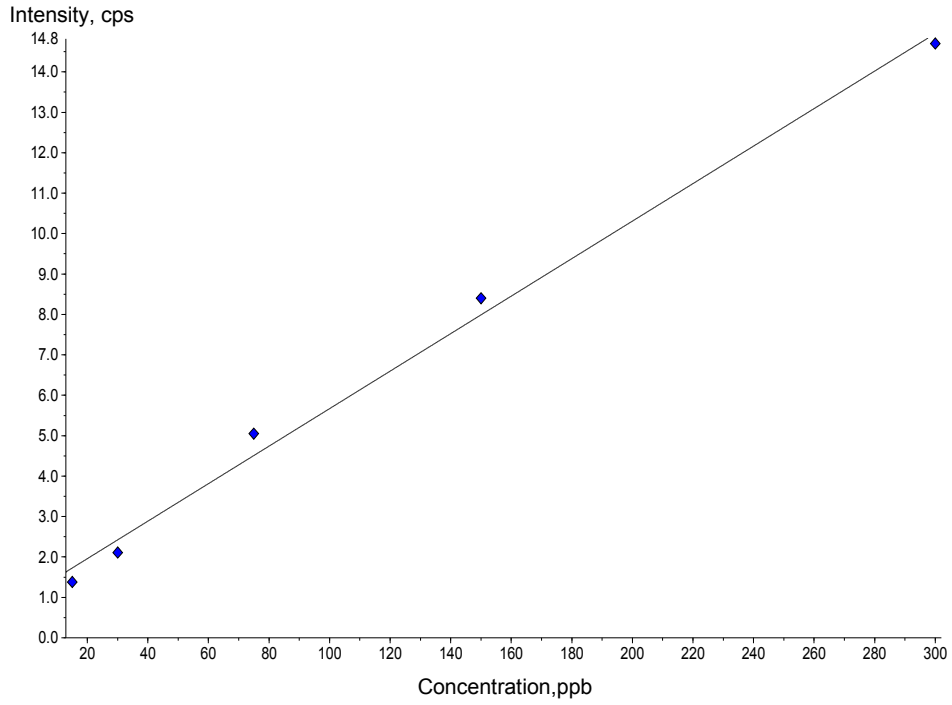


Fenarimol kalıntısına ait kalibrasyon eğrisi

## Ek VI

| Hazırlanan Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Ölçülen Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Kesinlik (%) |
|--|---|--------------|
| 15.00  | 7.53  | 50.2         |
| 30.00  | 23.19   | 77.3         |
| 75.00  | 86.68   | 115.6        |
| 150.00   | 158.93  | 106.0        |
| 300.00   | 293.67  | 97.9         |

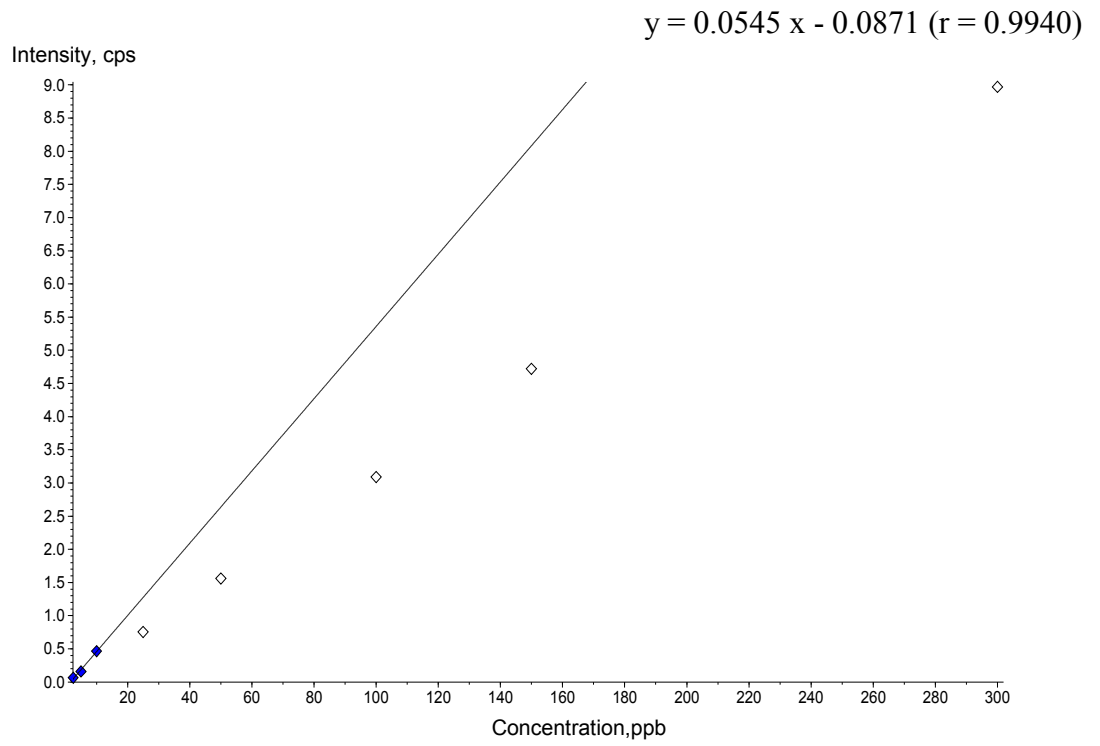
$$y = 0.0464 x + 1.03 \quad (r = 0.9967)$$



Fludioxonil kalıntısına ait kalibrasyon eğrisi

## Ek VII

| Hazırlanan Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Ölçülen Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Kesinlik (%) |
|--|---|--------------|
| 2.50   | 2.82  | 112.7        |
| 5.00   | 4.52  | 90.4         |
| 10.00  | 10.16   | 101.6        |

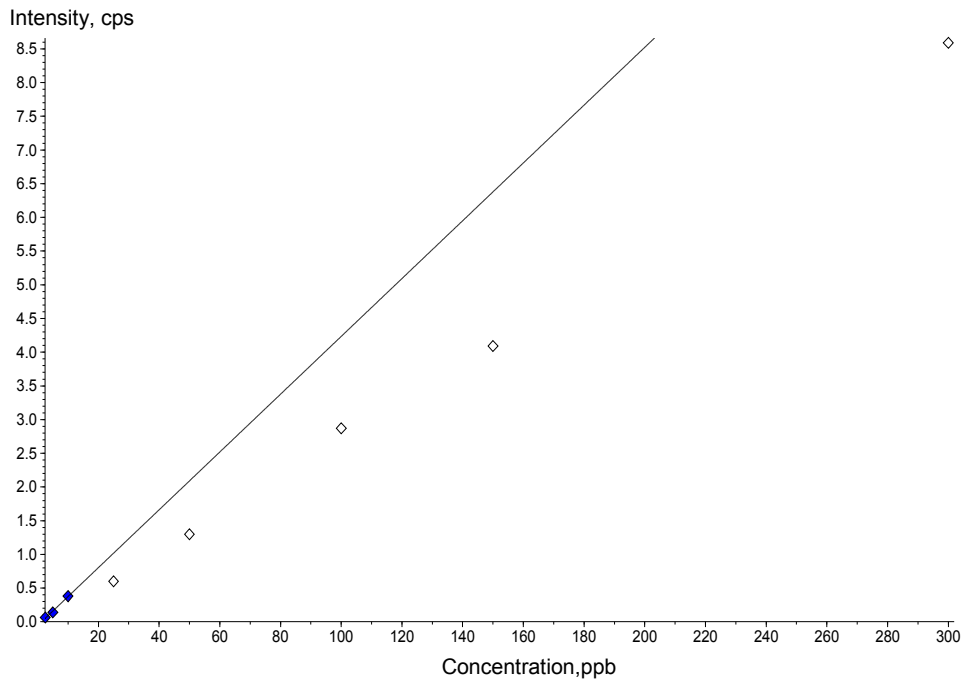


Hexythiazox kalıntısına ait kalibrasyon eğrisi

## Ek VIII

| Hazırlanan Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Ölçülen Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Kesinlik (%) |
|--|---|--------------|
| 2.50   | 2.78  | 111.3        |
| 5.00   | 4.58  | 91.6         |
| 10.00  | 10.14   | 101.4        |

$$y = 0.0429 x - 0.0546 \quad (r = 0.9953)$$



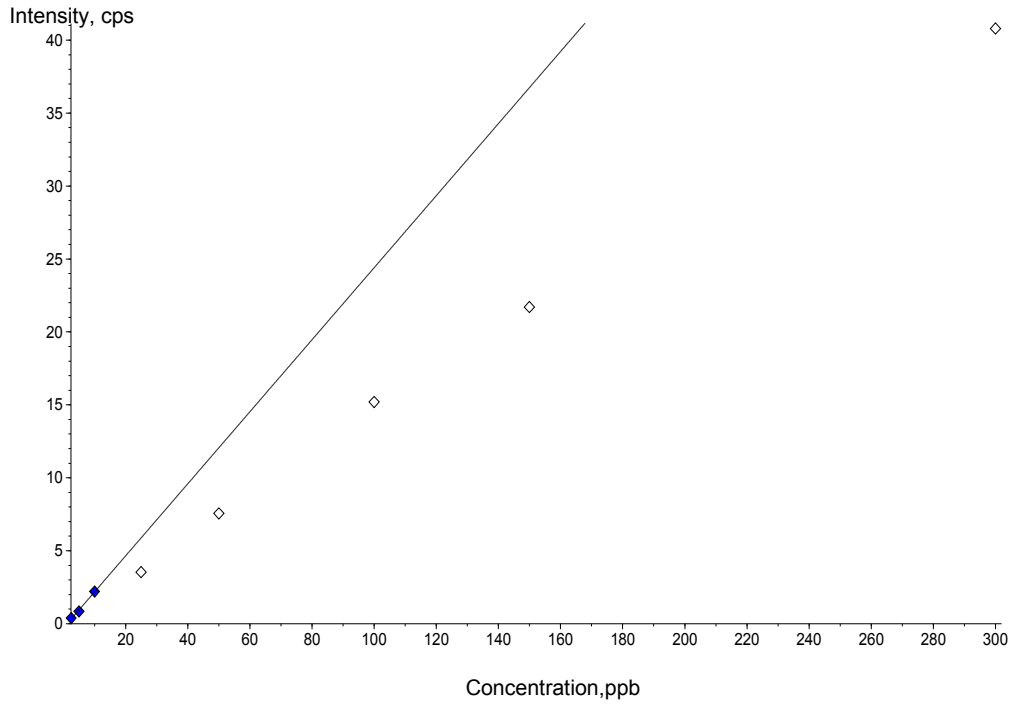
Imidacloprid kalıntısına ait kalibrasyon eğrisi



## Ek IX

| Hazırlanan Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Ölçülen Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Kesinlik (%) |
|--|---|--------------|
| 2.50   | 2.76  | 110.3        |
| 5.00   | 4.61  | 92.3         |
| 10.00  | 10.13   | 101.3        |

$$y = 0.247 x - 0.294 \quad (r = 0.9961)$$

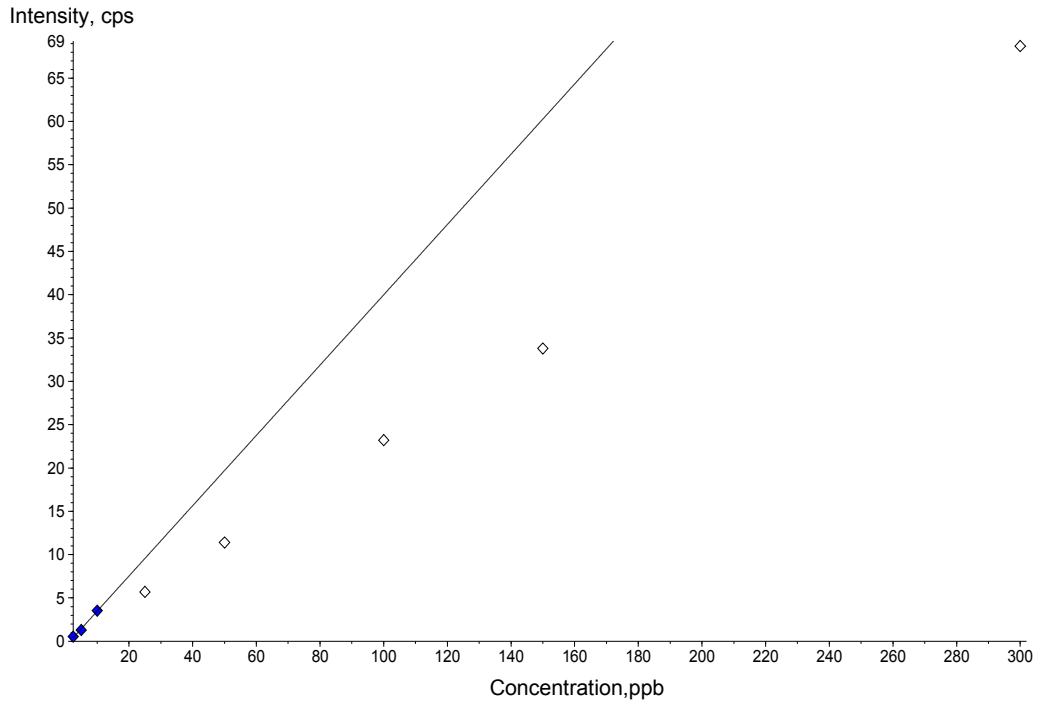


Metalaxyl kalıntısına ait kalibrasyon eğrisi

## Ek X

| Hazırlanan Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Ölçülen Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Kesinlik (%) |
|--|---|--------------|
| 2.50   | 2.76  | 110.3        |
| 5.00   | 4.61  | 92.3         |
| 10.00  | 10.13   | 101.3        |

$$y = 0.406 x - 0.584 \quad (r = 0.9960)$$

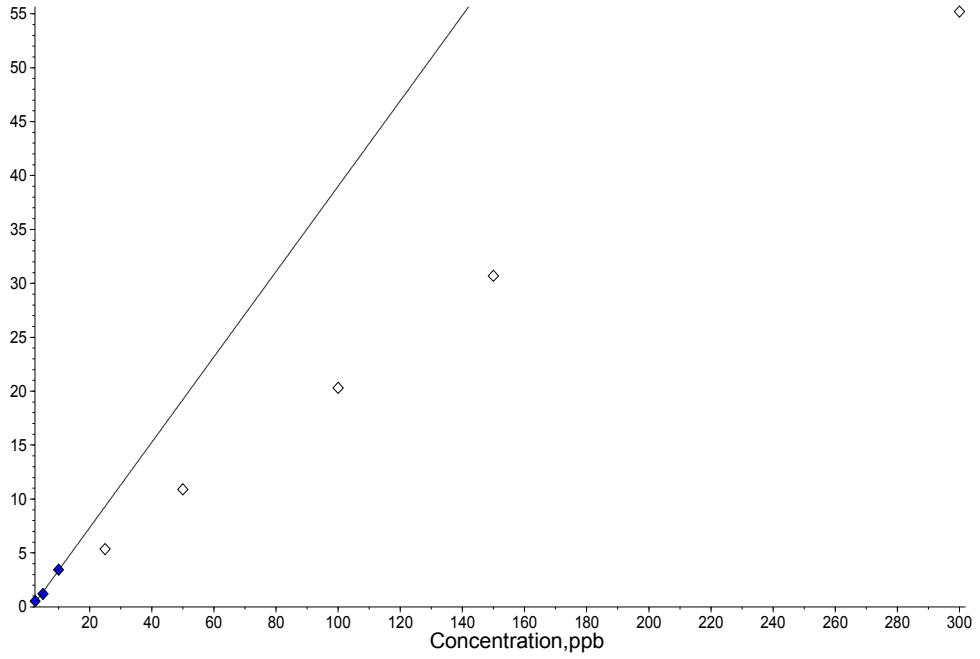


Pyridaben kalıntısına ait kalibrasyon eğrisi

## Ek XI

| Hazırlanan Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Ölçülen Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Kesinlik (%) |
|--|---|--------------|
| 2.50   | 2.83  | 113.3        |
| 5.00   | 4.50  | 90.1         |
| 10.00  | 10.17   | 101.7        |

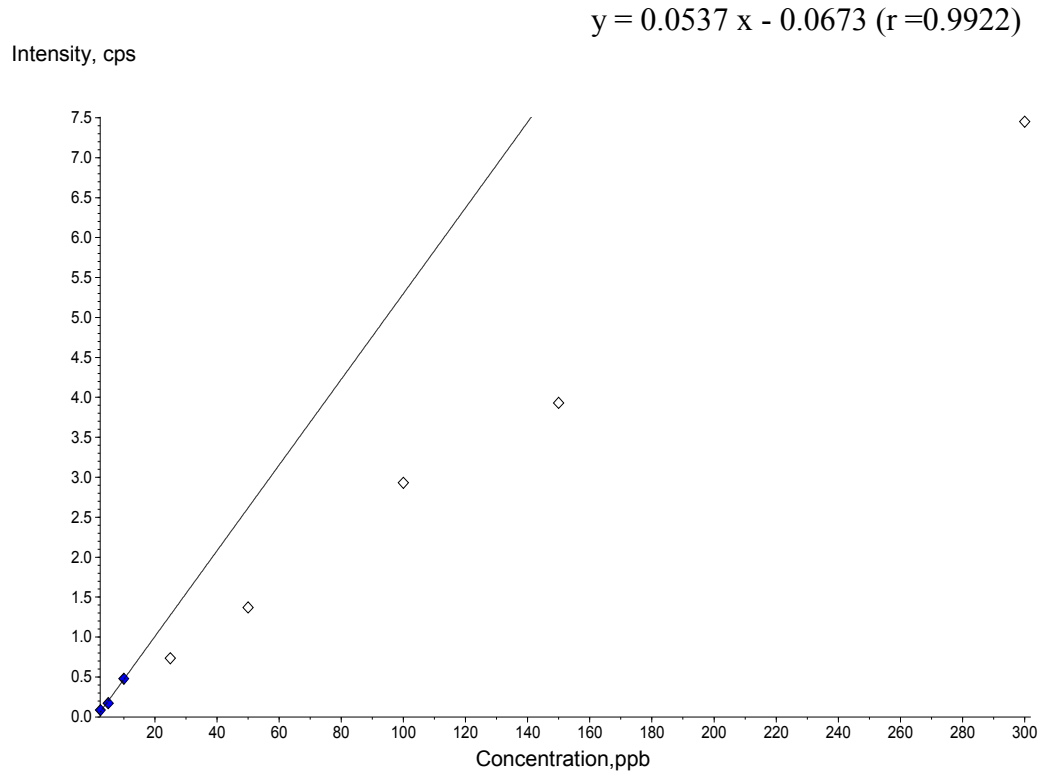
Intensity, cps



Pyriproxyfen kalıntısına ait kalibrasyon eğrisi

## Ek XII

| Hazırlanan Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Ölçülen Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Kesinlik (%) |
|--|---|--------------|
| 2.50   | 2.86  | 114.5        |
| 5.00   | 4.46  | 89.2         |
| 10.00  | 10.18   | 101.8        |

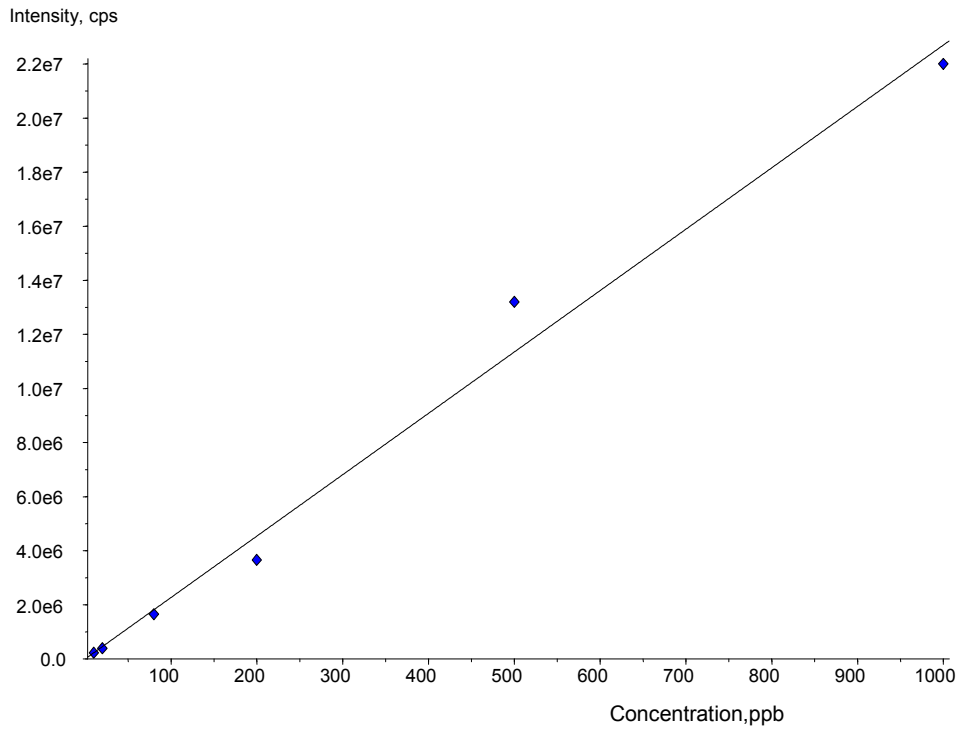


Triadimenol kalıntısına ait kalibrasyon eğrisi

## Ek XIII

| Hazırlanan Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Ölçülen Konsantrasyon ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) | Kesinlik (%) |
|--|---|--------------|
| 10.00  | 10.13   | 101.3        |
| 20.00  | 17.34   | 86.7         |
| 80.00  | 72.63   | 90.8         |
| 200.00   | 161.41  | 80.7         |
| 500.00   | 580.26  | 116.1        |
| 1,000.00   | 968.23  | 96.8         |

$$y = 2.27e+004 x - 3.61e+003 \quad (r = 0.9941)$$



Thiabendazole kalıntısına ait kalibrasyon eğrisi