

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

**GIDALARDA BULUNABİLECEK BAZI PESTİSİTLERİN BOZUNMA
ÜRÜNLERİNİN BELİRLENMESİ İÇİN METOT GELİŞTİRİLMESİ VE
METODUN VALİDASYONU**

Çağdaş KIZIL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA BÖLÜMÜ ANABİLİM DALI**

2016

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

**GIDALARDA BULUNABİLECEK BAZI PESTİSİTLERİN BOZUNMA
ÜRÜNLERİNİN BELİRLENMESİ İÇİN METOT GELİŞTİRİLMESİ VE
METODUN VALİDASYONU**

Çağdaş KIZIL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA BÖLÜMÜ ANABİLİM DALI**

**Bu tez FYL-2015-388 Proje numarasıyla, Akdeniz Üniversitesi Bilimsel
Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.**

2016

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GIDALARDA BULUNABİLECEK BAZI PESTİSİTLERİN BOZUNMA
ÜRÜNLERİNİN BELİRLENMESİ İÇİN METOT GELİŞTİRİLMESİ VE
METODUN VALİDASYONU

Çağdaş KIZIL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA BÖLÜMÜ ANABİLİM DALI

Bu tez ~~11/09~~2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/~~Oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Edip BAYRAM

Doç. Dr. Lokman AYAZ

Doç Dr. İrfan TURHAN



ÖZET

GIDALARDA BULUNABİLECEK BAZI PESTİSİTLERİN BOZUNMA ÜRÜNLERİNİN BELİRLENMESİ İÇİN METOT GELİŞTİRİLMESİ VE METODUN VALİDASYONU

Çağdaş KIZIL

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Edip Bayram
Temmuz 2016, 58 sayfa

Bu çalışmada, Ultra Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi-Tandem Kütle Spektrometresi (UHPLC-MS/MS) cihazı kullanılarak karbamat sınıfındaki pestisitlerden olan aldicarb, carbofuran, pirimicarb ve thiophonate-metil pestisitlerinin belirli bir süre ve farklı sıcaklıklarda metabolitlerine dönüşümleri incelenmiştir. Bu bağlamda içeriğinde pestisit etken maddesi olmadığını bildiğimiz domates numunesine, belirli bir konsantrasyonda, araştırma konusu olan pestisit karışımından enjekte edilmiştir. Bu pestisitler ve pestisit metabolitlerinin tespiti için metot geliştirilmiştir. Ayrıca geliştirilen metodun ölçüm sonuçlarının doğru, tekrarlanabilir ve ulusal ve uluslararası boyutta karşılaştırılabilir olması için validasyon çalışması yapılmıştır.

Çalışma kapsamında kullanılan pestisitler, tarımsal mücadelede kullanılan ve kromatografik ayrımı iyi bir şekilde gözlemlenebilen pestisitlerdir. Çalışma kapsamında ülkemizde ihracat yüzdesi yüksek olan ve degradasyon ürünlerini daha iyi görebileceğimizi düşündüğümüz domates matriksi kullanılmıştır. Ekstraksiyon yöntemi olarak kalıntı analizlerinde yaygın bir şekilde kullanılan QuEChERS yöntemi kullanılmıştır. Ekstraktların analizi UHPLC-MS/MS cihazında gerçekleştirilmiştir. Analiz kapsamındaki pestisitlere ait ana ve parçalanma iyonları belirlenmiştir. Metot optimizasyonu çalışması sürekli denemelerle kromatografik ayrımının en iyi şekilde gözlemlendiği değerler dikkate alınarak yapılmıştır.

Cihaz parametreleri; piklerin ayrımını, şiddetini, alıkonulma süresini en uygun sonuçların elde edildiği değerleri gerçekleştirebilecek şekilde belirlenmiştir. Metodun doğruluğunu ve güvenilirliğini sağlamak için metot validasyonu çalışması yapılmıştır. Sonuçlar, uluslararası direktiflere uygun bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELER: UHPLC-MS/MS, pestisit, metabolit, validasyon

JÜRİ: Yrd. Doç. Dr. Edip BAYRAM (Danışman)
Doç. Dr. Lokman AYZ
Doç. Dr. İrfan TURHAN

ABSTRACT

DEVELOPMENT A METHOD FOR DETERMINATION OF SOME DEGRADATION PRODUCTS OF PESTICIDES WHICH CAN BE FOUND IN FOOD AND VALIDATION OF THE METHOD

Çağdaş KIZIL

MSc Thesis in Chemistry
Supervisor: Asst. Prof. Dr. Edip Bayram
July 2016, 58 pages

In this study, aldicarb, carbofuran, pirimicarb and thiophonate-methyl pesticides these are the pesticides in the carbamate class, has been examined for a certain period of time and at different temperatures metabolite conversion with using Ultra-High Pressure Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (UHPLC-MS / MS). To do this, the mixture of pesticide at particular concentration which is the subject of research have been injected to tomato samples we have already know that there is no pesticide active ingredient. Methods have been developed for the determination of pesticides and pesticide metabolite. Moreover, validation study was carried out to get correct, repeatable and comparable measurement results of the developed method in national and international dimension.

The pesticides used in the study, are the ones that can be used in agricultural struggle and chromatographic separations of them can be observed quite good way. In the study, the high tomato matrix degradation products are used to get a better and view of percentage of exports in our country. As Extraction Method, QuEChERS method was used that is widely used in the residual analysis. Analysis of the extracts were carried out by UHPLC-MS / MS. The main and fragmentation ions which belong to pesticide under analysis were determined. Method optimization study was done by taking into account of constant experimentation, with the best observeable amounts of chromatographic separation.

The unit parameters are determined according to the optimal peak separation and intensity, to get results of the retention time can be obtained. Method validation study was done to ensure the accuracy and reliability of the method. The results were found acceptable according to international directives.

KEYWORDS: UHPLC-MS/MS, pesticide, metabolite, validation

COMMITTEE: Asst. Prof. Dr. Edip Bayram (Supervisor)
Assoc. Prof. Dr. Lokman AYZAZ
Assoc. Prof. Dr. Irfan TURHAN

ÖNSÖZ

Pestisitler, dünya çapında tarım alanında ürün verimliliğini artırmak için kullanılmaktadır. Kullanımları tarımsal üretimde verim artışı sağlamasına rağmen, bu maddeler insan ve çevre sağlığına ciddi zararlar vermektedir. Pestisitlerin çeşitli yollarla parçalanması sonucu oluşan pestisit metabolitlerinin bir kısmı pestisitlerden daha toksik etkiye sahipken bir kısmının ise aynı toksik etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Ayrıca, bu metabolitlerin büyük bir kısmının pestisit ana molekülüne göre doğada kalıcılık süresi daha yüksektir. Bu özellikleri sebebi ile pestisit metabolitlerinin tespit edilmesi için uygun analitik yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, karbamat sınıfı pestisitlerinden olan aldicarb, carbofuran, pirimicarb ve thiophanate-metil pestisitlerinden oluşan karışımın domates numunesine enjeksiyonu gerçekleştirilmiş ve farklı depolama koşullarında bu pestisitlerin metabolitlerine dönüşümü incelenmiştir. Ayrıca, bu pestisitlerin metabolitlerinin belirlenebilmesi için UHPLC-MS/MS cihazında metot geliştirilmiş ve bu metodun validasyonu yapılmıştır.

Öğrencilik yıllarımdan bu yana sahip olduğu tüm bilgi birikimi ve deneyimi ile çalışmalarında bana yardımcı olan, bilime ve bilimsel çalışmalara katkıda bulunmak için yaptığı çabalar ile yol göstericim ve büyüğüm, çalışmalarında büyük bir sabır ve emek ile desteğini bir an olsun esirgemeyen, tanımaktan büyük bir mutluluk ve gurur duyduğum danışman hocam Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Edip BAYRAM'a

İş hayatına atıldığım günden beri maddi manevi her türlü desteklerini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, tez çalışmalarımın gerçekleşmesinde çok büyük emek ve katkıları olan, varlıkları bana güç veren meslek büyüklerim Akdeniz Üniversitesi Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi çalışanları Sayın Taner ERKAYMAZ ve Timur TONGUR'a,

Tez çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen Ramazan DAĞTAŞ, Firdevs MERT ve Neşe GÜVEN'e

Varlıklarından büyük bir mutluluk duyduğum, en güzel ve en içten paylaşımlarımı gerçekleştirdiğim, tez çalışmamda da destekleri ile bana büyük güç veren Mustafa PARLAK ve Esra KAVASOĞLU'na,

Tez çalışmamın gerçekleşmesinde gerekli ekonomik desteği sunan Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine,

Beni bugünlere getiren, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, akademik çalışma hayatımda en büyük destekçilerimden olan AİLEM'e en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI	3
2.1. Pestisitler	3
2.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması.....	4
2.2.1. Pestisitlerin hedef alınan organizmaya göre sınıflandırılmaları	4
2.2.2. Pestisitlerin kimyasal gruplarına göre sınıflandırılmaları	6
2.3. Türkiye’de Pestisit Kullanımı	13
2.4. Pestisitlerin İnsan ve Çevre Üzerindeki Etkileri	14
2.5. Gıda Maddelerindeki Pestisit ve Pestisit Ayrıştırma Ürünlerinin Analizi	16
2.6. Gıda Numunelerindeki Pestisit Kalıntı Analizinde Ön İşlemler.....	17
2.7. Karbamat Grubu Pestisit Metabolitlerinin Tespit Edilmesine Yönelik Yapılan Çalışmalar	18
3. MATERYAL ve METOT.....	21
3.1. Materyal.....	21
3.2. Metot	22
3.2.1. Örneklerin analiz işlemleri	22
3.2.2. Standartların hazırlanması	23
3.2.3. Hareketli fazların hazırlanması	24
3.2.4. UHPLC-MS/MS analizleri	24
3.2.5. Metot validasyonu	24
3.2.5.1. Tayin Sınırı (Limit of Detection-LOD) ve Ölçüm Sınırı (Limit of Quantification-LOQ)	25
3.2.5.2. Doğrusallık	25
3.2.5.3. Doğruluk ve kesinlik	25
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	27
4.1. UHPLC-MS/MS Analizleri.....	27
4.1.1. Pestisitlere ait ana iyon kütleleri, parçalanma sonucu oluşan ürün iyonların kütleleri ve çarpışma enerjilerinin belirlenmesi	27
4.1.2. Gradyen programının oluşturulması	28
4.1.3. Pestisit ana moleküllerine ve metabolitlerine ait kalibrasyon eğrileri ...	32
4.2. Tespit Sınırı (LOD) ve Ölçüm Sınırı (LOQ) değerlerinin belirlenmesi	35
4.3. Doğruluk ve Kesinlik	37
4.4. Gerçek Domates Numunelerindeki Pestisit Metabolitlerinin Belirlenmesi.....	38
4.5. Öneriler.....	42
5. SONUÇLAR	44
6. KAYNAKLAR	45
7. EKLER.....	52
Ek 1: Antalya’dan Avrupa Birliğine sebze ve meyve ihracatında RASFF kapsamında son üç yılda alınan bildirimler.....	52

Ek 2: 2015 yılında, 28.10.2015 tarihine kadar hasat öncesi tavsiye dışı çıkan pestisit kalıntısı türleri, uygulandıkları ürün grupları ve alındıkları bölgeler	53
Ek 3: 2015 yılı 28.10.2015 tarihine kadar Antalya İl Gıda Tarım ve Hayvancılık yetkililerinin yaptığı denetimlerde elde edilen MRL üstü pestisit türleri, denetim tarihleri, uygulandıkları ürün grupları ve alındıkları bölgeler	56
Ek 4: Antalya İl Gıda Tarım ve Hayvancılık İl Müdürlüğü'nün pestisit kalıntısı denetim ve izleme faaliyetleri sonuç tablosu	58

ÖZGEÇMİŞ

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

µg	: mikrogram
µL	: mikrolitre
µm	: mikrometre
mg	: miligram
gr	: gram
kg	: kilogram
L	: litre
mM	: milimolar
ml	: mililitre
mPa	: mili Paskal
mm	: milimetre
mmHg	: milimetre civa
°C	: celcius
eV	: elektronvolt
dk	: dakika

Kısaltmalar

ASE	: Hızlandırılmış Çözücü Ekstraksiyonu
DDT	: Diklorofeniltrikloretan
EEG	: Elektroensefalografi
EFSA	: Avrupa Gıda Güvenliği Kodeksi
EPA	: Çevre Koruma Örgütü
ESI	: Elektron Sprey İyonizasyon
FAO	: Gıda ve Tarım Örgütü
FERA	: Gıda ve Çevre Araştırma Ajansı
HCH	: Hekzaklorosikloheksan
HPLC	: Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi

GC	: Gaz Kromatografisi
IPM	: Entegre ve Zararlı Yönetimi
LC	: Sıvı Kromatografisi
LLE	: Sıvı-sıvı ekstraksiyonu
LC ₅₀	: Ortalama Öldürücü Konsantrasyon
LD ₅₀	: Ortalama Öldürücü Doz
LOD	: Tespit Sınırı
LOQ	: Ölçüm Sınırı
MAE	: Mikrodalga Ekstraksiyonu
MRL	: Maksimum Kalıntı Sınırı
MS	: Kütle Spektrometresi
MSPD	: Matriks-Katı Faz Dağılımı
PSA	: Primer Sekonder Amin
RASFF	: Gıda ve Yemde Hızlı Alarm Bildirim Sistemi
r ²	: Korelasyon Katsayısı
RPLC	: Ters Faz Sıvı Kromatografisi
RSD	: Relatif Standart Sapma
RT	: Alıkonma zamanı
SD	: Standart Sapma
SFE	: Süperkritik Sıvı Ekstraksiyonu
SPE	: Katı-Sıvı Ekstraksiyonu
SPME	: Katı-sıvı mikro Ekstraksiyonu
SOX	: Soxhlet Ekstraksiyonu
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
TQ	: Triple Quadrupole
UHPLC	: Ultra Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
UNIDO	: Birleşmiş Milletler Sınai Kalkınma Örgütü
UV	: Ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Aldicarb pestisiti molekül yapısı	9
Şekil 2.2. Aldicarb-sülfon ve aldicarb-sülfoxide molekül yapısı.....	9
Şekil 2.3. Pirimicarb pestisiti molekül yapısı	10
Şekil 2.4. Pirimicarb-desmetil ve pirimicarb-desmetil formamido pestisiti molekül yapısı.....	10
Şekil 2.5. Thiophonate-metil pestisiti molekül yapısı	11
Şekil 2.6. Carbofuran pestisiti molekül yapısı	12
Şekil 2.7. Carbofuran pestisit molekül yapısı	12
Şekil 2.8. Carbofuran-3-hidroksi pestisiti molekül yapısı	13
Şekil 3.1. Modifiye QuEChERS yöntemi ile analiz işlem basamakları	23
Şekil 4.1. Başlangıçta kullanılan gradyen programı	29
Şekil 4.2. İlk uygulanan gradyen programı ile edinilen aldicarb, carbofuran, pirimicarb ve thiophanate-metil pestisitlerine ait kromatogramlar.....	29
Şekil 4.3. Analizlerin yapıldığı, UHPLC-MS/MS cihazında hazırlanan gradyen programı	30
Şekil 4.4. Çalışma Kapsamında Kullanılan Gradyen Programı ile Elde Edilen Aldicarb, Carbofuran, Pirimicarb ve Thiophanate-metil Pestisitlerine ait Kromatogramlar	30
Şekil 4.5. Aldicarb-sülfon, aldicarb-sülfoxide, carbofuran-3-hidroksi, pirimicarb-desmetil, pirimicarb-desmetilformamido ve carbofuran-3-hidroksi pestisit metabolitlerine ait kromatogramlar.....	31
Şekil 4.6. Carbofuran ve Thiophonate-metil pestisitine ait kalibrasyon eğrisi.....	33
Şekil 4.7. Pirimicarb ve Aldicarb pestisitine ait elde edilen kalibrasyon eğrisi	34
Şekil 4.8. Pirimicarb-desmetil formamido ve Carbofuran-3-hidroksi pestisitine ait kalibrasyon eğrisi	34
Şekil 4.9. Pirimicarb-desmetil ve Carbofuran-3-hidroksi pestisit metabolitine ait kalibrasyon eğrisi.....	34
Şekil 4.10. Aldicarb-sülfon ve Aldicarb-sülfoxide pestisit metabolitine ait kalibrasyon eğrisi	35
Şekil 4.11. Numunelerin 8. hafta -18 °C karanlık, 5 °C karanlık, 20 °C karanlık ve 20 °C aydınlık koşullarında bekletilmesi sonucu oluşan kromatogramlar	38
Şekil 4.12. Farklı sıcaklıktaki depolama koşullarında bekleme sonucu aldicarb pestisitinden metaboliti olan aldicarb sülfoksit'in oluşum eğrisi.....	40
Şekil 4.13. Farklı sıcaklıktaki depolama koşullarında bekleme sonucu aldicarb pestisitinden metaboliti olan aldicarb sülfon'un oluşum eğrisi.....	41
Şekil 4.14. Farklı sıcaklıktaki depolama koşullarında bekleme sonucu thiophanate-metil pestisitinden metaboliti olan carbofuran-3-hidroksi'in oluşum eğrisi.....	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Pestisit standartlarının saflıkları ve saklama koşulları.....	22
Çizelge 4.1. Araştırma konusu olan pestisit ve pestisit metabolitlerinin ana iyon kütleleri, ürün iyon kütleleri ve çarpışma enerjileri	28
Çizelge 4.2. Pestisit ve pestisit metabolitlerine ait alıkonma zamanları	32
Çizelge 4.3. Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması	33
Çizelge 4.4. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğru denklemleri korelasyon katsayıları	35
Çizelge 4.5. Her bir pestisite ait hesaplanan LOD (Tespit Sınırı) ve LOQ (Ölçüm Sınırı) değerleri.....	36
Çizelge 4.6. Her bir pestisite ait hesaplanan ortalama geri kazanım, standart sapma, yüzde relatif standart sapma değerleri.....	37
Çizelge 4.7. Bir hafta bekleme sonucu oluşan pestisit metabolitleri	39
Çizelge 4.8. İki hafta bekleme sonucu oluşan pestisit metabolitleri.....	39
Çizelge 4.9. Üç hafta bekleme sonucu oluşan pestisit metabolitleri.....	39
Çizelge 4.10. Dört hafta bekleme sonucu oluşan pestisit metabolitleri	40
Çizelge 4.11. Sekizinci hafta bekleme sonucu oluşan pestisit metabolitleri	40

1. GİRİŞ

Tarımsal üretimin geliştirilmesi ve bununla paralel olarak ürün kaybının minimum düzeye indirilmesine yönelik çalışmalar onlarca yıldır süregelen bir durumdur. Bu çalışmalar neticesinde 20. yüzyılın ikinci çeyreğiyle birlikte başlayan sentetik pestisit üretimi ve kullanımı ilerleyen zamanlarda hızla artmıştır. Bu etken maddelerin tarım zararlılarını yok edip ürün verimliliğini arttırdığı gerçeğinin yanında, bıraktıkları kalıntıların çevreye ve insanlara zarar verdiği de bilinen bir gerçektir. Sayısı tam olarak bilinmemek ile birlikte, dünya genelinde farklı türlerde 500'ün üzerinde pestisit tarımsal mücadele kapsamında kullanılmaktadır (Arias-Estévez vd 2008). Ayrıca, ticari olarak piyasaya sürülen pestisitlerin içerisine ürünün taşınması, muhafazası ve kullanımını kolaylaştırıcı yardımcı kimyasal maddelerin eklenmesi ile birlikte çevreye saçılan kimyasal sayısı ve miktarı artmaktadır (Şık 2015).

Pestisitlerin doğada parçalanmaları belirli bir süre içerisinde gerçekleşmektedir. Organoklorlu pestisitlerin, kimyasal yapıları sebebiyle yarılanma süreleri uzundur. Buna karşın, karbamat sınıfı pestisitler kısa süre içerisinde metabolitlerine ayrışır (Adgate vd. 2001, Erdoğan 2010, Dervişoğlu vd 2013). Diklorodifeniltrikloretan (DDT) pestisiti, 1800'lü yılların sonunda bulunmuş fakat tarım zararlılarından kaynaklanan tarımsal ürünlerdeki kaybı önlemek amacıyla 1900'lü yılların ikinci çeyreğinde kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde DDT pestisitinin kullanımı çevre ve insanlara verdiği zararlar sebebiyle yasaklanmıştır. Ayrıca, bu pestisit kendisi kadar zararlı olan metabolitleriyle de ilgili çalışmalar yapılmıştır (Erdoğan 2010, Dervişoğlu vd 2013). Ancak, DDT kullanımının yasal olmayan yollarda sürmekte olduğu, yapılan kalıntı çalışmaları ile kanıtlanmıştır (Dervişoğlu vd 2013).

Gelişmiş ülkeler ile kıyaslandığında, Türkiye'de pestisit kalıntıları üzerine yapılan çalışmalar oldukça azdır (Delen vd 2005). Gıdalarda bulunan pestisit kalıntılarını tespit edebilmek için çalışmalar ülkemizde ilk olarak 1950'li yılların sonları itibarıyla başlamıştır (Tatlı 2006). Hassas analitik cihazların geliştirilmesi, pestisitlerin ve parçalanma ürünlerinin tespitini mümkün kılmaktadır.

Çevrede ve gıda ürünlerindeki pestisit kalıntılarının sebep olabileceği sorunların ivedilik ile çözülebilmesi için bu pestisitlerin yol açabileceği problemlerin önceden tespit edilmesi ve önlemlerin alınabilmesi şarttır. Bunun için de sürekli, hızlı, etkin ve hassas kalıntı izleme çalışmalarının yapılması gerekmektedir. Çeşitli bitkisel ve hayvansal kökenli gıda ürünlerinde bulunabilecek eser miktardaki pestisit kalıntılarının tespiti oldukça zor ve zahmetli bir işlemdir. Gıdalardaki pestisit kalıntı analizlerinde, genellikle birden fazla pestisit aktif maddesi ile karşılaşılabilir. Bu nedenle, tek bir analitik çalışma ile birden fazla pestisit etken maddesinin belirlenebilmesi önemlidir.

Yapılan kalıntı analizlerinde çoğunlukla pestisit ana moleküllerinin tespiti gerçekleştirilirken, az sayıda da olsa pestisitlerin parçalanma ürünlerinin belirlenmesi konusunda çalışmaya rastlanmaktadır (Börjesson and Torstensson 2000, Polgár vd 2012, Ramos 2011). Genellikle, üretilen herhangi bir pestisit çevreye ve canlılara olumsuz etkisinin olup olmadığının tespit edilmesine yönelik yapılan çalışmaların, ana molekül ile sınırlı olması anlayışı yaygındır. Ancak, literatür çalışmaları incelendiğinde, bazı parçalanma ürünlerinin ana molekülden daha toksik olabileceğine dair bulgulara

rastlanmıştır (Sinclair and Boxall, 2003, Andreu and Picò, 2004). Son yıllarda, çeşitli yollarla insan vücuduna alınan ve vücutta birikerek çeşitli sağlık sorunlarına sebep olan pestisitlerin belirlenmesi üzerine yapılan çalışmalarda, aranan etken maddenin metabolitleriyle birlikte tespit edilmesi ve bu metabolitlere dair metot geliştirilmesi yaklaşımı hakimdir (Adgate vd 2001, Küssel vd 2005, Nomura vd 2013, Handal vd 2015, Melgarejo vd 2015). Literatürde, metabolitlerin toksik etkilerinin incelendiği sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar incelendiğinde, araştırma kapsamında kullandığımız aldicarb, carbofuran, pirimicarb ve thiophanate-metil pestisitinin birlikte kullanılarak farklı sıcaklık ve belirli süre içinde metabolitlerine dönüşüm hızının incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Yapılan çalışmanın bu yönüyle literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI

2.1. Pestisitler

Günümüzde, insan nüfusunun artması sonucu, dünya ülkelerini meşgul eden en önemli problemlerden biri beslenme sorunudur. Bununla birlikte, toprak kayması, yeni yerleşim yerlerinin kurulması, yeni sanayi tesislerinin kurulması ve bu arada artan araç sayısına paralel olarak var olan yolların genişletilmesi, yeni yollar açılması gibi nedenlerle tarıma uygun alanlar giderek azalmaktadır. Gıda ve Tarım Örgütü (FAO)'nün raporlarına göre, hali hazırdaki dünya nüfusunun %40'ı yeterli düzeyde beslenmemektedir. Ayrıca açlık sorununa bağlı olarak her yıl 20 milyon insan hayatını kaybetmektedir. Bu sayının 14 milyonu çocuklardan oluşmakta ve hergün ortalama 4000 çocuk yaşamını yitirmektedir. Yine FAO'nun raporlarına göre, açlık sıkıntısı yaşayan bölgelerdeki insanlara yaşamları için gerekli besini alabilmeleri için başta tahıl olmak üzere, yıllık yaklaşık 15-20 milyon ton gıda maddesinin iletilmesi gerekmektedir. Dünyanın yüzölçümü sınırlı olduğundan, gıda ihtiyacını karşılayacak üretim için yeni alanların tarıma açılması ikincil çevre sorunlarına neden olacaktır. Bu sebeple yapılması gereken, birim alandan elde edilecek ürün miktarını arttırmaktır. Ürün miktarının artışı için modern tekniklerin ve girdilerin kullanılması bir zorunluluktur (Öztürk 1990).

Tarımsal mücadele; ekonomik ölçütler içinde bitkilerin hastalık etmenlerine karşı korunması sonucunda ürünün ve kalitenin artırılmasıdır. Bilinçli ve kontrollü uygulamalar ile meydana gelebilecek yeni sorunların, örneğin yeni zararlı hastalık ya da yabancı ot cinslerinin baskın hale gelmemesi, pestisitlere karşı direnç kazanmış tarım zararlılarının ortaya çıkmaması, ve tarım ürünlerinin ihracatında kalıntı sorunlarının engellenmesi sağlanabilir. Tarımsal mücadelenin yukarıda belirtilen sınırlar içerisinde, hem etkili hem de ekonomik olabilmesi için, uygulanan yöntemlerin Entegre Hastalık ve Zararlı Yönetimi (IPM) görüşüne uygun olarak yürütülmesi gerekmektedir. Entegre savaşım tanım olarak, tarımsal mücadele de uygulanan bütün yöntemleri olabildiğince bir arada ve dengeli kullanarak, bitkileri etkili bir biçimde hastalık, zararlı ve yabancı otların zararlı etkilerinden korumak, çevre ve insan sağlığına verebileceği olumsuz etkileri en aza indirmek olarak tanımlanabilir (Delen vd 2010).

Tarımsal mücadelede pestisitlerin kullanımı binlerce yıl öncesine uzanmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucu, tarımsal mücadelenin günümüzden 3000 yıl öncesine dayandığı belirlenmiştir. Ancak, pestisitlerin kullanım tarihi incelendiğinde İkinci Dünya Savaşı öncesi ve sonrası olmak üzere iki dönem görülmektedir. İkinci Dünya Savaşı'nın öncesinde birkaç organik kökenli ilaç dışında, kullanılan tarım ilaçlarının tamamı inorganik maddelerden oluşmaktadır. İlk olarak 1874 yılında sentezlenmesine rağmen, 1939 yılında DDT'nin insektisit etkisinin keşfedilmesi ile tarımsal mücadelede yeni bir süreç başlamıştır. İlerleyen yıllarda, organik fosforlu ve karbamat grubu ilaçların sentezlenmesi ile birlikte, tarımsal mücadelede sentetik organik pestisitlerin dönemi de başlamıştır (Ecevit 1988).

Pestisitler, tarımsal üretim sırasında tarım ürünlerine zarar veren böcek, kemirgen, ot ve mikroorganizmaların yok edilmesi veya kontrol altına alınmasını sağlayan sentetik kimyasal maddelerdir (Karakaya ve Boyraz 1992, Şık 2014).

Mücadele yöntemleri arasında, % 95'in üzerinde bir paya sahip olan kimyasal mücadele, günümüzde geçerliliğini sürdürmektedir. Pestisitler kullanılmadığı takdirde ürünlerde yaklaşık % 60 oranında kalite ve verim düşüklüğü olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, tüm dünya ülkelerinde olduğu gibi ürün kaybına sebep olan zararlı canlıları kontrol edebilmek için, ülkemizde de bitki koruma ürünlerinin kullanılması kaçınılmazdır (Tiryaki vd 2010).

Pestisitlerin tarımsal üretimde ürün verimliliğini arttırmasına rağmen, kullanımları insan ve çevre sağlığı açısından birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Pestisitlerin bilinçsiz ve kontrolsüz bir şekilde kullanılmaları durumunda gıda ürünlerinde, toprakta, su ve havada kendisi ya da parçalanma ürünleri birikebilmektedir. Bütün dünya ülkelerinde tarımsal sistemin ayrılmaz bir parçası olarak kullanılan pestisitlerin, tarımsal ürünlerdeki kalıntı riski ve çevreye olumsuz etkileri, üzerinde önemle durulması gereken bir konudur (Tiryaki 2010).

Özellikle 1970 yılında başlayan çevre koruma hareketlerinden sonra, tüm dünyada pestisit kullanımı daha kontrollü yapılmaktadır. Bunun yanında mevcut etken maddelerin güvenilirlik testleri yeniden yapılmaktadır. Yapılan değerlendirmeler neticesinde bazı pestisitlerin belli ülkelerde üretim ve tüketiminin yasaklandığı, kısıtlandığı veya kontrollü bir şekilde kullanımının yapıldığı bilinen bir gerçektir. Bu uygulamaların yapılmasının nedeni; çevrede kalıcılıklarının fazla olması, ve kendilerinin, parçalanma ürünlerinin ve/veya içerdikleri safsızlıkların canlılar üzerinde önemli derecede toksikolojik etkilere sahip olmalarıdır. Tüm dünya ülkelerinde tarım ürünlerinin üretimini artırma çabaları ile beraber, insanların ve çevrenin de korunması amacıyla insanlara, hayvanlara ve çevreye olumsuz etkileri diğer pestisitlere göre daha az olan pestisitlerin kullanılması gerekmektedir. Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından yapılan çalışmaların sonucunda, DDT'nin kullanımı 1973 yılında yasaklanmıştır. 1975'te ise organo pestisitlerden olan aldrin ve dieldrinin kullanımı yasaklanmıştır (Akçadağ 2014).

2.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler; görünüşlerine, fiziksel yapılarına, formülasyon şekillerine, etki ettikleri zararlı ve hastalık grubu ile bunların biyolojik periyotlarına, içerdikleri etken maddenin tür ve grubuna, toksisite derecesine ve kullanım yöntemine göre çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadırlar. Bunların içerisinde en sık kullanılan sınıflandırma şekilleri ise, kullanıldıkları zararlı gruplarına ve yapılarındaki etken madde grubuna göre yapılan sınıflandırmalardır. Hedef alınan zararlı organizmaya göre yapılan sınıflandırmada öne çıkan en önemli ve en çok kullanılan üç büyük pestisit grubu; insektisit, fungusit ve herbisitlerdir (Tiryaki vd 2010).

2.2.1. Pestisitlerin hedef alınan organizmaya göre sınıflandırılmaları

- **İnsektisitler:** Tarım zararlısı böceklerin öldürülmesinde ve kontrol altına alınmasında kullanılmaktadır. Etki ettikleri canlılar ise; karıncalar, böcekler, tırtıllar, hamam böcekleri, sivrisinekler v.b. canlılardır. İnsektisit olarak kullanılan pestisitlere örnek olarak;

- Klorlanmış hidrokarbonlar

- Organofosforlu pestisitler
- Karbamatlar

gösterilebilir.

- **Herbisitler:** Zararlı bitkilerin öldürülmesinde ve kontrol altına alınmasında kullanılırlar. Etki ettikleri bitki türleri ise; yabancı otlar ve yosunlardır. Herbisit olarak kullanılan pestisitlere örnek olarak;

- Fenoksi bileşikleri
- Benzimidazol
- Pikolinik asitler
- Karbamatlar
- Klorlu alifatik asitler
- Dinitroamin analin
- Anilidler
- Üre bileşikleri
- Triazinler
- Urasiller
- Nitrofenoller ve türevleri

gösterilebilir.

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

a. Koruyucu Fungisitler

- Bakırlılar
- Kalaylılar
- Kükürtlüler
- Dithiokarbomatlar
- Ftalimitler
- Nitro bileşikleri

b. Sistemik Fungisitler

- Anilidler
- Benzimidazoller
- Morfolinler
- Piperazinler
- Pirimidler
- Triazoller

- **Akarisitler:** Akarların kontrol edilmesinde ve öldürülmesinde kullanılırlar. Keneler, halı böcekleri, toz böcekleri gibi canlılar akarlar olarak bilinmektedir. Akarisit olarak kullanılan pestisitlere örnek olarak;

- Halojen ve oksijenler
- Amin ve hidrozin türevleri
- Dinitrofenol ve esterleri

- Kükürt bileşikleri
- Organik kalaylılar

gösterilebilir.

- **Rodentisitler:** Kemirgen ve fare türü canlıların öldürülmesinde ve kontrol altında tutulmasında kullanılır. Rodentisit olarak kullanılan pestisitlere örnek olarak;

- Koumatetralil
- Koumaklor
- Difenakoum

gösterilebilir.

- **Pisistler:** Tarımsal üretime zarar veren balıkların kontrol altına alınmasında kullanılırlar.

- **Avisitler:** Tarım zararlısı kuşların öldürülmesinde ve kontrol altına alınmasında kullanılırlar.

- **Mollusitler:** Yumuşakçaların öldürülmesinde ve kontrol altına alınmasında kullanılırlar. Mollusit olarak kullanılan pestisitlere örnek olarak;

- Metaldehit

gösterilebilir.

- **Nematositler:** Nematodların, topraktaki segmentsiz kurtların öldürülmesi ve kontrol altına alınması için kullanılırlar. Nematosit olarak kullanılan pestisitler örnek olarak ise;

- Dazomet
- 1,3 Dikloropropen
- Etoprofos
- Fenamifos
- Isazofos
- Metham-Sodium

gösterilebilir (Güler ve Çobanoğlu 1997, Kınık vd 2002).

2.2.2. Pestisitlerin kimyasal gruplarına göre sınıflandırılmaları

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

- **Organofosforlu Pestisitler:**

Pestisitlerin bir sınıfı olan organofosforlu pestisitler, fosforik asidin organik esterleridir (Yıldız 2012). Organofosforlu pestisitler, DDT gibi organoklorlu pestisitlerin yasaklanmasından sonra bu pestisitlerin yerine kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca, bu pestisitlerin geniş spektrumda insektisit aktivitesi ve çevrede kalıcı olmaması gibi özellikleri sebebiyle tarımsal mücadele yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Chung and Chan 2010). Yaygın olarak kullanılan organofosforlu pestisitler ise, parathion, azinfosmetil, mevinfos, methamidofos, diazinon, klorpyrifos ve diklorvos'dur (Güler ve Çobanoğlu 1997).

Organik fosforlu pestisitler akut toksisiteyi yüksek, buna karşılık kronik toksisite etkileri düşük olan zirai ilaçlardır. Organofosfat grubu pestisitlerinin pek çoğunda toksisite etkisi çok fazla değişiklik göstermektedir (Ecevit 1988). Bu grup pestisitler genel olarak yüksek ve ani etkiye sahiptir (Öztürk 1990). Organofosfat pestisitler, sinir gazı etkisine sahiptir ve toksik etkisi solunum sonucu sinir sisteminde asetilkolinesteraz (kolinesteraz) enziminin etkinliğinin durdurulmasına dayanmaktadır. Kolinesteraz enzimi sinaptik uçlarda asetilkolini parçalar ve bu durum sinir uyarılarının iletiminin gerçekleşmesinde çok büyük önem taşımaktadır. Organofosforlu pestisit zehirlenmesinin belirtileri ise; kas, otonom ganglion, beyin ve salgı bezlerinde asetilkolinin parçalanmamasına bağlı olarak meydana gelmektedir (Güler ve Çobanoğlu 1997).

- **Organoklorlu Pestisitler**

Organoklorlu pestisitler, farklı tür ve yapıdaki hidrokarbonların % 33-67 gibi oran ile klorlanmasıyla oluşmuş, yapısında çok sayıda sentetik bileşiği içeren kimyasal bileşiklerdir. Organoklorlu pestisitlerin tamamı, kimyasal yapılarında karbon, klor, hidrojen ve oksijen içermesi, siklik karbon halkası, karbon-klor bağları içermesi gibi ortak özellikleri bulunmaktadır. Ayrıca, bu grup pestisitlerin apolar yapılarından dolayı suda çözünmeme, yağda çözünme ve çevresel şartlara kimyasal bakımdan dayanıklı olma gibi ortak özellikleri bulunmaktadır. Bu gruptaki pestisitler, uygulandıkları bölgede uzun süre parçalanmadan kalmaları, ekolojik dengeye zarar vermeleri, besinlerde kalıntı bırakmaları ve canlıların vücudunda yüksek oranda birikmeleri nedeniyle kullanımlarına kısıtlamalar getirilmiştir. En iyi bilinen organoklorlu pestisitler, DDT ve metabolitleri, aldrin, dieldrin, Hekzaklorohekzan (HCH), endosülfan, endrin, lindane, heptaklor'dur (Dervişoğlu vd 2013). İnsanlara temas etmeleri durumunda, insan sağlığı için olumsuz etkileri olan birçok böcek türüne karşı DDT'nin kuvvetli insektisit etkisi bulunmaktadır. 1930'lı yılların sonunda İkinci Dünya Savaşı sırasında tifüs salgınının önlenmesi ve sıtma hastalığının taşıyıcısı olan sivrisineklerle karşı etkin olarak kullanılmıştır. Çevreye ve insanlara vermiş olduğu zararlar sebebiyle DDT'nin üretilmesi ve kullanılması yasaklanmıştır (Dervişoğlu vd 2013). Fakat, DDT belirli ülkelerde hala kullanılmaktadır (Öztürk 1990). DDT ve metabolitlerinin çevrede kalıcılıklarının yüksek olması sebebiyle yasaklanmasına rağmen, yapılan kalıntı çalışmalarında kendisi ve parçalanma ürünleri olan metabolitlerine rastlanmaktadır (Karakaya 1987, Çok vd 1997, Erdogru vd 2004, Çok vd 2004, Çok vd 2010, Güvenç 2010, Bulut vd 2010, Dervişoğlu vd 2013, Aksoy vd 2013).

Organoklorlu pestisitlerden; DDT, aldrin, dieldrin, lindane, toxaphene ve heptaklor gibi klorlu hidrokarbonların toksisite mekanizması tam olarak bilinmemektedir. Bu pestisitler, merkezi sinir sisteminin uyarıcısıdır ve toksik dozlarda alınmaları durumunda anksiyete, tremor, hipereksitabilite ve generalize havalelere neden olabilmektedirler. Böyle bir durumun sonucunda ölüm meydana gelebilmektedir. Aldrin, dieldrin, endrin pestisitlerinin üretimlerinde çalışanlar ile dieldrin spreyi üretimi yapan kişilerde havaleler ve anormal Elektroensefalografi (EEG) değişiklikleri meydana geldiği tespit edilmiştir. EEG anormallikleri, etkileşimin ortadan kalkmasından sonra, uzun süre devam edebilmektedir (Güler ve Çobanoğlu 1997).

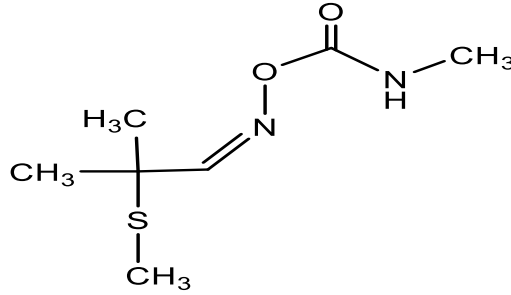
▪ **Karbamatlar**

Karbamat grubu pestisitler, karbamik asitten türetilerek elde edilen bileşiklerdir. Bu pestisitler, karbamik asit, hidroksi metanamid'in türevleridir (Ecevit 1988). Karbamat grubu pestisitler, dünya genelinde insektisit, fungusit ve herbisit olarak kullanılan çok etkili bir pestisit sınıfıdır. Bu pestisitler çevrede düşük kalıcılık gösterdiği için organoklorlu ve organofosfatlı pestisitlerin yerine kullanılmaktadırlar (Zhang and Lee 2006). Karbamik asit esterleri olan karbamatlı pestisitler, sentetik organik pestisitlerin ana sınıfını oluşturmaktadır. Karbamat sınıfı pestisitlerin çoğu yüksek erime noktasına ve düşük buhar basıncına sahiptir. Sudaki çözünürlüklerinin fazla olması sebebi ile genel olarak sulu ortamlarda bulunurlar. Bu nedenle karbamatlı pestisitlerin kullanımlarının artması su sistemleri için risk oluşturmaktadır (Yıldız 2012).

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

Yapılan bilimsel çalışmalar sonucunda, karbamatlı pestisitler ve bu pestisitlerin bozunma ürünleri olan metabolitlerinin, hava, toprak, su ve insani tüketime sunulan gıda maddeleri üzerinde potansiyel kirlenici olduğu ve bu toksik maddelerin insan sağlığı için potansiyel bir tehlike haline geldiği bildirilmektedir (Yıldız 2012).

▪ Aldicarb pestisiti kimyasal ve fiziksel özellikleri



Şekil 2.1. Aldicarb pestisiti molekül yapısı (Anonymous 2015)

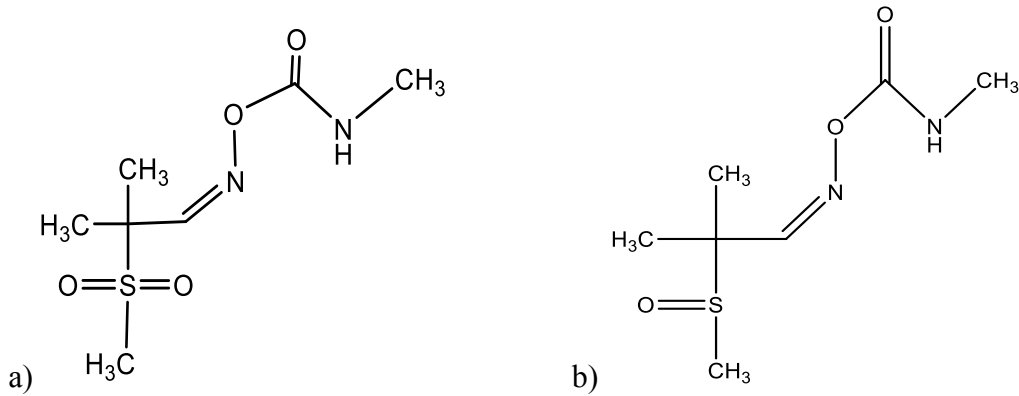
Kimyasal ismi: 2-Methyl-2-(methylthio)-propionaldehyd-O-methylcarbamoyl-oxim.

Molekül Formülü: C₇H₁₄N₂SO₂

Molekül Ağırlığı: 190,1-190,3 g/mol

Pestisit Sınıfı: Oxime Karbamat

Metabolitleri: Aldicarb-Sulfoxide
Aldicarb-Sulfone



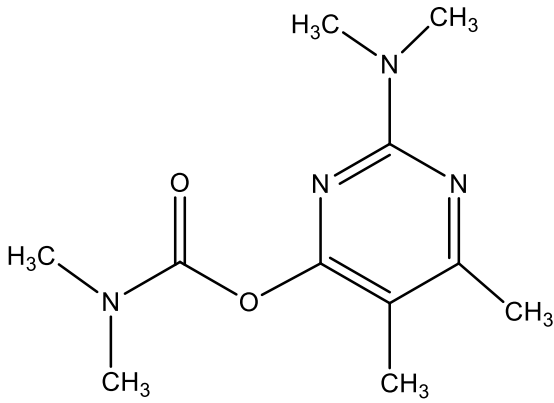
Şekil 2.2. a) Aldicarb-sülfon molekül yapısı; molekül ağırlığı: 222,3 g/mol
b) Aldicarb sülfoksit molekül yapısı; molekül ağırlığı: 206,3 g/mol
(Anonymous 2015)

Etken Grubu: Akarisit
İnsektisit
Nematisit

Aldicarb pestisiti renksiz kristallerden oluşmaktadır. Erime noktası 100 °C ve buhar basıncı ise 20 °C'de 0.05 mm Hg'nin altındadır. Aldicarb pestisiti kuvvetli alkaliler ile tepkimeye girmesi durumunda bozulur ve ayrıca ısıya karşı hassastır. Oda sıcaklığında, suda 6000 mg/L konsantrasyonunda çözünür. Organik çözücüler ile çözünürlüğü ise sırası ile 30 °C'de aseton çözgeninde % 43, benzolde % 24, karbontetraklorür çözgeninde %5, kloroform çözgeninde % 44 ve toluen çözgeninde % 12 oranında çözünmektedir. Aldicarb pestisitinin LC₅₀ (Ortalama öldürücü konsantrasyon) değeri, sıçanlarda ağız yolu ile akut 0,93 mg/kg, tavşanlarda ise deri yolu ile akut 5,0 mg/kg'dır. Sıçanlar, 200 mg/m³ toz aldicarb konsantrasyonunda 5

dakika içerisinde öldüğü saptanmıştır. Aldicarb pestisiti genellikle böceklere ve kırmızı örümceklere karşı kullanılmaktadır. Ana molekülde bulunan kükürt atomu toprakta, bitki ve hayvanlarda sülfoksit hızlı bir şekilde, sülfona ise yavaş okside olurlar (Öztürk 1990).

▪ **Pirimicarb pestisiti kimyasal ve fiziksel özellikleri**



Şekil 2.3. Pirimicarb pestisiti molekül yapısı (Anonymous 2015)

Kimyasal adı: 2-dimetylamino-5,6 dimethylpyrimidin-4-yl dimetylcarbamate

Molekül Formülü: C₁₁H₁₈N₄O₂

Molekül Ağırlığı: 238,3-238,1 g/mol

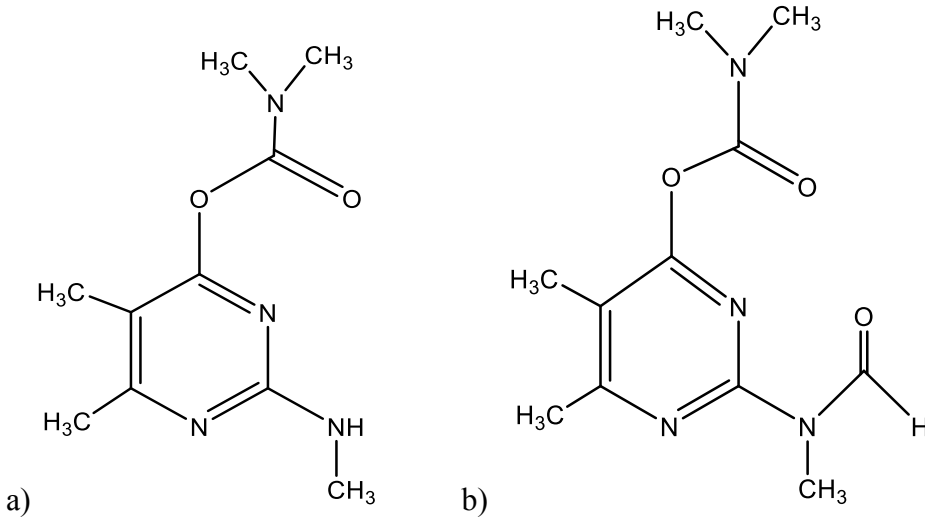
Pestisit Sınıfı: Karbamat

Metabolitleri: Pirimicarb-Desmetil

Pirimicarb-Desmetil-Desamido

Pirimicarb-Desmetilformamido

Pirimicarb-Desamido



Şekil 2.4. a) Pirimicarb-desmetil molekül yapısı; molekül ağırlığı: 224,26 g/mol.

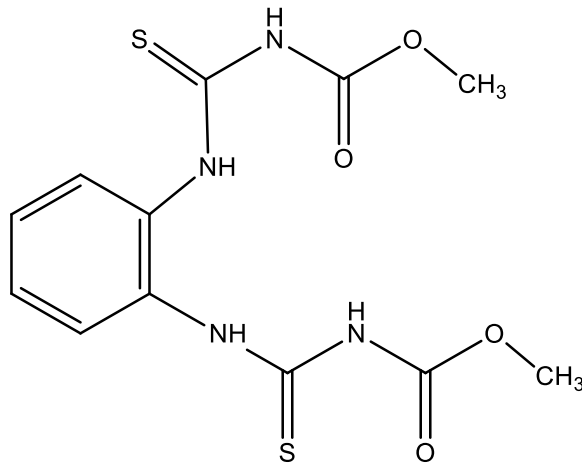
b) Pirimicarb-desmetil-formamido molekül yapısı; molekül ağırlığı: 252,27 g/mol (Anonymous 2015)

Etken Grubu: İnektisit

Pirimicarb pestisiti, renksiz ve kokusuz olup yapısı kristal şeklindedir. Erime noktası 90,5 °C, buhar basıncı ise 30 °C'de 4 mPa'dır. 25 °C'de çözünürlüğü sırası ile, suda 2,7 g/L, asetonda 4,0 g/L, kloroformda 3,2 g/L, etanolde 2,5 g/L ve ksilende ise 2,9 g/L'dir (Charles vd 1987). Alkali veya asit ortamda uzun süre ısıtılmaları durumunda parçalanarak bileşenlerine ayrılırlar. Pirimicarb pestisitinin sulu çözeltileri fazla dayanıklı değildir. Çözeltileri asitler ile tepkimeye girdiğinde belirgin bir şekilde kristal tuzlar meydana gelmektedir (Öztürk 1990).

Tarım ürünlerinde tarım zararlılarına karşı kullanılmaları durumunda, kullanılan püskürtme cihazlarındaki materyallere korozif etkileri bulunmamaktadır. Pirimicarb seçici bir afisid olması ile birlikte aynı zamanda organofosfatlı pestisitlere karşı direnç kazanmış afidlere karşı etkili olmaktadır (Öztürk 1990).

Pirimicarb etken maddesinin sıçanlara ağız yolu ile akut LD₅₀ değeri 147 mg/kg, farelere 107 mg/kg, tavuklara 25-50 mg/kg ve köpeklere 100-200 mg/kg'dır. Tavşanlar üzerinde günlük 500 mg/kg doz 14 gün boyunca uygulanmış ancak hiçbir toksik sonuç elde edilememiştir. Pirimicarb pestisiti genellikle meyve, narenciye, çilek, şeker pancarı, domates, pamuk ve seradaki süs bitkilerindeki yaprak bitlerine karşı kullanılmaktadır (Öztürk 1990).

▪ Thiophanate-metil kimyasal ve fiziksel özellikleri

Şekil 2.5. Thiophanate-metil pestisiti molekül yapısı (Anonymous 2015)

Kimyasal Adı: 1,2-di-(3-methoxycarbonyl-2-thiouredio) benzen

Molekül Formülü: C₁₂H₁₄NS₂O₄

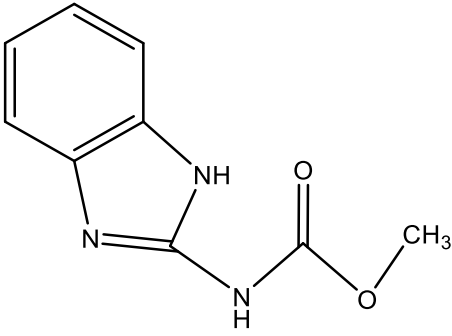
Molekül Ağırlığı: 342,4-342,05 g/mol

Pestisit Sınıfı: Benzimidazole-Karbamat

Metabolitleri: Carbendazim

Benzimidazole

2-aminobenzimidazole



Şekil 2.6. Carbendazim pestisiti molekül yapısı (Anonymous 2015)

Molekül Ağırlığı: 191,2 g/mol

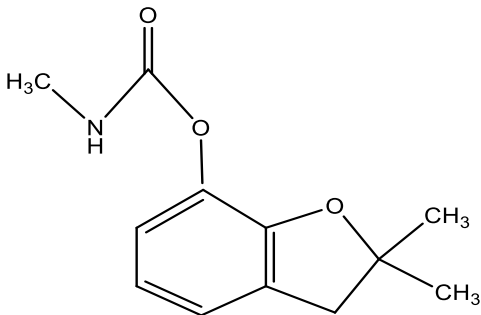
Etken Grubu: Fungisit

Karbamat sınıfı pestisitlerinden thiophanate-metil, kullanım alanı bakımından birçok alanda thiophanate pestisitinin yerine geçmiştir. Thiophanate-metil, thiophanate pestisitine göre daha fazla fungusit etkinliğine ve sistemik harekete sahiptir (Öztürk 1990).

Etkili olan ana madde; kararlı, kokusuz ve katı kristallerden oluşmaktadır. Erime noktası 172 °C'dir. Su ile hazırlanan çözeltilerinin çözünürlüğü azdır ancak birçok organik çözügede çözünmektedir. Bakır tuzları ile etkileşimi sonucu kompleks yapıda bileşik oluşturur. Alkali özelliği fazla olmayan ve içeriğinde bakır içermeyen diğer zirai ilaçlar ile karışabilmektedir. Aynı zamanda üre ve alkali olmayan özellikteki gübrelere de karışabilmektedir (Öztürk 1990).

LD₅₀ değeri akut ağız yolu ile sıçanlarda > 6000 mg/kg ve farelerde > 3000 mg/kg olarak belirlenmiştir. Akut deri yolu ile fare, sıçan kobay ve tavşanlarda LD₅₀ değeri ise >10000 mg/kg'dır (Öztürk 1990).

- **Carbofuran pestisiti kimyasal ve fiziksel özellikleri**



Şekil 2.7. Carbofuran pestisitinin molekül yapısı (Anonymous 2015)

Kimyasal Adı: 2,3-dihidro-2, 2-dimethylbenzofuran-7-yl methylcarbamate

Molekül Formülü: C₁₂H₁₅NO₃

Molekül Ağırlığı: 221,3-221,1 g/mol

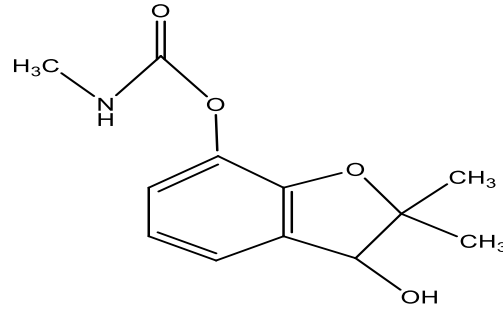
Pestisit Sınıfı: Karbamate-N-Metil

Metabolitleri: 3-hidroksikarbofuran

3-ketokarbofuran

3-ketokarbofuranfenol

Karbofuranfenol



Şekil 2.8. Carbofuran-3-hidroksi pestisit molekül yapısı (Anonymous 2015)

Molekül Ağırlığı: 221,3 g/mol

Etken Grubu: Akarisit

Nemasit

İnsektisit

Carbofuran etken maddesi, kristal şekildedir. Buldukları çözeltinin alkali olması durumunda kararlı değildir (Öztürk 1990). Erime noktası 150-152 °C, buhar basınçları ise 33 °C’de 2,7 mPa’dır. 25 °C’de sudaki çözünürlükleri 700 mg/L, aseton çözgeninde 150 g/kg, asetonitrilde 140 g/kg, benzende 40 g/kg, sikloheksanonda 90 g/kg, dimetilformamid çözgeninde 270 g/kg’dır (Charles vd 1987). Carbofuranın sahip olduğu kimyasal özellikler neticesinde sistemik etkili insektisit, akarisit ve nematosiddir (Öztürk 1990).

2 yıl boyunca günde 25 mg/kg diet ile beslenen sıçanlar ile 20 mg/kg diet ile beslenen köpekler üzerinde olumsuz etki tespit edilmemiştir. Formülasyonu granül şeklinde edinildiği için insan sağlığına olumsuz etkisi azalmıştır. İnsanlar için günlük alınabilir doz 0.01 mg/kg’dır (Öztürk 1990).

2.3. Türkiyede Pestisit Kullanımı

Bütün dünyada olduğu gibi ülkemizde de tarımsal üretimde ürün verimliliğini arttırmak ve tarım zararlıları ile mücadele için pestisitler kullanılmaktadır. Bu sebeple Türkiye’de 1980 yılı itibariyle pestisit kullanımı başlamış ve tüketim miktarı her yıl belirli oranda artış göstermiştir (Yıldız 2012). Türkiye’deki pestisit tüketimi, gelişmiş dünya ülkeleri ile kıyaslandığında, oldukça düşük seviyededir. Hektar başına düşen pestisit miktarı incelendiğinde; Türkiye’de 0.63 kg, ABD’de 3.5 kg, İtalya’da 7.6 kg, Yunanistan’da 6 kg, Fransa’da 4.4 kg, Hollanda’da 17.5 kg ve Almanya’da 4.4 kg’dır (Özkan vd 2002). Türkiye’de pestisit kullanımı, sebze ve meyve üretiminin yoğun olarak seracılık ve polikültür tarım ile yapıldığı Ege ve Akdeniz bölgesinde

yoğunlaşmaktadır. Ülkemizdeki toplam pestisit tüketiminin %40'ı Adana, Antalya ve Mersin illerinde tüketilmektedir. Ayrıca, İzmir ilinin pestisit kullanım oranları da eklenince Ege ve Akdeniz bölgesinde pestisit kullanım oranı %65'i geçmektedir (Durmuşoğlu vd 2010, Dağ vd 2000). Türkiye'deki pestisit kullanım miktarı gelişmiş ülkeler ile karşılaştırıldığında, Ege ve Akdeniz bölgelerindeki pestisit tüketim düzeyinin gelişmiş ülkeler düzeyine ulaştığı bildirilmektedir (Yıldız 2012).

Türkiye'de pestisit tüketim oranları incelendiğinde, pestisit türlerine göre en yüksek kullanım olduğu pestisit grubu %35.3 gibi bir oran ile insektisitlerdir. Sırası ile diğer pestisitlerin kullanım yüzdeleri ise; %23 ile fungusit ve herbisitler, %5.3 nematositler, %8.5 kışlık-yazlık yağlar ve %4.9 diğer pestisit gruplarının kullanımı bulunmaktadır. Türkiye'deki toplam pestisit tüketiminin %7.4'ü Antalya ilinde gerçekleşmektedir. Pestisit türlerine göre Antalya'da pestisit kullanımını incelendiğinde, bu bölgede yaş sebze üretiminin yoğun olarak seracılık ile yapılmasından dolayı, %30 ile nematositlerin en yüksek oranda kullanıldığı, nematositleri %26.6 gibi bir oranla fungusitlerin izlediği, insektisitlerin ise kullanım oranının %19.8 olduğu belirtilmektedir. Aynı zamanda, Türkiye'deki akarisit tüketiminin %22.4'ü, fungusitlerin %8.6'sı ve insektisitlerin %4.2'si Antalya'da kullanılmaktadır (Özkan vd 2002).

2.4. Pestisitlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri

Tarım zararlılarına karşı mücadelede kullanılan pestisitlerin bilinçsiz ve kontrolsüz kullanımı durumunda, tarım ürünlerine zarar veren zararlı organizmaların pestisitlere karşı duyarlılığın azalmasına, çevre kirliliğine, çok sayıda sağlık problemlerine yol açmaktadır. Bununla birlikte yurtdışına ihraç edilen tarım ürünlerinde tolerans değerlerinin üzerinde pestisit bulunması durumunda ülkemiz ihracatının olumsuz yönde etkilenmesine sebep olmaktadır (Delen vd 2010).

Tarımsal üretimde, ürün verimliliğini artırmak için kullanılan kimyasal mücadele yöntemlerinin bilinçli ve kontrollü bir biçimde uygulanması, uygulamanın yapıldığı bölgede pestisit etkinliğini artırdığı gibi aynı zamanda sürüklenme ve akma yolu ile oluşan pestisit kayıplarını azaltmakta, bununla birlikte çevre ve insan sağlığına zararlı etkileri en az düzeye indirmektedir. Üstelik pestisit uygulandığı bölgede etkinliğinin yükseltilmesi, yapılan uygulama sayısını düşürerek zirai mücadele maliyeti düşürmektedir. Fakat zirai ilaç uygulamalarının gerçekleştirildiği bölgelerde yapılan çalışmalara göre, püskürtülen pestisit büyük bir kısmının hiçbir suretle bitki üzerinde hedef noktalara ulaşmadığını, hedefe ulaşmayan ilacın ya sürüklenerek hedef olmayan alanlara taşındığını ya da hedef alan içerisinde olsa bile bitki yüzeyleri yerine toprak üzerinde biriktiğini bildirmektedir. Ülkemizde yapılan bilinçsiz uygulama teknikleri ve teknik yetersizliği olan ilaçlama makineleri sebebi ile her yıl tonlarca zirai ilaç çevreye atılmaktadır. Bu nedenle biyolojik etkinlik sağlanamadığı gibi çevreye, yer altı ve yerüstü sularına kalıcı zararlar verilmektedir (Dursun vd 2015).

Pestisitlerin çevredeki davranışları ve metabolizması ile ilgili çalışmalar; ziraatçiler, toprak bilimciler, pestisit üzerine araştırma yapan kimyagerler, toksikologlar, ekotoksikologlar, mikrobiyolog ve bitki fizyologlar gibi çok sayıda disiplinin bir araya gelmesi ile büyük bir gelişme katetmiştir (Tiryaki 2010).

Pestisitler fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak uygulandıkları bölgeden rüzgar, yağmur gibi çevresel etkenler vasıtası ile başka yerlere sürüklenerek çevre sorunlarına neden olmaktadır. Pestisitlerin çevredeki davranışları incelendiğinde, bir kısmı buharlaşarak atmosferde uzun süre bozunmadan kalıcı toksik madde birikimine neden olurken bir kısmı ise fotokimyasal yolla ayrılarak toksik veya toksik olmayan pestisit metabolitlerine dönüşmektedir. Diğer bir bölümü de toprakta birikmekte, toprağı kirletmekte ve toprak içinde çok sayıda kimyasal ve mikrobiyolojik bozunma tepkimeleri gerçekleştirmektedir. Pestisitlerin belirli bir kısmı ise yağmur, sel ve kar suları ile topraktan sürüklenmekte, nehir, göl ve deniz sularına ulaşarak bu kaynakların kirlenmesine neden olmaktadır. Tarımsal üretimde pestisitlerin kullanılması sebebi ile hava, su ve toprak zamanla kirlenmektedir. Bu yüzden pestisitler, doğal besin zincirinde bulunan tüm canlıların yaşamsal faaliyetleri için risk teşkil etmektedir (Erdoğan 2010). Pestisitler aynı zamanda doğrudan olduğu kadar dolaylı olarak da insan sağlığını etkilemektedir. Pestisitlerin üretim ve uygulanması esnasında meydana gelen iş kazaları, ilaçların insan sağlığına karşı olumsuz etkilerini hızlı bir şekilde göstermektedir. 1995 yılında yayımlanan Dünya Sağlık Örgütü (WHO) raporuna göre; her yıl dünya genelinde yaklaşık olarak 1 milyon insan pestisit maruziyeti sebebi ile zehirlenmekte, bunların 20.000 kadarı ise hayatını kaybetmektedir (Erdoğan 2010).

Pestisitler belirli canlı türlerini çeşitli yollar ile etkilemektedir. Pestisit doğrudan etkisi deri, solunum veya pestisit ile bulaşmış gıda maddelerinin alınması ile olmaktadır. Pestisit doğrudan toksik etkisinin sonuçları, onun toksisite düzeyine ve canlı türlerinin pestisit ile temas etme derecesine bağlıdır. İkincil türde etkiler ise, pestisit kalıntılarını içeren bitki ve hayvan dokularının besin maddesi olarak değerlendirilmesi esnasında ortaya çıkmaktadır. Özellikle klorlanmış hidrokarbonlar vücut yağ dokusunda birikme özelliğine sahiptirler. Bu tür besin almış olan türde, ölüm veya fizyolojik bozukluklar ortaya çıkmaktadır. Ayrıca pestisit ikinci derecede kontamine olduğu canlıyı yiyen diğer türlerde bundan etkilenmektedirler. Zira besin halkasının sonunda kalıntı konsantrasyonu fazla akümüle olduğundan predatör türler daha geniş ölçüde tehlikeye düşmektedirler. Pestisit uygulamalarının hedef olarak seçilmeyen çeşitli toprak organizmalarını da etkilediği bilinmektedir (Tatlı 2006). Yanlış ilaç kullanımı haricinde, insanların pestisitlerle teması, ilaç üretimi, taşıma, depolama, kullanma ve ilaç kalıntısı içeren ürünlerin tüketimi sırasında olmaktadır. Bu etkileşim sonunda insan vücuduna girmeleri ise ağız, deri ve solunum yoluyla olmaktadır. Pestisitlerin yanı sıra, parçalanma ürünleri olan metabolitleri de insanlara zehir etkisi yapabilmektedir. Bu maddelerin bir kısmı birikime uğradığı, bir kısmı da birikmediği halde sinir hücrelerinde tahribat yaptığı için tehlikeli sonuçlar doğurabilmektedir (Erdoğan 2010).

Topraklardaki zengin canlı çeşitliliği ve bileşimi içinde olan toprak mikroorganizmaları, toprak ekosisteminde çeşitli mineral maddelerin sirkülasyonunu düzenleyerek toprak verimliliğinin sürekliliğini sağlamaktadır. Bu düzenleme dengesi, pestisitler ile organizma aktivitelerinin, popülasyon veya türsel bileşimlerinin etkilenmesi yolu ile bozulması durumunda toprak verimliliği de değişebilmektedir. Pestisitlerin topraktaki bazı önemli mikrobiyal aktiviteye olan etkisine ek olarak, bu ilaçların topraktaki toplam mikroorganizma sayısı üzerinden de etkileri bulunmaktadır. Pestisitlerin pek çoğu popülasyonu oluşturan canlı gruplarından bir veya daha fazlasını

önleyici ya da uyarıcı etkiye sahip olabilmekte ve bu durum canlı sayısını etkileyebilmektedir (Tatlı 2006).

Uygun sınırlar içinde kullanılmayıp aşırı, bilinçsiz ve kontrolsüz kullanım sonucunda hızla artan pestisit tüketimi çevre kirlenmesi ve insan sağlığını olumsuz etkileyecek, çeşitli sağlık problemlerinin ortaya çıkmasına yol açacaktır. Bu sorunlar aşağıda belirtilmiştir (Yeşil ve Ögür 2011).

- a) Pestisitler kanser hastalığına, doğum anormalliklerine, sinir sisteminin zarar görmesi ve uzun dönemde meydana gelen yan etkilere neden olurlar,
- b) Pestisitler ve parçalanma ürünleri olan metabolitleri çok sayıda toksik maddeyi içerirler,
- c) Pestisitlerin parçalanma ürünleri olan metabolitleri ana moleküle göre daha toksik ve uzun süre kalıcıdır,
- d) Kullanılan pestisit türüne ve uygulandığı çevre koşullarına bağlı olarak, çevre kirliliğine sebep olmaktadır,
- e) Düşük kaynama noktasına sahip pestisitler hızlı bir şekilde buharlaştıkları için soluduğumuz havayı kirletmektedirler,
- f) Yoğun pestisit kullanımı sonucunda, tarım zararlısı organizmalar pestisit etken maddesine duyarlı hale gelerek direnç kazanmaktadır,
- g) Hedef alınan zararlıların dışında aynı zamanda faydalı organizmaları da öldürerek doğal dengenin bozulmasına sebep olmaktadır.

2.5. Gıda Maddelerindeki Pestisit ve Pestisit Ayrışma Ürünlerinin Analizi

Kullanılan pestisitlerin etken maddesi veya ayrışma ürünleri, aşağıdaki belirtilen faktörlere bağlı olarak tarım ürünlerinde değişik oranlarda pestisit kalıntısının oluşmasına neden olur (Altındağ 2005);

- Zirai ilaç uygulamasının yapıldığı bitki çeşidi
- Pestisit etken maddesinin kimyasal yapısı ve özellikleri
- Pestisit etken maddesinin formülasyonu
- Zirai ilaç uygulanması ile hasat arasında geçen süre
- Uygulama yapıldığı sırada çevre ve iklim şartları
- Hasattan tüketime kadar geçen süre içerisinde yapılan işlemler

Pestisit kalıntıları üzerinde durulması gereken bir diğer husus ise, zirai ilaçların parçalanma sürelerinin, pestisitlerin kimyasal ve molekül yapılarının farklılığına bağlı olarak, ayrışma ürünlerinin toksisitesi bakımından farklılığını da beraberinde getirmesidir (Ecevit 1988). Uygulama sonrası pestisit bitki üzerindeki kalıcılığı da çevre şartları, bitki ve pestisit özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Bazı pestisitler bu faktörlerin etkisi ile hızlı bir şekilde ayrışırken, bazıları ise bozunmadan kararlı kalmaktadır (Altındağ 2005). Bununla beraber, pestisitlerin parçalanma süreleri ve ürünleri de içinde buldukları ortamın şartlarına göre değişmektedir. Bu nedenle pestisitlerin, bitki üzerinde, içinde ve insan vücudundaki metabolizmaları, içinde buldukları ortamın şartlarına göre değişmektedir. Ayrıca, çoğunlukla bu metabolizma ürünleri pestisitler kadar toksik etki gösterebilmektedirler (Ecevit 1988, Sinclair and Boxall 2003).

Gıda güvenliği, çevre korunması, toksikoloji ve iş sağlığı gibi çeşitli alanlarda belirli amaçlar doğrultusunda pestisit analizleri yapılmaktadır. Gıda güvenliği açısından bakıldığında, günümüzde tarımsal üretim tekniklerinin gelişmesi ile birlikte pestisitlerin yoğun kullanımları sonucu özellikle meyve ve sebzelerde pestisit kalıntısı analizleri oldukça önemli hale gelmiştir (Niessen 2010). Dolayısıyla, pestisit analizleri için kullanılan analitik metotlar, çok düşük konsantrasyonlardaki pestisit kalıntılarının ölçümünü yapabilecek kapasitede olabilmeli ve her bir pestisit kalıntısının kalitatif ve kantitatif olarak tanımlanması doğru ve kesin deliller ile sağlanabilmelidir (Muccio 2006).

Enstrümental analiz yöntem uygulamalarından biri olan gaz kromatografisi (GC) sistemi 1960'lı yıllarının sonlarına doğru keşfedilmiştir. Bu keşfin ardından dolgu kolonların çok sayıda pestisit kalıntısını aynı anda tespit edebildiğinin belirlenmesi ile birlikte, gaz kromatografisi sistemi, pestisit kalıntı analiz uygulamalarında hızlı bir şekilde yer edinmiştir. İlerleyen yıllarda, yüksek ayırma kapasitesine sahip kapiler kolonlar ile hassas ve seçici dedektörlerin geliştirilmesi, aynı anda çok sayıda analitin tespit edilmesini mümkün kılmıştır. Yapılan bu yenilikler kapiler kolonlu gaz kromatografisi sisteminin pestisit kalıntı analizleri çalışmalarında yaygın olarak kullanılan bir yöntem haline getirmiştir. Ancak, GC cihazında analiz edilemeyen, polaritesi yüksek, kaynama noktası düşük ve ısıya dayanıklı olmayan pestisit kalıntılarının analizlerinde karşılaşılan sorunlar, 1980'li yıllarda ters faz sıvı kromatografisi (RPLC) ile UV ya da floresans dedektörünün birleştirilmesi sonucu aşılmıştır. Böylece LC, GC ile tespit edilemeyen pestisitlerin belirlenmesinde kullanılmaya başlanmıştır. Kütle spektrometresi (MS) ile birleştirilmiş LC cihazlarının geliştirilmesi (LC/MS) zaman içerisinde bu cihazları pestisit analizlerinde, en yaygın kullanılan analitik cihazlar haline getirmiştir. Takip eden yıllarda, sıralı MS sistemleri (MS/MS) geliştirilmiştir. Kimyasal yapı ve formülasyon bakımından birbirinden farklı pestisitlerin aynı anda çoklu analizine izin veren sistemler ise triple quadropole (TQ) ve ion-trap sistemleridir (Açar 2015).

Analitlerin etkili bir ayrımı, tanımlanması ve miktarsal sonuç sağlamasına ek olarak, moleküllerin doğrulamasını da sağlıyor olması, MS kullanımının 1990'lı yıllarda yaygınlaşmasında etkili olmuştur. MS sisteminde geliştirilen SIM modu ile birlikte ana moleküle ait iyonların tespit edilmesi sağlanmıştır. Geliştirilen bu mod ile birlikte tespit limitleri 10 µg/L düzeylerine kadar düşürülmüş ve bu sayede GC/MS ve LC/MS cihazları yaygınlaşarak rutin pestisit kalıntı analizlerinde kullanılmaya başlamıştır. Kalıntı analizlerinde seçicilik ve hassasiyetin daha da artırılabilmesi için yapılan teknolojik gelişmelerin neticesinde sıralı MS sistemleri geliştirilmiştir. Geliştirilen sıralı MS sistemleri ile birlikte, ana moleküle ait iyon ve ana molekülün parçalanma iyonlarının tespit edilmesi sağlanmış ve bu sayede hassasiyet daha da artırılarak tespit limitleri 1 µg/L düzeyine kadar inmiştir. Rutin kalıntı analizlerinde LC-MS/MS sisteminin kullanılması ile birlikte, kalıntı analiz çalışmalarına alınamayan çok sayıda polar pestisitlerin tespit edilmeleri mümkün olmuştur (Açar 2015).

2.6. Gıda Numunelerindeki Pestisit Kalıntı Analizinde Ön İşlemler

Gıdalarda bulunan pestisit kalıntılarının analizleri için çeşitli ön işlem metotları uygulanmaktadır. Bu işlemlerin gerçekleştirilmesinde öncelikle analiz edilmesi gereken numunelerin blender gibi aletler ile parçalanarak homojen hale getirilmesi

gerekmektedir. Sonrasında yapılması gereken ise, uygun bir çözügen kullanarak matrikste bulunan pestisit kalıntılarının ekstraksiyon yolu ile çözeltiliye geçmesini sağlamaktır (Yıldız 2012, Ahmed 2001).

Pestisit kalıntı analizlerinde gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemlerinde dikkat edilmesi gereken en önemli husus, analitlerin polaritesi ve farklı kimyasal yapıdaki pestisitlerin sudaki çözünürlükleridir. Ekstraksiyon yapmadan önce içeriğindeki pestisit kalıntısı tespit edilecek gıdanın yapısı ve içeriğinde bulunan yağ oranının da, belirlenmesi gereklidir. İçeriğinde % 2'nin üzerinde yağ içeren ürün grupları yağlı ürün olarak kabul edilmektedir. Yağsız ürünler için ise, içeriklerinde sahip oldukları su miktarı, numune için ekstraksiyon yönteminin tanımlanmasında önemlidir (Ahmed 2001).

Meyve, sebze ve tahıl örneklerinin ekstraksiyon işlemlerinde genel olarak tek bir organik çözügen, çözügen karışımları, su ya da sulu tampon çözeltiler kullanılır. Pestisit ekstraksiyon çalışmalarında en yaygın kullanılan çözügenler; asetonitril, metanol, aseton ve etil asetatır. Örnek matriks grubunun sıvı olması durumunda, doğrudan ekstraksiyon gerçekleştirilir. Özellikle et ve süt gibi hayvansal kaynaklı örnek gruplarında analizi gerçekleştirilecek olan pestisitler genellikle yağ dokuda birikmektedirler. Bunun gibi örnek gruplarının ekstraksiyon işleminde öncelikli olarak yapılması gereken işlem yağın matriksten uzaklaştırılmasıdır. Ardından, uygun bir çözügen yardımıyla tekrar çözümlenerek analiz gerçekleştirilir. (Açar vd 2010).

Pestisit kalıntı analizleri kapsamında yapılan ekstraksiyon yöntemleri, matriks bileşimi ve analizi gerçekleştirilecek olan etken maddelerin özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemler; soxhlet ekstraksiyonu (SOX), sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE, liquid-liquid extraction), katı faz ekstraksiyonu (SPE, solid phase extraction), katı faz mikro-ekstraksiyonu (SPME, solid phase micro-extracton), matriks-katı faz dağılımı (MSPD, matrix-solid phase dispersion), süperkritik sıvı ekstraksiyonu (SFE, supercritical fluid extraction), hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu (ASE, accelerated solvent extraction) ve mikrodalga ekstraksiyonudur (MAE, microwave-assisted extraction) (Açar vd 2010). Bu yöntemler, uygulanabilirlik, analiz hızı ve otomasyona uygunluk açılarından üstünlüklere sahiptirler. Ayrıca, bu yöntemler ile zararlı solvent atılımı da en aza indirgenir (Tatlı 2006).

Ekstraksiyon yöntemlerinin geliştirilmesinde temel prensipler, analiz süresinin kısaltılması, solvent tüketimi miktarının azaltılarak atık solvent miktarının minimal düzeye indirilmesi ve maliyetin düşürülmesi üzerine kurulmuştur. EPA, FAO gibi kuruluşların geliştirmiş oldukları metotlar uzun yıllar kullanılmıştır. Anastasiades vd 2003 yılında geliştirdikleri kalıntı analizleri için hızlı (quick), kolay (easy), ucuz (cheap), etkili (effective), sağlam (rugged) ve güvenli (safe) kelimelerin ilk harflerinden meydana gelen QuEChERS yöntemi tek basamakta, çözügen olarak sadece asetonitrilin kullanıldığı etkin ve etkili bir metot geliştirmişlerdir. Bu metot günümüzde kalıntı analizlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

2.7. Karbamat grubu pestisit metabolitlerinin tespit edilmesine yönelik yapılan çalışmalar

Nunes vd (2000), patates, domates ve portakal örneklerinde aldicarb, aldicarb-sülfoksit ve aldicarb-sülfon pestisitlerinin tespit edilmesi için metot geliştirmişlerdir. Kromatografik ayırım, LC-MS/MS cihazında gerçekleştirilmiş ve analiz 19 dakikada

gerçekleşmiştir. Numuneler üzerine son konsantrasyon 100 µg/kg olacak şekilde zenginleştirme yapılmış ve geri alma sonuçları %68-89 olarak bulunmuştur. % Bağlı standart sapma değerleri ise 3,5-7,0 arasında bulunmuştur. LOD değerleri 0,0002-0,0013 mg/kg aralığında bulunmuştur.

Takino vd (2004), üzüm ve soğan numunelerinde 22 tane karbamat sınıfı pestisit ve bu pestisitlerin metabolitlerinin tespit edilmesi için çalışma gerçekleştirmişlerdir. Analizler LC-MS/MS cihazında gerçekleştirilmiştir. Toplam analiz süresi 33 dakika olarak gerçekleşmiştir. Her bir pestisit ve metabolit için üç ayrı tanımlama noktası belirlenmiştir. Her bir pestisit için çizilen kalibrasyon eğrisine ait korelasyon katsayıları >0,999 olarak bulunmuştur. Üzüm ve soğan numunelerine her birinin son konsantrasyonu 5 ng/g olacak şekilde geri kazanım çalışması yapılmış ve elde edilen geri kazanım sonuçları ise %81,7-105,7 olarak bulunmuştur. Aynı şekilde LOD değerlerinin hesaplanması için numuneler üzerine 5 ng/g spike yapılmıştır. Sonuç olarak; LOD değerleri 0,33-3,33 ng/g olarak bulunmuştur.

Silleli (2006), domates numunelerinde 18 tane karbamat sınıfı pestisit ve pestisit metabolitinin tespit edilmesi için HPLC-MS/MS cihazında çoklu kalıntı metodu geliştirilme çalışması gerçekleştirmişlerdir. Analiz süresi 60 dakika olarak gerçekleşmiştir. Beş noktada sırasıyla 20, 50, 100, 250 ve 500 ng/ml olacak şekilde kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve korelasyon katsayıları 0,9981-0,9994 olarak bulunmuştur. Metot validasyon çalışması için geri kazanım ve LOD-LOQ çalışması yapılmıştır. Bu kapsamda domates numunelerine 20, 100 ve 200 ng/g konsantrasyonunda spike yapılmış ve geri kazanım sonuçları % 35-103 arasında hesaplanmıştır. % RSD değerleri ise % 4,3-7,6 olarak edinilmiştir. LOD değerleri 0,002-0,012 mg/kg ve LOQ değerleri ise 0,008-0,039 mg/kg olarak bulunmuştur.

Singh vd (2007), lahanada ve domates numunesinde thiophanate-metil ve carbendazim pestisitlerinin tespit edilmesi için metot geliştirmişlerdir. Analizler LC-MS/MS cihazında gerçekleştirilmiş ve toplam analiz süresi 8,91 dakikada gerçekleşmiştir. Carbendazim ve Thiophanate-metil için çizilen kalibrasyon eğrilerinin eğimi >0,99 olarak bulunmuştur. Örnekler üzerinde 1,0, 0,5 ve 0,1 µg/kg seviyelerinde zenginleştirmeler yapılmıştır. Thiophanate-metil carbendazime dönüştüğü için geri kazanım sonucu alınamamıştır. Carbendazim için zenginleştirme sonuçları ise %68,0-98,9 olarak bulunmuştur.

Tseng vd (2009), meyve ve sebzelerde çeşitli sınıflara ait 81 pestisit tespiti için LC-MS/MS cihazında çoklu kalıntı analiz metodu geliştirmişlerdir. Araştırma kapsamında pestisit metabolitlerinden olan aldicarb-sülfon, aldicarb- sülfoksit, 3-keto-carbofuran, 3-hidroksi-carbofuran bulunmaktadır. Kalibrasyon noktaları 0,1, 0,2 ve 0,4 µg/ml konsantrasyonunda üç noktali hazırlanmıştır. Analiz için gereken süre 25 dakika olarak gerçekleşmiştir. Kütle spektrometresinde her bir pestisit ve pestisit metaboliti için ana iyon ve parçalanma iyon kütleleri belirlenmiştir. Geri kazanım noktaları 0,05 ve 0,5 mg/kg olarak belirlenmiş ve metabolitler için geri kazanım değeri, %43,2-116,1 arasında bulunmuştur. LOQ değeri ise 0,005-0,01 µg/g arasında hesaplanmıştır.

Nakamura vd (2010), on farklı gıda ürününde carbendazim, thiophanate, thiophanate-metil ve benomil pestisitlerinin tespit edilmesi için LC-MS/MS cihazında

metot geliştirmişlerdir. Her bir pestisit için beş farklı noktada kalibrasyonlar çizilmiş ve her birinin korelasyon katsayısı $>0,999$ üzerinde bulunmuştur. Gıda örnekleri üzerine son konsantrasyon 0,01 mg/kg ve 0,02 mg/kg olacak şekilde geri kazanım çalışması yapılmış ve geri kazanım sonuçları % 75,8-100 olarak hesaplanmıştır. % RSD değerleri 1,5-9,2 arasında edinilmiştir. LOQ değerleri her bir pestisit için 0,01 mg/kg altında bulunmuştur.

Lin vd (2010), yaptıkları bir çalışmada kestane ve çam fıstığı numunelerinde 18 tane karbamatlı pestisit ve bu pestisitlerin metabolitlerini birlikte tespit edebilen metot geliştirmişlerdir. Analizler UHPLC-MS/MS cihazında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, her bir pestisite ait ana ve parçalanma iyonları belirlenmiştir. UHPLC cihazında toplam analiz süresi 6,67 dakika olarak gerçekleşmiştir. Aynı zamanda, korelasyon katsayısının her bir pestisit için $>0,99$ üzerinde olduğu bulunmuştur. Metot validasyon çalışması kapsamında geri kazanım ve LOD (Tespit Sınırı)-LOQ (Ölçüm Sınırı) çalışmaları yapılmıştır. Örnekler 0,02 mg/kg seviyesinde spike yapılmıştır. Geri kazanım sonuçlarının her iki numunede de aldicarb- sülfoksit etken maddesi için %88,17-89,56 ve carbofuran-3-hidroksi için % 72,94-75,17 arasında olduğu bulunmuştur. Bağlı standart sapma değeri (%RSD) 2,26-4,07 olarak bulunmuştur. LOD ve LOQ değerleri aldicarb-sülfoksit için, sırasıyla, 0,056-0,188 µg/kg ve carbofuran-3-hidroksi için 0,008-0,028 µg/kg olarak tespit edilmiştir.

González vd (2015), çay numunelerinde 33 karbamatlı pestisit ve aralarında aldicarb sülfon, aldicarb- sülfoksit, pirimicarb-desmetil ve carbofuran-3-hidroksinin de olduğu pestisit metabolitlerinin tespit edilmesi için UHPLC-MS/MS cihazında metot geliştirme çalışması yapmışlardır. Analiz süresi 9,5 dakika olarak gerçekleşmiştir. Her bir pestisit için kalibrasyon noktaları 5, 20 ve 50 µg/kg olarak belirlenmiştir. Elde edilen kalibrasyon noktalarının korelasyon katsayıları ise 0,993-0,998 arasında hesaplanmıştır. Numuneler üzerine son konsantrasyon 20 µg/kg olacak şekilde zenginleştirme işlemi yapılmış, geri kazanım sonuçları %95-103 arasında bulunmuştur. % RSD değerleri ise, 1,0-2,0 arasında gerçekleşmiştir.

Yukarıda verilen literatür özetinden de anlaşılacağı gibi karbamat sınıfı pestisitlerin metabolitlerinin analitik olarak tespit edilmesine yönelik sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, bu çalışmaların ana moleküllerin tespit edilmesi ve bunlara ek olarak sınırlı sayıda karbamat sınıfı pestisit metabolitinin tespit edilmesini sağlayacak metot çalışmaları olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, bu çalışmaların farklı matrislerde yapıldığı ve bu çalışmalarda sıvı kromatografisi ile birleştirilmiş tandem kütle dedektörünün kullanıldığı gözlenmiştir. Sonuç olarak literatürde, çalışma kapsamında incelenen pestisitlerin metabolitlerine dönüşümü üzerine farklı depolama koşullarının etkisinin incelendiği çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmanın amacı, seçilen pestisitler ve bu pestisitlerin parçalanma ürünlerinin belirlenmesi için metot geliştirmektir. Bu kapsamda, belirli bir matris içine belirli bir konsantrasyonda aldicarb, carbofuran, pirimicarb, thiophanate-metil' den oluşan pestisit karışımı enjekte edilmiştir. Matris içindeki pestisit karışımının farklı sıcaklıklarda ve farklı bekleme süreleri içinde davranışları incelenmiş ve bu maddelerin parçalanmaları sonucu oluşan metabolitlerin tespiti gerçekleştirilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Çalışma kapsamında kullanılan ve içeriğinde pestisit olmadığı bilinen homojenize edilmiş domates numuneleri, Gıda ve Çevre Araştırma Ajansı (FERA) firmasından ticari olarak temin edilmiştir. Ürün olarak domatesin seçilme sebebi ise üretim ve tüketim oranının yüksekliği ve ülkemizde ihracatı en fazla olan tarım ürünlerinden biri olmasından kaynaklanmaktadır (Anonim 2008). Ayrıca, domates numunelerinin içeriğinde pestisit bulunup bulunmadığı, bu çalışma kapsamında oluşturulan analiz yöntemi ile teyit edilmiştir. İçeriğinde pestisit bulunmayan numuneler, homojenize edilmiş ve çalışma kapsamında kullanılmak üzere 100 gramlık numune kaplarına yerleştirilmiştir. Bu numuneler analiz edilinceye kadar -18 °C’ de muhafaza edilmiştir.

Araştırma kapsamında kullanılan pestisit standartları HPLC (Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi) saflığında kimyasallardır ve Dr. Ehrenstorfer firmasından temin edilmiştir. Her bir standardın saflık yüzdesi %98’in üstündedir. Pestisit standartlarının güvenilirliğini belirlemek ve standartların sertifikalarındaki değerlerin doğrulanması için Aldicarb, Carbofuran, Pirimicarb ve Thiophanate-metil pestisitinden oluşan karışımın HPLC saflığında asetonitril ile çözeltileri hazırlanmıştır. Bu karışımdan son konsantrasyon; 0, 10, 25, 50, 100, 250 µg/L olacak şekilde kalibrasyon noktaları hazırlanarak UHPLC-MS/MS (Ultra Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi-Tandem Kütle Spektrometresi) cihazında kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Çizilen kalibrasyon eğrisi ve pestisitlere ait piklerin elde edilmesinden sonra, blank domates numunesine pestisit karışımı son konsantrasyon 200 µg/L olacak şekilde enjekte edilmiştir.

Çizelge 3.1. Pestisit standartlarının saflıkları ve saklama koşulları

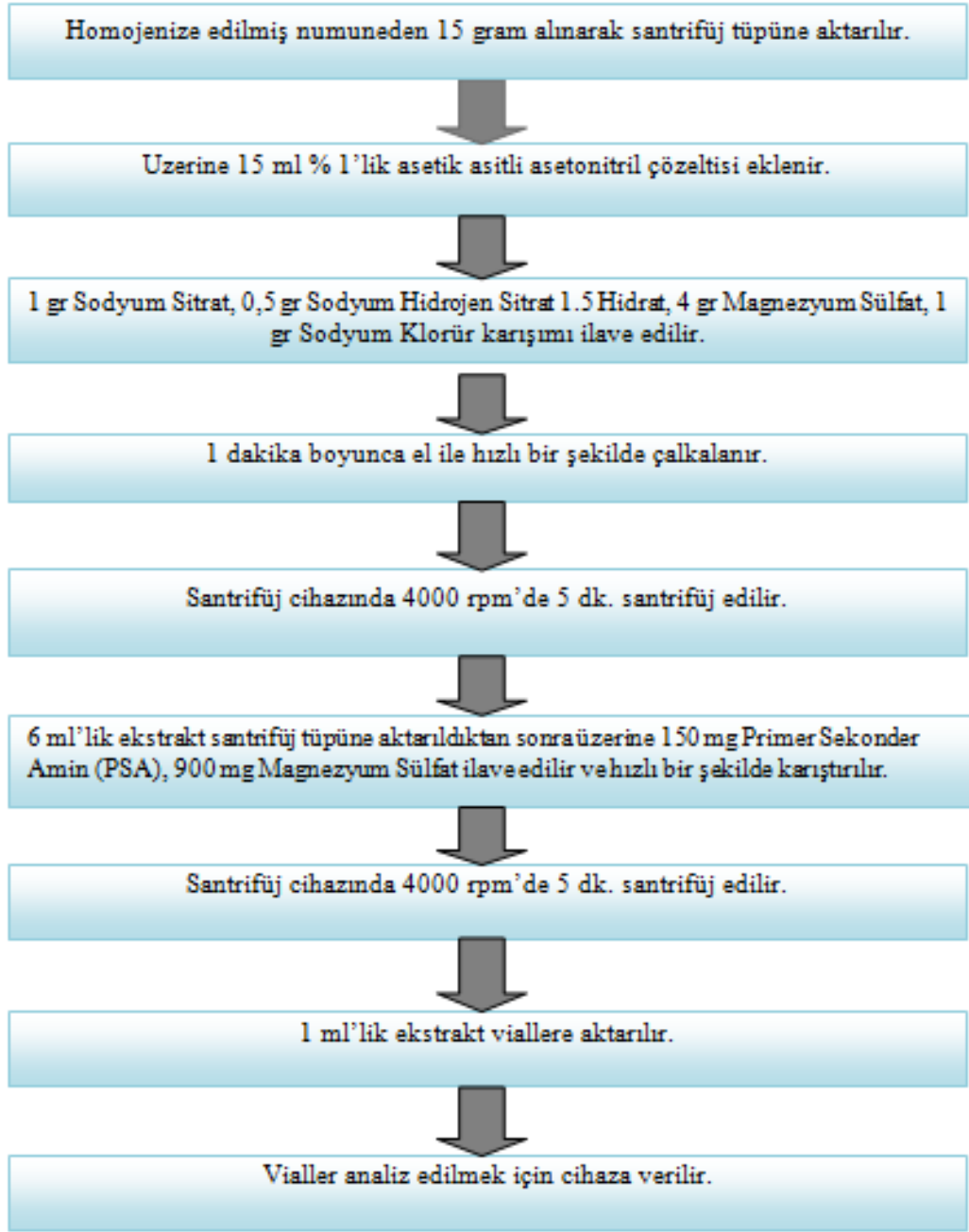
Pestisitler/Metabolitler	Saflıkları(%)	Saklama(°C)
Aldicarb	98,0	(-)18
Aldicarb-Sulfon	99,0	(-)18
Aldicarb-Sulfoxide	99,0	(-)18
Carbofuran	98,3	(+)20
Carbofuran-3-hidroksi	97,0	(-)18
Pirimicarb	99,3	(+)20
Pirimicarb-Desmetil	98,3	(+)20
Pirimicarb-Desmetilformamido	99,0	(+)20
Thiophanate-Metil	97,0	(+)20
Carbendazim	99,5	(+)20

Çalışma kapsamında Precisa XR 125SM marka analitik terazi cihazında tartım işlemleri gerçekleştirilmiştir. SANYO BIOMEDICAL FREEZER (-18±2 °C), SANYO COOLER (5±1 °C) soğutma cihazlarında numunelerin bekletilmeleri sağlanmıştır. SONOREX DIGITAL 10P marka ultrasonik banyo cihazında, hareketli faz çözeltilerinde çözülmüş bulunan halde bulunan gazların uzaklaştırılması sağlanmıştır. Numunelerin homojenizasyonu ise WARING COMMERCIAL marka cihaz ile sağlanmıştır. Numunelerin pH değerleri WTW SERIES inolab pH 720 cihazında ölçülmüştür.

3.2. Metot

3.2.1. Örneklerin analiz işlemleri

Pestisitlerin ekstraksiyon işlemleri Anastassiades ve ark. (2003) tarafından geliştirilen QuEChERS yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada orijinal QuEChERS yöntemine göre, belirli pestisitlerin geri kazanım değerlerini arttıran modifiye QuEChERS ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır (Anonymous 2008, Açar 2015) Modifiye QuEChERS yönteminin işlem basamakları Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Modifiye QuEChERS yöntemi ile analiz işlem basamakları

3.2.2. Standartların hazırlanması

Dr. Ehrenstorfer firmasından temin edilen ve saflık oranları Bölüm 3.1 de verilen yöntem ile doğrulanmış toz haldeki saf pestisit standartları oda sıcaklığında analitik terazi ile 0,01 mg hassasiyetle tartılmıştır. İşlem sırasında tartım sonucunu etkileyebilecek etmenler belirlenerek, bu unsurların elimine edilmesi sağlanmıştır. Standartlar, her birinin son konsantrasyonu 1000 mg/L olacak şekilde, 10 ml'lik balon jöjelerde ana stok çözeltileri hazırlanmıştır. Standart çözeltilerinin hazırlanması için HPLC saflığında asetonitril, metanol ve aseton kullanılmıştır. Araştırma konusu olan pestisitleri içeren 10 mg/L 'lik ara stok karışımı hazırlanmıştır. Hazırlanan ana ve ara

stok standartlar, çalışma kapsamında kullanılmak için, solvent kaybını ve su girişini engelleyen koyu renkli pyrex tüplere aktarılarak -18 °C’de muhafaza edilmiştir.

3.2.3. Hareketli fazların hazırlanması

Hareketli Faz A: 4 mmol amonyum format içeren 475 ml saf su ile 25 ml metanol karıştırılmış (%95:%5), üzerine 0,5 ml, % 98,0 saflıkta formik asit eklenmiştir (Anonymous 2008).

Hareketli Faz B: 4 mmol amonyum format içeren 475 ml metanol ile 25 ml su karıştırılmış (%95:%5), üzerine 0,5 ml, % 98,0 saflıkta formik asit eklenmiştir (Anonymous 2008).

Hazırlanan Mobil Faz A ve Mobil Faz B karışımı, içinde bulunan çözünmüş haldeki gazların uzaklaştırılması için 10 dakika süreyle ultrasonik banyoda bekletilmiştir.

3.2.4. UHPLC-MS/MS analizleri

UHPLC-MS/MS analizleri Thermo Scientific Accela UHPLC, Thermo Scientific TSQ Quantum Access Max (Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, Massachusetts, USA) cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Kolon olarak RP C18 1.9µm x 50x2.1mm (Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, Massachusetts, USA) boyut ve özelliğine sahip kolon kullanılmıştır.

Kromatografik analiz, gradyen programda yapılmıştır. En iyi kromatografik ayırımın gerçekleşmesi için mobil faz oranları ve akış değerleri, yapılan ön denemeler ile belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında kullanılan pestisitlerin her birinin ana ve ürün iyonları uluslararası geçerliliği olan Crl Data Pool sitesinden edinilmiştir (Anonymous 2015). Ürün iyonların en iyi şekilde tespit edildiği uygun değerlerdeki çarpışma enerjileri belirlenmiştir. 100 µg/L konsantrasyonundaki pestisit karışımı UHPLC cihazına enjekte edilerek pestisitlerin her biri için spesifik olan alıkonma zamanları belirlenmiştir.

3.2.5. Metot validasyonu

Yapılan kromatografik analiz sonucu elde edilen değerlerin güvenilirliğini ve doğruluğunu kanıtlamak için metot validasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Metot validasyonu, analiz metodunun veya ölçüm prosedürünün uygulama aşamalarının doğru bir şekilde gerçekleştirildiği ve elde edilen analiz sonuçlarının doğru, güvenilir, hassas olmasını sağlayan bir doğrulama işlemidir. Validasyon işlemi, metodun ardı ardına yapılan analizler ile denenmesi ve elde edilen sonuçların istatistiksel olarak değerlendirilmesi ile yapılmaktadır. Pestisit kalıntı analizi çalışmalarında yapılan metot validasyonu ise belirli bir örnek veya örnek matrisleri için geliştirilen metodun, geçerliliğinin kanıtlanmasıdır. Doğruluğu ve uygulanabilirliği kanıtlanmış metotlar ile çalışılması, laboratuvar çalışmalarında analiz işlemleri sırasında sonuçları etkileyecek

parametrelerin belirlenerek, çoğunun ortadan kaldırılmasını sağlamaktadır (Tiryaki 2011).

3.2.5.1. Tayin Sınırı (Limit of Detection-LOD) ve Ölçüm Sınırı (Limit of Quantification-LOQ)

Analiz kapsamında tespit edilmesi istenen analit veya analitleri tespit edilebilir düzeylerde içermeyen materyale örnek körü denilmektedir. LOD (Tayin sınırı), geçerli kontrol yöntemleri ile uygulanan rutin izleme çalışmaları sayesinde miktarı tespit edilebilen ve kabul edilen geçerli en düşük kalıntı konsantrasyonuna denilmektedir (Anonymous 2013). Tayin sınırının belirlenebilmesi için örnek körüne kromatografik ayırma cihazında tespit edilebilecek en düşük konsantrasyonda pestisit kalıntılarında oluşan karışım ilave edilerek aynı günde tekrarlı 10 çalışma gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde her bir pestisit için standart sapma değerleri belirlenmiş ve standart sapmanın üç katı LOD olarak kabul edilmiştir.

LOQ (Ölçüm sınırı), analitik bir yöntem uygulamak suretiyle, örnek körü içerisindeki analit ve analitlerin kabul edilebilir bir doğruluk ve kesinlikle miktarı belirlenebilen en düşük analit konsantrasyonudur (Anonymous 2013). Tayin sınırı için uygulanan işlemler ölçüm limiti için de uygulanır. Hesaplanan standart sapma değerinin on katı LOQ değeri olarak alınmıştır.

3.2.5.2. Doğrusallık

Doğrusallık, uygulanan metot ile elde edilen test sonuçlarının, verilen sınırlardaki analitlerin konsantrasyonu ile orantılı olmasıdır. Bu kapsamda kalibrasyon grafiği için en az 3 konsantrasyonda analiz yapılmalı ve her bir konsantrasyon için yapılan analiz en az 2 tekrarlı olarak gerçekleştirilmelidir. Elde edilen doğru ile ilgili veriler, eğim (slope), kesişim (intercept) ve korelasyon katsayısı (r^2) ile birlikte verilmelidir (Tiryaki 2011).

Doğrusallığın belirlenebilmesi için öncelikle analitlerin alıkonma zamanları ve kütle spektrumları tespit edilmiştir. Ayrıca pestisit karışımında bulunan analitler için matris uyumlu kalibrasyon grafikleri yapılmıştır. Kalibrasyon noktaları kör numune (blank numune) içine artan konsantrasyonlarda ilave edilmiştir. Çalışma kapsamında bulunan her bir pestisite ait kalibrasyon eğrisi altı farklı konsantrasyonda (0, 10, 25, 50, 100, 250 $\mu\text{g/L}$) olacak şekilde hazırlanmış ve her biri için ayrı ayrı üç tekrarlı olarak okuma gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon grafiklerinin doğrusallığı korelasyon katsayıları (r^2) edinilerek değerlendirilmiştir.

3.2.5.3. Doğruluk ve kesinlik

Uygulanan test ve deney sonuçlarından elde edilen ortalama değerlerin kabul edilen gerçek değere veya referans değere yakınlığı doğruluk olarak ifade edilmektedir. Bir analitik metodun veya ölçüm prosedürünün gerçek değere yakınlığı, elde edilen sonuçların örnek içerisindeki analitin gerçek değerine uyumluluğunun göstergesidir. Genel olarak doğruluk "bias" terimi ile açıklanmaktadır (Tiryaki 2011). Doğruluk'un belirlenebilmesi için geri kazanım çalışmaları yapılmış, bu sayede metodun tekrarlanabilirliği belirlenmiştir.

Kesinlik, analitik metodun veya deneysel prosedürün öngörülen koşullarda uygulanması ile elde edilen analitik sonuçların birbirine yakınlığını ifade etmektedir (Anonymous 2013). Bir başka ifade ile; rastgele hataların bir ölçümüdür ve tekrarlanabilirlik/ tekrarüretilebilirlik terimleri ile ifade edilmektedir. Standart sapma (s) ve bağıl standart sapma ile açıklanmaktadır (Tiryaki 2011).

Analitik metotlar ve ölçüm prosedürleri belirli işlem basamaklarından geçirilerek uygulanmaktadır. Ancak bu işlemler gerçekleştirilirken, bazı uygulamalar ve girişim unsurları, tespit edilmesi istenen analit ve analitlerin belirlenmesini maskeleyebilmektedir. Bu uygulama ve girişim unsurlarının belirlenebilmesi için fortifikasyon (geri kazanım) çalışması yapılmaktadır. Geri kazanım hesaplanırken sapan değerler olabileceği dikkate alınarak 10 paralel ve iki tekrarlı ölçüm sonucunda elde edilen değerlerin ortalaması hesaplanmıştır. Bu değer örneğe ilave edilen ve gerçekte bulunması gereken standart madde miktarına bölünerek % geri kazanım olarak ifade edilmiştir. Geri kazanım oranı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Anonim 1998).

$$\% \text{Geri Kazanım} = \frac{C_1 - C_2}{C_3} \times 100 \quad (3.1)$$

- C₁: Analit eklenmiş örnek konsantrasyonu
C₂: Analit eklenmemiş örnek konsantrasyonu
C₃: Eklenen standart konsantrasyonu

Araştırmamızda geri kazanım çalışması, örnek körü içerisine çalışma konusu pestisit standartlarından oluşan karışım belirli bir konsantrasyonda eklenerek gerçekleştirilmiştir.

Tekrarlanabilirlik, bir laboratuvarında aynı gün içerisinde kısa zaman aralıklarında tek bir analizci tarafından aynı materyalleri kullanarak yapılan analizlerin sonuçlarının birbirlerine yakınlığının bir göstergesidir. Bu kapsamda, tekrarlanabilirliğin tespit edilebilmesi için en az 5 tekrarlı analiz yapılması gerekmektedir (Tiryaki, 2011). Geri kazanım çalışmasında elde edilen analiz sonuçlarının % RSD (yüzde bağıl standart sapması), tekrarlanabilirliğin belirlenmesi için hesaplanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA**4.1. UHPLC-MS/MS Analizleri****4.1.1. Pestisitlere ait ana iyon kütleleri, parçalanmaları sonucu oluşan ürün iyonların kütleleri ve çarpışma enerjilerinin belirlenmesi**

Sıvı kromatografisinde kalitatif olarak tespit edilecek olan pestisitler, sıvı kromatografisinden bir bağlantı hattıyla kütle dedektörü (MS) sistemine aktarılmaktadır. Kütle dedektöründe, kütle spektrumlarının alınabilmesi, analitlerin hareket halinde olan iyonlara dönüşmesi ve kütle/yük oranına göre sıralanmalarıyla mümkündür. Bu durumun gerçekleşmesi için kütle dedektörü sistemine giren analitler yüksek sıcaklıkta buharlaşır ve iyonlaşırlar. İyon halindeki moleküller argon gazı ile çarpışarak yavru iyonlarına parçalanırlar. Ana ve yavru ürün, hızlandırıcı yardımıyla quadrapollere girer, ardından analitin kütle dedektöründe kütle spektrumları alınır (Anonymous 2010).

Araştırma kapsamında kullanılan her bir pestisit için çarpışma enerjilerinin bulunabilmesi için 0,5 µg/L konsantrasyonunda pestisit ve pestisit metabolitlerinin standart çözeltileri hazırlanmıştır. Bu işlem için sıvı kromatografisi kullanılmadığından, infüzyon yöntemiyle karışımın kütle dedektörü sistemine doğrudan enjeksiyonu sağlanmıştır.

İnfüzyon akış hızı 5 µL/dk. olarak belirlenmiş ve karışımın akışı sağlanmıştır. Kütle spektrometresi sistemine giren analitler, yüksek sıcaklıkta buharlaştırdıktan sonra argon gazı ile çarpıştırılarak ana ve iki yavru iyonla ait çarpışma enerjileri belirlenmiştir. Belirlenen değerler, çalışılan pestisitlerin UHPLC-MS/MS ile belirlenmesinde kullanılacaktır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir,

Çizelge 4.1. Araştırma konusu olan pestisit ve pestisit metabolitlerinin ana iyon kütleleri, ürün iyon kütleleri ve çarpışma enerjileri

Pestisitler	Ana İyon Kütleleri (g/mol)	Ürün İyon Kütleleri (g/mol)	Çarpışma Enerjisi (eV)
Aldicarb	208,1	89,2 / 116,1	17 / 10
Aldicarb-Sülfon	240,1	86,2 / 148,1	22 / 12
Aldicarb-Sülfoksit	207	89 / 132	16 / 10
Carbofuran	222,1	165,1 / 123,1	25 / 14
Carbofuran-3-hidroksi	238,0	181 / 163	33 / 20
Pirimicarb	239,1	72 / 182	21 / 16
Pirimicarb-Desmetil	225	72,1 / 168,1	10 / 10
Pirimicarb-Desmetil-formamido	253	225,1 / 72,1	10 / 10
Thiophanate-Metil	343,2	151,1 / 311,2	24 / 12
Carbendazim	192,1	132,1 / 160,1	33 / 20

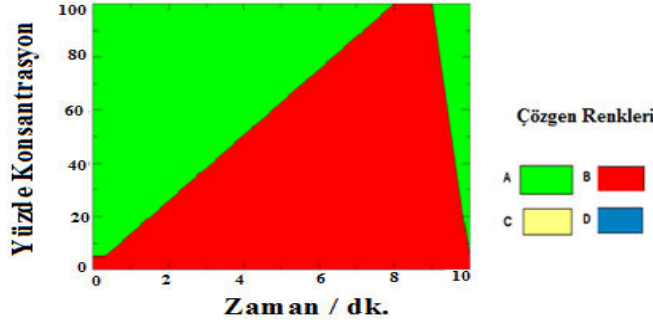
4.1.2. Gradyen programının oluşturulması

Analiz süresine etki eden faktörlerin, hareketli faz konsantrasyonu, kolon cinsi, sıcaklığı ve özellikleri, enjeksiyon hacmi, ve hareketli fazın akış hızı olduğu bilinmektedir (Hışıl 1994). Hareketli faz konsantrasyonun belirlenmesinde, piklerin iç içe girmesini ve yayvan pik oluşumunu engelleyecek optimum değerler belirlenmiştir. Enjeksiyon hacmi, sıvı kromatografisi ve kütle dedektörünün kirlenmesine ve hatlarda tıkanıklığa neden olmaması için 10 µL olarak belirlenmiştir. Yüksek kolon sıcaklığı, piklerin erken çıkmasına neden olurken aynı zamanda iç içe girmelerine sebep olmaktadır. Literatürde çalışılan pestisitler için uygun kolon sıcaklığının 40 °C olduğu bildirilmiştir (Yıldız 2012). Bu nedenle kolon sıcaklığının belirlenmesi için ayrı bir optimizasyon çalışması yapılmamış ve kolon sıcaklığı 40 °C olarak belirlenmiştir.

Metot optimizasyonu çalışmaları ile kromatografik ayırımın en iyi şekilde gerçekleşmesi hedeflenmiştir. Oluşturulan metot, hareketli faz konsantrasyonu gradyan programıyla gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, aldicarb, carbofuran, pirimicarb ve thiophanate-metil pestisitlerinin kromatografik ayırımının gerçekleştirilmesi için şekil 4.1'deki gradyan program uygulanmıştır.

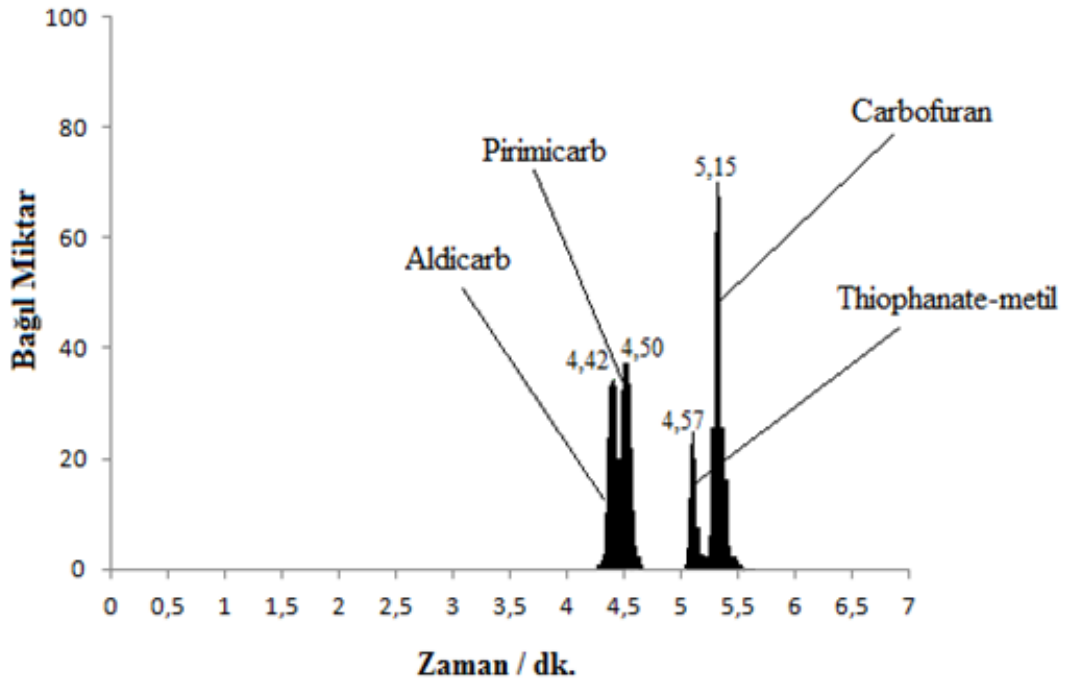
Gradyen Program

Pompa 1	Zaman	A %	B%	C%	D%	µl/dk.
0	0.00	95.0	5.0	0.0	0.0	500.0
1	0.30	95.0	5.0	0.0	0.0	500.0
2	8.00	0.0	100.0	0.0	0.0	500.0
3	9.00	0.0	100.0	0.0	0.0	500.0
4	10.00	95.0	5.0	0.0	0.0	500.0
5		100.0	0.00	0.0	0.0	500.0



Şekil 4.1. Başlangıçta kullanılan gradyan programı

Şekil 4.1'de verilen gradyan program kullanılarak domates numunelerinde kalıntıların belirlenmesi planlanan aldicarb, carbofuran, pirimicarb ve thiophanate-metil pestisitlerinin analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen UHPLC kromatogramları Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Aldicarb ve pirimicarb pestisitlerine ait piklerin birbirine yakın geldiği ve kromatografik ayırımın 5,15 dakikada sonlandığı gözlenmiştir.

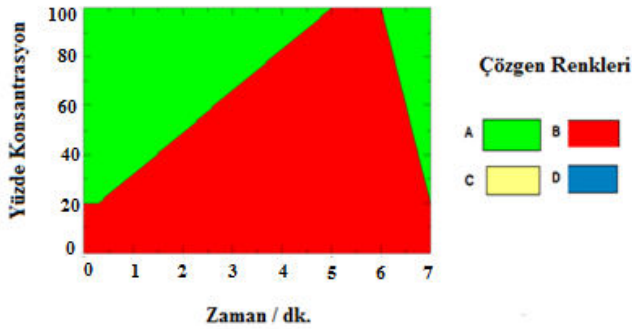


Şekil 4.2. İlk uygulanan gradyan programı ile edinilen aldicarb, carbofuran, pirimicarb ve thiophanate-metil pestisitine ait kromatogramlar

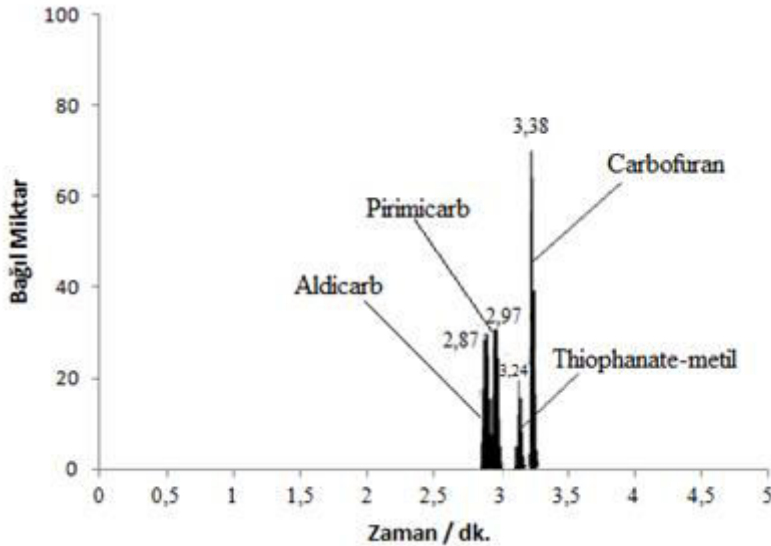
Ardından, kromatografik ayırımın kısa sürede gerçekleşmesi, piklerin yayvan, üst üste ve çakışık olmaması için hareketli fazların oranı değiştirilerek en iyi ve en uygun ayırımın gerçekleştiği ve uygun piklerin gözlemlendiği Şekil 4.3'de gösterilen gradyen programı oluşturulmuştur.

Gradyen Program

Pompa 1	Zaman	A %	B%	C%	D%	$\mu\text{l/dk}$
0	0.00	80.0	20.0	0.0	0.0	500.0
1	0.30	80.0	20.0	0.0	0.0	500.0
2	5.00	0.0	100.0	0.0	0.0	500.0
3	6.00	0.0	100.0	0.0	0.0	500.0
4	7.00	80.0	20.0	0.0	0.0	500.0
5		100.0	0.0	0.0	0.0	500.0



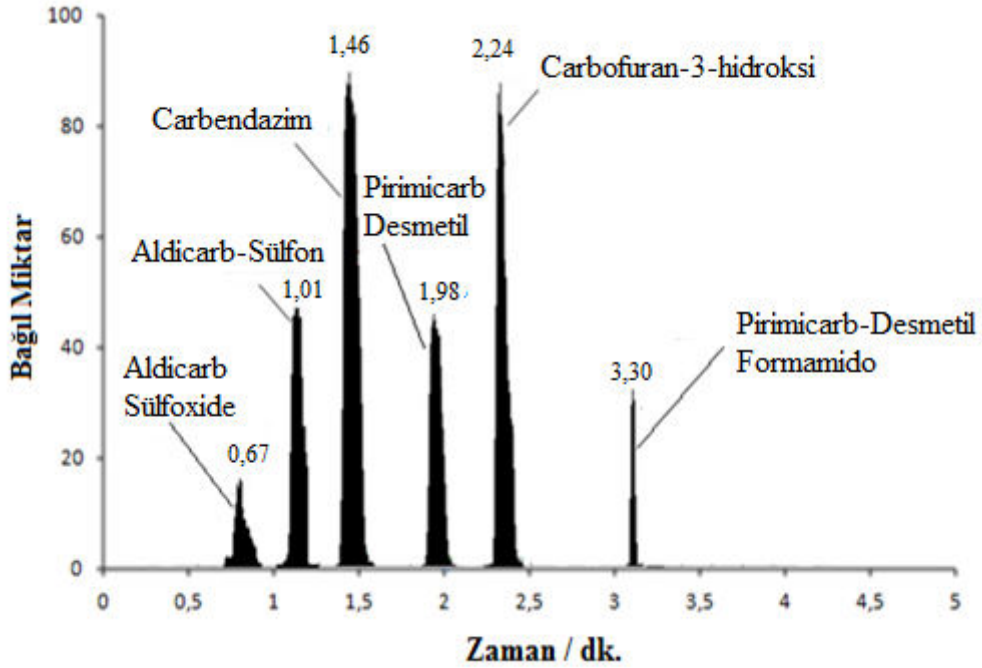
Şekil 4.3. Analizlerin yapıldığı, UHLPC-MS/MS cihazında hazırlanan gradyen programı. A% hareketli faz A'yı, B% hareketli faz B'yi göstermektedir



Şekil 4.4. Çalışma kapsamında kullanılan gradyen programı ile elde edilen aldicarb, carbofuran, primicarb ve thiophanate-metil pestisitlerine ait kromatogramlar

Şekil 4.3’de gösterilen gradyen programı uygulandığında, aldicarb ve pirimicarb pestisitine ait piklerin Şekil 4.4’de gösterildiği gibi, birbiri ile çakışmadan ayrıldığı ve kromatografik ayrımın 3,38 dakikada gibi kısa bir zamanda sonlandığı gözlemlenmiştir. Oluşturulan gradyen programında, hareketli faz akış hızı 500 µL/dk olarak belirlenmiştir. Ayrıca, akış miktarının iyi bir şekilde ayarlanması ile çözgen tüketimi azaltılmış ve analiz daha ekonomik hale getirilmiştir.

Şekil 4.3’de gösterilen gradyen program ve hareketli faz akış hızı kullanılarak çalışılan pestisitlere ait muhtemel metabolitlerin UHPLC-MS/MS’de kromatografik ayrımları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kromatogram Şekil 4.5’de verilmiştir. Uygulanan gradyen programı ile pestisit metabolitlerine ait piklerin tam olarak birbirinden ayrıldığı görülebilir. Bu sonuç, gradyen programının pestisit metabolitleri için de uygun olduğunu göstermektedir. Kromatogramda ilk olarak aldicarb-sülfoksit pestisitine ait pik gözlenirken, en son olarak ise pirimicarb-desmetil formamido metabolitinin piki gözlenmiştir. Kromatografik analiz için gereken süre 3.30 dakika olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.5. Aldicarb-sülfon, aldicarb-sülfoksit, carbofuran-3-hidroksi, pirimicarb-desmetil, pirimicarb-desmetil-formamido ve carbendazim pestisit metabolitlerine ait kromatogramlar

Analitlerin kromatografik yöntemle kalitatif olarak tanımlanması, alıkonma zamanlarının belirlenmesi ile yapılmaktadır. Çizelge 4.2’de çalışılan pestisit ve bu pestisitlere ait alıkonma zamanları verilmiştir.

Çizelge 4.2. Pestisit ve pestisit metabolitlerine ait alıkonma zamanları

Pestisitler	Alıkonma Zamanları (dk.)
Aldicarb	2,87
Aldicarb-Sulfon	1,01
Aldicarb-Sulfoxide	0,67
Carbofuran	3,38
Carbofuran-3-hidroksi	2,24
Pirimicarb	2,97
Pirimicarb-Desmetil	1,98
Pirimicarb-Desmetilformamido	3,30
Thiophanate-Metil	3,24
Carbendazim	1,46

Araştırma kapsamında kullanılan domates numunelerinde, pestisitlerin olup olmadığı, kullanım öncesinde, gerekli ekstraksiyon işlemleri yapıldıktan sonra Şekil 4.3' deki gradyen programı kullanılarak UHPLC-MS/MS cihazı ile kontrol edilmiştir. İçeriklerinde, araştırma konusu pestisitler ve domates numunelerinde yaygın olarak kullanılan pestisitlere rastlanmamıştır.

4.1.3. Pestisit ana moleküllerine ve metabolitlerine ait kalibrasyon eğrileri

Pestisit kalıntı analizleri gerçekleştirilirken üzerinde durulması gereken önemli hususlardan birisi de ekstraksiyonu gerçekleştirilecek olan bitki, toprak ve gıda materyallerinden ekstraksiyon çözeltisine geçen girişim unsurlarının kromatografik sistemde yarattığı sorunlardır. Kalıntı analizlerinde istenmeyen maddelerin ekstrakt çözeltisinden uzaklaştırılması için temizleme (clean-up) işleminin yapılması gerekmektedir. Yetersiz ve doğru olmayan bir clean-up işlemi ekstraksiyon işleminin kalitesi ve verimini olumsuz etkileyebilmektedir. Bu etkiler ise, matrisden gelen bileşiklerin analit piklerinin tespitini engellemesi, pozitif hatalara sebep olması, miktarsal hesaplamada büyük sapmalara sebep olması gibi etkilerdir. Bu etkiler matris etkisi olarak tanımlanmaktadır. Matris etkisini uzaklaştırmak için en sık uygulanan yöntem ise, kalibrasyon çözeltileri hazırlanırken, kalibrasyon noktalarını oluşturan her bir standardı örnek matrisi ile birlikte hazırlamaktır (Tiryaki 2009).

Çalışılan her bir pestisit ve metabolitleri için Çizelge 4.3'de verilen bileşimlerde kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır.

Çizelge 4.3. Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması

	Blank	10 µg/L	25 µg/L	50 µg/L	100 µg/L	250 µg/L
Ekstrak(µL)	800	800	800	800	800	800
Mobil Faz A(µL)	500	500	500	500	500	500
Standart(µL)	-	20*	50*	100*	20**	50**
Metanol (µL)	100	80	50	-	80	50

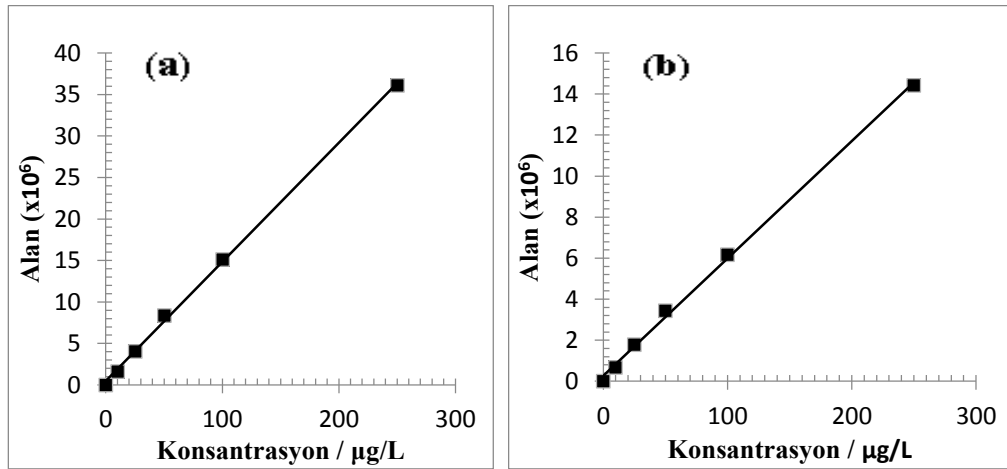
* 500 µg/L ara stok çözeltisinden hazırlanmıştır.

** 5000 µg/L ara stok çözeltisinden hazırlanmıştır.

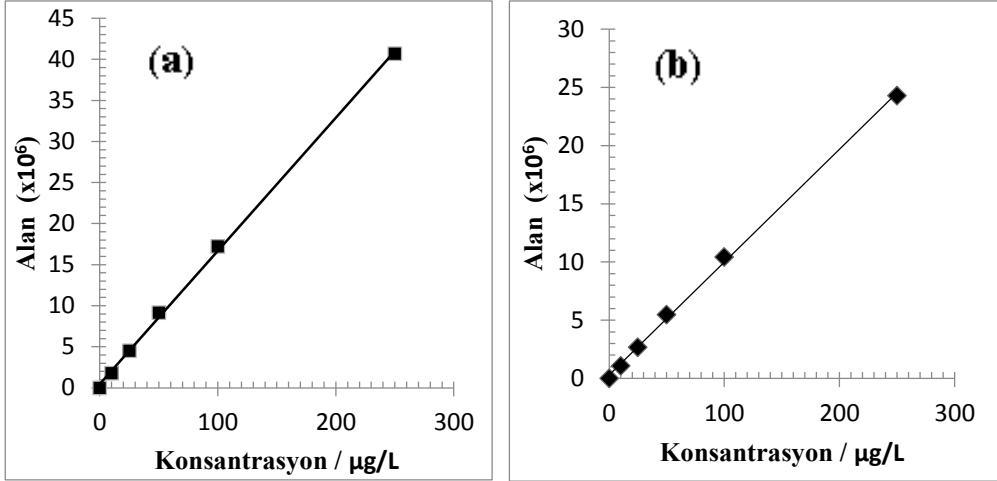
Kalibrasyon noktaları, son konsantrasyon 0, 10, 25, 50, 100 ve 250 µg/L olacak şekilde matriks uyumlu olarak hazırlanmıştır. Kalibrasyonların matriks uyumlu olarak yapılması, matriks etkilerini dengelemek için kullanılmaktadır. Ekstrakt olarak, içeriğinde herhangi bir pestisit bulunmadığı bu çalışma kapsamında önceden belirlenen, domates numuneleri kullanılmıştır. Domates numunelerinden, Bölüm 3.2.1 de verilen QuEChERS yöntemi ile temizlenmiş ekstraksiyon sıvısı elde edilmiş ve bu sıvı kalibrasyon noktalarının hazırlanmasında ekstrakt olarak kullanılmıştır. Her bir vialde, 800 µL blank numune ile 500 µL hareketli faz A'dan ilave edilmiştir. Çalışılan pestisit ve metabolitleri için 500 µg/L ve 5 mg/L olacak şekilde ara stok çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan ara stok çözeltilerinden, Çizelge 4.3'de gösterilen miktarlarda çözeltiler ilave edilerek artan konsantrasyonlarda kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir vialde, çeşitli oranlarda metanol eklenerek, toplam hacim 1400 µL'ye tamamlanmıştır.

Pestisit ana moleküller ve metabolitlerine ait kalibrasyon eğrileri, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de belirlenen pikler kullanılarak Bölüm 3.2.5.2'de verilen yöntemle elde edilmiştir.

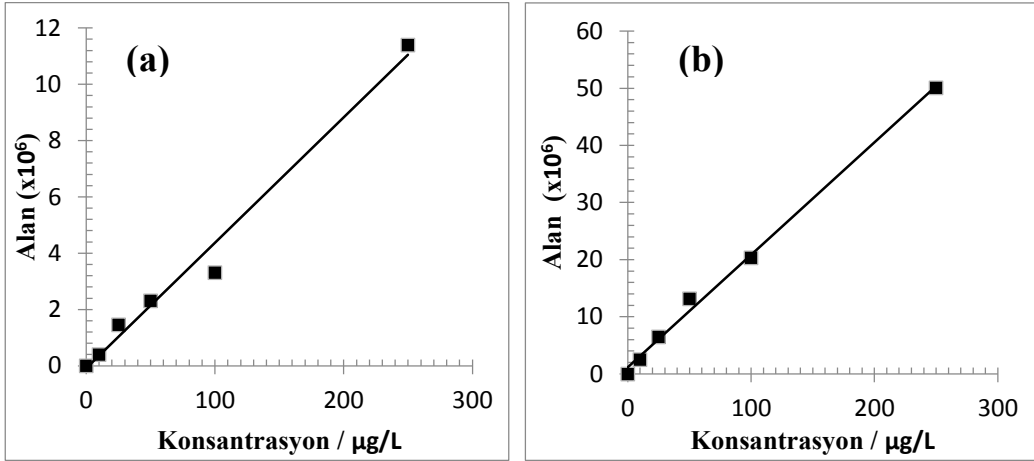
Çalışılan pestisitler ve metabolitleri için ilgili alıkonma zamanlarında elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 4.6- 4.10'da verilmiştir.



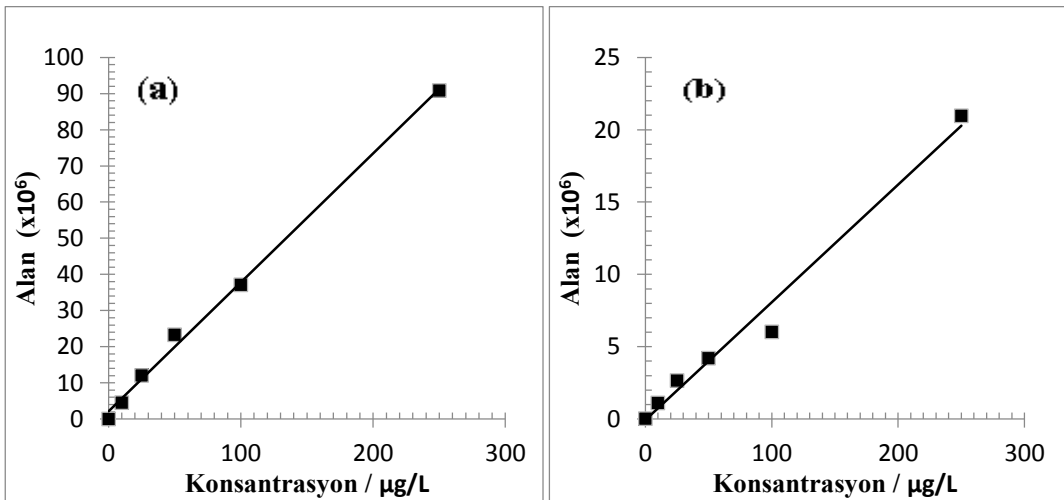
Şekil.4.6. a) Carbofuran ve b) Thiophanate-metil pestisitlerine ait kalibrasyon eğrileri



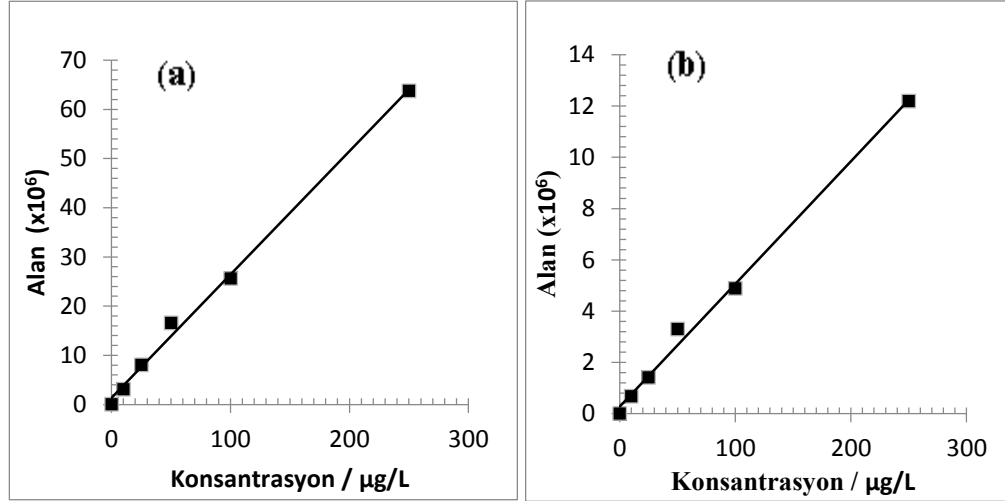
Şekil.4.7. a) Pirimicarb ve b) Aldicarb pestisitlerine ait kalibrasyon eğrileri



Şekil 4.8. a) Pirimicarb desmetil-formamido ve b) Carbofuran-3 hidroksi metabolitlerine ait kalibrasyon eğrileri



Şekil 4.9. a) Pirimicarb-desmetil ve b) Carbendazim metabolitlerine ait kalibrasyon eğrileri.



Şekil.4.10. a) Aldicarb-sülfon ve b) Aldicarb-sülfoksit metabolitlerine ait kalibrasyon eğrileri.

Çalışılan ana pestisit ve bu pestisitlerin metabolitler için Şekil 4.6-4.10 ile belirlenen kalibrasyon ilişkilerine ait doğru denklemleri ve korelasyon kat sayıları Çizelge 4.4’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.4. Kalibrasyonlardan elde edilen doğru denklemleri ve korelasyon katsayısı (r^2)

Pestisitler / Metabolitler	Doğru Denklemi	Korelasyon Katsayısı (r^2)
Aldicarb	$y=96917.3x+293246$	0.9989
Aldicarb-Sülfon	$y=14651.7x+61357$	0.9977
Aldicarb-Sülfoksit	$y=8967.22x+32352.3$	0.9981
Carbofuran	$y=143585x+466846$	0.9989
Carbofuran-3-hidroksi	$y= 15797x+110689$	0.9969
Pirimicarb	$y=162057x+472364$	0.9991
Pirimicarb-Desmetil	$y=29951.2x+97208.9$	0.9988
Pirimicarb-Desmetil-formamido	$y= 91669.4x+43733$	0.9940
Thiophanate-Metil	$y=57148.6x+273489$	0.9982
Carbendazim	$y=60679.5x+318113$	0.9981

Her bir kalibrasyon noktası 3 tekrarlı enjeksiyon ile elde edilmiştir. Çalışılan tüm moleküllerin kalibrasyonlarına ait korelasyon katsayıları (r^2), 0,99 değerinin üzerindedir. Bu sonuç oluşturulan programın geniş bir konsantrasyon aralığında doğrusal olduğunu göstermektedir.

4.2. Tespit Sınırı (LOD) ve Ölçüm Sınırı (LOQ) Değerlerinin Belirlenmesi

Çalışma öncesi, blank domates numunesinde çalışma konusu olan pestisitler ve diğer pestisitlerin var olup olmadığı, araştırma dışındaki pestisitlerin varlığının girişim unsuru yaratacağı düşüncesi ile araştırılmıştır (Bölüm 4.1.2). LOD ve LOQ değerlerinin belirlenebilmesi için son konsantrasyon 10 µg/L olacak şekilde blank domates

numunesine pestisit karışımından enjekte edilmiştir. QuChERS ekstraksiyon metoduyla elde edilen ekstraktların, Şekil 4.3’de verilen gradyen programı kullanılarak analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, her bir pestisit için belirlenen ilgili kalibrasyon ilişkisi kullanılarak konsantrasyonlar hesaplanmıştır. Çalışmalar, 10 tekrarlı olarak yapılmış ve yapılan çalışma kapsamında elde edilen değerler neticesinde her bir pestisite ait standart sapma (SD) ve bağıl standart sapma (RSD) değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan standart sapmaların 3 katı her bir pestisit metaboliti için LOD, 10 katı ise LOQ değerleri olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.5. Her bir pestisite ait hesaplanan LOD ve LOQ değerleri

PESTİSİT METABOLİTLERİ						
Ölçüm	Aldicarb Sülfoksit (µg/kg)	Aldicarb Sülfon (µg/kg)	Carbendazim (µg/kg)	Carbofuran 3-hidroksi (µg/kg)	Pirimicarb Desmetil (µg/kg)	Pirimicarb D. Formamido (µg/kg)
1	8,45	7,12	7,13	7,56	9,54	7,76
2	8,31	7,33	7,56	7,93	8,78	7,73
3	7,56	8,98	7,50	7,73	7,89	7,56
4	7,33	7,85	7,77	9,19	8,96	7,96
5	8,06	7,04	7,43	8,96	9,15	7,51
6	9,45	8,69	7,15	7,89	7,35	9,45
7	9,36	7,63	8,67	8,96	7,58	8,69
8	7,51	8,56	9,12	8,65	8,17	9,36
9	9,13	8,22	8,13	9,18	8,16	9,06
10	8,36	8,96	8,56	9,35	8,18	8,44
Ort.	8,35	8,04	7,90	8,54	8,38	8,35
SD.	0,77	0,75	0,69	0,69	0,71	0,75
% RSD	9,19	9,28	8,68	8,06	8,45	8,99
LOD	2,31	2,25	2,07	2,07	2,13	2,25
LOQ	7,68	7,46	6,86	6,88	7,08	7,51

Canlılar üzerinde zararlı etkilere neden olabilecek pestisitlerin varlığı ve bu pestisitlerin zararlı dozlarının belirlenmesi EPA, WHO ve FAO gibi kurumlar tarafından gerçekleştirilmektedir (Tarakçı ve Türel 2009). Bu kurumlardan elde edilen sonuçlar neticesinde pestisitlerin analitik olarak tespit edilmesi gerekliliği ortaya çıkmıştır. Pestisit analizlerinde izlenecek tüm parametreler ve pestisitlere ait MRL (Maksimum Kalıntı Sınırı) değerlerinin belirlenmesinin gerekliliği Avrupa Birliği Komisyonu tarafından hazırlanan SANCO direktifinde (Anonymous 2013) vurgulanmaktadır. Avrupa Birliği Gıda Kodeksi, Türk Gıda Kodeksi ve EFSA (Avrupa Gıda Güvenliği Kodeksi) gibi ilgili kodekslerde pestisit ve pestisit metabolitlerine ait MRL değerleri bulunmaktadır.

SANCO direktifine göre, analitik işlemler sonucunda bulunan her bir pestisite ait LOQ değerinin, o analite ait MRL’ye eşit ya da altında olması gerektiği vurgulanmaktadır. Ayrıca, MRL kalıntı çalışmaları sadece kaynak pestisiti değil aynı

zamanda metabolit ürünleri de kapsamaktadır (Anonymous 2013). Çalışmamız sonucunda aldicarb-sülfoksit, aldicarb-sülfon, carbendazim, pirimicarb-desmetil pestisit metaboliti için hesaplanan LOQ değerlerinin Türk Gıda Kodeksi (Anonim 2014) ile karşılaştırıldığında MRL altında değerler olduğu gözlenmiştir. İlgili kodekste pirimicarb-desmetil-formamido ve carbofuran-3-hidroksi metabolitlerine ait MRL değeri bulunmamaktadır. Çalışma kapsamında elde edilen LOQ değerleri Avrupa Gıda Güvenliği Kodeksi'nde verilen MRL değerleri (Anonymous 2011) ile karşılaştırıldığında ise aldicarb-sülfoksit, aldicarb-sülfon, carbofuran-3-hidroksi, carbendazim ve pirimicarb pestisitlerin ait değerlerin MRL altında olduğu gözlenmiştir. İlgili kodekste pirimicarb-desmetil-formamido'ya ait MRL değeri bulunmamaktadır.

4.3. Doğruluk ve Kesinlik

Doğruluk ve kesinlik değerlerinin belirlenebilmesi için geri kazanım çalışması yapılmıştır. Bunun için, blank domates numunesine son konsantrasyon 10 µg/L ve 50 µg/L olacak şekilde iki farklı konsantrasyonda pestisit karışımının enjeksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon QuEChERS yöntemi ile 15 gram domates numunesi kullanılarak, 10 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre her bir pestisit için yüzde ortalama geri kazanım, standart sapma (SD) ve bağıl standart sapma (RSD) değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6. Her bir pestisite ait hesaplanan ortalama geri kazanım, standart sapma, yüzde relatif standart sapma değerleri

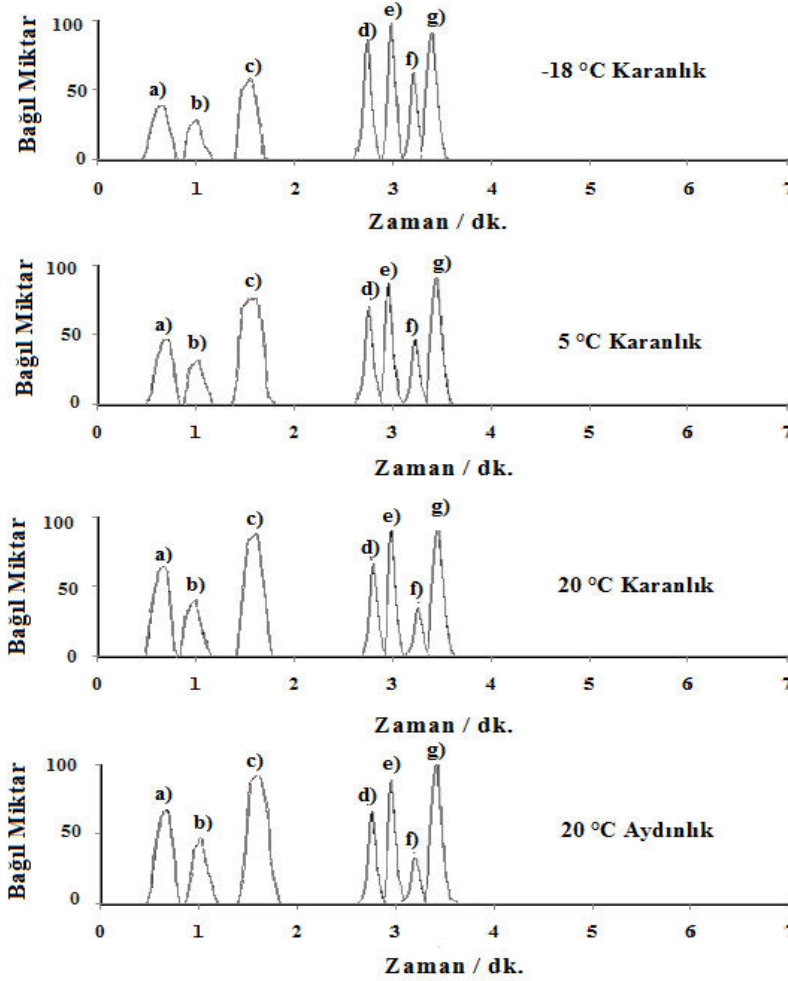
Analitler	1. Geri Kazanım-0,01 mg/kg			2. Geri Kazanım-0,05 mg/kg		
	% Ort. Geri kazanım	SD	% RSD	% Ort. Geri kazanım	SD	% RSD
Aldicarb-Sülfon	83,47	0,60	7,2	87,67	2,94	6,72
Aldicarb-Sülfoxide	84,35	0,53	6,29	83,61	1,29	3,1
Carbendazim	98,98	0,61	6,15	94,21	2,71	5,75
Carbofuran-3-hidroksi	86,68	0,32	3,65	88,44	2,61	5,9
Pirimicarb-Desmetil	87,85	0,26	2,96	91,7	1,80	3,93
Pirimicarb-D.Formamido	92,98	0,25	2,68	89,73	2,77	6,19

Gıda numunelerinde pestisit kalıntısı analizlerinin analitik kalite kontrol ve validasyon prosedürleri için rehber dokümanlardan en önemlisi olan SANCO/12571/2013 direktifine göre, kalıntı analizleri kapsamında uygulanan metotların geçerliliği konusunda yapılan metot validasyon çalışması için elde edilen %RSD değerinin %20'inin altında ve yüzde geri kazanım değerlerinin %70-120 arasında olması gerektiği bildirilmektedir (Anonymous 2013). Araştırma kapsamında domates numunesinde her bir pestisit için % geri kazanım ve % RSD değerlerinin SANCO/12571/2013 direktifine göre uygun değerlerde olduğu bulunmuştur.

4.4. Gerçek Domates Numunelerindeki Pestisit Metabolitlerinin Belirlenmesi

Çalışma kapsamında, domates numunelerinde bulunabilecek karbamat gurubu olan carbofuran, thiophanate-metil, pirimicarb ve aldicarb pestisitlerine ait metabolitlerin zamana ve ortam sıcaklığına bağlı olarak oluşumlarının tespit edilmesi

amacıyla, domates numunelerine son konsantrasyon 200 µg/L olacak şekilde pestisit karışımı enjekte edilmiştir. Domates numuneleri, 1-8 hafta arasında, -18 ± 2 °C, 5 ± 1 °C ve 20 ± 3 °C’ de bekletilmiş ve bu sıcaklıklarda 1., 2., 3., 4. ve 8. hafta bekletilmeleri sonucunda oluşan pestisit metabolitleri Şekil 4.3’te verilen gradyan programı kullanılarak belirlenmiştir. Pestisit enjekte edilmiş domates numunelerinin 8 hafta süre ile -18 °C karanlık, 5 °C karanlık, 20 °C karanlık ve 20 °C aydınlık koşullarında bekletilmeleri sonucu elde edilen numunelere ait kromatogramlar Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. a) Aldicarb-sülfoksit, b) Aldicarb-sülfon c) Carbofuran d) Aldicarb e) Pirimicarb f) Carbofuran g) Thiophanate-metil. Numunelerin 8 hafta -18 °C Karanlık, 5 °C Karanlık, 20 °C Karanlık ve 20 °C Aydınlık koşullarında bekletilmesi sonucu oluşan kromatogramlar

Tez kapsamında çalışılan tüm zaman aralıkları için elde edilen kromatogramlardan hesaplanmış sonuçlar Çizelge 4.7-4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Bir hafta bekleme sonucu oluşan pestisit metabolitleri

1. Hafta	-18°C	5°C	20°C	20°C
	Karanlık	Karanlık	Aydınlık	Karanlık
Aldicarb Sülfon (µg/kg)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Aldicarb Sülfoksit (µg/kg)	<LOD	2,45	10,84	5,71
Carbendazim (µg/kg)	23,44	102,63	157,6	146,5
Carbofuran-3-hidroksi (µg/kg)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pirimicarb-Desmetil (µg/kg)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pirimicarb-Desmetil-formamido (µg/kg)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

* <LOD: Tespit Sınırı Altında

Çizelge 4.8. İki hafta bekleme sonucu oluşan pestisit metabolitleri

2. Hafta	-18°C	5°C	20°C	20°C
	Karanlık	Karanlık	Aydınlık	Karanlık
Aldicarb Sülfon (µg/kg)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Aldicarb Sülfoksit (µg/kg)	<LOD	2,99	11,85	6,36
Carbendazim (µg/kg)	28,18	128,16	166,8	153,2
Carbofuran-3-hidroksi (µg/kg)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pirimicarb-Desmetil (µg/kg)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pirimicarb-Desmetil-formamido (µg/kg)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

* <LOD: Tespit Sınırı Altında

Çizelge 4.9. Üç hafta bekleme sonucu oluşan pestisit metabolitleri

3. Hafta	-18°C	5°C	20°C	20°C
	Karanlık	Karanlık	Aydınlık	Karanlık
Aldicarb Sülfon (µg/kg)	2,34	3,16	5,13	4,41
Aldicarb Sülfoksit (µg/kg)	2,67	3,68	16,48	15,04
Carbendazim (µg/kg)	31,56	140,26	174,6	167,4
Carbofuran-3-hidroksi (µg/kg)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pirimicarb-Desmetil (µg/kg)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pirimicarb-Desmetil-formamido (µg/kg)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

* <LOD: Tespit Sınırı Altında

Çizelge. 4.10. Dört hafta bekleme sonucu oluşan pestisit metabolitleri

4. Hafta	-18°C	5°C	20°C	20°C
	Karanlık	Karanlık	Aydınlık	Karanlık
Aldicarb Sülfon (µg/kg)	3,34	4,13	7,63	5,14
Aldicarb Sülfoksit (µg/kg)	3,87	5,66	19,46	18,43
Carbendazim (µg/kg)	46,15	145,36	185,3	178,3
Carbofuran-3-hidroksi (µg/kg)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pirimicarb-Desmetil (µg/kg)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pirimicarb-Desmetil-formamido (µg/kg)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

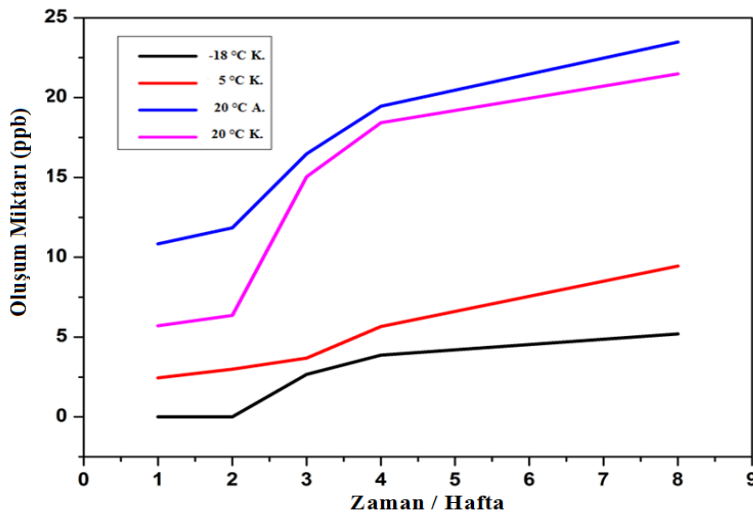
* <LOD: Tespit Sınırı Altında

Çizelge 4.11. Sekizinci hafta bekleme sonucu oluşan pestisit metabolitleri

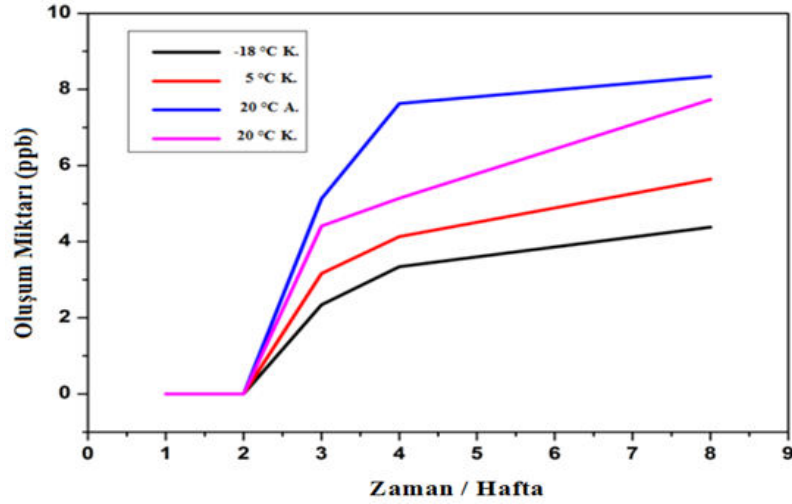
8. Hafta	-18°C	5°C	20°C	20°C
	Karanlık	Karanlık	Aydınlık	Karanlık
Aldicarb Sülfon (µg/kg)	4,38	5,64	8,34	7,73
Aldicarb Sülfoksit (µg/kg)	5,19	9,45	23,48	21,49
Carbendazim (µg/kg)	54,63	148,39	193,45	187,6
Carbofuran-3-hidroksi (µg/kg)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pirimicarb-Desmetil (µg/kg)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pirimicarb-Desmetil formamido (µg/kg)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

* <LOD: Tespit Sınırı Altında

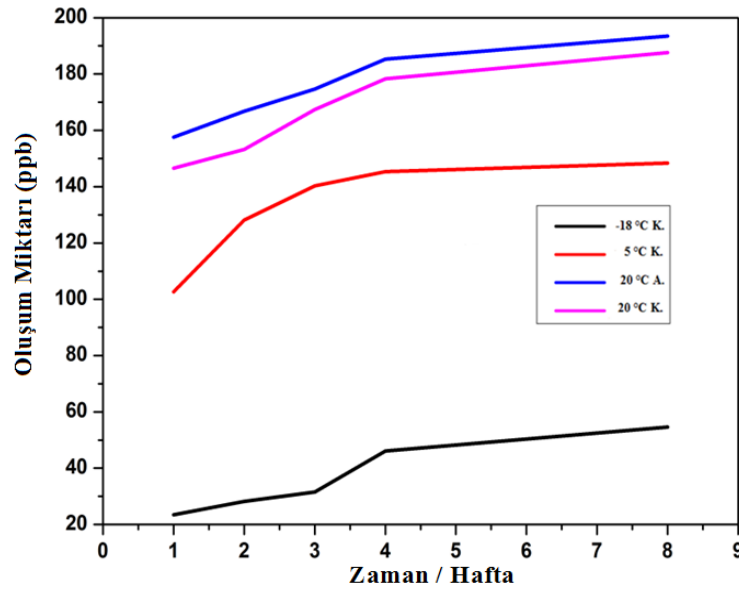
Çizelge 4.7-4.11 incelendiğinde 8 haftalık süre içerisinde bazı pestisitlerin metabolitlerinin oluşumu gözlenmiştir. Domates numunelerinin farklı sıcaklıktaki depolama koşullarında bekletilmeleri sonucu pestisit metabolitlerinin oluşumuna ilişkin konsantrasyon-zaman grafikleri Şekil 4.12-4.14'te gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Farklı sıcaklıktaki depolama koşullarında bekleme sonucu aldicarb pestisitinden metaboliti olan aldicarb sülfoksit'in oluşum eğrisi



Şekil 4.13. Farklı sıcaklıktaki depolama koşullarında bekleme sonucu aldicarb pestisitinden metaboliti olan aldicarb sülfon'un oluşum eğrisi



Şekil 4.14. Farklı sıcaklıktaki depolama koşullarında bekleme sonucu thiophanate-metil pestisitinden metaboliti olan carbendazim'in oluşum eğrisi

Şekil 4.12-4.14 incelendiğinde aldicarb pestisitinin metaboliti olan aldicarb-sülfon oluşumu 3. haftadan sonra gözlenmiş ve konsantrasyonu da 8. haftaya kadar artarak devam etmiştir. Ayrıca, aldicarb-sülfonun miktarının, sıcaklık artışına paralel olarak da arttığı gözlenmiştir. Aldicarb-sülfoksit metaboliti 1. hafta itibariyle artan konsantrasyonlarda gözlenmiş ve bu artış 8. haftaya kadar devam etmiştir. 3. hafta itibariyle -18 °C'de de aldicarb-sülfoksit metabolitinin oluşumu başlamış, 8. haftaya kadar oluşumu gözlenmiştir. Thiophanate-metil pestisiti, tüm sıcaklık değerlerinde hızlı bir şekilde metabolize olmuş ve ürün olarak carbendazim metaboliti oluşmuştur. 1. ve 8. haftaya kadar olan bekletmelerde, artan konsantrasyonda carbendazim metabolitinin oluşumu gerçekleşmiştir. Carbofuran-3-hidroksi, pirimicarb-desmetil ve pirimicarb-desmetil-formamido oluşumu belirtilen süre ve şartlarda gözlenmemiştir (Çizelge-4.7-

4.11). Özetle, belirtilen süre içinde aldicarb pestisitini, metabolitleri olan aldicarb-sülfon ve aldicarb-sülfoksit'e 8 hafta sonunda toplamda sırasıyla %4,2 ve %11,7 oranında ayrıştırmıştır. En yüksek ayrışma thiophanate-metil pestisitinde gözlenmiştir. Bu pestisitinin carbendazim metabolitine %96,7 oranında ayrıştığı hesaplanmıştır. Bu sonuç, domates numunelerinde thiophanate-metil pestisitine rastlamasına bile onun metaboliti olan ve zehirli kimyasallar sınıfında değerlendirilen carbendazim metabolitinin varlığını ve analiz edilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır. Çalışılan diğer pestisitlerin metabolitlerine dönüşümüne ilişkin bulgulara rastlanmamıştır (Çizelge-4.7-4.11).

Çalışma kapsamında karanlık ve aydınlık ortamlarda bekletmelerde pestisitlerin metabolitlerine ayrışma oranlarında belirgin farklar gözlenmiştir. Bu durumun ışık etkisi ile gerçekleşen fotokimyasal reaksiyon ile pestisitlerin parçalanmasının gerçekleştiği düşünülmektedir. Pestisitlerin ayrışma şekillerinden biri olan fotokimyasal ayrışma, pestisitlerin doğrudan güneş ışığı etkisiyle ayrışmasıdır. Bu ayrışma elektromanyetik nitelikteki ışığın çeşitli dalga boylarının farklı enerji taşımaları sebebiyle olmaktadır. Bu ayrışma kimyasal bileşimdeki kimyasal bağları kırabilecek enerjiye sahip dalga boylarındaki ışık ile gerçekleşmektedir (Türel 2007). Pestisit moleküllerinin maruz kaldıkları fotokimyasal tepkimeler; hidroliz, halojen eliminasyonu, yükseltgenme, izomerizasyon ve polimerizasyondur (Cuci 2005).

Diğer taraftan, pestisitlerin fotokimyasal ayrışma reaksiyonları ortam sıcaklığına da bağlıdır. Bu çalışmada, ortam sıcaklığının artırılması ile pestisit degradasyonunun hızlandığı gözlenmiştir (Çizelge 4.12-4.14). Genel olarak, belirlenen üç metabolitin oluşma hızlarının sıcaklık arttıkça belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu durum pestisitlerin metabolitlerine ayrışma reaksiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir. Ayrıca, başlangıçtan itibaren 8 haftalık süre içerisinde tüm numunelerin pH değerleri takip edilmiş ve bu değerlerin 4.02 ile 4.17 aralığında değiştiği gözlenmiştir. Buna göre, dönüşümün asidik ortamda gerçekleşmesi, pestisitlerin metabolitlerine dönüşüm mekanizmasında asit katalizörünün rol oynadığını göstermektedir.

4.5. Öneriler

Araştırma sonucu edinilen sonuçlara göre, bekletilen numunelerde bazı pestisitlerin zamanla metabolitlerine dönüştükleri ve bu dönüşüm ürünlerinin konsantrasyonlarının arttığı gözlemlenmiştir. Özellikle 5 °C ve 20 °C'de pestisitlerin metabolitlerine dönüşmesi, yaş meyve ve sebzelerin üretilmesinde, çalışma kapsamında kullanılan pestisitlerin kullanılması durumunda, metabolitlerin üründe kalıntı bırakacağı anlaşılmaktadır. Ancak, tarımsal mücadelede thiophanate-metil kullanılması durumunda, bu pestisitinin metaboliti olan carbendazimin -18, 5 °C - 20 °C' aralığında hızlı bir şekilde bozunması sebebiyle bu pestisitinde analizinin yapılması gerekliliği anlaşılmaktadır. Özellikle yaz ayında yüksek sıcaklık ve nemden dolayı, hallerde ve pazarlarda satışa sunulan ürünlerin, pestisitlerin metabolitlerine dönüşümünün hızlandıracağı düşünülmektedir. Ayrıca, yurtdışına gönderilen ürünlerin, ürünün hasatından son tüketim tarihine kadar olan sürenin ortalama 1-1,5 aylık süreç olması bu ürünlerde pestisitler ile birlikte pestisit metabolitlerinin de kalıntı sorununu doğuracaktır. EK-1, EK-2, EK-3 ve EK-4'te ihracat ve ithalatı gerçekleştirilen, ve yurtiçi tüketimine sunulan gıda ürünlerinde yapılan analizler sonucu tespit edilen pestisitler ve bu pestisitlerin tespit edildiği ürün grupları gösterilmiştir. Rusya ve Avrupa Birliği ülkelerine gönderilen ürünlerde kalıntı problemleri sebebiyle gönderilen

gıda ürünlerinin kalıntı bulgusuyla geri gönderildiği bilinen bir gerçektir. Bu durum ciddi ekonomik kayıplara sebep olmaktadır. İhracat yapılan ülkelerin analizinin yapılmasını istedikleri kalıntıların arasında araştırma kapsamında bulunan pestisitlerden bazıları bulunmaktadır. Bu pestisitlerin metabolitlerinin de analizler kapsamına alınmalarının talep edilmesi durumunda ihracat ürünlerinde pestisit metabolit kalıntılarının olabileceği öngörülmektedir.

Yaptığımız araştırma çalışması ile birlikte pestisit metabolitlerinin parçalanma ürünleri olan metabolitlerinin kalıntı analiz çalışmalarında incelenmesi, kalitatif ve kantitatif olarak tespit edilmesine yönelik yaklaşımın benimsenmesine inanılmaktadır. Bu yaklaşımın sürdürülebilmesi için, yetkili kurum ve kuruluşlar ile görüş alışverişi yapılması gerektiği, ayrıca pestisit kullanımının pek çok ürün grubunda yaygın oluşu ve kullanılan pestisit çeşidinin fazla oluşu sebebiyle, metabolit çalışmasının sadece araştırma kapsamında seçilen pestisitlerle sınırlandırılmaması gerektiği, sıkça kullanılan diğer pestisitler ile farklı matrikslerde çalışma yapılması gerekli olacağı düşünülmektedir. Çalışmaların kalıntı tespitiyle sınırlı kalmayıp, aynı zamanda birden fazla pestisit karışımının canlı vücudunda metabolize olması, oluşan pestisit metabolitlerinin sebep olabileceği sağlık sorunlarının tespit edilebilmesi için klinik testleriyle desteklenmesi gerektiği düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR

Araştırma kapsamında domates numunelerine 4 adet pestisit enjekte edilerek parçalanma ürünleri olan metabolitlerinin belirlenmesi için, UHPLC-MS/MS cihazında metot geliştirilmiştir. Çalışma kapsamında domates numunelerine enjekte edilen dört pestisitten ikisinin (aldicarb ve thiophanate-metil) metabolitleri belirlenmiştir. Metabolit oluşum hızının ortamın sıcaklığı ile arttığı ve ışığın metabolit oluşum reaksiyonunu katalizlediği gözlenmiştir.

Metodun validasyonu kapsamında yapılan doğrusallık çalışması için, 10-250 µg/L konsantrasyon aralığında çalışılmış ve her bir kalibrasyon eğrisi için $r^2 > 0,99$ olarak tespit edilmiştir. Pestisit metabolitlerinin kromatografik ayırımı 3,41 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleşmiştir. Geri kazanım çalışması kapsamında örnek körü üzerine son konsantrasyon 10 ve 50 µg/kg olacak şekilde pestisit karışımı enjekte edilmiştir. Geri kazanım miktarı ise her iki konsantrasyonda %83,47-%98,98 olarak bulunmuştur. Elde edilen geri kazanım değerlerinde pestisit metabolitleri içinde en düşük geri kazanım oranına sahip olan etken madde aldicarb-sülfon, en yüksek geri kazanım ise carbendazim metabolitinde elde edilmiştir. Pestisitler için tespit sınırı (LOD) 0,0020 mg/kg-0,0023 mg/kg, ölçüm sınırı (LOQ) ise 0,0069 mg/kg-0,0077 mg/kg olarak bulunmuştur.

6. KAYNAKLAR

- ADGATE, J. L., BARR, D.B., CLAYTON, C.A., EBERLY, L.E., FREEMAN, N.C.G., LIOY, P.J., NEEDHAM, L.L., PELLIZZARI, E.D., QUACKENBOSS, J.J., ROY, A. and SEXTON, K. 2001. Measurement of Children's Exposure to Pesticides: Analysis of Urinary Metabolite Levels in a Probability-Based Sample. *Environmental Health Perspectives*, 109 (6): 583-590.
- ANONİM 1998. The fitness for purpose of analytical methods-a laboratory guide to method validation and related topics. Eurachem Working Group. [Http://www.eurachem.org](http://www.eurachem.org). [Son erişim tarihi: 08.06.2016]
- ANONİM 2008. Türkiye Ziraat Odaları Birliği Yaş Sebze ve Meyve Raporu. Ankara. 21 ss.
- ANONİM 2014. TÜRK Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Sayı: 29099
- ANONİM 2015. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Antalya İl Gıda ve Tarım Hayvancılık Müdürlüğü Bitkisel Üretim ve Bitki Sağlığı ile Bitki Koruma Şube Müdürlüğü yetkilileri ile yapılan yüz yüze görüşmede edinilen istatistik verilerdir.
- ANONYMOUS 2008. EN 15662. Foods of plant origin-Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE-QuEChERS-method. UK.
- ANONYMOUS 2010. TSQ Series hardware manual. Thermo Fisher Scientific, USA, 115 s.
- ANONYMOUS 2011. The European Union Report on Pesticide Residues in Food. SCIENTIFIC REPORT OF EFSA. European Food Safety Authority. *Efsa Journal*, 9: (11) 2430.
- ANONYMOUS 2013. SANCO/12571/2013. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. European Commission Health and Consumer Protection Directorate-General. http://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/allcrl/AqcGuidance_Sanco_2013_12571.pdf [Son erişim tarihi: 08.06.2016]
- ANONYMOUS 2015. Datapool of the eu reference laboratories for residues of pesticides. <http://www.eurlpesticidesdatapool.eu/default.aspx?ziel=asp/en/login.aspx> [Son erişim tarihi: 08.06.2016]
- AÇAR, Ö.Ç., AVCI, A., KIRIŞ, S., METİN, Ö. ve DİLER, F. 2010. Pestisit Analizlerine Genel Bakış. *Ulusal Gıda Referans Dergisi*, 1 (1): 37-41 s.

- AÇAR, Ö.Ç. 2015. Pestisit Analizleri Eğitim Notu. T.C. GIDA TARIM VE HAYVANCILIK BAKANLIĞI ULUSAL GIDA REFERANS LABORATUVARI KALINTI/PESTİSİT BİRİMİ, Ankara, 31 s.
- AHMED, F.F., 2001. Analyses of pesticides and their metabolites in foods and drinks. *Trends in analytical chemistry*, 20 (11): 649-661
- AKÇADAĞ, F. 2014. Domateste Klorlu Pestisit Tayini Yeterlilik Raporu, TÜBİTAK, No: KAR-G3RM-170.2013.01. 15 s.
- AKSOY, A., DERVİŞOĞLU, M., GÜVENÇ, D., GÜL, O., YAZICI, F. ve ATMACA, E. 2013. Levels of Organochlorine Pesticide Residues in Butter Samples Collected from the Black Sea Region of Turkey. *Bull Environ. Contam. Toxicol*, 90: 110-115.
- ALTINDAĞ, S., ÖZGÖKÇE, M.S. 2005. Van İlinde Örtü Altı Hıyar Yetiştiriciliğinin Dichlorvos ve Dicofol Uygulamalarından Sonra Kalıntı Miktarı. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 16 (1): 63-68.
- ANASTASSIADES, M., LEHOTOY, S., ŠTAJNHABER, D. and SCHENCK, F.J. 2003. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and Dispersive Solid-Phase Extraction for the Determination of Pesticide Residues in Produce. *Journal of International Aoac*, 86 (2): 412-431.
- ANDREU, V. and PICÓ Y. 2004. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 23, No. 10-11, 772-789.
- BORJESSON, E. and TORSTENSSON, L. 2000. New Methods for determination of glyphosate and phosphonic acid in water and soil. *Journal of Chromatography A*, 886: 207-216.
- BULUT, S., AKKAYA, L., GÖK, V. ve KONUK, M. 2010. Organochlorine Pesticide Residues in Butter and Kaymak in Afyonkarahisar, Turkey. *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 9 (22): 2797-2801.
- CHARLES R. WORTHING, B.Sc., M.A., D. Phil. 1987. The Pesticide Manual. UK. 1081
- CHUNG, S.W.C. and CHAN, B.T.P. 2010. Validation and use of a fast sample preparation method and liquid chromatography-tandem mass spectrometry in analysis of ultra-trace levels of 98 organophosphorus pesticide and carbamate residues in a total diet study involving diversified food types. *Journal of Chromatography*, 1217: 4815-4824.
- CUCİ, Y. 2005. Güneş Işığı, Sıcaklık ve Mikroorganizmaların Bazı Pestisitler Üzerine Etkilerinin Araştırılması. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 143 s.

- ÇOK, I., BİLGİLİ, A., ÖZDEMİR, M., ÖZBEK, H., BİLGİLİ, N. ve BURGAZ, S. 1997. Organochlorine Pesticide Residues in Human Breast Milk from Agricultural Regions of Turkey, 1995- 1996. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 59: 577-582.
- ÇOK, I., DÖNMEZ, M.K. ve KARAKAYA, A.E. 2004. Levels and Trends of Chlorinated Pesticides in Human Breast Milk from Ankara Residents: Comparisons of Concentrations in 1984 and 2002. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 72: 522-529.
- ÇOK, I., DURMAZ, T.C., DURMAZ, E., SATIROĞLU, M.K. ve KABUKÇU, C. 2010. Determination of Organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl levels in adipose tissue of infertile men. *Environ. Monit. Asses.*, 162: 301-309.
- DAĞ, S.S., AYKAÇ, V.T., GÜNDÜZ, A., KANTARCI, M. ve ŞİŞMAN, N. 2000. Türkiye’de Tarım İlaçları Endüstrisi ve Geleceği. Türkiye Ziraat Mühendisliği 5. Teknik Kongresi-Bildiriler Kitabı. 38: 933-958.
- DELEN, N., DURMUŞOĞLU, E., GÜNCAN, A., GÜNGÖR, N., TURGUT, C. ve BURÇAK, A. 2005. Türkiye’de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Organizmalarda Duyarlılık Azalışı Sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre. 21 s.
- DELEN N., KINAY P., YILDIZ M., ALTINOK H.H. ve UÇKUN Z. 2010. “Türkiye Tarımında Kimyasal Savaşımın Durumu ve Entegre Savaşım Olanakları”. Türkiye Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi, ss. 609-625, ANKARA.
- DERVİŞOĞLU, M., GÜL, O., YAZICI, F. ve AYDEMİR, O. 2013. SÜT VE SÜT ÜRÜNLERİNDE ORGANİK KLORLU PESTİSİT VARLIĞI. *Gıda ve Yem Bilimi-Teknoloji Dergisi/ Journal of Food and Science- Technology*, 13: 31-40.
- DURMUŞOĞLU, E., TİRYAKİ, O. ve CANHİLAL, R. 2010. Türkiye’de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Dayanıklılık Sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği 7. Teknik Kongresi, 589-607, Ankara.
- DURŞUN, E., URKAN, E., PEKİTKAN, F.G., CANER, Ö., TOZAN, M. ve GÜLER, H. 12-16 Ocak 2015. Pestisit Uygulama Teknolojilerindeki Gelişmeler. Türkiye Ziraat Mühendisliği VIII. Teknik Kongresi Bildiriler Kitabı-1. Ankara. 709 ss.
- ECEVİT O. 1988. Zirai Mücadele İlaçları ve Çevreye Olan Etkileri. No: 27, Samsun, 57 s.
- ERDOĞAN, Y.B. 2010. Samsun’da Yaygın Olarak Kullanılan Pestisitlerin Çevreye ve Sağlığa Etkileri. *Alınleri Dergisi*, 19 (B): 28-35.
- ERDOĞRUL, Ö., COVACI, A., KURTUL, N. ve SCHEPENS, P. 2004. Levels of organohalogenated persistent pollutants in human milk from Kahranmaraş region, Turkey. *Environmental International*, 30: 659-666.
- ESTÉVEZ, M.A., PERIAGO, E.L, CARBALLO, M.E., GÀNDARA, J.S., MEJUTO, J.C. and RÍO, L.G. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and

- the pollution of ground water resources. *Agriculture, Ecosystems and Environment.*, 123: 247-260.
- GONZÁLEZ, D.M., PÉREZ, J.F.E., GRACIA, L.G. and CAMPAÑA, A.M.G. 2015. High-Throughput Methodology for the Determination of 33 Carbamates in Herbal Products by UHPLC-MS/MS. *Food Anal. Methods.*, 8: 2059-2068.
- GÜLER, Ç. ve ÇOBANOĞLU, Z. 1997. Pestisitler. No: 52, Ankara, 173 s.
- GÜVENÇ, D. ve AKSOY, A. 2010. Samsun Yöresinden Toplanan Çiğ Süt Örneklerinde Bazı Pestisit Kalıntılarının Araştırılması. *Kafkas Univ. Vet. Fak. Derg.*, 16 (2): 281- 286.
- HANDAL, A.J., HUND, L., PÁEZ, M., BEAR, S., GREENBERG, C., FENSKE, R.A. and BARR, D.B. 2015. Characterization of Pesticide Exposure in a Sample of Pregnant Women in Ecuador. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, DOI 10.007/s00244-015-0217-9.
- HİŞİL, Y. 1994. Enstrümental Gıda Analizleri-I-Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi. E.Ü. Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları. İzmir. Yayın No:31, 218 ss.
- KARAKAYA, A. E., BURGAZ, S. ve KANZİK, İ. 1987. Organochlorine Pesticide Contaminants in Human Milk from Different Regions of Turkey. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 39: 506-510.
- KARAKAYA. M. ve BOYRAZ. N. 1992. Gıda Kirlenmesinde Pestisitler ve Korunma Yolları. *Ekoloji Dergisi*, 1,4: 11-15.
- KINIK, Ö. ve KAVAS, G. 2002. Süt ve Süt Ürünlerinde Pestisitler. *Gıda Mühendisliği Dergisi*, No: 12: 31-38.
- KISSEL, J.C., CURL, C.L., KEDAN, G., LU, C., GRIFFITH, W., BARR, D.B., NEEDHAM, L.L. and FENSKE, R.A. 2005. Comparison of organophosphorus pesticide metabolite levels in single and multiple daily urine samples collected from preschool children in Washington State. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 15: 164-171.
- LIN, B.Q., XUE, Y.Y. and SONG, H. 2010. Determination of the Residues 18 Carbamate Pesticides in Chestnut and Pine Nut by GPC Clean-up and UPLC-MS-MS. *Journal of Chromatographic Science*, 48: 7-11.
- MELGAREJO, M., MENDIOLA, J., KOCH, H.M., GARCÍA, M.M., VELASCO, J.A.N. and CANTERO, A.M.T. 2015. Associations between urinary organophosphate pesticide metabolite levels and reproductive parameters in men from an infertility clinic. *Environmental Research*, 137: 292-298.
- MUCCIO, A.D., FIDENTE, P., BARBANI, D.A., DOMMARCO. R., SECCIA. S. and MORRICA, P. 2006. Application of solid-phase extraction and liquid

- chromatography–mass spectrometry to the determination of neonicotinoid pesticide residues in fruit and vegetables. *Journal of Chromatography*, 1108 :1–6.
- NAKAMURA, M., FURUMI, Y., WATANABE, F., MIZUKOSHI, K., TANIGUCHI, M. and NEMATO, S. 2010. Determination of Carbendazim, Thiophanate, Thiophanate-methyl and Benomyl Residues in Agricultural Products by Liquid Chromatography- Tandem Mass Spectrometry. *Food Hyg. Saf. Sci.*, 52 (3): 148-155.
- NIESSEN. W.M.A. 2010. Group-specific fragmentation of pesticides and related compounds in liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A.*, 1217:4061–4070.
- NOMURA, H., UEYAMA, J., KONDO, TAAKI, SAITO, ISAO., MURATA, K., IWATA, T., WAKUSAWA, S. and KAMIJIMA, M. 2013. Quantitation of neonicotinoid metabolites in human urine using GC-MS. *Journal of Chromatography B.*, 941: 109-115.
- NUNES, G.S., ALONSO, R.M., RIBEIRO, M.L. and BARCELÖ, D. 2000. Determination of aldicarb, aldicarb-sulfoxide and aldicarb-sulfone in some fruits and vegetables using high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A.*, 888: 113-120.
- ÖZKAN. B., KARAMAN. S., AKÇAÖZ. H.V. ve TAŞÇIOĞLU. Y. 2002. Antalya İlinde Serada Sebze Üretiminde Pestisit Kullanımının Ekonomik Olarak Değerlendirilmesi. *Bahçe Dergisi*, 31 (1-2): 9-16.
- ÖZTÜRK, S. 1990. Tarım İlaçları. İstanbul, 523 s.
- POLGÁR, L., REYES, J.F.G., FODOR, P., GYEPES, A., DERNOVICS, M., ABRANKÖ, L., LÓPEZ, B.G. and DÍAZ, A.M. 2012. Retrospective screening of relevant pesticide metabolites in food using liquid chromatography high resolution mass spectrometry and accurate-mass database of parent molecules and diagnostic fragment ions. *Journal of Chromatography A*, 1249: 83-91.
- RAMOS-ASENSIO, M., BORGES-HERNÁNDEZ, JAVIER., MIQUEL, B.M.T. and DELGADO, M.A.R. Ionic liquid-dispersive liquid- liquid microextraction for the simultaneous determination of pesticide and metabolites in soils using high-performance liquid chromatography and fluorescence detection. 2011. *Journal of Chromatography A*, 1218: 4808-4816.
- SIK, B. 2014. <http://www.birgun.net/haber-detay/pestisitler-biyocesitlilik-kaybina-sebep-oluyor-78991.html> [Son erişim tarihi: 21.01.2016].
- SIK, B. 2015. Tarladan Çatala Glifosat Sorunu. <http://bianet.org/biamag/toplum/168595-tarladan-catala-glifosat-sorunu>. [Son erişim tarihi: 21.01.2016].

- SINCLAIR, C.J. and BOXALL, A.B.A. 2003. Assessing the Ecotoxicity of Pesticides Transformation Products. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 4617-4625.
- SINGH, S.B., FOSTER, G.D. and KHAN, S.U. 2007. Determination of thiophanate-methyl and carbendazim residues in vegetable samples using microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A*, 1148: 152-157.
- SİLLELİ, M. 2006. ANALYSIS OF CARBAMATE PESTICIDES BY USING HPLC WITH POST-COLUMN DERIVATIZATION SYSTEM. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir 83 s.
- TAKINO, M., YAMAGUCHI, K. and NAKAHARA, T. 2004. Determination of Carbamate Pesticide Residues in Vegetables and Fruits by Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Photoionization-Mass Spectrometry and Atmospheric Pressure Chemical Ionization-Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52: 727-735.
- TARAKÇI, Ü. TÜREL, İ. 2009. Halk Sağlığı Amaçlı Kullanılan Pestisitlerin Güvenirlik Standartlarının Karşılaştırılması. *Y.Y.U. Veteriner Fakültesi Dergisi*, 20 (1) 11-18
- TATLI, Ö. 2006. Ege Bölgesine Özgü Bazı Yaş Meyve, Sebze ve Kurutulmuş Gıda Ürünlerinde Pestisit Kalıntı Düzeylerinin Tespiti. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 133 s.
- TİRYAKİ, O. 2009. Pestisit Kalıntı Analizlerinde Örnek Matriksi Sorunu ve Çözüm Yolları. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 25 (1-2) 456-478.
- TİRYAKİ, O., CANHİLAL, R. ve HORUZ, S., 2010. Tarım ilaçları Kullanımı Riskleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26 (2), 154-169.
- TİRYAKİ, O. 2011. Pestisit Kalıntı Analizlerinde Kalite Kontrol(QC) ve Kalite Güvencesi (QA). 182 (2), ANKARA, 196 s.
- TSENG, S.H., LIU, C.C., LIN, Y.J., CHEN, C.H., SU, C.S., CHOU, C.K., CHOU, S.S. and SHIH, D.Y.C. 2009. Analysis of 81 Pesticides and Metabolite Residues in Fruits and Vegetables by Diatomaceous Earth Column Extraction and LC/MS/MS Determination. *Journal of Food and Drug Analysis*, 17 (5): 319-332.
- TÜRELİ, F.Ç. 2007. Farklı Toprak Tiplerinde Chlorpyrifos ve Primer Metaboliti Olan TCP'nin Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 149 s.
- YEŞİL, S. ve ÖGÜR, E. 2011. Zirai Mücadelede Pestisit Kullanımının Türkiye ve Konya Ölçeğinde Değerlendirilmesi ve Pestisit Kullanımının Olası Sakıncaları. I. Konya Kent Sempozyumu. 439-450 s.

YILDIZ, G. 2012. İyon Hareketliliği Spektrometresi İle Birleştirilmiş LC-MS/MS Cihazı Kullanılarak Bazı Sebzelerde Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 125 s.

ZHANG, J., LEE, H.K. 2006. Application of liquid-phase microextraction and on column derivatization combined with gas chromatography-mass spectrometry to the determination of carbamate pesticides. *Journal of Chromatography A*, 1117:3-37.

6. EKLER

EK 1. Antalya'dan Avrupa Birliğine sebze ve meyve ihracatında RASFF kapsamında son üç yılda alınan bildirimler (Anonim 2015).

BİLDİRİME NEDEN OLAN AKTİF MADDE	YIL				
	2011	2012	2013	2014	2015 *
Formetanate	12	8	6	13	9
Malathion	1	1	4	4	3
Oxamyl	11	2			
Methomyl	11	1	1	1	
Clofentezine	8	4	3	7	3
Carbendazim			1	1	1
Dimethoate				1	
Procymidone	10	5	1	2	
Tetradifon	21	5	1		
Acetamiprid					1
İmazalil					1
Chlorpyrifos Metil					2
Chlorpyrifos					1
Prochloraz				1	
Thiophanate-Metil				4	
Methamidaphos					1
Monocrotophos					2
Diafenthiuron					1
Biphenyl					1
Fenamiphos					2
Fostniazate					1
Fenthion					1
Bakır				1	
TOPLAM	74	26	17	35	30
	Biber (69)	Biber (26)	Biber (15)	Biber (32)	Biber (24)
	Domates (5)		Domates (2)	Patlıcan (1)	Hıyar (2)
BİLDİRİMLERİN ÜRÜNLERE DAĞILIMI				Asma Yap.(1) Nar (1)	Kabak (1) Mandarin (1) Nar (2)

*28.10.2015

EK 2. 2015 yılında, 28.10.2015 tarihine kadar hasat öncesi tavsiye dışı çıkan pestisit kalıntısı türleri, uygulandıkları ürün grupları ve alındıkları bölgeler (Anonim 2015).

No	İlçesi	Tavsiye Dışı Aktif Madde	Ürün Adı	Ay
1	Manavgat	Carbendazim/Benomyl	Biber	Şubat
2	Serik	Dimethoate	Biber	Şubat
3	Alanya	Dodine	Biber	Şubat
4	Manavgat	Acetamiprid	Kabak	Şubat
5	Finike	Chlorpyrifos Etil	Portakal	Şubat
6	Finike	Chlorpyrifos Etil	Portakal	Şubat
7	Finike	Chlorpyrifos Etil	Portakal	Şubat
8	Finike	Chlorpyrifos Etil	Portakal	Şubat
9	Demre	Chlorohalonil	Biber	Şubat
10	Serik	Clofentezine, Pyrimethanil	Çilek	Mart
11	Serik	Carbendazim / Benomyl	Biber	Mart
12	Serik	Captan	Çilek	Mart
13	Kaş	Propargite (yasaklı)*	Biber	Mart
14	Muratpaşa	Chlorothalonil, Imidacloprid	Marul	Mart
15	Gazipaşa	Imidacloprid, Trifloxystrobin	Çilek	Mart
16	Gazipaşa	Trifloxystrobin	Çilek	Mart
17	Gazipaşa	Acetamiprid	Çilek	Mart
18	Aksu	Hexythiazox	Çilek	Mart
19	Gazipaşa	Captan	Çilek	Mart
20	Serik	Clofentazine	Biber	Mart
21	Serik	Chlorohalonil	Biber	Mart
22	Serik	Formetanate	Biber	Mart
23	Kumluca	Chlorothalonil	Biber	Nisan
24	Kumluca	Chlorothalonil	Biber	Nisan
25	Kepez	Clofentezine	Domates	Nisan
26	Aksu	Chlorothalonil	Biber	Nisan
27	Aksu	Chlorothalonil	Biber	Nisan
28	Korkuteli	Carbendazim / Benomyl, Thiophanate- Methyl	Mantar	Nisan
29	Korkuteli	Carbendazim / Benomyl Methomyl	Mantar	Nisan
30	Korkuteli	Carbendazim / Benomyl	Mantar	Nisan
31	Korkuteli	Captan, Carbendazim / Benomyl Methomly, Thiophanate-Methyl	Mantar	Nisan
32	Korkuteli	Carbendazim / Benomyl	Mantar	Nisan
33	Korkuteli	Carbendazim / Benomyl	Mantar	Nisan
34	Muratpaşa	Acetamiprid, Azoxystrobin	Tere	Nisan
35	Muratpaşa	Acetamiprid	Marul	Nisan

No	İlçesi	Tavsiye Dışı Aktif Madde	Ürün Adı	Ay
36	Muratpaşa	Hexythiazox	Marul	Nisan
37	Muratpaşa	Boscalid, Captan Pyraclostrobin, Tebuconazole	Dereotu	Nisan
38	Manavgat	Pyrimethanil	Patlıcan	Nisan
39	Aksu	Hexythiazox	Çilek	Nisan
40	Muratpaşa	Acetamiprid, Carbendazim / Benomyl Fosthiazate, Trifluralin (Yasaklı)	Maydanoz	Mayıs
41	Muratpaşa	Acetamiprid	Maydanoz	Mayıs
42	Gazipaşa	Carbendazim / Benomyl Metalaxly	Çilek	Mayıs
43	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl, Tebuconazole	Mantar	Mayıs
44	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl Thiophanate-Methyl	Mantar	Mayıs
45	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl Thiophanate-Methyl	Mantar	Mayıs
46	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Mayıs
47	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Mayıs
48	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Mayıs
49	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Mayıs
50	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Mayıs
51	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Mayıs
52	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Mayıs
53	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Mayıs
54	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl Imidacloprid	Mantar	Mayıs
55	Gazipaşa	Pyridaben	Hıyar	Haziran
56	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Haziran
57	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Haziran
58	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Haziran
59	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Haziran
60	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Haziran
61	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Haziran
62	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Haziran
63	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Temmuz
64	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Temmuz
65	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Temmuz
66	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Temmuz
67	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Temmuz
68	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Temmuz
69	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Temmuz

No	İlçesi	Tavsiye Dışı Aktif Madde	Ürün Adı	Ay
70	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl Chlorothalonil	Mantar	Temmuz
71	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Temmuz
72	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Temmuz
73	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Temmuz
74	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Temmuz
75	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Temmuz
76	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl	Mantar	Temmuz
77	Elmalı	Diflubenzuron	Şeftali	Temmuz
78	Elmalı	Pyrimethanil	Şeftali	Temmuz
79	Elmalı	Chlorothalonil	Biber	Ağustos
80	Korkuteli	Acetamiprid	Armut	Ağustos
81	Korkuteli	Carbendazim-Benomyl, Cypermethrin	Mantar	Ağustos
82	Korkuteli	Pyridaben	Şeftali	Ağustos
83	Korkuteli	Pyridaben	Şeftali	Ağustos
84	Korkuteli	Fenpyroximate	Şeftali	Ağustos
85	Elmalı	Acetamiprid	Armut	Ağustos
86	Muratpaşa	Acetamiprid, Metalaxyl	Fesleğen	Eylül
87	Muratpaşa	Phenylphenol, Boscalid, Metalaxyl	Roka	Eylül
88	Muratpaşa	Phenylphenol, Acetamiprid	Marul	Eylül
89	Muratpaşa	Phenylphenol, Acetamiprid, Phenylphenol, Acetamiprid,	Marul	Eylül
90	Muratpaşa	Tebuconazole, Triadimenol	Dereotu	Eylül
91	Muratpaşa	Phenylphenol	Roka	Eylül
92	Finike	Imidacloprid	Nar	Ekim
93	Finike	Chlorpyrifos-Ethyl, Cypermethrin	Portakal	Ekim
94	Finike	Cypermethrin	Portakal	Ekim
95	Aksu	Phenylphenol	Marul	Ekim
96	Aksu	Phenylphenol, Pyridaben	Marul	Ekim
97	Aksu	Phenylphenol, Acetamiprid Metalaxyl, Metalaxyl-M	Maydanoz	Ekim
98	Aksu	Phenylphenol	Roka	Ekim
99	Aksu	Chlorpyrifos Ethyl	Portakal	Ekim

EK 3. 2015 yılı 28.10.2015 tarihine kadar Antalya İl Gıda Tarım ve Hayvancılık yetkililerinin yaptığı denetimlerde elde edilen MRL üstü pestisit türleri, denetim tarihleri, uygulandıkları ürün grupları ve alındıkları bölgeler (Anonim 2015).

No	İlçesi	MRL Üstü Aktif Madde Adı	Ürün Adı	Ay
1	Manavgat	Tebuconazole	Biber	Şubat
2	Kepez	Acetamiprid	Biber	Şubat
3	Kepez	Acetamiprid	Biber	Şubat
4	Kumluca	İmazalil	Biber	Şubat
5	Kumluca	Fosthiazate	Biber	Şubat
6	Kumluca	Pyridaben	Biber	Şubat
7	Kumluca	Acetamiprid	Biber	Şubat
8	Konyaaltı	Clofentezine	Patlıcan	Şubat
9	Konyaaltı	İmazalil	Patlıcan	Şubat
10	Konyaaltı	Captan	Patlıcan	Şubat
11	Finike	Captan	Portakal	Şubat
12	Finike	Captan	Portakal	Şubat
13	Serik	Captan	Domates	Şubat
14	Serik	Captan	Biber	Şubat
15	Serik	Captan	Biber	Şubat
16	Serik	Captan	Marul	Mart
17	Serik	Captan	Biber	Mart
18	Serik	Captan	Patlıcan	Mart
19	Kumluca	Captan	Biber	Mart
20	Kumluca	Captan	Biber	Mart
21	Kumluca	Acetamiprid	Domates	Mart
22	Kaş	Acetamiprid	Biber	Mart
23	Gazipaşa	Captan	Hıyar	Mart
24	Gazipaşa	Chlorothalonil	Hıyar	Mart
25	Gazipaşa	Formetanate	Çilek	Mart
26	Demre	Acetamiprid	Biber	Mart
27	Kumluca	Buprofezin, Chlorpyrifos (ethyl)	Biber	Mart
28	Kumluca	Buprofezin	Biber	Mart
29	Kumluca	Boscalid	Biber	Mart
30	Kumluca	Buprofezin	Biber	Mart
31	Kumluca	Acetamiprid	Biber	Mart
32	Aksu	Deltamethrin, Pirimicarb	Çilek	Mart
33	Gazipaşa	Formetanate	Hıyar	Mart
34	Aksu	Formetanate	Hıyar	Mart
35	Serik	Metrafenone	Biber	Mart
36	Demre	Captan	Biber	Mart
37	Kepez	Pyrimethanil	Hıyar	Nisan

No	İlçesi	MRL Üstü Aktif Madde Adı	Ürün Adı	Ay
38	Gazipaşa	Formetanate	Hıyar	Nisan
39	Kumluca	Formetanate	Hıyar	Nisan
40	Kumluca	Chlorothalonil	Hıyar	Nisan
41	Kumluca	Etoazole	Biber	Nisan
42	Kumluca	Metrafenone	Biber	Nisan
43	Finike	Acetamiprid	Biber	Nisan
44	Kaş	Captan	Biber	Nisan
45	Kaş	Chlorpyrifos (ethyl)	Biber	Nisan
46	Demre	Metrafenone	Biber	Nisan
47	Konyaaltı	Acetamiprid	Domates	Nisan
48	Aksu	Captan	Biber	Nisan
49	Aksu	Captan	Biber	Nisan
50	Gazipaşa	Pirimicarb	Çilek	Nisan
51	Gazipaşa	Pirimicarb	Çilek	Nisan
52	Gazipaşa	Malathion, Thiophanate methyl	Hıyar	Nisan
53	Muratpaşa	Captan	Marul	Nisan
54	Muratpaşa	Captan	Marul	Nisan
55	Muratpaşa	Captan	Marul	Nisan
56	Muratpaşa	Deltamethrin	Maydanoz	Nisan
57	Kaş	Acetamiprid	Biber	Mayıs
58	Kaş	Acetamiprid, Chlonpyrifos Ethyl	Domates	Mayıs
59	Finike	Buprofezin	Biber	Mayıs
60	Kumluca	Pyridaben	Domates	Haziran
61	Kumluca	Pyridaben	Biber	Haziran
62	Kumluca	Pyridaben	Biber	Haziran
63	Elmalı	Acetamiprid	Şeftali	Temmuz
64	Korkuteli	Pyriproxyfen	Armut	Ağustos
65	Korkuteli	Malathion	Şeftali	Ağustos
66	Korkuteli	Chlorpyrifos (ethyl)	Şeftali	Ağustos
67	Korkuteli	Chlorpyrifos (ethyl)	Şeftali	Ağustos
68	Elmalı	Carbendazim / Benomyl Captan, Chlorpyrifos (ethyl)	Elma	Ağustos
69	Muratpaşa	Indoxacarb	Dereotu	Eylül
70	Kaş	Indoxacarb	Elma	Ekim
71	Finike	Chlorpyrifos (ethyl)	Nar	Ekim
72	Finike	Acetamiprid	Nar	Ekim
73	Finike	Acetamiprid, Chlonpyrifos Ethyl, Pyroclostrobin	Nar	Ekim
74	Aksu	Acetamiprid	Domates	Ekim
75	Aksu	Acetamiprid	Domates	Ekim

No	İlçesi	MRL Üstü Aktif Madde Adı	Ürün Adı	Ay
76	Aksu	Tolclofos-Methyl	Maydanoz	Ekim
77	Aksu	Malathion	Portakal	Ekim
78	Aksu	Malathion	Portakal	Ekim
79	Kepez	Chlorpyrifos (ethyl)	Nar	Ekim

EK 4. Antalya İl Gıda Tarım ve Hayvancılık İl Müdürlüğü'nün pestisit kalıntısı denetim ve izleme faaliyetleri sonuç tablosu (Anonim 2015).

PESTİSİT KALINTISI DENETİM FAALİYETİ	YIL				
	2012	2013	2014	2015	
Hasat Öncesi Denetim	234	898	838	669	
Yurtiçi Piyasa Denetimi	1.136	493	656	137	
İhracat Denetimi	11.481	10.274	10.294	2.820	
İthalat Denetimi	14	-	-	-	
TOPLAM ALINAN NUMUNE SAYISI	12.865	11.665	11.788	3.485	
Türk Gıda Kodeksi MRL Değerine Uygun Olmayan Numune Sayısı	144	76	120	59	
ANALİZ SONUCU	MRL Değeri Uygun Olmayan Numune Oranı	1,10%	0,65%	1,02%	1,49%
	İdari Para Cezası Uygulaması	191	87	130	72



ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında İstanbul'da doğmuştur. İlk ve orta öğrenimi İstanbul'da tamamlamıştır. 2006 yılında başladığı Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümünden 2010 yılında mezun olmuştur. 2013 yılının Eylül ayında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. 2011 Mayıs ayından 2015 yılının Haziran ayına kadar geçen sürede Antalya'da bulunan muhtelif kimya firmalarında tarımsal analizler, kalıntı analizleri, mikotoksin analizleri ve su analizleri üzerinde çalışmıştır. 2015 yılının Haziran ayından itibaren Akdeniz Üniversitesi Teknokent bünyesinde görev yapmaktadır.