

**KARAMAN İLİNDEKİ SOĞUK HAVA  
DEPOLARINDA SAKLANAN ELMALARDA  
İLAÇ KALINTI DÜZEYLERİNİN  
BELİRLENMESİ**

**İhsan SERİN**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Analitik Kimya Programı**

**Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL**

**Haziran-2015**

**T.C**  
**KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARAMAN İLİNDEKİ SOĞUK HAVA DEPOLARINDA SAKLANAN**  
**ELMALARDA İLAÇ KALINTI DÜZEYLERİNİN BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**İhsan SERİN**

**Anabilim Dalı: Kimya**  
**Programı : Analitik Kimya**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL**

**KARAMAN-2015**

## TEZ ONAYI

İhsan SERİN tarafından hazırlanan “Karaman İlindeki Soğuk Hava Depolarında Saklanan Elmalarda İlaç Kalıntı Düzeylerinin Belirlenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman: Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL**

### Jüri Üyeleri

### İmza

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL  
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak.  
Kimya Bölümü)

Prof. Dr. İbrahim YILMAZ  
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak.  
Kimya Bölümü)

Doç. Dr. Murat YILDIZ  
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak.  
Fizik Bölümü)

Tez Savunma Tarihi: 10/06/2015

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL**  
Enstitü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

İhsan SERİN

**Bu tez, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
Komisyonu tarafından 09-YL-13 no'lu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KARAMAN İLİNDEKİ SOĞUK HAVA DEPOLARINDA SAKLANAN ELMALARDA İLAÇ KALINTI DÜZEYLERİNİN BELİRLENMESİ

İhsan SERİN

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

Haziran, 2015, 54 sayfa

Bu çalışmada, 2014 yılı hasat mevsiminde hasat edilerek Karaman ilindeki soğuk hava depolarına konulan elma örneklerindeki zirai ilaçlamada kullanılan 5 ilacın kalıntı düzeyleri Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) metodu ile incelenmiştir. Bölgedeki 6 farklı soğuk hava deposundan 5 ayrı zaman diliminde alınan örnekler laboratuvarında +4 °C de buzdolabında saklanmıştır. Elma örneklerinde diazinon, parathion-methyl, captan, carbofuran ve methidathion ilaçlarının kalıntı düzeyleri belirlenmiştir. İlaç kalıntılarını belirlemek için elma örneklerinin en az üç tanesi rastgele seçilerek homojenizatör ile homojenize edilmiştir. Bu homojenattan pestisitlerin kalıntıları asetonitril ile alınmış ve uygun şekilde GC-MS cihazına verilmiştir. Sonuçlar standart değerler ile karşılaştırılmış ve standart değerlerin üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Elma, Pestisit, İlaç Kalıntısı, Captan, Carbofuran, Diazinon, Parathion-Methyl, Methidathion.

## **ABSTRACT**

**Ms. Thesis**

### **THE DETERMINATION OF THE RESIDUE LEVELS OF PESTICIDES IN APPLES STORED COLD-STORAGE DEPOTS IN KARAMAN CITY**

**İhsan SERİN**

**Karamanoğlu Mehmetbey University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry**

**Supervisor: Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL**

**June, 2015, 54 pages**

In this study, the residue levels of five commonly used pesticides in the newly stored apple samples obtained from the cold-storage depots in Karaman at the harvesting time of 2014 were investigated with the Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). Samples collected from 6 different cold-storage depots in the five different time piece were stored in the +4 °C refrigerator in the laboratory. The residue levels of the pesticides of diazinon, parathion-methyl, captan, carbofuran and methidathion in these apple samples were determined. In order to determine the residue levels of pesticides, at least three of the apple samples that were randomly chosen were homogenized using homogenisator. The residue of pesticides from this homogenate was extracted with acetonitrile and given to the GC-MS device properly. The results compared with standard values and have been determined to be over of standard values.

**Key words:** Apple, Pesticide, Pesticide Residue, Captan, Carbofuran, Diazinon, Parathion-Methyl, Methidathion.

## **ÖN SÖZ**

Yüksek Lisans öğrenimim süresince yardımlarından dolayı danışmanım Sayın Prof.Dr. Fevzi KILIÇEL'e teşekkürlerimi arz ederim. Yüksek lisans tez aşamasında yapılan örnek ölçümlerinde yardımlarını esirgemeyen Uzman Sayın Hacer Sibel KARAPINAR'a, tez yazımında bana yardımcı olan Mustafa CİCİM'e, tez yazım aşamasında bana destek olan biricik kızım Ayşe Yaren'e ve hayatımın her aşamasında desteğini hep hissettiğim eşim Zeynep SERİN' e teşekkür ederim.

**İhsan SERİN**

**Haziran, 2015**



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>ÖN SÖZ</b> .....	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	iv
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	vi
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	vii
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	viii
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	4
2.1. Pestisitlerle ilgili önceki çalışmalar .....	4
2.2. Pestisit kullanımının çevreye etkileri .....	10
2.3. Pestisit kullanımının insan sağlığı üzerine etkileri .....	12
2.4. Ülkemizde pestisit kullanımı .....	13
2.5. Kromatografi ile ilgili genel bilgiler .....	21
2.5.1. Gaz kromatografisi .....	22
2.6. Kütle spektrometresi .....	24
2.7. Gaz kromatografisi-kütle Spektrometresi (GC-MS) .....	27
2.7.1. GC-MS Kullanım alanları .....	28
<b>3. MATERYAL VE METOD</b> .....	29
3.1. Kullanılan aletler ve kimyasallar .....	29
3.2. Materyal .....	29
3.3. Metod .....	29
3.3.1. Pestisit standartları .....	29
3.3.1.1. Çalışma standartlarının hazırlanması .....	30

3.3.2. Pestisit miktarının belirlenmesi .....	32
3.3.3. Sistem koşulları .....	32
3.3.4 Örneklerin analize hazırlanması .....	32
3.3.5 Ekstraksiyon .....	32
<b>4. BULGULAR VE TARTIşMA .....</b>	<b>34</b>
<b>5. SONUÇ .....</b>	<b>49</b>
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>50</b>
<b>ÖZGEÇMİş .....</b>	<b>54</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Türkiye’de kullanımı sonlandırılan yasaklı pestisitler .....	14
Çizelge 2.2: Captan maddesinin izin verilen kabul edilebilir en yüksek kalıntı limiti .....	20
Çizelge 2.3: Pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri (ppm) .....	21
Çizelge 4.1: Elmadaki captan miktarları (ppm) .....	34
Çizelge 4.2: Elmadaki carbofuran miktarları (ppm) .....	36
Çizelge 4.3: Elmadaki diazinon miktarları (ppb) .....	37
Çizelge 4.4: Elmadaki methidathion miktarları (ppm).....	39
Çizelge 4.5: Elmadaki parathion-methyl miktarları (ppm) .....	41
Çizelge 4.6: Elmadaki ortalama captan miktarları (ppm) .....	43
Çizelge 4.7: Elmadaki ortalama carbofuran miktarları (ppm).....	44
Çizelge 4.8: Elmadaki ortalama diazinon miktarları (ppb) .....	44
Çizelge 4.9: Elmadaki ortalama methidathion miktarları (ppm) .....	44
Çizelge 4.10: Elmadaki ortalama parathion-methyl miktarları (ppm) .....	45

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Gaz kromatografisinin şematik gösterimi .....	24
Şekil 2.2: GC-MS sisteminin görüntüsü .....	24
Şekil 2.3: Moleküler iyon oluşumu .....	25
Şekil 2.4: Bir kütle spektrometresinin basitleştirilmiş şematik modeli .....	26
Şekil 2.5: Bir kütle spektrometresinin şematik diyagramı .....	27
Şekil 2.6: GC-MS'te gözlenen kromatogram ve bunlara ait kütle spektrumlarının basit bir şematik gösterimi.....	28
Şekil 3.1: Diazinon standardının kalibrasyon eğrisi .....	30
Şekil 3.2: Captan maddesinin GC-MS'de verdiği pik .....	31
Şekil 3.3: Parathion-methyl maddesinin GC-MS'de verdiği pik.....	31
Şekil 3.4: Diazinon maddesinin GC-MS'de verdiği pik .....	31
Şekil 4.1: Pestisit içeren örnek yüzdeleri.....	43
Şekil 4.2: Elmadaki captan maddesinin ortalama değerleri (ppm).....	45
Şekil 4.3: Elmadaki carbofuran maddesinin ortalama değerleri (ppm).....	46
Şekil 4.4: Elmadaki diazinon maddesinin ortalama değerleri (ppb).....	46
Şekil 4.5: Elmadaki methidathion maddesinin ortalama değerleri (ppm).....	47
Şekil 4.6: Elmadaki parathion-methyl maddesinin ortalama değerleri (ppm).....	47

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
CH <sub>3</sub> CN	Asetonitril
CH <sub>3</sub> COOH	Asetik asit
C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S	Captan
C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	Carbofuran
C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	Diazinon
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>	Methidathion
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> PS	Parathion-methyl
MgSO <sub>4</sub>	Magnezyum Sülfat
PCB	Poliklorlu Bifeniller
PSA	Primer Seconder Amin

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AB	Avrupa Birliği
ADI	Günlük Alınabilir Doz
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
°C	Santigrat Derece
DAD	Diode Array Dedector
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
DSI	Doğrudan Örnek Girişi
ESI	Elektrosprey İyonizasyonu
EUREPGAP	AB Ülkeleri Perakendecileri Tarım
(GLOBALGAP)	Ürünleri Çalışma Grubu İyi Tarım Uygulamaları Protokolü
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FID	Alev İyonlaştırma Dedektörü
g	gram

**Kısaltmalar****Açıklama**

<b>GC</b>	Gaz Kromatografisi
<b>HPLC</b>	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
<b>LC</b>	Sıvı Kromatografisi
<b>LD</b>	Letal Doz
<b>LOD</b>	Tespit Limiti
<b>m</b>	Kütle
<b>mg</b>	Miligram
<b>µL</b>	Mikrolitre
<b>MRL</b>	Maksimum Kalıntı Limiti
<b>MS</b>	Kütle Spektrometresi
<b>MSD</b>	Mass Selective Dedector
<b>NPD</b>	Azot-Fosfor Dedektörü
<b>Ort.</b>	Ortalama
<b>ppb</b>	Part Per Billion (µg/kg)
<b>ppm</b>	Parts Per Million (mg/kg)
<b>SD</b>	Standart Sapma
<b>TGK</b>	Türk Gıda Kodeksi
<b>WHO</b>	Dünya Sağlık Örgütü
<b>z</b>	Yük

## 1. GİRİŞ

Günümüzde gıda güvenliği sıklıkla karşımıza çıkmakta ve bunun sonucunda bilinçli tüketici kavramı artmaktadır. Ayrıca Türkiye yaş sebze ve meyve ihracatında pestisit kalıntıları konusunda sıkıntılar yaşamıştır. Artan nüfus ile birlikte üreticiler doğal yollardan daha az ürün elde etmekten çok, çeşitli kimyasal maddeler (katkı maddeleri, pestisitler) kullanarak daha fazla ürün elde ederek daha çok kazanma derdine düşmüşlerdir.

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), 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 ve hayvanların gelişimini önlemek, bu zararlıları yok etmek, geri püskürtmek veya azaltmak için tasarlanan 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 madde ya da madde karışımlarıdır.

Tarım ürünlerinde sadece üretim aşamasında değil, işleme, depolama taşıma ve pazarlama aşamalarında kimyasal mücadele yöntemleri kullanılmaktadır. Çünkü bu yöntem kolay uygulanan ve kısa sürede sonuca ulaşan bir yöntemdir.

Günümüzde bitki koruma ürünleri tarımsal üretimde artış sağlarken, aynı zamanda bilinçsiz kullanımı nedeniyle meydana getirdiği kalıntı sorunu ile sağlığımızı olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca tarımsal kimyasalların çevre kirliliğine neden olması tüm dünya ülkelerinde tedirginlik yaratmıştır. Ürün üzerinde veya içinde bulunan pestisit veya pestisit türevlerine “*pestisit kalıntısı*” denmektedir. Pestisit kalıntıları kendi kimyasal yapıları veya metabolitleri halinde bulunabilir. Kalıntının miktarı önemlidir. Kalıntı seviyesinin insan ve hayvan sağlığı açısından risk oluşturmadığı sınır, genellikle maksimum kalıntı limiti (tolerans, MRL) olarak tanımlanır.

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 popülasyonun%50'sini öldüren doz seviyesi kullanılmaktadır ve buna LD<sub>50</sub> adı verilmektedir. Zararlı popülasyonunda %50 oranında ölüm meydana getirebilmek için hedef organizmanın her bir kilogramı için canlıya verilmesi gereken toksik maddenin miligram cinsinden miktarını ifade eden ppm veya mikrogram cinsinden miktarını ifade eden ppb birimleri kullanılmaktadır. LD değeri küçük olan pestisitler zehir olarak nitelendirilmektedir (Tatlı, 2006).

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 Gurubu İyi Tarım Uygulamaları Protokolü'nü (EUREPGAP) 1 Ocak 2004'te yürürlüğe koymuşlardır. Bu Protokol ile AB perakendecileri, raflara koydukları ürünlerin müşterilerine zararlı olmayacağına dair garanti ve güvence vermektedirler. EUREPGAP Sertifikası yabancı perakendecilerin üreticinin ürününü satın alması açısından bir garantidir (Anonymous, 2004).

Pestisitler, tarımsal alanlardan süzülen yağmur sularıyla, evsel ve endüstriyel atık su deşarjlarıyla, suların püskürtülerek ilaçlanmasıyla, kazalar sonucunda, yağmur ve rüzgar gibi faktörlerle sulara karışabilmektedir (Rau ve Wooten 1980). Alıcı sulardaki canlılar üzerindeki olumsuz etkilerin yanı sıra, zararlı etkilerinin besin zinciri yoluyla daha geniş kitlelere ulaşabilmesi, pestisitlerin alıcı sulara deşarj edilmeden önce arıtılmasını zorunlu hale getirmektedir. Artan nüfusla orantılı olarak sürekli artış gösteren besin talebi yoğun tarımsal üretimi gerektirir. Bu da, hem bitki koruma hem de zararlıların kontrolünde pestisitlerin oldukça yüksek oranda kullanımı zorunluluğunu ortaya çıkarmaktadır. Ancak, bu konuda esas problem, pestisitlerin çevresel dağılımlarıyla besin zincirinin bazı basamaklarında bazı türlere zarar vermeleridir. Bir besin seviyesinden diğerine geçerken biyoakümülyasyonla kalıntı miktarı 10-100 kez arttığı ileri sürülmektedir. Besin seviyesinin en üst düzeyindeki bir organizmanın daha alt



düzyedekilerden bin kez daha fazla seviyede pestisit konsantrasyonuna sahip olduğu iddia edilmektedir (Rau ve Wooten, 1980).

Pestisitler ile bunların kimyasal ve biyolojik değişim ürünleri (metabolit) sadece biyosit etkileri bakımından değil, aynı zamanda toplam ekosistem içindeki hedef ve etkileri bakımından da ilgi çekmektedir. İnsanlara, hayvanlara ve bitkilere çeşitli derecelerde zararı dokunabilecek 10.000' den fazla böcek, 600 yabancı ot, 1.500' den fazla bitki hastalığı ve 1.500 tür nematod bilinmektedir (Haktanır ve Arcak, 1998). İlk çağlardan günümüze kadar insanlar bu zararlılarla çeşitli yollarla mücadele etmişlerdir. Tarım alanında ise kültürel önlemler, mekanik önlemler sıklıkla denenmiştir. Ancak etkinlik olarak kimyasal savaşım tüm bu önlemlerin önünde yer aldığından en yaygın kullanılan mücadele yöntemi olmuştur. Kimyasal savaşımızda doz artırımı günümüzde sıklıkla kullanılmaktadır. Zira ilaçların dozunda ve zamanında kullanılmaması insan ve çevre sağlığını olumsuz etkileyecek sonuçlara yol açmaktadır. Aktif maddelerin çevre ve insan sağlığı açısından toksik, mutajenik, kanserojenik, teratojenik olmasından dolayı bunların bıraktığı kalıntı düzeylerinin ölçülmesi bütün dünyada olduğu gibi ülkemizde de önemli bir konu olmuştur. İnsanların pestisitlerden doğrudan zarar görmesi, kazalar hariç tutulduğu takdirde üretim, nakliye, depolama, kullanma ve pestisit kalıntılarını içeren besin maddelerinin tüketimi kademelerinde ortaya çıkmaktadır. Pestisitlerden kullanma sırasında buharlaşma özelliğinde olanlar solunumla, diğerleri de deri yoluyla bünyeye girmektedirler. Arazi uygulamaları, kapalı yerlerde yapılanlara nazaran insanlara daha az tehlikeli olmaktadır. Pestisitlerin sulandırılarak süspansiyon halinde uygulanması solunum yoluyla meydana gelen tehlikeyi azaltmaktadır. Toz uygulamalarının oluşturacağı solunum zehirlenmelerine karşı sıvı formülasyon avantajlı ise de uygulamalar esnasında deri yoluyla bünyeye girme tehlikesi daha fazla olmaktadır (Haktanır ve Arcak, 1998).

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Pestisitlerle İlgili Önceki Çalışmalar

Güvener ve ark., (1965), elmada ilaç kalıntıları üzerine çalışmalarda bulunmuştur. Araştırmasında ilaçlamadan 20 gün sonra elmaların tam olgunluğa erişmediğini ve bulunan kalıntı miktarının toleransın altında olduğunu, dolayısıyla uygulama dozu ve uygulama zamanının ülkemiz şartlarına uygun olduğunu belirtmiştir.

Yiğit, (1975), tarafından yapılan araştırma Türkiye'deki meyve suyu sanayii ve ihracatı için önemli olan şeftali suları örnek olarak seçilmiştir. Bu çalışmada dünyada ve ülkemizde kullanımı giderek artan organik fosforlu ilaçların kalıntıları araştırılmıştır. Araştırmada uygulanan pestisitler ve onların metabolitleri incelenmiştir. Sonuç olarak meyve sularında parathion, malathion, malaoxon ve trichlorfon kalıntılarının saptandığı ancak tespit edilen değerlerin toleransların çok altında bulunduğu bildirilmektedir. Meyve sularının işlenmiş ürünler olduğu ve bu nedenle kalıntı miktarının işlenmemiş gıdalara nazaran daha az tespit edildiği belirtilmiştir.

Güvener ve ark., (1986), yaptıkları çalışmada 152 örnek üzerinde (23 tane elma, 25 tane narenciye, 12 tane şeftali, 21 tane kiraz, 14 tane üzüm, 16 tane domates, 13 tane hıyar, 10 tane patlıcan, 14 tane biber ve 4 tane fasulye) parathion-methyl, azinphos-methyl, chlorpyrifos-methyl, chlorpyrifos-ethyl, cypermethrin, deltamethrin, diclorvos, dimethoate, diazinon, endosulfan, dithiocarbamate, fenthion, fenitrahion, formothion, malathion, methidathion, bromopropylate, pirimiphos-methyl, triazophos, bromophos, methamidophos ve organik bakır kalıntı analizleri yapılmış ve iki tane domates örneğinde methidathion ve bir tane üzüm örneğinde parathion-methyl kalıntısının tolerans değerinin üzerinde olduğunu saptamışlardır.

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

Cabras ve Conte, (2001), İtalya'da üzümler üzerine yapılan çalışmada 84'ü fungusit, 88'i insektisit ve 29'u herbisitten oluşan toplam 201 pestisiti tescil etmişlerdir. Son olarak şarapta, yapılan çalışma sonucu 16 fungusit ve 5 insektisit maksimum kalıntı

limitleri (MRL) belirlenmiştir. İtalya'da Sağlık Bakanlığı tarafından manav ve hipermarketlerde satılan meyve ve sebzelerde yapılan kalıntı incelemeleri neticesinde 1996 yılında %1,0; 1997 yılında %0,9; 1998 yılında %1,8; 1999 yılında ise %1,9 kalıntı seviyeleri tespit edilmiştir. Bunun üzerine Ulusal Kalıntı İzleme Programının bir parçası olarak Tarım Bakanlığı gözlemlenen düzensizlikleri belirlemek ve gerekli önlemleri almak için kalıntı incelemeleri yapmıştır. Tarladan direkt olarak toplanan, 1996 yılında 481 adet, 1998 yılında 1195 adet ve 1999 yılında 1949 adet üzüm numunelerinde kalıntı incelemesi yapılmıştır. 1996 yılında %7,9; 1998 yılında %6,5; 1999 yılında ise %2,5 oranlarında numunelerde kalıntı tespit edilmiştir. 259 şarap numunesinde ise kalıntı bulunamamıştır. Ayrıca 1998 ve 1999 yıllarında farklı enstitülerdeki yapılan çalışmalarda toplam 846 üzüm numunesi ve 190 şarap numunesi analize alınmış, üzüm numunesinde, 1998 yılında %6,1 ve 1999 yılında %2,1 oranında kalıntı tespit edilmiş ve şarap numunelerinde kalıntı tespit edilememiştir.

Taylor ve ark., (2002), İngiltere'deki marketlerden aldıkları üzüm, kivi, çilek, ıspanak, limon, şeftali ve nektarin örnekleri üzerinde LC-MS/MS aracılığıyla yaptıkları incelemede 38 çeşit pestisit kalıntısı saptamışlardır. Örneklerdeki pestisit konsantrasyonlarının 0.01-0.8 mg kg<sup>-1</sup> 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 yaptıkları çalışmada marketten aldıkları elma, avokado, havuç, marul, portakal, patates ve buğday örneklerinde LC-MS/MS aracılığıyla 19 çeşit pestisit saptamışlardır. Örneklerdeki pestisit miktarının 0.02-0.2 mg kg<sup>-1</sup> arasında değiştiğini belirtmişlerdir. LC-MS/MS metoduyla thiabendazole, carbendazim, carbamates gibi pestisitlerin tayininin son derece uygun bir metot olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Jansson ve ark., (2004), İsveç'te yaptıkları çalışmada marketten aldıkları meyve sebze örneklerinde (greylift, 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. Örneklerdeki kalıntı miktarlarının 0.01-0.5 mg kg<sup>-1</sup> arasında değiştiğini, bununla birlikte örneklerin %70'inden fazlasında 0.01 mg kg<sup>-1</sup> civarında bulunduğunu belirtmişlerdir.

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 belirtmişlerdir.

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 bulunmuştur.

Berrada ve ark., (2006), İspanya Tarım Birliği tarafından toplanan meyvelerde 15 pestisit kalıntısını aramışlardır. Etil asetat ekstraksiyonu ve GC-NPD ve GC-MSD cihazları ile analize dayalı geleneksel kalıntı analiz metodu ile portakal, mandalina, şeftali, nektarin ve karpuzdan oluşan toplam 634 örnek üzerinde çalışmışlardır. Örneklerin %43'ünde pestisit kalıntısı saptanmış, çalışılan pestisitlerin dokuz tanesi, MRL değerinin %5'ini aşan değerlerde bulunmuştur. En çok rastlanan pestisit kalıntısı malathion olmuş, toplam örneğin 121'inde 0.002 – 4.25 mg/kg aralığında saptanmıştır. Fenthion, 104 örnekte 0.005 – 2.3 mg/kg aralığında saptanmış, methidathion 0,008 – 1.3 mg/kg arasında değişen pestisit kalıntı değerine sahip 68 örnek tespit edilmiştir.

Tatlı (2006), Ege Bölgesine ait 128 tane yaş sebze, meyve ve kurutulmuş gıda örneklerinde pestisit kalıntılarını incelemiştir. Organik klorlu ve sentetik peritroitli pestisitleri GC/ECD sistemi ile, organik fosforlu pestisitleri GC/NPD sistemi ile ve benzimidazole gurubu fungusitleri HPLC/DAD sistemi ile belirlemiştir. Bunlardan 3 tanesinde Avrupa Birliği ve Türk Gıda Kodeksi maksimum kalıntı limiti değerlerinin üzerinde olduğunu tespit etmiştir.

Aksu, (2007), yılında meyve ve sebzelerdeki pestisit kalıntılarının tayininde gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GC-MS) ile çoklu kalıntı analiz yönteminin

geliştirilmesi çalışmasını yapmıştır. Ülkemizde meyve ve sebzelerde pek çok pestisit in bir işlemden nitel ve nicel analizine olanak veren, hızlı, kolay, uygulanabilirliği yüksek, atığı az, ucuz bir çoklu pestisit kalıntı analiz metodu geliştirilmiştir. Geliştirilen metotta, örnekler asetonitril:diklorometan (1:1) karışımı ile muamele edildikten sonra chromabond diamino adsorbantı ile ekstrakte edilmektedir. Elde edilen ekstraktlar, Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresine (GC/MS) enjekte edilerek, Seçici İyon İzleme (SIM) modunda analiz edilmektedir. GC/MS-SIM’de HP-5MS kolon kullanılarak, geliştirilen programla, 36 iyon grubu oluşturulmuştur. Çalışılan pestisitler, meyve ve sebzelerde kullanımları ve GC’de analiz edilebilirliklerine göre seçilmiştir. Bu metot, 70 aktif maddenin (izomerleri ile birlikte toplam 84) GC/MS-SIM’de doğrulama ve kantitatif analizine imkan vermektedir. Metot, geçerli kılınmış (valide edilmiş) ve sonuçlar kabul edilir aralıklarda bulunmuştur. Pestisitlerin tespit (LOD) ve hesaplama limitleri (LOQ), Maksimum Kalıntı Limitlerinden (MRL) düşük, matrikste hazırlanan kalibrasyonlardan elde edilen korelasyon katsayıları (R<sup>2</sup>) 0.99’dan yüksek, geri kazanımlar %65-130 arasında ve relatif standart sapmaları %20’den düşük (% RSD, doğruluk ve tekrarlanabilirlik) bulunmuştur.

Ay ve ark., (2007), Isparta ilinin yoğun elma üretimi yapılan ilçelerinden 2006 yılı hasat mevsiminde depoya yeni konan elmalardan alınan örneklerde, bölgede yoğun olarak kullanılan 5 ilacın kalıntısı GC ve HPLC ile incelenmiştir. Bu amaçla Eğirdir, Senirkent, Gelendost, Keçiborlu, Uluborlu, Gönen, Şarkikaraağaç ve Atabey ilçelerinden toplam 82 elma örneği alınmıştır. Elma örnekleri hasattan hemen sonra bölgede bulunan depolardan alınarak laboratuvara getirilmiş ve analize kadar -18 °C’deki derin dondurucuda saklanmıştır. Bu elma örneklerinde diazinon, parathion-methyl ve methidathion ilaçlarının kalıntı düzeyleri GC ile belirlenmiştir. GC’de NPD dedektör ve TRB-5 kolon (30mX0.32mmX0.25µm) kullanılmıştır. Chlorpyrifos, chlorpyrifos parçalanma ürünü 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP) ve carbendazim’in kalıntı düzeyleri HPLC ile belirlenmiştir. HPLC’de Luna C8 (150X4.6 mm) kolon ve DAD dedektör kullanılmıştır. İnsektisitlerin kalıntılarını belirlemek için toplanan elma örneklerinden en az dört tanesi rastgele seçilerek ultrahomojenatör ile homojenize edilmiştir. Bu homojenattan pestisitlerin kalıntıları etil asetat ile alınmış ve uygun şekilde cihazlara verilmiştir. Çalışma kapsamında incelenen 82 adet elma örneğinden 21 tanesinde (19’unda tolerans değerinin üzerinde) diazinon, 24 tanesinde (tümünde tolerans değerinin üzerinde) parathion-methyl, 14 tanesinde (sadece bir tanesinde tolerans

değerinin üzerinde) methidathion, 29 tanesinde (24'ünde tolerans değerinin üzerinde) chlorpyrifos, 53 tanesinde (14'ünde tolerans değerinin üzerinde) 3,5,6-trichloro-2-pyridinol ve 55 tanesinde (40'ında tolerans değerinin üzerinde) carbendazim bulunmuştur.

Cunha ve ark., (2007), Portekiz'de yetişen zeytin ve üretilen zeytinyağında 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'da çeşitli marketlerden aldıkları limon, kuru üzüm, buğday unu ve salatalık örneklerinde 38 çeşit pestisite GC-MS/MS aracılığıyla, portakal, kırmızı şarap, kırmızı üzüm örneklerinde 42 çeşit pestisite ise LC-MS/MS ile bakmışlardır. Her iki yöntemin de yüksek hassasiyete sahip olduğunu ve çok düşük konsantrasyonlarda bile pestisit kalıntılarını belirleyebildiklerini söylemişlerdir.

Tağa, (2007), Ege ve Akdeniz Bölgelerinde yetiştirilen 210 adet narenciye (mandalina, portakal, limon) örneğinde bulunabilecek pestisitleri araştırmıştır. 105 numunede en az bir adet pestisit kalıntısına rastlamıştır. 5 adet numunede ise, Türk Gıda Kodeksi ve Avrupa Birliği maksimum kalıntı limiti değerlerinin üzerinde kalıntı tespit etmiştir.

Örnek, (2008), Ege Bölgesi bağlarından elde edilen yaş ve kuru üzümlerde bazı pestisit kalıntılarını ve risk durumlarını araştırmıştır.

Bu çalışma, Ege Bölgesi'nin en yoğun üzüm üretim alanlarından olan İzmir, Denizli ve Manisa illerindeki konvansiyonel, entegre ve organik bağ alanlarından örnekler toplanmış, 99 bağdan yaş üzüm ve 74 bağdan kuru üzüm örnekleri alınmış, 27 adet etken maddenin analizi yapılmıştır. Bu çalışmada Gaz kromatografisi - Kütle Spektrometresi cihazı ile analiz edilen toplam 173 örnekte, 99 yaş üzüm örneğinin 17 tanesinde, 74 kuru üzüm örneğinin 7 tanesinde MRL'nin üzerinde kalıntı tespit edilmiştir. Organik ve entegre bağ alanlarından alınan örneklerde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır.

Pan ve ark., (2008), Çin'de lifli sebzelerde yaygınca kullanılan 6 çeşit pestisit varlığını (monocrotophos, dimethoate, imidacloprid, carbendazim, carbaryl, simazine) marul, lahana ve ıspanak örneklerinde incelemişlerdir. Pestisit miktarlarını ucuz, basit ve efektif bir metot olan LC-MS/MS aracılığıyla belirlemişlerdir. Maruldacarbendazim,

ispanakta 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 incelemişlerdir. Guazatine'nin ana bileşenlerini (GN, GG, GNG, GGN, GGG, GGGN, GGGG) Aquasil C-18 kolonlu HPLC ile ayırmışlar ve ESI/MS/MS aracılığıyla miktarlarını belirlemişlerdir. 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 carbendazimin kalıntı değerini belirlemek için basit, hızlı ve güvenilir bir LC-MS/MS metodu geliştirmişlerdir. Bu yöntemde analizlerin 5 dakikada sonuç verdiğini, tampon, asidik ve bazik çözeltiliye gerek olmadığını, 0.01 – 2 µg ml<sup>-1</sup> arasındaki değerlerde bile kesin olarak ölçüm yapabildiklerini belirtmişlerdir. Seralarda organik yetiştirilen salatalıklarda sülfür ile yapılan işlemlerde carbendazim kalıntısının olduğunu belirtmişlerdir.

Tunur, (2009), Hatay ilinin çeşitli bölgelerinde yetiştirilen meyve ve sebzelerdeki pestisit kalıntılarını incelemiştir. Bu çalışmada, Hatay ilinin farklı bölgelerinde (Payas, Dört Yol, Erzin, Samandağ, Hassa, Büyükdalyan, Harbiye, Çekmece, Kırıkhan) yetiştirilen çeşitli meyve ve sebze örneklerinde (çilek, greyfurt, limon, kırmızıbiber, 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.

Görmez, (2012), Alaşehir bölgesi bağlarında kullanılan bazı pestisit kalıntıları tayini çalışmasını yapmıştır. Yapılan bu çalışma ile Alaşehir bölgesinde kullanılan pestisitlerin tespiti amaçlanmıştır. Elde edilen bulgular ışığında kullanılan pestisitlerin etken

maddelerinin yasaklı olup olmadığı ya da kalıntı miktarının istenilen düzeyde olup olmadığını saptamak amaçlanmıştır. Yapılan analizler sonucu yapılan gözlemlerde AB nezdinde yasaklı ilaç bulunamamıştır. Ancak Pia Özel Gıda Kontrol Laboratuvarı'nda yıl boyunca yapılan analizler sonucunda bölgede bağ için ruhsatı olmayan ilaçların da kullanıldığı sonucuna ulaşılmıştır.

## **2.2. Pestisit Kullanımının Çevreye Etkileri**

Pestisitlerin devamlı kullanılmasının limitini üç ana sorun tayin etmektedir. Bunlardan birincisi bazı hastalık etkeni organizmaların (özellikle böcekler) zamanla kendilerini etkileyen kimyasal maddelere karşı dirençli hale gelmeleridir. Bu durum zararlılarla mücadelede yüksek dozların kullanılmasını ya da zararlıların direnç kazandıkları kimyasal maddeler yerine yenilerinin geliştirilmesini gerektirir. İkincisi, bazı pestisitlerin kolaylıkla biyolojik ayrışmaya uğramayıp, uygulandıkları ve taşındıkları çevrede dirençli olarak kalmalarıdır. Bu özellik bazı hastalıkları kontrol etmede avantaj olabilirse de, kimyasal maddelerin çevrenin diğer kısımlarına hareketleri yönünden de bir dezavantajdır. Bu durum kimyasal maddelerin hedef olarak seçildiği zararlı ve hastalık etkeni organizmaların dışındaki diğer canlıların etkilenmesine neden olarak üçüncü sorunu oluşturur. Toprak fauna ve florası da diğer doğal yaşam içindeki canlılarda olduğu şekilde, bu etkiden zarar görebilir. Problem bu kimyasal maddelerin organizmaların dokularına iştirak etme eğilimleri ile besin zincirinde tırmanması nedeni ile ortaya çıkar. Kuşlar ve balıklar, ikincil ve üçüncül tüketici varlıklar, bu tür kimyasal maddeleri bünyelerinde konsantre etme eğilimindedirler (Haktanır ve Arcak, 1998).

Topraklardaki zengin fauna ve biyosferi içinde özellikle toprak mikroorganizmaları, toprak ekosisteminde çeşitli mineral maddelerin sirkülasyonunu regüle ederek toprak verimliliğinin devamını sağlamaktadırlar. Bu regülasyon dengesi, pestisitlerle organizma aktivitelerinin, popülasyon veya türsel bileşimlerinin etkilenmesi yoluyla bozulduğu takdirde toprak verimliliği de değişebilir. Zirai mücadele ilaçlarının topraktaki bazı önemli mikrobiyal aktiviteye etkisi yanında, bu ilaçların toplam mikroorganizma sayısı üzerinden ifade edilen genel etkileri de söz konusudur. Zirai ilaçlardan çoğu popülasyonu oluşturan organizma gruplarından bir veya daha fazlasına önleyici veya uyarıcı etkiye sahip olabilmekte ve bu da toplam sayıyı etkileyebilmektedir (Özbek ve ark., 1993; Haktanır ve Arcak, 1998).



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 pestisitın 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 ulaşabilmektedirler. 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 toksitenin 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 adsorplanıp desorplanmakta veya kimyasal degradasyona uğramaktadırlar. Toprak içine geçmiş pestisitler kapiler su vasıtasıyla toprak yüzeyine taşınmakta ve buradan havaya karışabilmektedirler. 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 pestisitın tutulmasıyla hareketi ve biyolojik alımı engellenmekte ve çeşitli şekillerde degradasyonu ile ya toksik özelliğini kaybetmekte ya da daha toksik metabolitlerine dönüşebilmektedir.

### 2.3. Pestisit Kullanımının İnsan Sağlığı 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 bozularak 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 alerjen 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.

## 2.4. 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 (Turabi, 2004; Delen ve ark., 2005).

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 (Dağ ve ark., 2000; Delen ve ark., 2005).

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.

Tez çalışmamda elmalarda araştırılan pestisitlerden carbofuran, diazinon, methidathion, ve parathion-methyl 25 Ağustos 2014 tarihinde yayınlanan Türk Gıda Kodeksi (TGK) Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Yönetmeliği'nce Türkiye'de kullanımı yasaklanmıştır. Bununla ilgili yasaklı pestisitler Çizelge 2.1'de verilmiştir. Tez çalışmamda araştırdığım 5 pestisitten sadece captan maddesi yasaklı olmayıp, bununla ilgili meyve ve sebzelerdeki maksimum limit değerleri Çizelge 2.2'de belirtilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Türkiye'de kullanımı sonlandırılan yasaklı pestisitler(TGK pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri yönetmeliği, 2014)

<b>Aktif Madde</b>
1,2-dibromoethane (ethylenedibromide) (F)
1,3-dichloropropene
1,1-dichloro-2,2-bis (4-ethylphenyl) ethane (F)
2,4,5-T (F)
4-CPA (4-Chlorophenoxy Acetic Acide= PCPA)
Acephate
Acetochlor <sup>(1)</sup>
Alachlor
Aldicarb (aldicarb, aldicarbsulfoxide ve aldicarbsulfone toplamı; aldicarb cinsinden)
Aldrin ve Dieldrin (aldrin ve dieldrinkombinasyonu; dieldrin cinsinden) (F)
Amitraz (2,4-dimethylaniline grubunu içeren metabolitleridahilamitraz; amitraz cinsinden)
Anilofos
Atrazine (F)
Azinphos-ethyl (F)
Azinphos-methyl (F)
Azocyclotin ve Cyhexatin (azocyclotin ve cyhexatin toplamı; cyhexatin cinsinden)
Benfuracarb
Bioallethrin (Esbiothrin)
Bitertanol (F)
Bromacil
Bromophos-ethyl

**Çizelge 2.1. (devam)** Türkiye’de kullanımı sonlandırılan yasaklı pestisitler(TGK pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri yönetmeliği, 2014)

Bromopropylate
Butralin
Bronopol
Cadusafos <sup>(1)</sup>
Carbaryl (F)
Carbofuran (carbofuran ve 3-hydroxy-carbofuran toplamı; carbofuran cinsinden)
Carbosulfan
Chinomethionat (aka quinomethionate)
Chlordane (cis- ve trans-chlordane toplamı) (F)
Chlorfenapyr
Chlorfenvinphos (F)
Chlorfluazuron
Chlorobenzilate (F)
Chloroneb
Chloropicrin <sup>(1)</sup>
Chloropropylate
Cıva Bileşikleri (cıva bileşikleri toplamı; cıva cinsinden) (F)
Coumachlor
Cyanazine
Hydrogen cyanide
Cycloate
Cyclosulphamuron
Cynamide (tuzları dahil)
Daminozide (daminozide ve 1,1-dimethyl-hydrazine toplamı; daminazide cinsinden)
DDT (p,p'-DDT, o,p'-DDT, p-p'-DDE ve p,p'-TDE (DDD) toplamı; DDT cinsinden) (F)
Diafenthiuron
Diazinon (F)
Dichlofluanid
Dichlorvos (DDVP)
Dicofol (p, p' ve o, p' izomerleri toplamı) (F)

**Çizelge 2.1. (devam)** Türkiye’de kullanımı sonlandırılan yasaklı pestisitler(TGK pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri yönetmeliği, 2014)

Difenzoquat
Dimethipin
Diniconazole
Dinocap (dinocap izomerleri ve bunlara karşılık gelen fenoller toplamı; dinocap cinsinden) (F)
Dioxacarb
Dioxathion
Diphenamid-p
DNOC
Endosulfan (alpha- ve beta- izomerleri ile endosulfan-sulphate; endosulfan cinsinden) (F)
Endothal
Endrin (F)
EPTC (ethyldipropylthiocarbamate)
EPN
Ethalfluralin
Ethiofencarb
Ethion
Ethirimol
Ethoate-methyl
Fenarimol
Fenitrothion
Fenpiclonil
Fenpropathrin
Fentinhydroxide (F)
Fenthion (fenthion ve oksijen analogu, bunların sulfoxide ve sulfone formları toplamı) (F)
Fentinacetate (F)
Flamprop-m-isopropyl
Flubenzimine

**Çizelge 2.1. (devam)** Türkiye’de kullanımı sonlandırılan yasaklı pestisitler(TGK pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri yönetmeliği, 2014)

Flucythrinate
Flocoumafen
Flufenoxuron (F)
Flumetsulam
Fluorodiphenyl
Fluridone
Fluthiacet-methyl
Fomesafen
Formothion
Furathiocarb
Halfenprox
Heptachlor (heptachlor ve heptachlorepoxyde toplamı; heptachlor cinsinden) (F)
Hexachlorobenzene (HCB) (F)
Hexachlorocyclohexane (HCH), alpha-isomer (F)
Hexachlorocyclohexane (HCH), beta-isomer (F)
Hexachlorocyclohexane (HCH) (gamma izomeri hariç izomerleri toplamı)
Hexaconazole
Hexaflumuron
Imazamethabenz-methyl
Imazapic <sup>(1)</sup>
Imazapyr
Imazethapyr <sup>(1)</sup>
Isofenphos
Kinetin (cis-zeatin)
Leptophos
Lindane ( hexachlorocyclohexane (HCH)'in gamma-izomeri) (F)
Mephosfolan
Methabenzthiazuron
Methamidophos
Methidathion (F)

**Çizelge 2.1. (devam)** Türkiye’de kullanımı sonlandırılan yasaklı pestisitler (TGK pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri yönetmeliği, 2014)

Methoprene
Methylbromid
Methominostrobin
Metolachlor (izomerleri toplamı)
Metosulam
Mevinphos (E- ve Z- izomerleri toplamı)
Monocrotophos
Monolinuron
Norflurazon (metabolitleridahil)
Nuarimol
Ofurace
Oxadixyl
Oxycarboxin
Oxydemeton-methyl (oxydemeton-methyl ve demeton-S-methylsulfone toplamı; oxydemeton-methyl cinsinden)
Paraquat <sup>(1)</sup>
Parathion (F)
Parathion-methyl (methylparaoxondahil)
Permethrin (izomerleri toplamı)
Phenthoate
Phorate (phorate ve oksijen analogu ve bunların sulfone formları; phorate cinsinden)
Phosalone
Phoshamidon
Pinolene
Primisulfuron
Procymidone
Profenophos (F)
Prometryn <sup>(1)</sup>
Propanil
Propargite (F)



**Çizelge 2.1. (devam)** Türkiye’de kullanımı sonlandırılan yasaklı pestisitler(TGK pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri yönetmeliği, 2014)

Propoxur
Prothiofos
Prothoate
Pyrazophos (F)
Pyridaphenthion
Pyrimidifen
Pyrithobac Sodium
Quinalphos
Quintozene (PCNB) (quintozene ve pentachloro-aniline toplamı; quintozene cinsinden) (F)
Resmethrin
Sethoxydim
Simazine
TCMTB
Tebuthiuron
Terbutryn
Tetradifon
Thiazafluron
Thiazopyr
Thidiazuron <sup>(1)</sup>
Thiocyclam
Thiometon (metabolitleridahil)
Thiobencarb
Thiodicarb (methomyl ve thiodicarb toplamı; methomyl cinsinden)
Tolyfluanid (tolyfluanid ve dimethylaminosulfotoluidide toplamı; tolyfluanid cinsinden)
Tolfenpyrad
Toxaphene
Tralomethrin
Triazamate

**Çizelge 2.1. (devam)** Türkiye’de kullanımı sonlandırılan yasaklı pestisitler (TGK pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri yönetmeliği, 2014)

Triazophos (F)
Trichlorfon
Tridemorph (F)
Trifluralin
Triforine
Vinclozolin
Zineb

(F): Yağda çözünür

<sup>1</sup>: Bu aktif maddenin kullanımının 31 Aralık 2014 tarihi itibarıyla sonlandırılması nedeniyle, 01 Ocak 2015 tarihinden itibaren bu aktif madde için LOD uygulanacaktır.

**Çizelge 2.2.** Captan maddesinin maksimum kalıntı limit değerleri(ppm)(TGK pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri yönetmeliği, 2014)

Captan	0110000-Turunçgiller	0,02*
	0130010-Elma	3
	0130020-Armut	3
	0130050-Yenidünya	3
	0140010-Kayısı	4
	0140020-Kiraz/Vişne	5
	0140030-Şeftali	4
	0140040-Erik	7
	0151000-Sofralık ve şaraplık üzüm	0,02*
	0211000-Patates	0,05
	0220020-Soğan	0,02*
	0231010-Domates	3
	0251020-Marul	0,02*
	0253000-Asma yaprağı (üzüm yaprağı)	0,02*
	0401090-Pamuk tohumu	0,02*
0850010-Karanfil	0,05*	

\*Analitik olarak tespit edilebilen en düşük limit

2013 yılı TGK yönetmeliğine göre de carbofuran, diazinon, methidathion, ve parathion-methyl kullanımı sonlandırılan pestisitler listesinde yer almaktadır. Captan maddesinin MRL değeri ise 2013 yılı TGK yönetmeliğine göre 3 ppm olarak belirlenmiştir. 2011

yılı TKG yönetmeliğine göre araştırılan pestisitlerin MRL değerleri Çizelge 2.3'de verilmiştir.

**Çizelge 2.3.** Pestisitlerin maksimum kalıntı limit değerleri (ppm) (TKG pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri yönetmeliği, 2011)

Aktif madde	MRL değeri	Açıklama
Captan	3	
Carbofuran	0,02*	Yasaklı pestisit
Diazinon	0,01*	Yasaklı pestisit
Methidathion	0,02*	Yasaklı pestisit
Parathion-methyl	0,02*	Yasaklı pestisit

\*Analitik olarak tespit edilebilen en düşük limit

## 2.5. Kromatografi İle İlgili Genel Bilgiler

Kromatografi çeşitli maddelerin hareketli bir faz yardımıyla sabit bir fazda dağılımına göre değişik hızlarla hareket etmeleri esasına dayanır. Bu yöntemler yardımıyla klasik yöntemlerle birbirlerinden ayrılmaları zor olan maddeleri saf olarak birbirinden ayırmak mümkündür (Gündüz, 1993).

Kromatografi, karışımların ayrılmasında kullanılan en önemli tekniklerden olup, kalitatif ve kantitatif analize imkan sağlamaktadır. Çok geniş ve verimli bir alan olan kromatografinin temeli, Rus bilim adamı botanikçi Michael Tswett tarafından atılmıştır. Tswett yeşil yapraklardan elde ettiği çözeltiyi toz haldeki kalsiyum karbonat doldurulmuş cam bir kolondan geçirerek, çözeltide bulunan klorofil, ksantofil gibi renkli maddeleri kolonda ayırmayı başarmıştır. Sonuçta elde ettiği renkli tabakalardan esinlenerek yaptığı ayırmaya kromatografi adını vermiştir (Skoog ve ark., 1998).

Genel olarak, ayırma işlemiyle bir madde, bulunduğu ortamdan kantitatif olarak başka bir ortama alınır. Maddenin kantitatif olarak alınmasının yanı sıra maddenin saf olarak da alınması önemlidir. Bu koşulları sağlayan ayırmalara seçici ve spesifik ayırma denir. Kromatografik metodlar seçici ve spesifik ayırmayı sağlar (Gündüz, 1993).

Kromatografi işlemi, bir karışımdaki maddelerin biri sabit diğeri hareketli faz arasında dağılması esasına dayanır. Devamlı olarak temasta olan bu iki faz birbirleri ile karışmaz. Sabit faz, ya poröz bir katı madde ya da katı bir destek maddesine emdirilmiş bir sıvı, hareketli faz ise sıvı, gaz veya süperkritik bir akışkan olabilir. Kromatografi sisteminde maddelerin hareketini sağlayan, bunları sürükleyen hareketli fazdır. Hareketli faz bir

kolon içinde, ya normal yerçekimi kuvvetiyle veya basınçla kolondaki sabit faz içinden geçirilir. Bu esnada hareketli fazda çözülmüş halde bulunan maddelerle, sabit faz arasında fiziksel ve kimyasal çekim kuvvetleri devreye girer. Bu çekim kuvvetleri her madde için ayrıdır. Sabit faz tarafından daha fazla adsorbe edilen veya daha fazla çözülen maddeler sistem içerisinde daha yavaş ilerlerken, sabit fazda daha az çözünen maddeler daha hızlı hareket ederler.

Kromatografi işlemi sırasında, madde moleküllerinin, fazlardan biri ile kovalent bağlanma durumu söz konusu değildir. Karışımdaki bileşenler, fazlardan birinde daha uzun süre kalacak şekilde iki faz arasında birçok kez geçiş yaparlar (Ersoy ve ark., 1989).

Kromatografide hareketli sıvı faz olarak, su dahil bütün organik çözücüler ve bu çözücülerin çeşitli oranlardaki karışımları kullanılır. Aynı zamanda gaz ve süperkritik çözücülerde hareketli faz olarak kullanılabilir.

Çeşitli kromatografik tekniklerde en çok kullanılan sabit fazlar; silika, alümina, kömür, florisil (magnezia-silika karışımı), kalsiyum karbonat ve kalsiyum oksit, magnezyum karbonat ve magnezyum oksit, kizelgurlar, diatome toprakları, poliamitler, nişasta, toz şeker ve talkdır (Gündüz, 1993).

Kromatografi işleminden çeşitli amaçlar için yararlanılmaktadır. Kimya, biyokimya ve biyoloji alanındaki çalışmalarda, organik ve anorganik karışımların ayrılması, maddelerin kalitatif analizi ile saf olup olmadığının kontrolü veya saflaştırılması, ilaç endüstrisinde hammadde ve imalat safhaları ürünleri ile ilaçların stabilite kontrolü işlemlerinde kromatografi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Skoog ve ark., 1998).

### **2.5.1. Gaz Kromatografisi**

Gaz kromatografisi de diğer kromatografiler gibi bir karışımdaki maddeleri birbirinden ayırmaya yarar. İki fazdan oluşmaktadır;

- a. Yarıçapı küçük uzun bir boru içine yerleştirilmiş geniş yüzeyli (gözenekli) bir maddeden meydana getirilen sabit faz (kolon)
- b. Bu sabit faz içindeki geniş yüzeyli (gözenekli dolgu) madde arasından kolaylıkla geçen hareketli faz,

Gaz kromatografisinde hareketli faz gazdır ve adını da bundan almıştır. Sabit fazın yapısına göre gaz kromatografisi ikiye ayrılır.

1- Sabit fazı katı olan gaz-katı kromatografisi

2- Sabit fazı sıvı olan gaz-sıvı kromatografisi

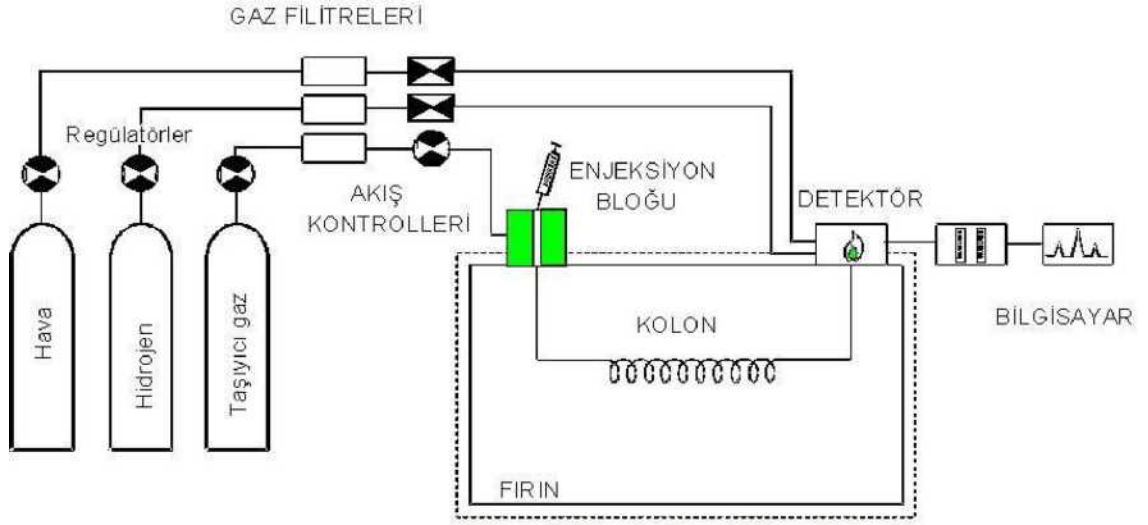
Gaz-katı kromatografisi adsorpsiyon olayına dayandığından bununla elde edilen pikler kuyrukludurlar. Böyle kuyruklu pikler ayırmaları güçleştirirler. Bundan dolayı gaz-katı kromatografisi çok az kullanılır. Gaz-katı kromatografisinde aktif kömür, alüminyum oksit, slika jel gibi maddeler kullanılır.

Gaz-sıvı kromatografisinde yüzeyi geniş gözenekli katı maddeye özel bir sıvı emdirilir. Bu sıvı, katı maddenin gözenekleri dahil bütün yüzeyine dağılır ve sabit bir faz gibi davranır. Hareketli olan gaz fazı bu fazın içinden kolaylıkla geçer. Bu kromatografi çeşidinde etkin olan olay dağılımadır. Analizi yapılacak örnek içindeki maddeler bu iki faz arasında özelliklerine göre dağılırlar. Bundan dolayı gaz-sıvı kromatografisi sıvı-sıvı kromatografisine benzer.

Gaz kromatografisine konan örnek içindeki maddeler, azot, helyum gibi özel bir gazla sabit faz içinden sürüklenirler (taşınırlar). Bu arada örnek içindeki gazlar (örneğin mutlaka gaz olması gerekmez, sıvı olan örnekler sıcak bir hücrede gaz haline getirilirler) sabit fazla aralarındaki ilgiye göre az veya çok tutulurlar. Tutulma aslında bir nevi frenlemedir. Bazıları çok, bazılarıysa az frenlenirler. Ama ergeç sürükleyici gaz tarafından detektöre, oradan da atmosfere atılırlar. Gazların sabit fazla hareketli faz arasında dağılımlarında, çözünürlük, bağlanma, adsorplanma, moleküler süzülebilme gibi olaylar etkin olabilirler (Gündüz, 1993).

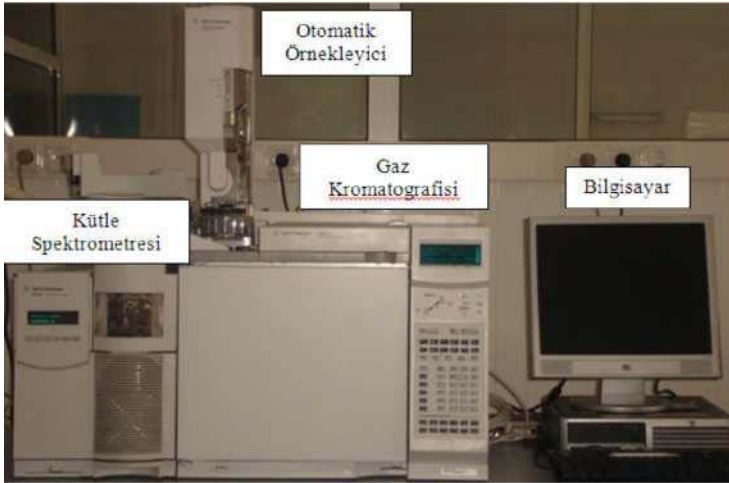
Gaz kromatografisi cihazı genel olarak 6 kısımdan meydana gelir ve bu kısımlar şunlardır (Şekil 2.1):

- > Sürükleyici gazın basıncını ve akışını ayarlayan kısım,
- > Örnek enjekte etme kısmı (enjeksiyon bloğu)
- > Sabit faz veya ayırma kolonu
- > Isıtma kısmı (fırın),
- > Detektör,
- > Detektör değerlerini grafiğe geçiren kısım



**Şekil 2.1.** Gaz kromatografisinin şematik gösterimi

Gaz Kromatografi sistemleri çeşitli dedektörler ile eşleşmektedir. Bunlardan bazıları şunlardır; Azot Fosfor Dedektörü (NPD), Alev İyonlaştırma Dedektörü (FID), Kütle Spektrometresi (MS), Ardışık Kütle Spektrometresi (MS/MS) vb. GC-MS sisteminin görüntüsü Şekil 2.2’de verilmektedir.

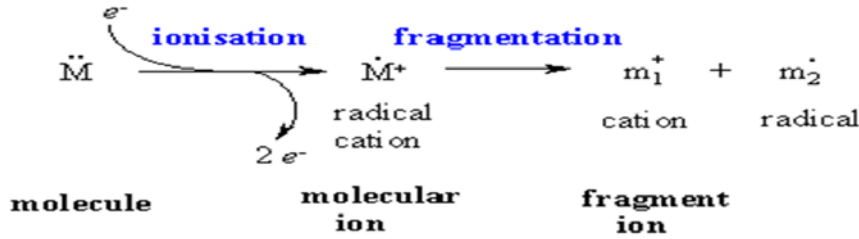


**Şekil 2.2.** GC-MS sisteminin görüntüsü

## 2.6.Kütle Spektrometresi

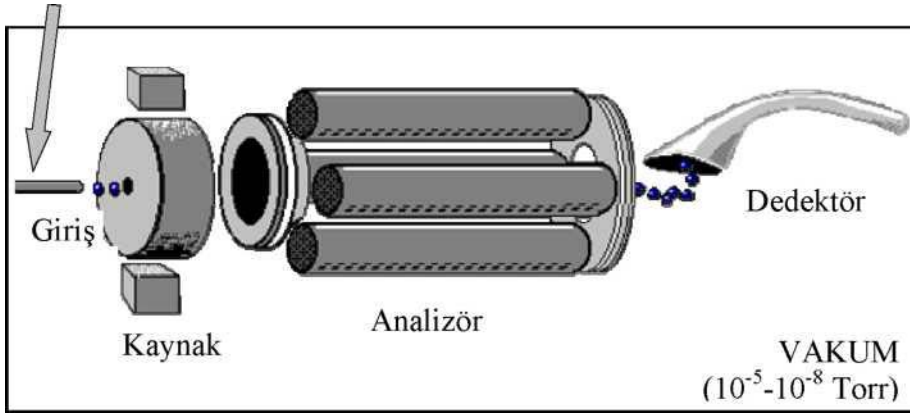
Kütle spektrometresi (MS), moleküler kütle tayininde kullanılan bir tekniktir. Bir kütle spektrometre molekülden yüklü parçacıklar (iyonlar) oluşturur. Bu iyonlardan

yararlanarak da bileşiğin moleküler kütlesi ve kimyasal yapısı hakkında bilgi edinilir. Kütle spektrometrik analizin ilk basamağı, analitin gaz halinde iyonlarını elde etmektir. Şekil 2.3.'de görüldüğü gibi molekülün elektron akışı ile bombardımanı sonucu bir elektron kaybı gerçekleşmiş ve  $M^+$  moleküler iyonu oluşmuştur. Formüldeki noktanın da belirttiği gibi bu iyon radikal halindedir ve molekül ağırlığı molekülünki ile aynıdır. Yüksek enerjili elektronlar ile analit molekülleri arasındaki çarpışmalar moleküle, genel olarak onu uyaracak kadar yüksek enerji verir. Uyarılmış molekülün durulması sık sık parçalanma şeklinde olur ve daha düşük kütleli iyonlar açığa çıkar. Elektron çarpması sonucu elde edilen pozitif yüklü iyonlar, kütle spektrometrenin slit aralığından geçirilir ve kütle/yük ( $m/z$ ) oranına ayarlanmış bir ekranda kütle spektrumu halini alır (Skoog ve ark., 1998).



**Şekil 2.3.**Moleküler iyon oluşumu

Kütle spektrumundaki her yatay çizgi spesifik  $m/z$  değerine sahip iyonu gösterirken bunların uzunlukları da bağıl yoğunluklarını simgeler. En şiddetli iyonun bolluğu 100 alınır ve temel pik olarak gösterilir. Geri kalan piklerin yükseklikleri bu temel pike oranlanarak temel pikin yüzdesi cinsinden uygun yükseklikte verilir. Kütle spektrometresinde elde edilen pek çok iyon tek yüke sahip olduğu için  $m/z$  aynı zamanda kütle değeridir. Modern kütle spektrometrelerinin ayırma gücü bir atom kütle birimi olduğu için molekül kütlelerinin doğru belirlenmesine imkan verir. Spektrumda en yüksek kütleli iyon, moleküler iyon olarak değerlendirilir. Daha düşük kütleli iyonlar ise moleküler iyonun parçalanma ürünleridir (Skoog ve ark., 1998).

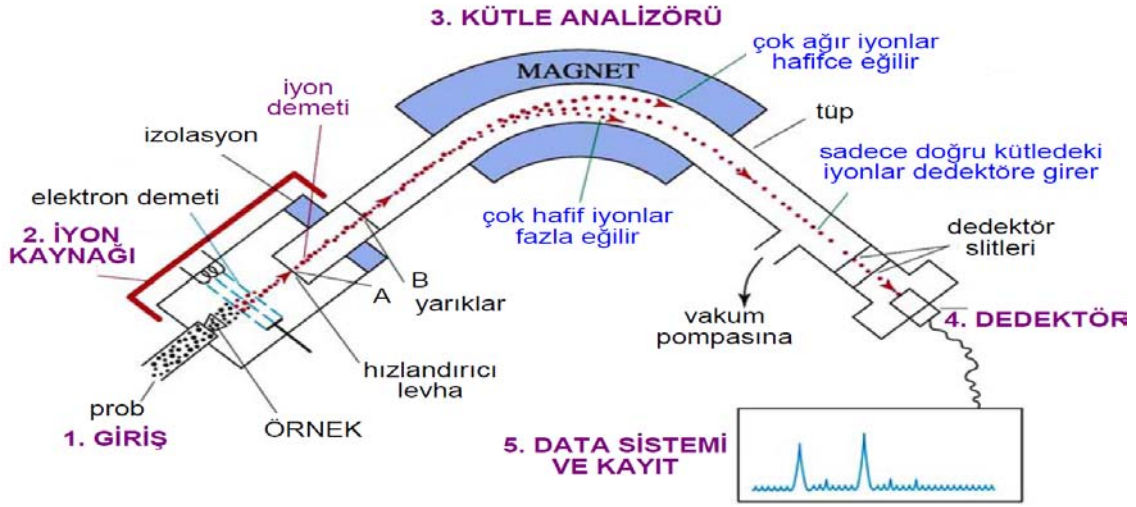


**Şekil 2.4.**Bir kütle spektrometresinin basitleştirilmiş şematik modeli (Skoog ve ark., 1998)

İyonlar çok reaktif ve kısa ömürlü olduğu için, bunların oluşumu ve hareketi vakum altında olmalıdır. Atmosfer basıncı 760 Torr (mm Hg) iken; burada  $10^{-5}$ - $10^{-8}$  Torr basınç söz konusudur.

Desorpsiyon kaynaklı kütle spektrometreleri uçucu olmayan, termal olarak kararsız ve mol kütlesi  $10^5$  daltona kadar olan yüksek molekül ağırlıklı numunelere uygulanabilirken gaz fazı iyon kaynaklarının kullanımı kaynama noktaları  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den küçük termal olarak kararlı maddeler ile sınırlıdır, çoğunlukla mol kütleleri  $10^3$  daltondan daha küçük bileşikler incelenebilir. İyon kaynakları sert ve yumuşak kaynaklar olarak sınıflanır. Sert kaynaklar molekülleri yüksek enerjili uyarılmış hallerde çıkarmaya yetecek enerji aktarırlar. Durulma bağ kopması şeklinde olur ve m/z oranı moleküler iyonunkinden küçük iyonlar oluşur. Yumuşak kaynaklar analiti daha az parçalar, kütle spektrumlarında moleküler pik çoğu zaman görülür ve bunun yanında birkaç başka pik bulunur. Sert kaynaklar yapı aydınlatmada kullanılırken, yumuşak kaynaklar molekül veya moleküllerin mol kütlelerinin doğru olarak tayininde yararlıdır (Skoog ve ark., 1998). Bir kütle spektrometrenin şematik diyagramı Şekil 2.5'de verilmektedir.



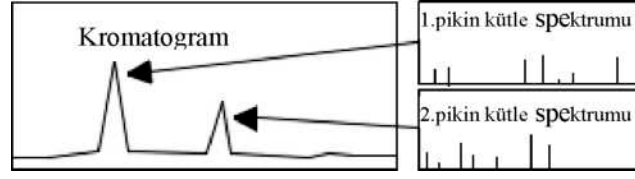


Şekil 2.5. Bir kütle spektrometrenin şematik diyagramı

## 2.7. Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi (GC-MS)

Numune doğrudan kütle spektrometresinin iyonlaşma kaynağına verilebileceği gibi, çoğunlukla iyonlaşma kaynağı ile son bulan bir kromatografik teknik de kullanılabilir. Kütle spektrometresi ile birlikte kullanılabilen tekniklere örnek olarak gaz kromatografisi (GC), yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve kapiler elektroforez (CE) verilebilir.

GC-MS; kompleks karışımların ayrımı, tespit ve tayinlerinin yapılabilirdiği bir tekniktir. Bu nedenle de molekül kütlesi düşük olan yüzlerce bileşiğin analizi için idealdir. Bir bileşiğin GC-MS ile analiz edilebilmesi için termal olarak kararlı ve yeterince uçucu olması gerekmektedir. Ayrıca fonksiyonel gruplu bazı bileşiklerin, veri kalitesini etkileyecek adsorpsiyon problemlerini önlemek için, analiz öncesi türevlendirme gibi bazı kimyasal modifikasyonları gerekebilmektedir. Örnekler organik çözücüde çözülmüş olarak verildiği için de toprak, sediment, doku gibi örneklerin organik çözücüye alınması için çeşitli teknikler gerekir. Örnek, GC girişine enjekte edilir; buharlaşır ve taşıyıcı gaz (genellikle helyum) ile kolondan süpürülür. Örnek bileşenleri, kolon dolgu maddesi (durgun faz) ve taşıyıcı gaz (hareketli faz) ile etkileşimlerine göre ayrılırlar. Şekil 2.6.'daki kromatogramda gözlenen pikler böyle bir ayrımın sonucudur. Kolon, buradan elüe edilen bileşiklerin iyonlarına dönüştürüldüğü iyon kaynağı ile son bulur. Ayrılan bileşikler burada iyonlaştırma sonrası kütle spektrometresine aktarılırlar.



**Şekil 2.6.**GC-MS'te gözlenen kromatogram ve bunlara ait kütle spektrumlarının basit şematik gösterimi (Seven, 2006).

### 2.7.1. GC-MS Kullanım Alanları

Gaz kromatografisi kimya alanında gazların ve uçucu maddelerin analizleri ve ayrılmasında uygun bir metot olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanında alkaloidler, terpenler, steroidler, ilaçlar, petrol ürünlerinin nitel ve nicel analizi yapılabilir. Yöntem, adli tıpta ve uyuşturucu madde analizinde de sık kullanılır. GC-MS sistemi su, toprak, kuşlar, balık, kabuklu deniz hayvanlarında bulunan PCB (poliklorlu bifeniller), dioksin, dibenzofuran ve pestisitlerin tanımlanmasında ve miktarlarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılır. Uçucu olmayan bileşikler kimyasal türevlendirme ile daha uçucu türlere dönüştürülerek MS ya da GC-MS sistemi ile analiz edilebilirler.

### **3. MATERYAL VE METOD**

#### **3.1. Kullanılan Aletler ve Kimyasallar**

Pestisitlerin analizleri Agilent Technologies 7890 A marka GC-MS cihazında yapılmıştır.

MS dedektörü: Agilent Technologies 5975 C VLMSD with triple-axis detector kullanıldı (Seri No: US 11398601).

Saf su cihazı: Millipore marka ultra saf su cihazı kullanıldı (Seri no: FONA81849).

Karıştırıcı: Waring Commercial marka kullanıldı (Seri No: 8010ES).

Enjektör: Genject marka kullanıldı (Seri No: 20002).

Analitik Terazisi: Analitik Terazisi 0,0000 hassasiyete sahip Mettler Toledo JB1603-C/FACT markadır.

Satirfüj: Sigma 2-16 KC ve zentaifugen marka santrifüjler kullanıldı.

Homojenizatör: IKA T 18 Basic Ultra-Turrax marka kullanıldı.

Vial: Agilent marka kullanıldı (Serial No: 5182-0714).

Magnezyum Sülfat: Merck marka kullanıldı (Seri No: 106067).

Asetik asit: Merck marka kullanıldı (Seri No: 100063).

Asetonitril: Merck marka kullanıldı (Seri no: 1.00003).

PSA (Primer Seconder Amin): Thermoscientific marka kullanıldı (Seri no: 60105-203).

#### **3.2. Materyal**

Karaman ilindeki 6 farklı soğuk hava deposundan elmalar alındı. Örnekler, gelişigüzel örnekleme yöntemine göre toplandı. 2014 yılında hasat edilen elmalardan değişik zamanlarda alınan 180 örnek araştırmanın materyalini oluşturdu.

#### **3.3. Metod**

##### **3.3.1. Pestisit Standartları**

Pestisit standartları Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.

### 3.3.1.1.Çalışma Standartlarının Hazırlanması

Konsantrasyonu belli olan sertifikalı standartlar kullanıldı. 1000 ppm'lik stok standartlardan çalışma standartları hazırlandı.

Parathion-methyl: 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5 ppm

Captan: 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5 ppm

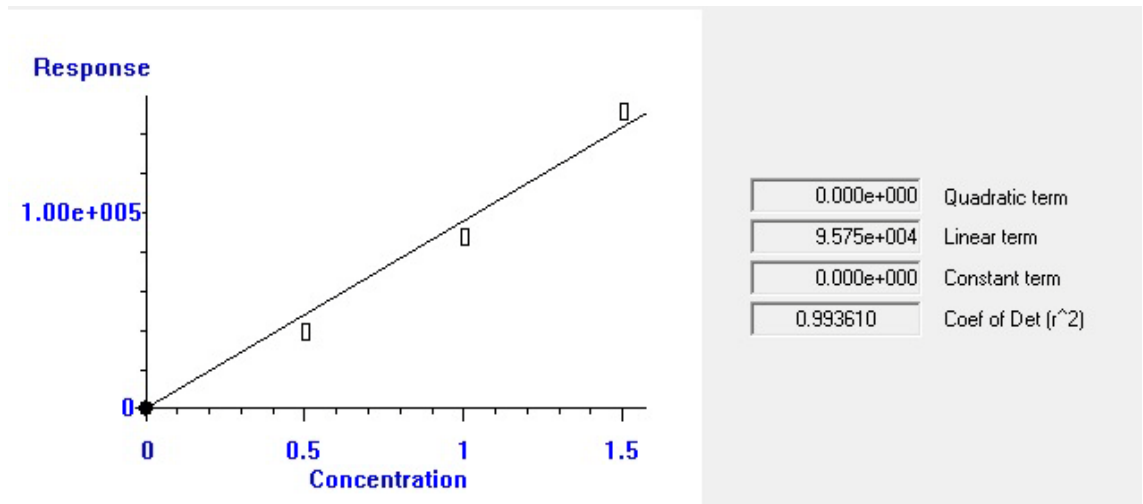
Diazinon: 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5 ppm

Carbofuran: 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5 ppm

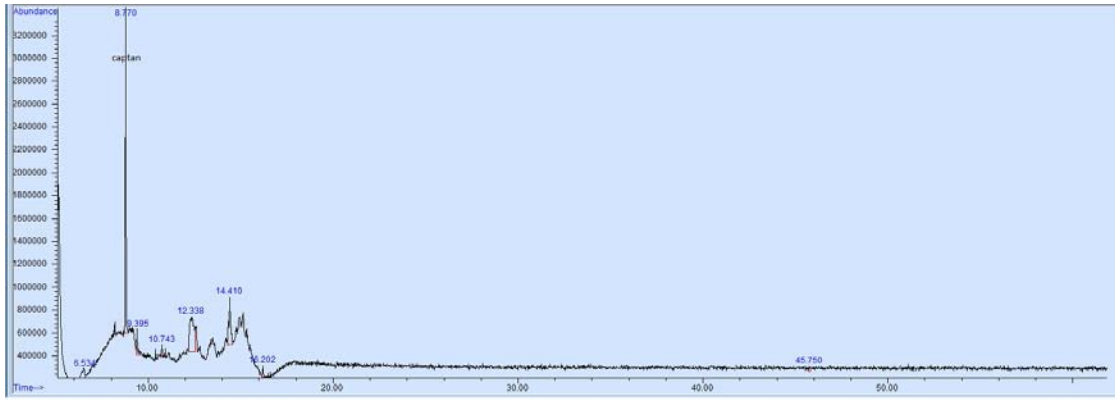
Methidathion: 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5 ppm

Asetonitril ile 100 ml'ye tamamlanan 5 karışık standart hazırlandı.

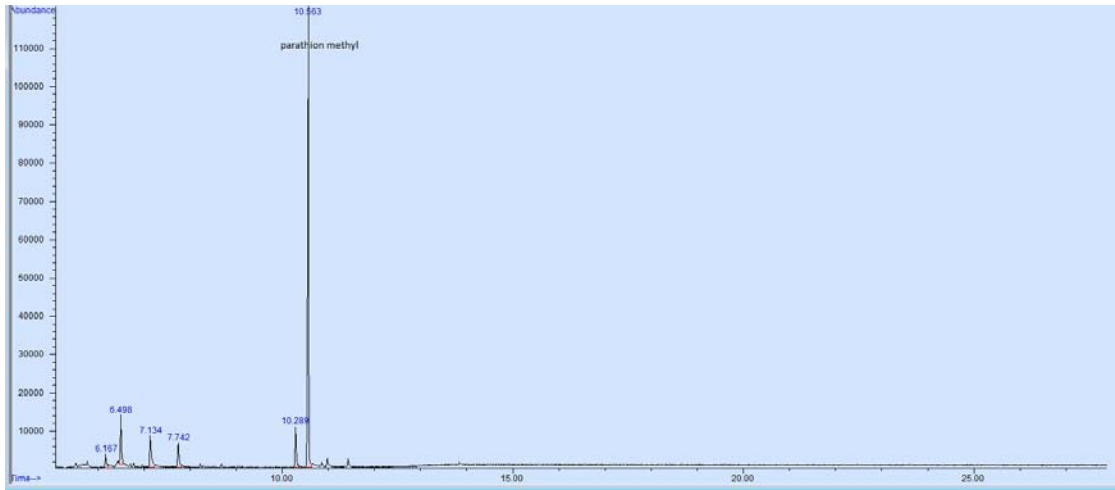
Örnek olarak diazinon standardının kalibrasyon eğrisi Şekil 3.1'de ve captan, parathion-methyl, diazinon maddelerinin GC-MS'deki verdiği pikler Şekil 3.2, 3.3, 3.4'de gösterilmiştir.



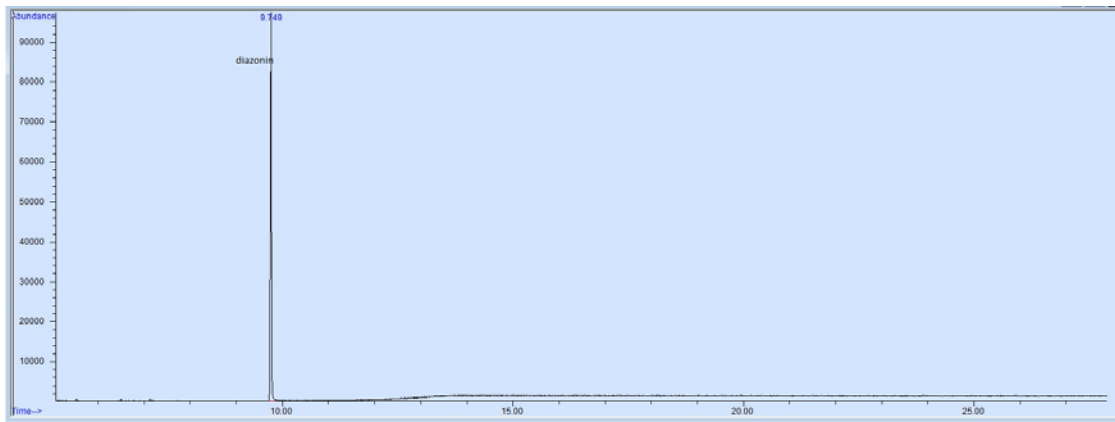
Şekil 3.1. Diazinon standardının kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.2. Captan maddesinin GC-MS’de verdiği pik



Şekil 3.3. Parathion-methyl maddesinin GC-MS’de verdiği pik



Şekil 3.4. Diazinon maddesinin GC-MS’de verdiği pik

### 3.3.2. Pestisit Miktarının Belirlenmesi

Pestisitlerin analizi GC-MS ile yapılmıştır.

### 3.3.3. Sistem Koşulları

GC sistemi: Agilent Technologies 7890 A

Enjeksiyon Bloğu Sıcaklığı: 280 °C

Dedektör Sıcaklığı:280 °C

Taşıyıcı Gaz ve Hızı: Helyum ve 10 psi

Kullanılan Kolon: HP-5MS (30mx0,250mm x 0,25µm)

Enjeksiyon Hacmi: 1µl

Kolon Sıcaklığı Programı: 70 °C → 2dk → 40 °C/dk →150 °C→4dk

9 °C/dk →200 °C→24 °C/dk→280 °C→15dk

### 3.3.4. Örneklerin Analize Hazırlanması

Soğuk hava depolarından alınan örnekler şeffaf poşet torbalarda laboratuvara getirildi. Örnekler analize kadar buzdolabında +4 °C'de saklandı. Bu örneklerden yeteri kadar analiz için kullanıldı. 3'er adet elma örneği alınarak mekanik öğütücülerde iyice öğütüldü ve homojen hale getirildi. Ekstraksiyona alınacak örnek miktarları homojenize edilen bu örneklerden tartılarak alındı.

### 3.3.5. Ekstraksiyon

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

50 ml'lik santrifüj tüplerinin içerisine öğütülen örneklerden 10'ar gram alındı ve üzerlerine 10'ar ml %1 asetik asitli asetonitril, 4g MgSO<sub>4</sub>, 1g sodyum asetat ilave edildikten sonra elle çalkalandı. Daha sonra örnekler 9000 devir/dakika hızla çalıştırılan santrifüjde 2 dakika süreyle santrifüjlendi. Santrifüjlenen örneklerinin üst fazlarından

pipetle 2'şer ml alınarak 30 ml'lik cam tüplerin içersine aktarıldı. Üzerlerine 0.6'şar g  $MgSO_4$  ve 0.2'şer g PSA (primer sekonder amin) konuldu. Örnekler 5000 devir/dakika hızla ve 1 dakika süreyle santrifüjlendi. Santrifüjlenen örneklerin üst fazlarından yeteri kadar alınarak viallere konuldu ve böylece GC-MS cihazında analiz edilmeye hazır çözelti elde edildi (Anastassiades ve ark., 2003).

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Karaman ilinde gelişigüzel örnekleme yöntemine göre 6 farklı soğuk hava depolarından (Ayaz, Babaoğlu, Çavsa, Kirefe Yıldızbaş, Taşbaş, Yıldızbaş) 5 farklı zamanda alınan 180 adet örnekteki captan, carbofuran, diazinon, methidathion, parathion-methyl QuEChERS metodu kullanılarak hazırlanmış olan çözeltilerde GC-MS cihazı ile ölçülmüş ve bulunan değerler Çizelge 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, ve 4.5,'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Elmalarda bulunan captan miktarları (ppm)

	<b>çavsa-1</b>	<b>çavsa-2</b>	<b>çavsa-3</b>	<b>çavsa-4</b>	<b>çavsa-5</b>
<b>1</b>	15,32	6,52	7,02	6,22	7,18
<b>2</b>	14,50	6,32	6,78	5,90	6,80
<b>3</b>	16,78	7,54	8,32	6,88	7,18
<b>4</b>	15,88	7,12	7,88	6,52	6,80
<b>5</b>	-	6,00	6,60	6,84	6,50
<b>6</b>	-	5,68	6,24	6,48	6,16
<b>Ort.</b>	<b>15,62</b>	<b>6,53</b>	<b>7,14</b>	<b>6,47</b>	<b>6,77</b>
<b>SD</b>	<b>0,96</b>	<b>0,70</b>	<b>0,80</b>	<b>0,37</b>	<b>0,40</b>
	<b>ayaz-1</b>	<b>ayaz-2</b>	<b>ayaz-3</b>	<b>ayaz-4</b>	<b>ayaz-5</b>
<b>1</b>	-	6,78	7,36	7,30	8,70
<b>2</b>	-	6,40	6,96	6,90	8,22
<b>3</b>	8,94	8,08	8,96	7,02	8,46
<b>4</b>	8,46	7,66	8,24	6,64	8,04
<b>5</b>	8,84	6,26	8,80	9,16	8,20
<b>6</b>	8,36	5,92	8,32	8,66	7,74
<b>Ort.</b>	<b>8,65</b>	<b>6,85</b>	<b>8,11</b>	<b>7,61</b>	<b>8,23</b>
<b>SD</b>	<b>0,28</b>	<b>0,85</b>	<b>0,79</b>	<b>1,04</b>	<b>0,33</b>
	<b>b.oğlu-1</b>	<b>b.oğlu-2</b>	<b>b.oğlu-3</b>	<b>b.oğlu-4</b>	<b>b.oğlu-5</b>
<b>1</b>	-	6,68	9,76	10,90	9,84
<b>2</b>	-	6,32	10,22	10,32	9,32
<b>3</b>	7,08	6,68	11,04	10,02	9,96
<b>4</b>	6,70	6,32	10,16	9,48	9,46
<b>5</b>	6,08	8,68	9,14	10,68	9,54
<b>6</b>	5,74	8,22	8,60	10,12	8,94
<b>Ort.</b>	<b>6,40</b>	<b>7,15</b>	<b>9,82</b>	<b>10,25</b>	<b>9,51</b>
<b>SD</b>	<b>0,60</b>	<b>1,03</b>	<b>0,86</b>	<b>0,50</b>	<b>0,37</b>



**Çizelge 4.1. (devam)** Elmalarda bulunan captan miktarları (ppm)

	<b>y.baş-1</b>	<b>y.baş-2</b>	<b>y.baş-3</b>	<b>y.baş-4</b>	<b>y.baş-5</b>
<b>1</b>	-	7,20	8,46	8,36	6,82
<b>2</b>	-	6,80	8,02	7,92	6,46
<b>3</b>	13,48	5,38	8,04	8,68	7,42
<b>4</b>	12,76	5,08	7,60	8,24	7,02
<b>5</b>	12,00	8,10	6,76	7,08	6,50
<b>6</b>	11,36	7,68	6,38	6,70	6,16
<b>Ort.</b>	<b>12,40</b>	<b>6,71</b>	<b>7,54</b>	<b>7,83</b>	<b>6,73</b>
<b>SD</b>	<b>0,92</b>	<b>1,23</b>	<b>0,81</b>	<b>0,78</b>	<b>0,45</b>
	<b>kırefe-1</b>	<b>kırefe-2</b>	<b>kırefe-3</b>	<b>kırefe-4</b>	<b>kırefe-5</b>
<b>1</b>	-	8,94	9,68	10,42	8,36
<b>2</b>	-	8,46	9,18	9,42	7,90
<b>3</b>	7,76	9,44	11,16	9,10	7,98
<b>4</b>	7,08	8,94	10,56	8,48	7,88
<b>5</b>	7,46	12,22	9,12	8,98	9,20
<b>6</b>	7,06	11,56	8,64	8,50	8,70
<b>Ort.</b>	<b>7,34</b>	<b>9,93</b>	<b>9,72</b>	<b>9,15</b>	<b>8,34</b>
<b>SD</b>	<b>0,34</b>	<b>1,57</b>	<b>0,96</b>	<b>0,72</b>	<b>0,53</b>
	<b>taşbaş-1</b>	<b>taşbaş-2</b>	<b>taşbaş-3</b>	<b>taşbaş-4</b>	<b>taşbaş-5</b>
<b>1</b>	9,26	10,92	11,70	10,94	9,52
<b>2</b>	8,76	10,32	11,08	10,36	9,02
<b>3</b>	8,48	10,88	11,80	10,34	-
<b>4</b>	7,98	10,30	11,68	9,80	-
<b>5</b>	9,18	10,82	12,12	10,16	8,68
<b>6</b>	8,70	10,24	11,46	9,84	8,14
<b>Ort.</b>	<b>8,73</b>	<b>10,58</b>	<b>11,64</b>	<b>10,24</b>	<b>8,84</b>
<b>SD</b>	<b>0,47</b>	<b>0,32</b>	<b>0,35</b>	<b>0,42</b>	<b>0,58</b>

**Çizelge 4.2.** Elmalarda bulunan carbofuran miktarları (ppm)

	<b>çavsa-1</b>	<b>çavsa-2</b>	<b>çavsa-3</b>	<b>çavsa-4</b>	<b>çavsa-5</b>
<b>1</b>	2,46	22,34	25,64	17,40	17,36
<b>2</b>	2,74	24,90	28,58	19,52	19,36
<b>3</b>	2,30	26,14	28,10	14,02	20,22
<b>4</b>	2,22	-	-	15,44	22,54
<b>5</b>	-	18,54	-	14,86	16,40
<b>6</b>	-	20,66	22,64	16,56	18,28
<b>Ort.</b>	<b>2,43</b>	<b>22,52</b>	<b>26,24</b>	<b>16,30</b>	<b>19,03</b>
<b>SD</b>	<b>0,23</b>	<b>3,09</b>	<b>2,72</b>	<b>1,98</b>	<b>2,20</b>
	<b>ayaz-1</b>	<b>ayaz-2</b>	<b>ayaz-3</b>	<b>ayaz-4</b>	<b>ayaz-5</b>
<b>1</b>	31,08	-	-	30,14	26,72
<b>2</b>	34,64	-	20,98	33,60	29,80
<b>3</b>	44,78	-	29,56	-	27,96
<b>4</b>	-	-	-	24,14	31,16
<b>5</b>	40,32	-	25,80	30,56	27,34
<b>6</b>	44,94	-	28,76	34,06	30,48
<b>Ort.</b>	<b>39,15</b>	<b>-</b>	<b>26,28</b>	<b>30,50</b>	<b>28,91</b>
<b>SD</b>	<b>6,17</b>	<b>-</b>	<b>3,88</b>	<b>3,96</b>	<b>1,82</b>
	<b>b.oğlu-1</b>	<b>b.oğlu-2</b>	<b>b.oğlu-3</b>	<b>b.oğlu-4</b>	<b>b.oğlu-5</b>
<b>1</b>	20,02	15,74	-	23,04	-
<b>2</b>	22,32	16,76	18,50	25,70	21,86
<b>3</b>	17,44	16,94	17,82	19,26	23,72
<b>4</b>	19,44	18,90	19,86	21,48	26,46
<b>5</b>	-	16,92	20,46	20,00	24,76
<b>6</b>	18,48	18,86	22,82	22,28	27,60
<b>Ort.</b>	<b>19,54</b>	<b>17,35</b>	<b>19,89</b>	<b>21,96</b>	<b>24,88</b>
<b>SD</b>	<b>1,84</b>	<b>1,26</b>	<b>1,94</b>	<b>2,31</b>	<b>2,26</b>
	<b>y.baş-1</b>	<b>y.baş-2</b>	<b>y.baş-3</b>	<b>y.baş-4</b>	<b>y.baş-5</b>
<b>1</b>	-	19,42	21,86	19,92	17,88
<b>2</b>	-	21,64	24,38	22,20	19,94
<b>3</b>	10,74	25,48	24,26	22,06	16,92
<b>4</b>	12,16	-	-	24,60	18,86
<b>5</b>	13,82	22,46	20,66	-	18,10
<b>6</b>	-	25,04	23,02	18,88	20,18
<b>Ort.</b>	<b>12,24</b>	<b>22,81</b>	<b>22,84</b>	<b>21,53</b>	<b>18,65</b>
<b>SD</b>	<b>1,54</b>	<b>2,50</b>	<b>1,59</b>	<b>2,22</b>	<b>1,26</b>

**Çizelge 4.2. (devam)** Elmalarda bulunan carbofuran miktarları (ppm)

	kirefe-1	kirefe-2	kirefe-3	kirefe-4	kirefe-5
1	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-
<b>Ort.</b>	-	-	-	-	-
<b>SD</b>	-	-	-	-	-
	taşbaş-1	taşbaş-2	taşbaş-3	taşbaş-4	taşbaş-5
1	-	18,32	20,24	20,54	25,28
2	-	20,42	22,58	22,90	28,18
3	20,28	19,88	25,90	-	25,20
4	22,60	22,18	-	-	28,10
5	17,08	-	20,02	29,44	22,76
6	19,04	-	22,32	32,82	25,38
<b>Ort.</b>	<b>19,75</b>	<b>20,20</b>	<b>22,21</b>	<b>26,43</b>	<b>25,82</b>
<b>SD</b>	<b>2,31</b>	<b>1,59</b>	<b>2,37</b>	<b>5,69</b>	<b>2,05</b>

**Çizelge 4.3.**Elmalarda bulunan diazinon miktarları (ppb)

	çavsa-1	çavsa-2	çavsa-3	çavsa-4	çavsa-5
1	-	-	13,68	-	14,30
2	-	-	14,44	-	15,08
3	9,32	15,96	-	6,50	23,98
4	9,84	16,84	-	6,86	-
5	-	8,74	12,84	-	15,20
6	-	9,24	13,56	-	16,04
<b>Ort.</b>	<b>9,58</b>	<b>12,70</b>	<b>13,63</b>	<b>6,68</b>	<b>16,92</b>
<b>SD</b>	<b>0,37</b>	<b>4,30</b>	<b>0,66</b>	<b>0,25</b>	<b>3,99</b>

**Çizelge 4.3. (devam)** Elmalarda bulunan diazinon miktarları (ppb)

	<b>ayaz-1</b>	<b>ayaz-2</b>	<b>ayaz-3</b>	<b>ayaz-4</b>	<b>ayaz-5</b>
<b>1</b>	22,48	15,92	12,12	2,16	-
<b>2</b>	23,72	16,80	12,78	2,28	-
<b>3</b>	-	11,54	20,02	2,92	2,62
<b>4</b>	-	12,18	21,12	3,10	2,76
<b>5</b>	31,04	13,40	-	-	2,86
<b>6</b>	32,76	14,14	-	-	3,00
<b>Ort.</b>	<b>27,50</b>	<b>14,00</b>	<b>16,51</b>	<b>2,62</b>	<b>2,81</b>
<b>SD</b>	<b>5,15</b>	<b>2,06</b>	<b>4,72</b>	<b>0,46</b>	<b>0,16</b>
	<b>b.oğlu-1</b>	<b>b.oğlu-2</b>	<b>b.oğlu-3</b>	<b>b.oğlu-4</b>	<b>b.oğlu-5</b>
<b>1</b>	15,50	14,80	13,10	11,34	6,20
<b>2</b>	16,36	15,62	13,82	11,96	6,54
<b>3</b>	11,52	17,82	-	-	-
<b>4</b>	12,16	18,80	-	9,48	-
<b>5</b>	12,62	14,76	20,04	14,46	7,96
<b>6</b>	13,32	15,58	21,14	15,24	8,40
<b>Ort.</b>	<b>13,58</b>	<b>16,23</b>	<b>17,03</b>	<b>12,50</b>	<b>7,28</b>
<b>SD</b>	<b>1,93</b>	<b>1,68</b>	<b>4,15</b>	<b>2,35</b>	<b>1,07</b>
	<b>y.baş-1</b>	<b>y.baş-2</b>	<b>y.baş-3</b>	<b>y.baş-4</b>	<b>y.baş-5</b>
<b>1</b>	6,10	-	-	2,60	11,32
<b>2</b>	6,44	-	-	2,74	11,94
<b>3</b>	-	17,78	13,10	1,42	10,06
<b>4</b>	-	18,76	13,82	1,50	10,62
<b>5</b>	-	16,14	9,40	-	-
<b>6</b>	-	17,02	9,92	-	6,10
<b>Ort.</b>	<b>6,27</b>	<b>17,43</b>	<b>11,56</b>	<b>2,07</b>	<b>10,01</b>
<b>SD</b>	<b>0,24</b>	<b>1,11</b>	<b>2,22</b>	<b>0,70</b>	<b>2,30</b>

**Çizelge 4.3.(devam)** Elmalarda bulunan diazinon miktarları (ppb)

	<b>kirefe-1</b>	<b>kirefe-2</b>	<b>kirefe-3</b>	<b>kirefe-4</b>	<b>kirefe-5</b>
<b>1</b>	4,82	7,50	11,78	6,10	9,32
<b>2</b>	5,10	7,92	12,42	6,44	9,84
<b>3</b>	4,18	-	8,46	5,30	6,38
<b>4</b>	4,40	-	8,92	5,60	6,72
<b>5</b>	-	6,50	-	-	6,58
<b>6</b>	-	6,86	5,10	-	6,94
<b>Ort.</b>	<b>4,63</b>	<b>7,20</b>	<b>9,34</b>	<b>5,86</b>	<b>7,63</b>
<b>SD</b>	<b>0,41</b>	<b>0,64</b>	<b>2,93</b>	<b>0,51</b>	<b>1,53</b>
	<b>taşbaş-1</b>	<b>taşbaş-2</b>	<b>taşbaş-3</b>	<b>taşbaş-4</b>	<b>taşbaş5</b>
<b>1</b>	5,52	10,56	4,42	4,22	-
<b>2</b>	5,82	11,14	4,66	4,44	-
<b>3</b>	-	-	5,96	-	2,20
<b>4</b>	-	-	6,28	-	2,32
<b>5</b>	9,88	11,70	-	8,60	1,82
<b>6</b>	10,42	12,34	3,08	9,06	1,92
<b>Ort.</b>	<b>7,91</b>	<b>11,44</b>	<b>4,88</b>	<b>6,58</b>	<b>2,07</b>
<b>SD</b>	<b>2,60</b>	<b>0,76</b>	<b>1,29</b>	<b>2,61</b>	<b>0,23</b>

**Çizelge 4.4.** Elmalarda bulunan methidathion miktarları (ppm)

	<b>çavsa-1</b>	<b>çavsa-2</b>	<b>çavsa-3</b>	<b>çavsa-4</b>	<b>çavsa-5</b>
<b>1</b>	2,54	3,68	3,96	8,30	-
<b>2</b>	-	3,78	4,70	-	3,20
<b>3</b>	2,66	3,44	5,56	5,50	-
<b>4</b>	1,24	4,38	2,46	6,26	5,36
<b>5</b>	2,20	-	5,56	-	6,26
<b>6</b>	1,76	2,14	2,44	7,00	-
<b>Ort.</b>	<b>2,08</b>	<b>3,48</b>	<b>4,11</b>	<b>6,77</b>	<b>4,94</b>
<b>SD</b>	<b>0,59</b>	<b>0,83</b>	<b>1,42</b>	<b>1,19</b>	<b>1,57</b>

**Çizelge 4.4. (devam)** Elmalarda bulunan methidathion miktarları (ppm)

	<b>ayaz-1</b>	<b>ayaz-2</b>	<b>ayaz-3</b>	<b>ayaz-4</b>	<b>ayaz-5</b>
<b>1</b>	2,28	-	2,88	14,32	-
<b>2</b>	-	1,70	2,14	-	-
<b>3</b>	-	-	2,58	8,00	5,26
<b>4</b>	4,46	2,14	3,06	7,62	4,50
<b>5</b>	2,88	-	-	10,34	4,16
<b>6</b>	-	1,94	4,46	8,16	4,62
<b>Ort.</b>	<b>3,21</b>	<b>1,93</b>	<b>3,02</b>	<b>9,69</b>	<b>4,64</b>
<b>SD</b>	<b>1,13</b>	<b>0,22</b>	<b>0,88</b>	<b>2,80</b>	<b>0,46</b>
	<b>b.oğlu-1</b>	<b>b.oğlu-2</b>	<b>b.oğlu-3</b>	<b>b.oğlu-4</b>	<b>b.oğlu-5</b>
<b>1</b>	-	4,60	3,64	-	3,16
<b>2</b>	-	5,00	2,66	1,96	7,36
<b>3</b>	2,36	3,86	4,78	4,68	6,50
<b>4</b>	3,10	2,78	1,76	3,06	-
<b>5</b>	2,14	4,78	-	3,58	4,88
<b>6</b>	-	4,78	-	2,88	4,28
<b>Ort.</b>	<b>2,53</b>	<b>4,30</b>	<b>3,21</b>	<b>3,23</b>	<b>5,24</b>
<b>SD</b>	<b>0,50</b>	<b>0,84</b>	<b>1,30</b>	<b>1,00</b>	<b>1,69</b>
	<b>y.baş-1</b>	<b>y.baş-2</b>	<b>y.baş-3</b>	<b>y.baş-4</b>	<b>y.baş-5</b>
<b>1</b>	-	-	2,58	4,18	2,78
<b>2</b>	-	-	2,44	4,34	4,52
<b>3</b>	9,48	5,98	3,44	2,22	2,56
<b>4</b>	-	4,76	4,26	-	6,08
<b>5</b>	4,26	4,32	5,02	-	-
<b>6</b>	8,70	2,16	2,02	4,76	3,06
<b>Ort.</b>	<b>6,24</b>	<b>4,31</b>	<b>3,29</b>	<b>3,88</b>	<b>3,80</b>
<b>SD</b>	<b>3,38</b>	<b>1,59</b>	<b>1,17</b>	<b>1,13</b>	<b>1,49</b>
	<b>kırefe-1</b>	<b>kırefe-2</b>	<b>kırefe-3</b>	<b>kırefe-4</b>	<b>kırefe-5</b>
<b>1</b>	1,58	3,64	8,66	-	9,08
<b>2</b>	-	3,58	4,38	3,54	3,86
<b>3</b>	-	9,00	6,20	2,80	10,72
<b>4</b>	6,30	-	5,42	-	-
<b>5</b>	3,54	-	8,22	6,00	10,32
<b>6</b>	5,32	6,36	-	2,16	3,98
<b>Ort.</b>	<b>4,19</b>	<b>5,65</b>	<b>6,58</b>	<b>3,63</b>	<b>7,59</b>
<b>SD</b>	<b>2,08</b>	<b>2,59</b>	<b>1,83</b>	<b>1,68</b>	<b>3,41</b>

**Çizelge 4.4. (devam)** Elmalarda bulunan methidathion miktarları (ppm)

	<b>taşbaş-1</b>	<b>taşbaş-2</b>	<b>taşbaş-3</b>	<b>taşbaş-4</b>	<b>taşbaş-5</b>
<b>1</b>	3,96	4,62	4,04	8,40	-
<b>2</b>	-	4,84	3,46	10,24	7,26
<b>3</b>	4,42	5,54	-	9,98	6,12
<b>4</b>	4,46	7,52	-	-	5,86
<b>5</b>	-	5,28	8,16	7,42	9,54
<b>6</b>	3,24	5,44	6,00	4,06	4,08
<b>Ort.</b>	<b>4,02</b>	<b>5,54</b>	<b>5,42</b>	<b>8,02</b>	<b>6,57</b>
<b>SD</b>	<b>0,57</b>	<b>1,03</b>	<b>2,13</b>	<b>2,50</b>	<b>2,01</b>

**Çizelge 4.5.** Elmalarda bulunan parathion-methyl miktarları (ppm)

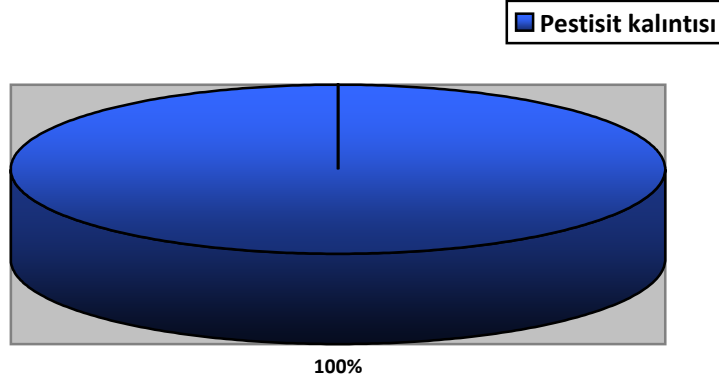
	<b>çavsa-1</b>	<b>çavsa-2</b>	<b>çavsa-3</b>	<b>çavsa-4</b>	<b>çavsa-5</b>
<b>1</b>	1,20	1,62	0,60	2,12	2,56
<b>2</b>	0,86	1,72	0,88	2,24	2,70
<b>3</b>	1,54	0,94	1,96	1,94	1,14
<b>4</b>	1,62	1,00	2,06	2,06	1,22
<b>5</b>	-	0,94	-	2,12	0,68
<b>6</b>	1,62	0,98	2,72	2,18	0,74
<b>Ort.</b>	<b>1,37</b>	<b>1,20</b>	<b>1,64</b>	<b>2,11</b>	<b>1,51</b>
<b>SD</b>	<b>0,33</b>	<b>0,37</b>	<b>0,88</b>	<b>0,10</b>	<b>0,90</b>
	<b>ayaz-1</b>	<b>ayaz-2</b>	<b>ayaz-3</b>	<b>ayaz-4</b>	<b>ayaz-5</b>
<b>1</b>	1,64	-	1,96	1,54	2,72
<b>2</b>	0,54	-	2,08	1,62	2,88
<b>3</b>	2,54	3,52	3,04	2,28	2,10
<b>4</b>	2,68	3,72	3,22	2,40	2,22
<b>5</b>	1,74	3,98	2,92	1,88	2,42
<b>6</b>	1,84	4,06	3,10	1,98	2,56
<b>Ort.</b>	<b>1,83</b>	<b>3,82</b>	<b>2,72</b>	<b>1,95</b>	<b>2,48</b>
<b>SD</b>	<b>0,77</b>	<b>0,25</b>	<b>0,55</b>	<b>0,34</b>	<b>0,30</b>

**Çizelge 4.5. (devam)** Elmalarda bulunan parathion-methyl miktarları (ppm)

	<b>b.oğlu-1</b>	<b>b.oğlu-2</b>	<b>b.oğlu-3</b>	<b>b.oğlu-4</b>	<b>b.oğlu-5</b>
<b>1</b>	1,84	-	1,68	2,32	4,60
<b>2</b>	1,94	2,34	1,78	2,46	4,86
<b>3</b>	0,90	1,94	2,76	0,88	3,74
<b>4</b>	0,96	2,06	2,90	0,94	4,02
<b>5</b>	-	0,86	-	1,06	3,46
<b>6</b>	2,66	1,28	1,64	1,12	3,42
<b>Ort.</b>	<b>1,66</b>	<b>1,70</b>	<b>2,15</b>	<b>1,46</b>	<b>4,02</b>
<b>SD</b>	<b>0,74</b>	<b>0,61</b>	<b>0,62</b>	<b>0,72</b>	<b>0,60</b>
	<b>y.baş-1</b>	<b>y.baş-2</b>	<b>y.baş-3</b>	<b>y.baş-4</b>	<b>y.baş-5</b>
<b>1</b>	3,96	1,36	1,04	-	-
<b>2</b>	4,20	1,08	1,10	2,26	-
<b>3</b>	-	1,58	3,04	4,86	1,30
<b>4</b>	-	1,66	1,34	-	1,38
<b>5</b>	2,26	-	-	3,08	2,72
<b>6</b>	2,40	2,68	-	3,26	2,88
<b>Ort.</b>	<b>3,21</b>	<b>1,67</b>	<b>1,63</b>	<b>3,37</b>	<b>2,07</b>
<b>SD</b>	<b>1,02</b>	<b>0,61</b>	<b>0,95</b>	<b>1,09</b>	<b>0,85</b>
	<b>kırefe-1</b>	<b>kırefe-2</b>	<b>kırefe-3</b>	<b>kırefe-4</b>	<b>kırefe-5</b>
<b>1</b>	1,92	1,62	2,34	2,00	2,08
<b>2</b>	1,36	1,72	2,46	2,12	2,20
<b>3</b>	-	2,48	2,32	1,96	-
<b>4</b>	-	2,62	2,44	2,06	-
<b>5</b>	1,22	1,50	-	2,44	3,52
<b>6</b>	-	1,52	-	2,58	3,72
<b>Ort.</b>	<b>1,50</b>	<b>1,91</b>	<b>2,39</b>	<b>2,19</b>	<b>2,88</b>
<b>SD</b>	<b>0,37</b>	<b>0,50</b>	<b>0,07</b>	<b>0,26</b>	<b>0,86</b>
	<b>taşbaş-1</b>	<b>taşbaş-2</b>	<b>taşbaş-3</b>	<b>taşbaş-4</b>	<b>taşbaş-5</b>
<b>1</b>	4,14	3,20	2,76	2,60	-
<b>2</b>	4,38	3,38	2,92	2,76	-
<b>3</b>	3,32	-	-	3,00	2,44
<b>4</b>	3,52	-	-	3,18	2,46
<b>5</b>	2,42	4,62	1,46	2,46	1,74
<b>6</b>	2,56	4,88	1,54	2,60	1,84
<b>Ort.</b>	<b>3,39</b>	<b>4,02</b>	<b>2,17</b>	<b>2,77</b>	<b>2,12</b>
<b>SD</b>	<b>0,80</b>	<b>0,85</b>	<b>0,78</b>	<b>0,27</b>	<b>0,41</b>



Elde edilen bulgulara göre analiziyapılan180 örneğin hepsinde yani %100'ünde araştırılan pestisitlerin kalıntısı tespit edilmiştir. Pestisit içeren örnek yüzdeleri Şekil 4.1'de verilmiştir.



**Şekil 4.1.** Pestisit içeren örnek yüzdeleri

Soğuk hava depolarından alınan elma örneklerdeki captan, carbofuran, diazinon, methidathion, parathion-methyl ortalama değerleri Çizelge 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, ve 4.10'da verilmiştir. Bununla ilgili ortalama değerlerin grafikleri Şekil 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

**Çizelge 4.6.** Elmadaki ortalama captan miktarları (ppm)

	<b>çavsa</b>	<b>ayaz</b>	<b>b.oğlu</b>	<b>y.baş</b>	<b>kırefe</b>	<b>taşbaş</b>
<b>1</b>	15,62	8,65	6,40	12,40	7,34	8,73
<b>2</b>	6,53	6,85	7,15	6,71	9,93	10,58
<b>3</b>	7,14	8,11	9,82	7,54	9,72	11,64
<b>4</b>	6,47	7,61	10,25	7,83	9,15	10,24
<b>5</b>	6,77	8,23	9,51	6,73	8,34	8,84
<b>Ort.</b>	8,51	7,89	8,63	8,24	8,90	10,01
<b>SD</b>	3,99	0,69	1,73	2,38	1,07	1,23

**Çizelge 4.7.** Elmadaki ortalama carbofuran miktarları (ppm)

	<b>çavsa</b>	<b>ayaz</b>	<b>b.oğlu</b>	<b>y.baş</b>	<b>kırefe</b>	<b>taşbaş</b>
<b>1</b>	-	39,15	19,54	12,24	-	19,75
<b>2</b>	22,52	26,28	17,35	22,81	-	20,2
<b>3</b>	26,24	30,50	19,89	22,84	-	22,21
<b>4</b>	16,30	28,91	21,96	21,53	-	26,43
<b>5</b>	19,03	-	24,88	18,65	-	25,82
<b>Ort.</b>	21,02	31,21	20,72	19,61	-	22,88
<b>SD</b>	4,31	5,57	2,84	4,46	-	3,11

**Çizelge 4.8.** Elmadaki ortalama diazinon miktarları (ppb)

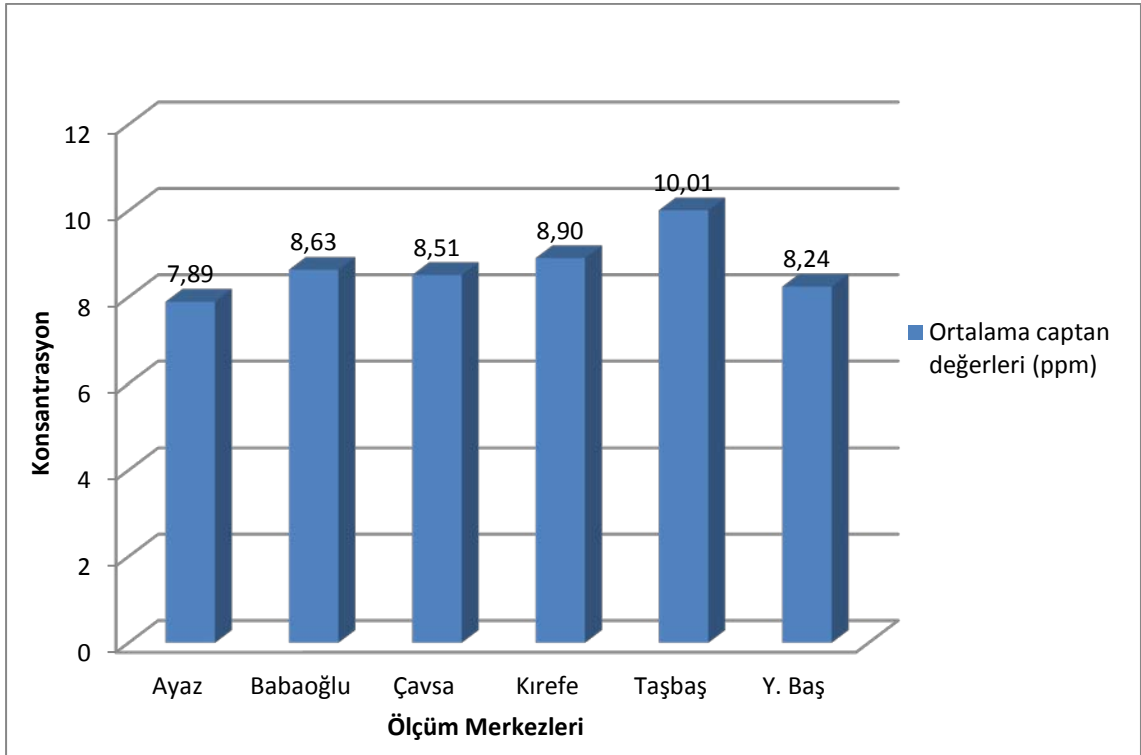
	<b>çavsa</b>	<b>ayaz</b>	<b>b.oğlu</b>	<b>y.baş</b>	<b>kırefe</b>	<b>taşbaş</b>
<b>1</b>	9,58	-	13,58	6,27	4,63	7,91
<b>2</b>	12,7	14,00	16,23	17,43	7,2	11,44
<b>3</b>	13,63	16,51	17,03	11,56	9,34	4,88
<b>4</b>	6,68	-	12,5	-	5,86	6,58
<b>5</b>	16,92	-	7,28	10,01	7,63	-
<b>Ort.</b>	11,90	15,26	13,32	11,32	6,93	6,64
<b>SD</b>	3,92	1,77	3,86	4,64	1,79	2,78

**Çizelge 4.9.** Elmadaki ortalama methidathion miktarları (ppm)

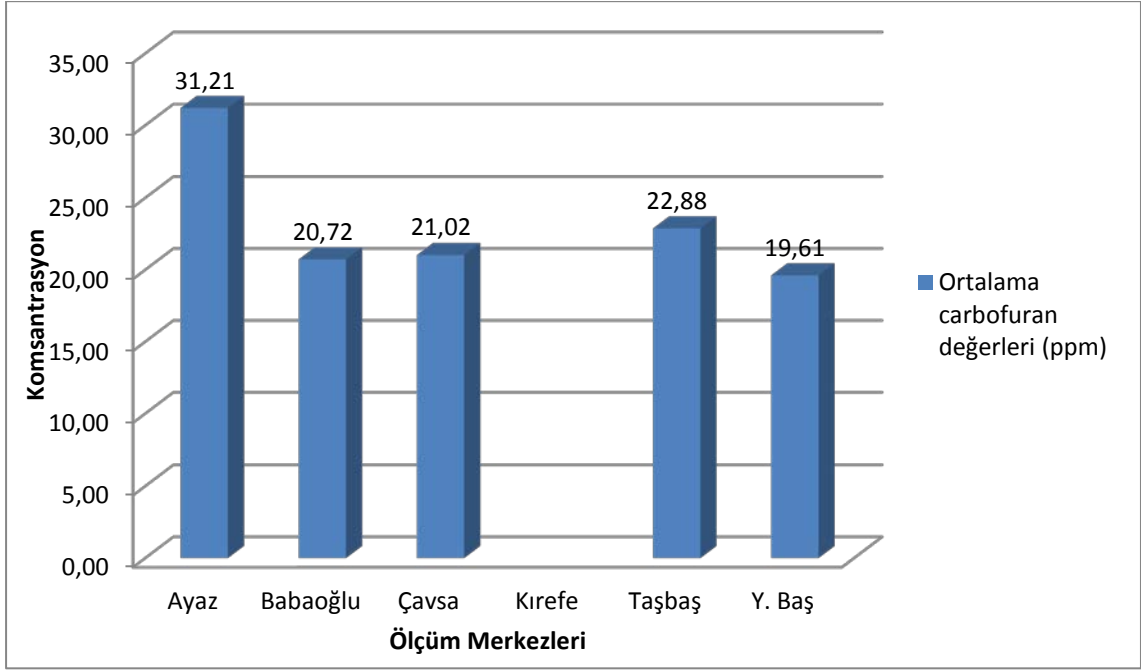
	<b>çavsa</b>	<b>ayaz</b>	<b>b.oğlu</b>	<b>y.baş</b>	<b>kırefe</b>	<b>taşbaş</b>
<b>1</b>	2,08	3,21	2,53	6,24	4,19	4,02
<b>2</b>	3,48	-	4,30	4,31	5,65	5,54
<b>3</b>	4,11	3,02	3,21	3,29	6,58	5,42
<b>4</b>	6,77	-	3,23	3,88	3,63	8,02
<b>5</b>	4,94	4,64	5,24	3,80	7,59	6,57
<b>Ort.</b>	4,28	3,62	3,70	4,30	5,53	5,91
<b>SD</b>	1,74	0,89	1,07	1,14	1,64	1,49

**Çizelge 4.10.** Elmadaki ortalama parathion-methyl miktarları (ppm)

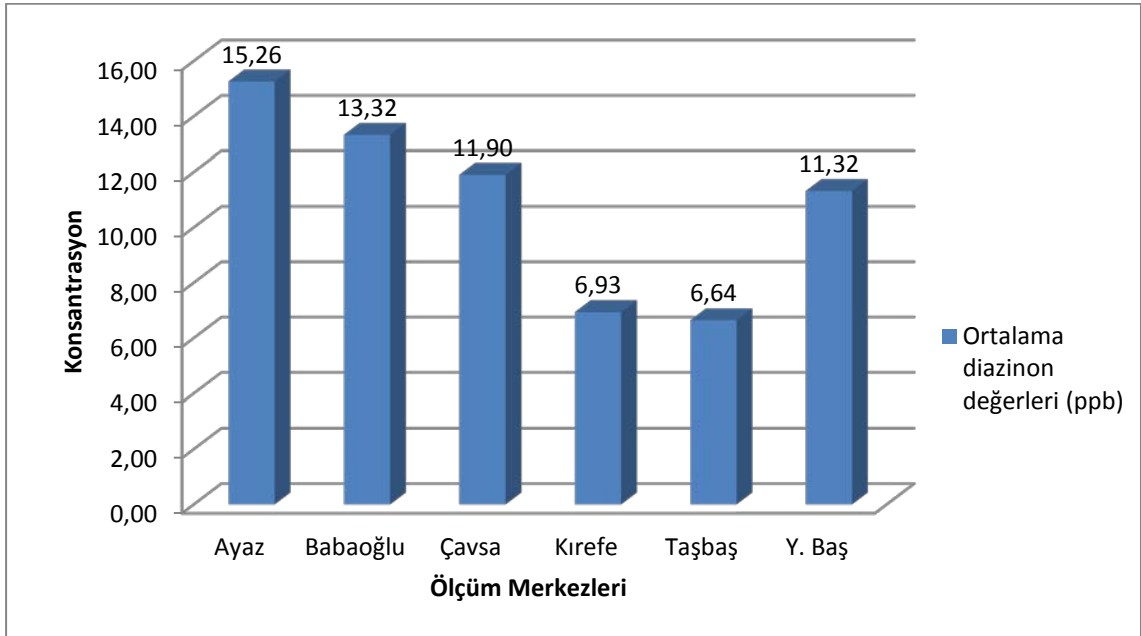
	<b>çavsa</b>	<b>ayaz</b>	<b>b.oğlu</b>	<b>y.baş</b>	<b>kırefe</b>	<b>taşbaş</b>
<b>1</b>	1,37	1,83	1,66	3,21	1,50	3,39
<b>2</b>	1,20	3,82	1,70	1,67	1,91	4,02
<b>3</b>	1,64	2,72	2,15	1,63	2,39	2,17
<b>4</b>	2,11	1,95	1,46	3,37	2,19	2,77
<b>5</b>	1,51	2,48	4,02	2,07	2,88	2,12
<b>Ort.</b>	1,57	2,56	2,20	2,39	2,17	2,89
<b>SD</b>	0,35	0,79	1,05	0,84	0,52	0,81



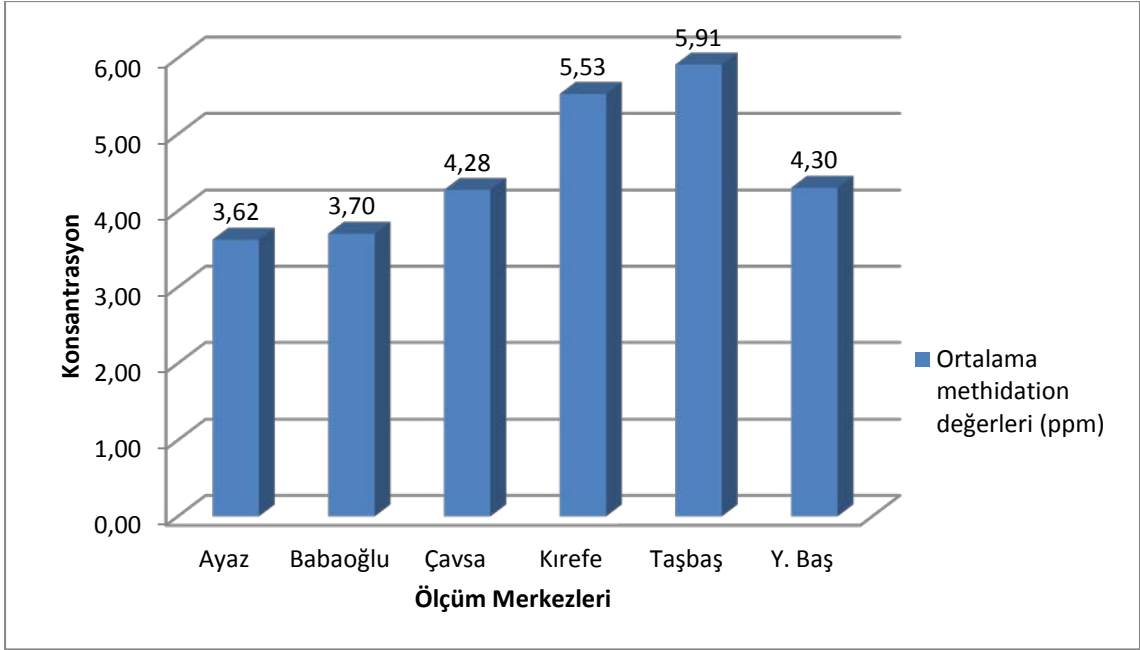
**Şekil 4.2.** Elmadaki ortalama captan miktarları (ppm)



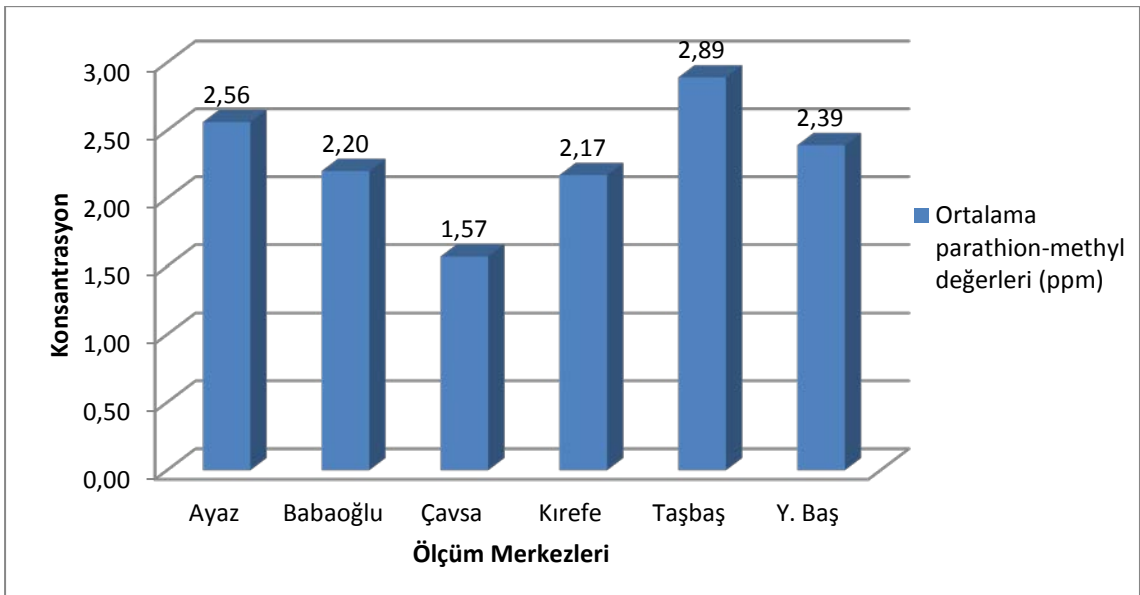
Şekil 4.3. Elmadaki ortalama carbofuran miktarları (ppm)



Şekil 4.4. Elmadaki ortalama diazinon miktarları (ppb)



Şekil 4.5. Elmadaki ortalama methidation miktarları (ppm)



Şekil 4.6. Elmadaki ortalama parathion-methyl miktarları (ppm)

Dünya çapında yapılan çalışmalara bakıldığında verimliliği artırmak adına muazzam miktarlarda pestisit kullanılmaktadır. Pestisit kullanımının en önemli sebeplerinden birisi de artan nüfusun beslenme ihtiyacını karşılamak amacıyla tarım zararlılarıyla mücadele etmektir. Ayrıca ürünlerin raf ömrünü uzatmak ve verimliliği artırmak amacıyla da pestisit kullanılmaktadır. Tüm bunlar göz önüne alındığında üreticiler hasat dönemine kadar pestisit kullanımına devam etmektedirler. Bu nedenle uygulanan pestisit, bekleme süresine uyulmadığı ihtimali kuvvetle muhtemeldir.

Ülkemiz Avrupa Birliği uyum sürecinde özellikle Tarım ve Hayvancılık konularına ciddi önem vermiştir. Bunların başında Zirai ilaçlarda reçete sistemi gibi yenilikler gelmektedir. Ayrıca çiftçi kayıt sistemi (ÇKS) ile üreticilerin kontrollü üretime geçişinde büyük adımlar atılmıştır. Ziraat mühendisleri tarafından verilen danışmanlık programları desteklenmiş ve kalıntı analizleri rutin bir biçimde standardize edilmiştir.

Dünyanın birçok yerinde tarımsal üretim yapılmaktadır. Dolayısıyla ithalatçı firmanın birçok seçeneği bulunmaktadır. Günümüzde ithalatçı firmanın pazarda kalıcı olabilmesi için ürün ekonomisinin yanı sıra güvenilir olması daha önemlidir. Bu rekabet ortamından özellikle GLOBALGAP sertifikasına sahip ürünlerin öncelikli olduğu ve kalıntısız ürünlerin tercih edildiği bilinmektedir.

Bir tarım ülkesi olan ülkemizin hem tarımsal verimini hem de ihracatını artırmak için bilinçli pestisit kullanımının yanı sıra gerekli kültürel önlemlerin de eksiksiz yapılması gerekmektedir. GLOBALGAP uygulamalarına tabi üreticilerin bu gereksinimleri yerine getirdiği garanti edilmektedir. Ülke çapında GLOBALGAP sertifika ve uygulama programlarına dahil olma oranını arttırmak, hem kaliteyi hem güvenceyi beraberinde getirecektir.

Bizim çalışmamızda araştırılan 5 maddenin (captan, carbofuran, diazinon, methidathion, parathion-methyl) hepsinin elmada kullanımı AB standartlarına göre yasaktır. Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Yönetmeliğine göre captan maddesi hariç diğer 4 madde kullanımı yasaklı pestisitler listesinde yer almaktadır. Captan maddesinin TGK yönetmeliğine göre maksimum kalıntı limiti 3mg/kg'dır.

Bizim çalışmamızda yasaklı pestisitlerin hepsinin elma örneklerinde çıkması ve captan maddesinin bütün örneklerde maksimum kalıntı limitinin üzerinde olması bu çalışmanın önemini göstermektedir. Bu sonuçlara göre çiftçilerimizin tarımsal ilaçlama konusunda yeterli bilince sahip olmadıkları kanaatindeyiz.

## 5. SONUÇ

Ülkemiz ekonomisinde tarımın yeri çok büyüktür. Karaman tarımında elma ihracatı önemli bir yere sahiptir. Karamanda hasat edilen elmaların büyük çoğunluğu Karaman ilinde bulunan soğuk hava depolarında muhafaza edilmektedir. Elmalar hem yurt içine satılmakta hem de yurt dışına ihraç edilmektedir. Karaman'da üretimi gerçekleşen elmalar başta Arap ülkeleri, AB ve Rusya'ya ihraç edilmektedir. Yapılan çalışmada soğuk hava depolarındaki elmaların tamamında araştırılan 5 pestisit kalıntısı analizler sonucunda tespit edilmiştir. Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Yönetmeliği 2014 yılında yayınlanmıştır. Bu yönetmeliğe göre araştırması yapılan ve kullanımı yasaklanan pestisitlerden carbofuran, diazinon, methidathion, parathion-methyl bütün örneklerde tespit edilmiştir. Türkiye'de kullanımı yasak olmayan captan maddesi 180 örneğin hepsinde çıkmıştır. Bütün örneklerde TGK yönetmeliğince belirlenen üst limitlerin üzerinde captan maddesi tespit edilmiştir. Ülkemiz insanının gıda güvenirliliğinin sağlanması, çevreyi ve dış ticaretimizi koruyabilmek amacıyla pestisit kullanımı çok bilinçli ve kontrollü yapılmalıdır. AB ve ABD de çevreyi ve sağlığı olabildiğince az etkileme potansiyelindeki düşük riskli ya da çevre dostu pestisitlere öncelik verilmektedir. Ülkemizde ise hem ruhsatlandırmada hem de tüketimlerinin desteklenmesinde, çevre dostu pestisitlere öncelik verilmemektedir. AB ülkelerinin tüketecekleri yiyecekler konusunda ne ölçüde titiz oldukları ve nasıl denetimler yaptıkları tüm dünyaca bilinmektedir. Almanya ve Fransa gibi gelişmiş ülkelerden AB'ye gönderilen ürünlerden de uygun bulunmayan parti sayısının neredeyse Türkiye'den gidenlerin yarısı kadar olduğu dikkate alındığında, ülkemiz insanının gıda güvenliği açısından durumu, ciddiyetle değerlendirilmesi gereken bir konudur.

Bu nedenle, başta insan sağlığı olmak üzere, Avrupa Birliği ve Rusya'ya ihracatı yapılan ürünlerin geri dönmesini önlemek amacıyla tedbir alınmalıdır. İnsanımızın sağlığını korumak açısından iç piyasaya sürülen ürünlerin zaman zaman pestisit analizlerinin yapılması üreticilerin ve tüccarların bu konuda bilinçlendirilmesi ve uyarılması gerekmektedir. Bu konu ile ilgili resmi kurumlarla irtibata geçilerek gerekli önlemlerin acilen alınması sağlanmalıdır.

## 6. KAYNAKLAR

- Aksu, P., 2007. Meyve ve Sebzelerdeki Pestisit Kalıntılarının Tayininde Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi (GC/MS) ile Çoklu Kalıntı Analiz Yönteminin Geliştirilmesi. *Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.*
- Anonim, 2008. <http://kutuphanem.com>.
- Anonymous, 2004. European Commission on Guidance document on Residue analytical method, EC SANCO/825/00 rev.7, 17/03/2004, 16 pages.
- Ay, R., Yaşar, B., Demirözer, O., Aslan, B., Yorulmaz, S., Kaya, M. ve Karaca, İ., 2007. Isparta İli Elma Bahçelerinde Yaygın Kullanılan Bazı Kalıntı Düzeylerinin Belirlenmesi. *Türkiye Entomoloji Dergisi*, 31(4), 297-306.
- Balayiannis, G.P., Anagnostopoulou, H. and 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.
- Berrada, H., Font, G. ve Molto, J.C., 2006. "Determination of Urea Pesticide Residues in Vegetable, Soil and Water Samples" *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 33(1):19-41.
- Blasco, C., Font, G. ve 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.
- Capras, P. ve Conte, E., 2001. Pesticide residues in grapes and wine in Italy. *Food Additives and Contaminants*, 18 (10): 880-885 OCT.
- Cunha, S.C., Lehotay, S. J., Mastovska, K., Fernandes, J.O., Beatriz, M. ve 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. ve 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. ve 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.



- Ersoy, L., Obalı, M., Cesur, Z. ve Özkırmırlı, S.,1989. *Aletli Analiz Yöntemleri II Kromatografi Okulu*, T.M.M.O.B. Kimya Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi
- Görmez, E., 2012. Alaşehir(Manisa) Bölgesi Bağ Alanlarında Kullanılan Bazı Pestisit Kalıntılarının Tayini. *Yüksek Lisans Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Muğla.
- Granby, K., Andersen, J.H. ve Christensen, H.B., 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.
- Gündüz, T., 1993. *Kantitatif Analiz Ders Kitabı*, Bilge Yayıncılık, 4. Baskı, Bölüm 25 Kromatografi, 387, 403-404. Ankara.
- Gürcan, T., 2001. *Tarımsal İlaç Kalıntıları ve Önemi*, *Dünya Gıda Dergisi*, Mayıs 67-72
- Güvener, A., Günay, Y. ve Sevimtuna, C., 1965.İktisadi önemi haiz meyva çeşitlerinden elmada ilaç bakiyeleri üzerinde araştırmalar, *Bit. Kor. Bül.* 5 (1): 40-46.
- Güvener, A., Küçükkalıpçı, F., Koçer, F. ve Nurlu, K., 1986. Gıda maddelerinde tarımsal ilaç bakiyelerinin araştırılması, *TUBİTAK, TOAG/497*, 1-71.
- Haktanır, K. veArcak, S., 1998. Çevre Kirliliği. *Ankara Üniv. Ziraat Fak. Yayınları* No:1503, Ders Kitabı No:457, ISBN 975-482-451-7, 323.
- Hogenboom, A.C., Hofman, M.P., Kok, S.J., Niessen, W.M.A. ve Brinkman, U.A., 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. ve 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. ve 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.
- Öğüt, S., 2012. Isparta yöresinde kullanılan bazı pestisitlerin elma - kirazlardaki pestisit kalıntıları ve bu ürünlerin tarımında çalışan tarım işçilerinin kan parametrelerine etkilerin belirlenmesi. *Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.
- Örnek, H., 2008. Ege Bölgesi Bağlarından Elde Edilen Yaş ve Kuru Üzümlerde Bazı Pestisit Kalıntılarının ve Risk Durumunun Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 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. ve 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.
- Payâ, P., Anastassiades, M., Mack, D., Sigalova, Î., Tasdelen, B., Oliva, J. ve Barba, A., 2007. Analysis of pesticide residues using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) pesticide multiresidue in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection. *Anal Bioanal Chem.* , 389: 1697-1714.
- Rau, J.G. ve Wooten, D.C., 1980. Environmental impact analysis handbook, NewYork: *McGraw-Hill*.
- Scordino, M., Sabatino, L., Traulo, P., Gagliano,G., Gargano, M., Pantô, V. ve Gambiano,G. L., 2008. LC / MS / MS detection of fungicide guazatine residues for quality assessment commercial citrus fruit. *Eur Food Res. Technol*, 227: 13391347.
- Seven, Ü., 2006. Gıda Örneklerinde Aromatik Aminlerin Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi (GC-MS) İle Tayinlerinde Katı Faz Ekstraksiyonu Uygulamaları. *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Skoog, D.A., Holler F.J. ve Nieman, T.A., 1998. Principles of Instrumental Analysis, Editörler: Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., Moleküler Kütle Spektrometri, Enstrümantal Analiz İlkeleri, *Bilim Yayıncılık*, Ankara, syf: 258, 498-518.
- Tağa, Ö.,2007. Ege ve Akdeniz Bölgelerinde yetişen narenciye ürünlerindeki pestisit kalıntı düzeylerinin belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. Namık Kemal Üniversitesi, 83 s, Tekirdağ.
- 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.
- Taylor, M.J., Hunter, K., Hunter, K.B., Lindsay, D. ve 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.
- Tunur, Ç., 2009. Hatay İlinin Çeşitli Bölgelerinde Yetiştirilen Sebze ve Meyvelerdeki Pestisit Kalıntılarının İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.

- Turabi, M.S., 2004. Türkiye' de tarımsal ilaç tescil ve ruhsat sistemi. *Tarımsal İlaçlar ve Organik Tarım Konferansı*. KTMMOB Ziraat Mühendisliği Odası, Lefkoşe, KKTC.
- Türköz, B.G., 2010. Meyve ve sebzelerdeki pestisit kalıntılarının LC/MS/MS, ve GC [çoklu-detektörlere ( $\mu$ -ecd, msd, dual-fpd) sahip gaz kromatografisi] ile eş-zamanlı tayini için hızlı, ucuz, kolay, güvenli, etkili, kesin (hukgek) sonuç veren ekstraksiyon ve analiz yönteminin geliştirilmesi. *Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir.
- Yiğit, V., 1975. Şeftali sularında bazı organik fosforlu pestisit kalıntıları üzerinde araştırmalar. *TÜBİTAK Marmara Bil. Araş. Ens.*, Yayın No: 6, 81s.
- Yücel, Ü., 2007. Pestisitlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri. *Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Nükleer Kimya Bölümü*.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : İhsan SERİN  
Doğum Tarihi ve Yeri: 25.03.1978 / ERDEMLİ  
Medeni Hali : Evli  
Yabancı Dili : İngilizce  
Telefon : 0 505 588 21 23  
e-mail : ihsanserin78@hotmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü	2000
Lise	Erdemli Lisesi	1995

### İş Deneyimi:

Yıl	Yer	Görev
2000-2001	Mervenur Temizlik Ürünleri Limited Şirketi	Kimyager
2002-	Milli Eğitim Bakanlığı	Öğretmen, İdareci