

T.C.  
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARMA YEMLERDE  
PESTİSİT DÜZEYLERİNİN  
BELİRLENMESİ**

**Ergün DÖĞEN**

**Yüksek Lisans Tezi  
Zootekni Anabilim Dalı**

**Danışman:  
Yrd. Doç. Dr. Levent COŞKUNTUNA  
Tekirdağ-2010**

**T.C.  
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KARMA YEMLERDE PESTİSİT DÜZEYLERİNİN BELİRLENMESİ**

**Ergün DÖĞEN**

**ZOOTEKNİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN:**

**Yrd. Doç. Dr. Levent COŞKUNTUNA**

**TEKİRDAĞ-2010**

**Her hakkı saklıdır**

Yrd. Doç. Dr. Levent COŞKUNTUNA danışmanlığında, Ergün DÖĞEN tarafından hazırlanan bu çalışma 02/09/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Zootekni Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak oyçokluğu / oybirliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı : Yrd. Doç. Dr. Tuncay GÜMÜŞ

*İmza :*

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fisun KOÇ

*İmza :*

Üye : Yrd. Doç. Levent COŞKUNTUNA (Danışman)

*İmza :*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 14.09.2010 tarih ve 33 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

Doç. Dr. Fatih KONUKÇU  
**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### **Karma Yemlerde Pestisit Düzeylerinin Belirlenmesi**

Ergün DÖĞEN

Namık Kemal Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Zootekni Anabilim Dalı

Danışman :Yrd. Doç. Dr. Levent COŞKUNTUNA

Bu araştırmada, Ege Bölgesi illeri olan Afyonkarahisar, Aydın, Denizli, İzmir, Kütahya, Manisa, Muğla ve Uşak'ta bulunan 66 adet yem fabrikasından seçilen 25 adedinden, ruminant beslenmesinde kullanılmak üzere hazırlanmış olan karma yemler(50 adet) toplanmıştır.

Toplanan bu yemler, halihazırda sanayi yeminin hammaddesi olan ürünlerde yoğun olarak kullanılan pestisit etken maddelerinden 55 tanesi seçilerek, Quechers ekstraksiyon metoduyla ekstrakte edilmiş ve son derece gelişmiş GC/MS ve LC-MS/MS cihazları kullanılarak analiz edilmiştir.

Yapılan analizler sonrasında, aranan etken maddelerden, Alachlor, Chlorpryphos, Malathion, Pyriproxyfen, Quinalphos ve Thimeton tespit edilmiştir. 50 örneğin 15 tanesinde, aranan etken maddeler cihaz LOQ seviyelerinin üzerinde bulunmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Pestisit, Quechers, GC/MS, LC-MS/MS, LOQ

## **ABSTRACT**

MSc. Thesis

### **Determination Pesticide Residue Level on Commercial Mixed Feed**

Ergün DÖĞEN

Namık Kemal University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Main Science Division of Animal Science

Supervisor : Asistant Prof. Dr. Levent COŞKUNTUNA

In this study, 25 of the 66 feed mills selected from the Aegean provinces of Afyon, Aydın, Denizli, İzmir, Kutahya, Manisa, Muğla, Uşak and 50 mixed feed samples that using for ruminant feeding are collected.

55 pesticide active ingredients that already using in raw material production of feeds were selected. The samples were extracted by using the Quechers method and analysed by GC/MS and LC-MS/MS instruments.

As a result of this study, Alachlor, Chlorpryphos, Malathion, Pyriproxyfen, Quinalphos and Thimeton of the 55 pesticide active ingredients were detected above the detection limit. 15 of the 50 samples were detected above the limit of detection.

**Keywords:** Pesticide, Quechers, GC/MS, LC-MS/MS, LOQ

**2010, 76 pages**

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vii
KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ</b> .....	2
2.1. Türkiye’de Pestisit Tüketimi .....	2
2.2. Pestisitlerin Canlılar Üzerine Olan Etkileri.....	5
2.3. Pestisitlerin Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler.....	8
2.4. Önceki Çalışmalar.....	10
<b>3.MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....	25
3.1.MATERYAL.....	25
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Örnekler.....	25
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar.....	25
3.1.3. Örneklerde Aranılan Etkin Maddeler.....	26
3.1.4. Kullanılan Cihazlar .....	27
3.2.Yöntem.....	27
3.2.1. Örneklerin Hazırlanması ve Ekstraksiyonu.....	27
3.2.1.1. Quechers Metodu .....	27
3.2.2. GC/MS Metodu ve Cihaz Şartları.....	30
3.2.3. LC/MS Metodu ve Cihaz Şartları.....	32
3.2.4. Örneklerin Cihaza Verilmesi.....	36
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA</b> .....	37
<b>5. SONUÇ</b> .....	47
<b>6. KAYNAKLAR</b> .....	50
EKLER.....	58
TEŞEKKÜR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	78

## KISALTMALAR DİZİNİ

AB	Avrupa Birliği
EPA	Çevre Koruma Ajansı
FAO	Gıda ve Tarım Organizasyonu
GC	Gaz Kromatografisi
MS	Kütle Spektrometresi
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi
ECD	Elektron Tutucu Dedektör
GC/MS	Gaz Kromatografisi Kütle Dedektörü
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografisi Üçlü Kütle Dedektörü
PTV	Programlanabilir Sıcaklık Kontrolü
LOD	Tespit Limiti
LOQ	Teşhis Limiti
SPME	Katı Faz Mikro Ekstraksiyon
OCP	Organik Klorlu Pestisitler
PCB	Poli Klor Bifenil
PPB	Milyarda bir kısım
PPM	Milyonda bir kısım

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. AB ülkelerinde 1993-1995 tüketimlerine göre hektara isabet eden ortalama pestisit miktarları.....	3
Çizelge 2.2. AB ülkelerine yiyecek ve yem ihraç eden 10 ülkenin gönderdikleri partilerden 2002 ve 2003 yıllarında uygun bulunmayanların sayıları .....	4
Çizelge 2.3. Türkiye'den AB ülkelerine gönderilen bitkisel ürün partilerine göre uygun bulunmayanların sayısı ve nedenleri.....	5
Çizelge 2.4. Sütlerin kaynatılması ile carbaryl ve carbofuran kalıntılarında meydana gelen azalma .....	12
Çizelge 2.5. Ege Denizindeki değişik tür balık örneklerinde OC'lu pestisitlerin konsantrasyonu.....	13
Çizelge 2.6. Market balıklarında saptanan chlorpyrifos kalıntıları.....	15
Çizelge 2.7. Balık çiftliklerinin farklı parametrelerinin chlorpyrifos kalıntıları.....	15
Çizelge 2.8. OCP Kalıntısı (ng/g taze ağırlık.) .....	16
Çizelge 2.9. Yılın farklı mevsimlerinde, yağı alınmış(% 3) mandıra sütünün organik klorlu pestisit kalıntı sonuçları.1993- 1996 (mg/l).....	17
Çizelge 2.10. Yılın farklı mevsimlerinde, mandıra sütünün(% 5 yağlı) organik klorlu pestisit kalıntı sonuçları.1993- 1996 (mg/l).....	18
Çizelge 2.11. Yılın farklı mevsimlerinde, kara sığır sütünün(% 7.8 yağlı) organik klorlu pestisit kalıntı sonuçları.1993- 1996 (mg/l).....	18
Çizelge 2.12. OCP karkaslarda bulunma sayısı ve oranları.....	19
Çizelge 2.13. 90 dakikalık ısı uygulamasının OCP'lere etkisi.....	21
Çizelge 3.1. Örneklerde aranan etken madde listesi.....	26
Çizelge 3.2. GC/MS Çalışma Koşulları .....	31
Çizelge 3.3. LC-MS/MS çalışma koşulları.....	36
Çizelge 4.1. Analiz Sonuçları.....	37
Çizelge 4.2. Yem numunelerinin analiz sonuçlarının % olarak değerlendirilmesi.....	39
Çizelge 4.3. Etken madde tespit edilen numunelerinin % olarak değerlendirilmesi.....	39
Çizelge 4.4. Afyon ilinden örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları.....	40
Çizelge 4.5. Aydın ilinden örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları.....	41
Çizelge 4.6. Denizli ilinden örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları.....	42
Çizelge 4.7. Kütahya ilinden örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları.....	42
Çizelge 4.8. İzmir ilinden örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları.....	43
Çizelge 4.9. Manisa ilinden örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları.....	44
Çizelge 4.10. Uşak ilinden örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları.....	45



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Fipronil kalıntılarının yemden inek sütüne transfer tayini denemesi .....	14
Şekil 2.2. Her bir etken maddenin ürünlere göre yüzdesel dağılımı.....	20
Şekil.3.1. Örneğin Tartılması.....	27
Şekil.3.2. %1 Asetik Asitli Asetonitril İlave Edilmesi.....	28
Şekil.3.3. Örneğin Çalkalanması.....	28
Şekil.3.4. Tüplere 6 G Susuz Magnezyum Sulfat Ve 1,5 G Sodyum Asetat İlave Edilmesi	28
Şekil.3.5. Tüplerin Santrifüj Edilmesi.....	29
Şekil.3.6. Temizlenme(clean up) Aşaması.....	29
Şekil.3.7. Örneğin Viallere Alınması.....	29
Şekil.3.8. Kromatografik Analizlerde Kullanılan GC/MS .....	32
Şekil 3.9. LC-MS/MS Cihaz Konfigürasyonu .....	33
Şekil 3.10. LC-MS/MS Sistemlerin Genel Yapısı .....	33
Şekil.3.11. LC-MS ve LC-MS/MS Sistemlerde İyonizasyon Kaynakları .....	34
Şekil.3.12. Kromatografik Analizlerde Kullanılan LC-MS/MS Cihazı.....	35
Şekil.3.13. Quadrupole Yapısı ve İyon Geçişleri.....	35

## 1. GİRİŞ

'Pest' kavramı; ürünlere, insanlara ve hayvanlara zarar veren canlıları ifade eder. İnsanlara, çevreye, sağlığa ve/veya ürünlere zarar veren 'Pest' olarak tanımlanan organizmaları engelleyen, uzaklaştıran, hafifleten ve/veya imha eden kimyasal ve biyolojik maddelere de pestisit denir (Anonim 2007a).

Beslenme ihtiyacını karşılamak ve tarımsal üretimi arttırmak amacıyla, tarım ürünlerini hastalık, zararlı ve yabancı otlardan korumak, kalitesini ve verimi arttırmak için tarımsal mücadele yöntemlerini uygulamak kaçınılmaz olmuştur. Bu yöntemlerin birisi de tarım ilaçlarının (pestisitler) kullanıldığı kimyasal mücadeledir. Çünkü kimyasal mücadele, yüksek etkililiğe sahip olması sebebiyle hızlı sonuç verir (Anonim 2007a).

Pestisitler belirli canlı türlerini çeşitli yollar ile etkilerler. Pestisit doğrudan etkisi deri, solunum veya pestisit kalıntısı içeren gıda maddelerinin alınması ile olmaktadır. İkincil türde etkiler ise pestisit kalıntılarını içeren bitki ve hayvan dokularının besin maddesi olarak değerlendirilmesi esnasında ortaya çıkar. Bu tür besin almış olan canlılarda, 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 (Haktanır ve Arcak 1998).

Bu çalışmada, Ege Bölgesi illeri olan Afyonkarahisar, Aydın, Denizli, İzmir, Kütahya, Manisa, Muğla ve Uşak'ta bulunan 66 adet yem fabrikasından, ruminant beslenmesinde kullanılmak üzere hazırlanmış olan karma yemler, Tarım ve Köyişleri Bakanlığının Yem Numunesi Alma Yönetmeliğine (Anonim 1973) göre toplanmıştır. Toplanan bu yemler, halihazırda sanayi yeminin hammaddesi olan ürünlerde yoğun olarak kullanılan etken maddelerden 55 tanesi seçilerek, Quechers ekstraksiyon metoduyla ekstrakte edilmiş ve son derece gelişmiş GC/MS ve LC-MS/MS cihazları kullanılarak analiz edilmiştir.

Bu çalışmayla, besin zincirinin son halkası olan insanın, beslenme ihtiyacını karşılamak ve tarımsal üretimi arttırmak amacıyla kimyasal mücadele yöntemlerini kullanırken yaptığı yanlış uygulamalar sonucu, kendi besin kaynaklarını nasıl olumsuz etkilediğinin ortaya konması amaçlanmaktadır. Ayrıca, bu çalışma ile ülkemizde "Hayvan Besleme ve Hayvansal Ürünlerde Pestisit" başlıkları altında yapılan az sayıdaki araştırmaya destek olmak, daha sonra yapılacak olan çalışmalara kaynak teşkil etmek planlanmaktadır.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Türkiye’de Pestisit Tüketimi

Farklı yapılara sahip olan pestisitler, II. Dünya savaşından sonra kullanılmaya başlanmış, hem yetiştirme hem de hasat sonrası uygulamalarla ürünleri hastalık ve zararlılara karşı korumayı amaçlayan, çoğu kimyasal olan maddelerdir. İlk üretildikleri ve kullanıldıkları zaman olağanüstü bir ilaç olarak algılanan pestisitlerin bilinçsiz ve kontrolsüz bir şekilde kullanımı, uygun olmayan yer ve koşullarda saklanması ve depolanması, ruhsatsız pestisitlerin kullanılması, uygulamalarda kişisel birtakım koruyucu önlemlerin alınmaması, hem insan sağlığını tehdit etmekte, hem de çevre bakımından çeşitli olumsuzluklara yol açmaktadır. İnsanları pestisit kalıntılarının zararlı etkilerinden korumak için, gıda maddelerinin üretiminden tüketimine kadar geçirdiği her safhada kontrol altına alınması gerekmektedir. Tarımsal mücadelede kullanılan ve gıdalar yolu ile vücuda alınarak biriken pestisitler ve bunların kalıntılarının neden olduğu problemler bölgesel olmayıp, milletlerarası ticaret ile bütün dünyayı etkilemekte ve önemli ekonomik kayıplara da neden olmaktadır (Dığrak ve Özçelik 1998, Ötleş ve Evcil 2008, Wang and Wotherspoon 2007).

Pestisitlerin büyük bir kısmı uygulandıkları bitki, toprak ve su ortamında uzun süre bozulmadan kalabilen, canlıların bünyesinde birikebilen yapılardır. İdeal bir pestisit;

- İstenmeyen zararlıyı kontrol edebilmesi,
- Hedef alınmayan canlıya zarar vermemesi yani seçici olması,
- Uygun bir zaman sürecinde ekolojik olarak kabul edilebilir ürünlere dönüşmesi,
- Uygulama alanında kalabilmesi,
  - Çevrede birikme potansiyelinin olmaması gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir (Kumbur ve ark. 2005).

Türkiye’nin pestisit tüketimi AB ülkeleriyle karşılaştırılacak olursa, AB ülkelerinin 1993-1995 ortalamalarına göre hektara pestisit tüketimleri Çizelge 2.1.’de görülmektedir (Oskam ve ark. 1997).

**Çizelge 2.1.** AB ülkelerinde 1993-1995 tüketimlerine göre hektara isabet eden ortalama pestisit miktarları

Ülkeler	Pestisit tüketimi (kg/ha)
Almanya	2,6
Avusturya	4,0
Belçika	1,2
Danimarka	1,7
Finlandiya	1,2
Fransa	5,6
Hollanda	13,8
İngiltere	6,4
İrlanda	8,0
İspanya	2,3
İsveç	4,4
İtalya	9,3
Lüksembourg	4,4
Portekiz	6,0
Yunanistan	13,5
Türkiye	400-700 gram/hektar

Bu değerler, Türkiye'nin AB ülkelerine göre oldukça az pestisit tükettiğini göstermektedir.

Ancak bilindiği gibi, Türkiye'de oldukça heterojen bir pestisit tüketimi vardır. Ege ve Akdeniz Bölgeleri preparat olarak ülke tüketiminin 1/3'ünden fazlasına, hatta bazı yıllar yarısına yakınına sahip iken, Doğu Anadolu ve Güney Doğu Anadolu Bölgelerindeki kullanım ülke tüketiminin ancak %10'u kadardır. Bu düzensiz pestisit kullanımı, tarımsal üretimi büyük bir ihracat kalemi olan ülkemizi zor durumlara sokabilmektedir (Delen ve ark. 1995).

Çizelge 2.2'de de görüldüğü gibi AB'ye ülkemizden ve diğer dünya ülkelerinden gönderilen yiyecek ve yemlerin standartlara uygun olmayan parti sayısı oldukça yüksektir ve 2002'ye oranla bu sayı 2003'de artış göstermiştir.

**Çizelge 2.2.** AB ülkelerine yiyecek ve yem ihraç eden ülkelerin gönderdikleri partilerden 2002 ve 2003 yıllarında uygun bulunmayanların sayıları

2002		2003	
Ülke*	Uygun bulunmayan parti sayısı	Ülke**	Uygun bulunmayan parti sayısı
Çin	147	İran	493
Tayland	143	Türkiye	202
Türkiye	141	Çin	133
Brezilya	102	Hindistan	118
Almanya	97	Brezilya	116
İtalya	94	Almanya	108
Vietnam	67	İtalya	87
İran	63	Tayland	86
Hindistan	61	İspanya	60
Fransa	48	Singapur	56
Hollanda	47	ABD	55
İspanya	42	Hollanda	51
Endonezya	39	Fransa	46
Belçika	27	Arjantin	42
ABD	25	Mısır	40

\*Listede 93 ülke yer almaktadır.

\*\* Listede 97 ülke yer almaktadır.

**Çizelge 2.3.** Türkiye’den AB ülkelerine gönderilen bitkisel ürün partilerine göre uygun bulunmayanların sayısı ve nedenleri

YIL	Uygun Olmayan Parti (Adet)	Uygun Bulunmama Nedeni
2000	0	-
2001	2	Pestisit kalıntısı
2002	9	Pestisit Kalıntısı
2003	54	22 Parti - Pestisit Kalıntısı 23 Parti - Toksin Kalıntısı 9 Parti - Diğer (Sudan boyaları, bakteriyel kirlenme)
2004*	73	12 Parti - Pestisit kalıntısı 32 Parti - Toksin kalıntısı 29 Parti – Diğer (Sudan boyaları, küf, bakteriyel kirlenme)

\*9 Ekim 2004’e kadar

Çizelge 2.3.’de görüldüğü gibi, AB ülkelerine ülkemizden giden bitkisel ürünlerde, AB standartlarına uymayan parti sayısı 2000 yılından 2004 yılına doğru sürekli artış göstermektedir. Her ne kadar ülkemizde yürütülen kalıntı analiz sonuçlarına göre, ülkemiz pazarlarında pestisit kalıntısı açısından riskli ürün sayısının çok az olduğu bildiriliyorsa da, Hızlı Alarm Sistemi Sonuçlarına göre, AB ülkelerinde ürünlerimizin uygun bulunmama yönünden pestisit kalıntıları ciddi bir yer tutmaktadır (USDA 2000, 2001, 2002).

## 2.2. Pestisitlerin Canlılar Üzerine Olan Etkileri

Pestisitler hayvansal organizmalara değişik yollarla girmektedirler. Bu süreçte de bazı hücre ve dokuların etkilenmesine, hatta ölümlerine neden olurlar. Aynı zamanda bazı doku ve organlar tarafından pestisitlerin bir kısmı tutularak, etkisinin azalması da mümkün olmaktadır. Canlılar pestisitleri bünyelerine üç yolla almaktadırlar. Bunlar ağız, deri ve solunum

yollarıdır. Tüketilen besinlerle alınan pestisitler ağızda amilaz ve lipaz vb. enzimlerle karşılaşır ve bu enzimler etkili maddenin bir kısmını etkileyerek bazı metabolitlere dönüştürürler. Bu yolla oluşan ürünler etkili maddeden daha az veya daha çok zehirli ürünler olabilir. Deri yoluyla pestisite maruz kalan bir canlıda, etken maddenin bir kısmı deri yüzeyindeki kıl, tüy vb. yapılar tarafından tutulur, bir kısmı da deri tabakalarından geçerek sinir sistemine ulaşır. Solunum yoluyla alınan pestisitler ise difüzyon yolu ile kana geçerler ve bu yolla organlara ulaşırlar. Pestisitlerin organizmaya en hızlı girişi solunum yoluyla gerçekleşir (Karadağ 2007).

İnsanlarda zehirlenmeler pestisitlerin vücuda alınması ile gerçekleşmektedir. Zehirlenme akut (bir defada tek bir dozdan) veya kronik (uzun sürede birikim sonucu) olarak iki şekilde gerçekleşir. Gıdalardaki pestisit kalıntılarının vücuda alımı ile oluşan kronik zehirlenme sonucu, akciğer hastalıkları, kanser, beyinde hasar, karaciğer ve böbrekte nefrozlar oluşabilir. Teratojen (ana karnında bebekte deformasyon), mutajen (genetik bozukluklar) ve allerjik etki gösteren pestisitler de vardır. Pestisitlerle ilgili zehirlenmeler genellikle pestisit üretim tesislerinde, ilaç hazırlama ve ilaçlama sırasında ve ilaçlı besinlerin yenmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. İlaçlı gıdaların yenmesi ile ortaya çıkanlar en yaygın olanlardır. Pestisitlere uzun süre maruz kalındığında sinir, solunum, kalp, damar, mide, bağırsak ve dolaşım sistemlerinde, karaciğer, böbrek gibi iç organlarda, deri ve gözlerde çeşitli hasarlar meydana gelmektedir (Anonim 2006, Türköz ve Hışıl 2008).

Parathion-methyl, diclorvos, carbaryl soluduğumuz havayı kirletme potansiyelindedir. Ayrıca Parathion-methyl ve diclorvos insanlarda kanser yapıcı özellikleri vardır. Parathion-methyl, chlorpyriphos-ethyl ve endosulfan insanların endokrin (iç salgı bezlerini) etkileme özelliğindedirler (Bucker ve Davis 1998, Calborn 1998, Delen ve ark. 2005).

Fungusitlerin akut toksisite yönünden ciddi bir tehlikeleri bulunmamalarına rağmen kronik toksisite yönünden oldukça önemlidir. EPA (Environmental Protection Agency) ve FAO'ya göre özellikle dithiocarbamate grubu olan fungusitlerden mancozeb, propineb, thiram ve maneb sağlık ve çevre açısından ciddi riskler taşımaktadırlar. Bu pestisitlerin insanlarda kanser yapıcı riskleri bulunur. Endokrin sistemi ve sinir sistemi üzerinde olumsuz etkileri vardır. Ayrıca teratojenik (doğum kusuru oluşturma) etkileri de görülmektedir (Bucker ve Davis 1998, Calborn 1998, Karabay 2000, Delen ve ark. 2005).

Methamidophos'un kromozomlar üzerinde etkisinin olabileceği de belirtilmektedir (Karabay 2000).

İnsektisitlerin aksine, fungusitlerin akut toksisite yönünden ciddi bir risklerinin bulunmamasına karşın, kronik toksisiteleri önemlidir (Anonim 1987).

Herbisitler de fungusitler gibi, genelde akut toksisitelerine oranla kronik toksisiteleri önemli bileşiklerdir (Anonim 1987).

Soyöz ve Özçelik (2000) tarafından yapılan "Zirai Mücadelede Kullanılan Pestisitlerin Sitogenetik Etkileri" konulu çalışmada, tarım işi ile uğraşan ve pestiside maruz kalan insanlarla bu bileşiklere maruz kalmayan bireyler arasında yapılan karşılaştırmalarda, pestisit alan insanlarda yapısal ve sayısal kromozom bozuklukları ile kardeş kromatid değişiminin yüksek oranda tekrarlandığı gözlenmiştir. Dithiocarbamate'lar (ziram, thiram, zineb), Organik Fosfatlar (triclorfon, phosmet, diazinon) ve Karbamatlar (primicarb) ile yapılan çalışmalarda, bu maddelerin kromozom anomalilerine ve kardeş kromatid değişimine neden oldukları bildirilmiştir.

Tok (1996), "Trakya Bölgesinde pestisit kullanımı ve pestisitlerin çevre üzerindeki olumsuz etkileri" konulu makalesinde "Başta balıklar olmak üzere birçok akuatik fauna pestisit ve bozunma türevlerinin etkisi altında kalmaktadırlar. Trakya Bölgesi'nde bu sürece gösterilebilecek en belirgin örnek Gala Gölü'nde yaşanmaktadır. Gala Gölü çevresindeki çeltik alanlarından göl ortamına boşaltılan ilaçlanmış sular başta yılan balığı olmak üzere tatlı su ortamında sürekli veya geçici olarak bulunan birçok balık ve yavrusunu akut ve kronik bir biçimde öldürmektedir. Bunun dışında göl civarını kendilerine bir habitat olarak kullanan birçok göçmen ve yerli kuş türleri de akuatik faunanın dokularındaki pestisit kalıntısını biyolojik bir yoğunlaşma süreci ile ve besin zinciri ile bünyelerine alarak zehirlenmektedir." vurgusunu yapmaktadır.

Bazı hastalık etkeni organizmalar (böcekler vs.) zamanla kendilerini etkileyen kimyasal maddelere karşı dirençli hale gelebilmektedir. Bu durum zararlılarla mücadele de yüksek dozların kullanılmasına veya zararlıların direnç kazandıkları kimyasal maddeler yerine yenilerinin geliştirilmesine yol açar. Pestisitlerin bazıları biyolojik ayrışmaya uğramayıp, uygulandıkları ve taşındıkları çevrede dirençli olarak kalabilmektedir. Bu özellik bazı hastalıkları kontrol etmede avantaj olabilir de, kimyasal maddelerin çevrenin diğer



kısımlarına hareketleri yönünden de bir dezavantajdır. Bu durumda kimyasal maddelerin hedef olarak seçildiği zararlı ve hastalık etkeni organizmaların dışındaki diğer canlıların da etkilenmesine neden olur. Toprak fauna ve florası da diğer doğal yaşam içindeki canlılarda olduğu şekilde, bu etkiden zarar görebilir (Haktanır ve Arcak 1998).

### **2.3. Pestisitlerin Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler**

Pestisitlerin farklı fizikokimyasal özelliklere sahip olmalarından dolayı çeşitli kromatografik tekniklerle kalitatif ve kantitatif tayinleri yapılabilmektedir. Bu anlamda genellikle gaz kromatografisi (elektron yakalama dedektörü, alev iyonizasyon dedektörü, azot-fosfor dedektörü ve kütle dedektörü) ve sıvı kromatografisi (ultraviyole, DAD, floresans, elektrokimyasal ve kütle dedektörü) kullanılmaktadır. Apolar ve orta dereceli polar pestisitlerin teşhisleri genellikle gaz kromatografisi (tek veya çiftli quadropole sistemler) kullanılarak gerçekleştirilir. Polar karakterli pestisitlerin teşhisi ise genellikle sıvı kromatografisi kullanılarak yapılmaktadır. Son dönemde HPLC/QQQ-MS sistemler ile bu grup pestisitlerin analizleri çok çeşitli ve karmaşık matrislerden daha seçici ve hassas olarak yapılabilmektedir (Lesueur ve ark. 2008, Rodrigues ve ark. 2007, Wang and Wotherspoon 2007). GC/MS ve LC/MS/MS sistemler birlikte kullanıldıklarında yüzlerce pestisit analize edilmesine imkân tanır. Analitik sonuçları karşılaştırıldığında, her iki sistemde de analizlenebilen pestisitlerin LC/MS/MS'te analizleri tercih edilmektedir (Hiemstra ve Kok 2007).

Pestisit kalıntılarının analiz edilmesinde genellikle kromatografik yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerin başarısı, kullanılan ekstraksiyon yöntemi ile kalıntının ekstraksiyon çözücüsüne geçirilebilme derecesine bağlıdır. Kromatografik tekniklerin radyoizotop izleme tekniği ile kombine edilmesi ile hassas bir şekilde hem kalitatif, hem de kantitatif kalıntı analizi yapılabilmektedir. Ayrıca bu teknikle pestisitlerin bitkide, toprakta, hayvanlarda ve suda hedef olmayan organizmalardaki davranışları veya metabolizma bilgileri elde edilebilmektedir (Tiryaki 2003).

Pestisit kalıntı analizlerinde en etkili yaklaşım çoklu kalıntı analizleridir. İlk çoklu kalıntı analiz metodu 1963 yılında geliştirilmiş ancak aşırı polar pestisitlerin ekstraksiyonunda yetersiz kalmıştır. 1978 ve 1980 yıllarında, orta derecede polar pestisitlerin yüksek oranda

geri kazanımını sağlayan bir metot yayınlanmış ve Luke metodu AOAC resmi metodu olarak kabul görmüştür (Türköz ve Hışıl 2008).

1990 yılında Arthur ve Pawlzy'n tarafından geliştirilmiş SPME metodu, polimerik bir bileşikle kaplı kapiller silikanın solüsyon haline getirilmiş örneğe daldırılması ve bu fibere adsorplanan pestisitlerin gaz kromatografisine transferi prensibine dayanmaktadır. Bu bileşikler enjeksiyon bloğunun yüksek ısısında desorbe olmakta ve bu yolla analiz edilmektedirler. Metod oldukça hızlı olup, uygulaması basit ve organik çözüme ihtiyaç duymamaktadır. Meyve suları ve meyveler gibi sulu solüsyona dönüştürülebilen ürünlerde pestisit analizlerinde bu metot kullanılmakta, tarımsal ürünlerde ve karmaşık matrislerde pestisit analizlerinde ise uygulanmamaktadır (Simplicio ve Boas 1999).

Yine son dönemde oldukça yaygın olarak kullanılan Quechers metodunun farklı formları Lehotay ve ark. tarafından 2005 ve 2007 yıllarında AOAC metodu olarak yayımlanmıştır (Lesueur ve ark. 2008, Türköz ve Hışıl 2008). Quechers metodunun diğer geleneksel pestisit analiz metotlarına karşı bazı avantajları bulunmaktadır.

- Farklı polaritede ve uçuculuk değerlerine sahip pestisitlerde yüksek geri kazanımlar(>% 85) elde edilmiştir.
- İç standart kullanımı ile ürünlerin su içerikleri nedeniyle oluşabilecek hacimsel hataların önüne geçilerek, doğruluğu ve kesinliği yüksek sonuçlar elde edilmiştir.
- Analiz süresinin oldukça kısa olmasının yanında, aynı anda birden fazla numunenin çalışılmasına da olanak sağlamaktadır.
- Çözgen tüketimi ve atık oluşumu oldukça düşük düzeyde kalmaktadır.
- İşgücü açısından bakıldığında maliyeti oldukça düşüktür.
- Sınırlı alanda, sınırlı ekipmanla ekstraksiyona imkan tanır (Lehotay et al. 2005a).

Quechers metodunda tek tip çözgen ile hem polar hem de apolar karakterli pestisitlerin ekstraksiyonu gerçekleştirilmekte, aynı zamanda ilave bir konsantre etme işlemine ihtiyaç duyulmadan, hem GC/MS hem de LC/MS-MS ile analiz yapılabilmektedir (Lehotay ve ark.. 2005a).

## 2.4. Önceki Çalışmalar

Yemlerle ilgili olarak ülkemizde rastlayabildiğimiz ender bir çalışma, (Tunçoku ve ark. 1997) Bornova Veteriner Kontrol ve Araştırma Enstitüsü Müdürlüğünde yapılmış olup, İzmir ve Manisa İllerindeki Yem Hammaddelerinin Organik Fosforlu ve Karbamat Grubu İnsektisitler Yönünden Taranması başlığı altında, 1995-1997 yılları arasında yem fabrikaları ve depolardan temin edilen yem hammaddeleri kullanılmıştır.

Toplam 200 adet(50 buğday, 50 mısır, 50 ayçiçeği küspesi, 50 soya küspesi) yem hammaddesi organik fosforlu ve karbamat grubu insektisitler yönünden analiz edilmiştir. İnsektisit kalıntıları analizleri İnce Tabaka Kromatografi yöntemi ile yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre örneklerin 37'sinde (%18,5) organik fosforlu insektisit kirliliğine rastlanılmıştır. İnsektisit kirliliği saptanan örneklerin hammadde çeşidine göre mısırdaki 13 (%26), buğdayda 11 ( %22), ayçiçeği küspesinde 4 (%8), soya küspesinde 9 (%18) olarak belirlenmiştir. Çalışmada organik fosforlu insektisit kirliliğinden kaynaklanan %18,5 luk pozitif bulgu, bu hammaddelerin yem yapımında kullanılması sonucu, hayvanlarda çeşitli dokularda birikerek gıda zincirine dahil olma olasılığının ne kadar yüksek olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

Pestisitlerin hayvansal menşeyli gıdalardaki miktarını daha açık bir şekilde belirten bir diğer araştırmada, yemler vasıtasıyla hayvan vücuduna alınan pestisitlerin ancak %2-10'u sağılan süt vasıtasıyla dışarı atılmakta geri kalan miktarı ise hayvan vücudunda akümüle olduğunu göstermektedir. Öte yandan sütteki bu pestisit kalıntıları, sütün krema, peynir, tereyağ, gibi konsantre ürünlere işlenmesi sırasında yoğunlaşarak insan sağlığı açısından daha tehlikeli boyutlara ulaşmasına da neden olabilmektedir. Ankara piyasasında satılan süt, beyaz peynir ve tereyağlarında yapılan pestisit kalıntısı araştırmalarında yüksek düzeyde DDT ve BHC'li pestisit kalıntılarında rastlanmıştır (Karakaya ve Boyraz 1992).

Kuter (1994), “Sütlerde bazı organik fosforlu pestisitlerin ve bunların süt mamüllerine geçiş oranlarının belirlenmesi üzerine bir araştırma” konulu çalışmada, Ege Bölgesinde Bağarası, Germencik, Nazilli, Ödemiş Süt Toplama Merkezlerinden ayda iki kez alınan sütler ve bu sütlerden imal edilen yoğurt ve peynir örneklerinde Diazinon, Dichlorvos, Chlorpryphos-Ethyl, Pyrimiphos-Methyl, Fenthion, Fenithrothion, Malathion ve Parathion-Methyl pestisitleri GC/FPD ve GC/MS cihazları ile analize alınmışlardır.

Analize alınan 96 adet süt örneğinin; 7 tanesinde dichlorvos(% 8,3), 23 tanesinde diazinon (% 23,9), 18 tanesinde chlorpyrifos (% 18,75), 11 tanesinde pirimiphos-methy l(%11,4), 5 tanesinde fenitrothion (%5,2), 13 tanesinde fenthion (%13,5) saptanmıştır. Çalışmada bulaşma kaynağı olarak, hayvan yemleri, yakın çevrelerin ilaçlanmalarında gerekli hassasiyetin gösterilmemesi, iç ve dış parazitlere karşı kullanılan insektisitler gösterilmiştir.

Caspers (1992), “Bazı Karbamatlı Pestisitlerin Sütlerde Aranması Üzerine Bir Araştırma” konulu çalışmasında, Ege Bölgesinde bulunan üreticilerden ve şehir merkezindeki sokak sütçülerinden iki dönem içerisinde toplanan 27 adet süt örneğini analiz etmiştir. Analiz edilen 27 örneğin 16’sında değişik oranlarda kalıntı tespit edilmiştir. Kalıntı tespit edilen 16 örneğin tümünde carbaryl belirlenirken, 2 örnekte carbofuran bulunmuştur. Çalışmada incelemeye alınan örneklerin % 60’ının kalıntı içerdiği saptanmıştır. Toplam örnek sayısı esas alınırsa carbaryl kalıntısı ortalama 0.048 mg/kg, eğer kalıntı bulunan 16 örnek baz alınırsa carbaryl miktarı 0.081 mg/kg’a ulaşmaktadır.

Aynı çalışmada, piyasada pastörize ve dayanıklı süt olarak satılmakta olan 8 süt örneği incelenmiştir. 8 örneğin 5 tanesinde kalıntı tespit edilmiş, 3 tanesinde ise kalıntı belirlenememiştir. Bu sonuçlara göre numunelerin % 62’sinde carbaryl kalıntısı belirlenmiş ve miktarlarının 0.0001- 0.0004 ppm arasında değiştiği görülmüştür.

Carbaryl ve carbofuranın, sütlerin yaygın tüketim şekillerinden biri olan kaynatılarak içilmesinde, kaynatma işleminin kalıntı miktarını azaltmada ne derece etkili olduğunu belirlemek amacıyla, önceden analizi yapıp kalıntı içermediği tespit edilen bir süt örneği 10 dakika kaynatılmıştır. Daha sonra ikiye bölünerek;

1. örneğe 10 ppm carbofuran - 5.4 ppm carbaryl,
2. örneğe 18 ppm carbofuran – 3.8 ppm carbaryl ilave edilmiştir.

Her iki örnek 20 dakika kaynatılarak tekrar analize alınmıştır. Alınan sonuçlar çizelge 2.4.’de verilmiştir.

**Çizelge 2.4.** Sütlerin kaynatılması ile carbaryl ve carbofuran kalıntılarında meydana gelen azalma

Standart	Katılan miktar(ppm)		Belirlenen miktar(ppm)	
	1. örnek	2. örnek	1. örnek	2. örnek
Carbaryl	5.4	3.8	1.1085	0.6812
Carbofuran	10	18	0.2428	0.4548
Toplam	15.4	21.8	1.3513	1.1360

Çizelgedeki değerlerin incelenmesinden de görüleceği gibi örneklerdeki carbaryl miktarındaki azalma oranı ortalama olarak % 80.78, carbofurandaki kayıp oranı ise %98'i bulmuştur.

Çalışmada süt hayvanlarının tükettiği yemlerin carbaryl ve carbofuran oranlarının tespiti amacıyla süt üreticilerinin ambarlarından, bazı satış yerlerinden, ve tarlada hasada gelmiş buğdaylardan 16 örnek analize alınmıştır. 16 örneğin 11'inde değişik miktarlarda tespitler yapılmıştır. Bu sonuçlara göre örneklerin yaklaşık % 69'u 0.0013- 1.1061 ppm arası değişen oranlarda kalıntı içermektedir.

Uluocak ve Egemen (2005), İzmir körfezinin değişik bölgelerinden balık örnekleri(kefal, barbun, çipura, dil balıkları)uzatma ağları ile Aliğa, Foça, Tuzla(Homa),Urla İskele ve Mordoğan'dan mevsimsel olarak toplamış, her mevsim 20 adet olmak üzere toplam 80 numune üzerinde çalışılmıştır.

Örneklere Alfa BHC,  $\beta$ -BHC,  $\delta$ -BHC,  $\Delta$ -BHC, Heptaklor, Aldrin, Heptaklorepoeksit,Hepta-klorendoepoksit, Dieldrin, DDE, Endrin, TDE (DDD), DDT ve Metoksiklor etken maddeleri aranmıştır. Çalışma sonucunda, örneklerde DDT nin metaboliti olan DDE bulunmuştur. DDE daha kararlı bir bileşiktir. Balıklarda saptanan DDE bu maddenin eski yıllarda kullanıldığını göstermektedir (Juengst ve Alexander 1975).

Çalışmadan elde edilen bulgulara göre gerek iç körfezdeki kirleticilerin ve gerekse Gediz nehrinin getirdiği çeşitli pestisit kalıntılarının özellikle Kış ve İlkbahar aylarında balıklarda fazla miktarda birikim göstermelerine neden olmaktadır. Buna paralel olarak birikimlerin İstasyonlara, mevsimlere ve balıkların yaşına göre değişim gösterdiği saptanmıştır. Yağ yüzdesi ile pestisitler arasında pozitif bir ilişki görülmektedir.

**Çizelge 2.5.** Ege Denizindeki değişik tür balık örneklerinde OC’lu pestisitlerin konsantrasyonu

Örnekleme Bölgesi	Balık	DDT	DDE	DDD	DDT
B.Menderes	Dil balığı	6.22	6.09	eser	12.31
Gediz deltası	Karides	7.55	2.81	-	10.36
	Dil balığı	17.35	13.08	eser	30.43
Çandarlı körfezi	Dil balığı	1.14	10.55	1.14	12.83
Bakırçay deltası	Dil balığı	1.74	5.86	eser	7.6
Güllük körfezi	Barbun	3.45	4.56	13.0	21.01
	Karagöz	-	1.17	-	1.17
Meriç nehri	Isparoz	11.22	8.46	2.80	22.48
	Bakalyaro	15.88	13.55	1.8	31.23
Saroz körfezi	Mercan	-	3.51	-	3.51
Edremit	Izmarit	-	6.96	-	6.96
Izmir körfezi	Dil balığı	-	2.44	-	2.4

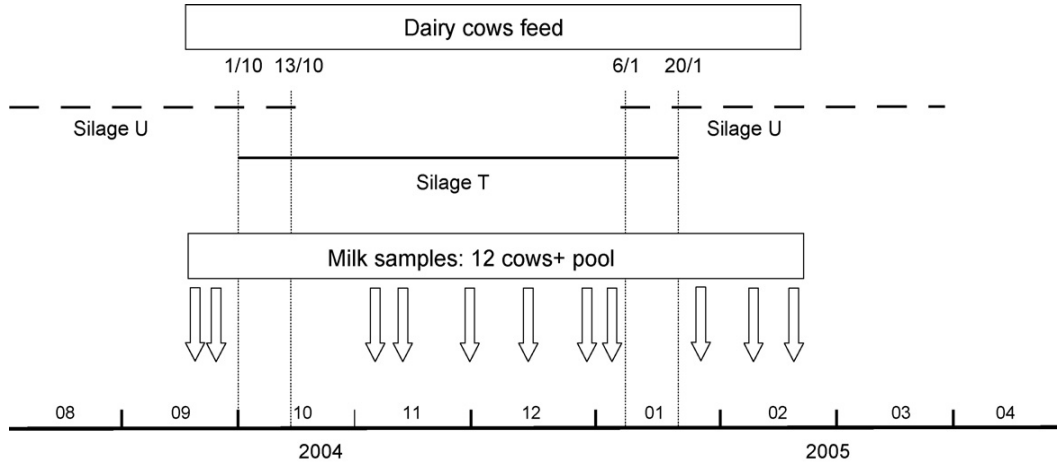
Faouder ve ark. (2007), “Fipronil kalıntılarının yemden inek sütüne transferinin tayini” konusunda çalışmışlardır. Fipronil, tarım ürünlerinde geniş bir alanda kullanılan, bal arılarına da zararlı bir insektisittir.

Fipronil uygulanmış mısırlardan elde edilen silajlar süt ineklerine yedirildiğinde, hedef olmasa bile sütler bu durumdan etkilenmektedir. Bu potansiyel fipronil kalıntılarını (sulfone, sulfide, fipronil, disulfinyl ve amide) incelemek için, sütte 0,1 ppb’nin altına inilecek bir GC MS/MS metodu geliştirilmiştir.

12 adet süt ineği denek olarak kullanılmış, fipronil kontaminasyonu yapılmış silajlarla 4 ay süreyle beslenmişlerdir. Fipronilin silaj yapılacak mısırlardaki oranı 1 g/kg’dır. Mamul silaj ise, kuru maddede  $0,3 \pm 0,05$  µg/kg fipronil içermektedir. Bu da  $0,13 \pm 0,03$  µg/kg kuru materaldeki sulfona eşdeğerdir. Silajdaki sülfid kalıntıları teşhis limitinin altındadır. Kontrol örneği olarak kullanılan silajda kuru maddede fipronil  $0,04 \pm 0,06$  µg/kg, sulfon  $0,02 \pm 0,03$  µg/kg’dır.

Fipronil içeren silajlar hayvanlara verildiğinde sütte yalnızca sulfona rastlanmış, ortalama  $0,14 \pm 0,05 \mu\text{g/l}$  gibi bir değer tespit edilmiştir.

Deneme süresi olan 4 aylık sürenin öncesinde ve sonrasında yapılan tetkiklerde de sütte sulfona rastlanmış, ancak bulunan değer teşhis limitinin ( $0,025 \mu\text{g/l}$ ) altında kalmıştır. Şekil 1.'de deneme şematize edilmiştir.



**Şekil 2.1.** Fipronil kalıntılarının yemden inek sütüne transfer tayini denemesi

\*Silage U; Fipronil ile kontamine edilmemiş silaj

\*Silage T; Fipronil ile kontamine edilmiş silaj

Sonuç olarak fipronilin yemden süte sulfone formunda geçtiği tespit edilmiştir.

Deneme süresi olan 4 aylık sürenin öncesinde ve sonrasında sulfone varlığı, fipronilin çevrede diffüze olarak soya, buğday, saman gibi farklı ürünlere geçebildiğini göstermektedir.

Tayvan'da yapılan bir çalışmada (Sun ve Chen 2007), çiftlik balıklarında Chlorpyrifos etken maddesi yönünden araştırma yapmışlardır. Marketten alınan 814 balık (291 doğal ortam, 523 çiftlik) analiz edilmiştir. Analize alınan balıkların 137 tanesi chlorpyrifos yönünden kirli bulunmuştur. Bu oran %17'ye denk gelmektedir.

**Çizelge 2.6.** Market balıklarında saptanan chlorpyrifos kalıntıları.

Balık	Örnek Sayısı	Kirlilik Tespit Edilen Örnek	Tüm Örnekler Oranı(%)	Max.Kalıntı (ng g-1)	Analiz Edilen Örneklerde Ortalama Kalıntı Düzeyi (ngg-1)
Doğal Balık	291	15	5	64	25 ± 23
Çiftlik Balığı	523	122	23	463	17 ± 47
Toplam	814	137	17		18 ± 45

Aynı şekilde, çiftlik balıklarının yetiştirme ortamlarından su, toprak, yem ve olgun balık örnekleri analiz edilmiş (90 adet), sadece yem ve balıklarda chlorpyrifos kirliliğine rastlanmıştır. Bulunma oranı %50'nin üzerindedir (Çizelge 2.7.).

**Çizelge 2.7.** Balık çiftliklerinin farklı parametrelerinin chlorpyrifos kalıntıları

Alınan	Örnek	Örnek Sayısı	Tespit Edilen Miktar	Oran (%)
Su		21	0	0
Toprak		22	0	0
Yem		25	14	56
Olgun Balık		22	12	55
Toplam		90	26	29

Çalışmanın sonucu göstermiştir ki, bu maddenin çiftlik balıklarında dedekte edilmesi yemlerden kaynaklanmaktadır.

Balık ve yem örneklerinde, chlorpyrifos konsantrasyonunu doğrulamak için yem birikim testi uygulanmıştır. Balıklara farklı konsantrasyonlarda chlorpyrifos içeren yemler verilmiştir.Yüksek oranda etken madde içeren yemlerle beslenen balıklarda 2 ay sonunda chlorpyrifos tespit edilememiştir.Her nasılsa, düşük oranda etken madde içeren yemlerle beslenen balıklarda 4 ay sonunda chlorpyrifos kalıntısı görülmüştür.

Liu ve ark. (2008), Beijing, Çin'de yaptıkları bir çalışmada, kümes tavukları ve yumurtalarında Organik Klorlu Pestisit Kalıntıları aramışlardır. Çiftlik tavuklarından, yemlerinden örnekler alınmış ve bunların analizleri sonrasında DDT, HCH ve bunların metabolitlerine rastlanmıştır.



**Çizelge 2.8.** OCP Kalıntısı (ng/g taze ağırlık.)

Etken Madde	Kas	Karaciğer	Karın	Yumurta	Deri
HCHs	0.054±0.038	0.377± 0.113	0.329±_ 0.115	1.58 ± 0.519	2.76 ± 1.27
DDTs	0.123±0.061	0.241± 0.115	0.829 ± 0.354	2.42 ± 1.47	6.53 ± 2.53
Fat %	0.78 ± 0.68	0.86± 0.43	2.07± 0.52	7.82 ± 3.61	29.0 ± 5.87

Yine yukarıdaki çalışmada olduğu gibi, bu bulaşmanın ana kaynağı olarak hayvanlara verilen yemler gösterilmiştir.

Nag ve ark. (2007), Hindistanda yürüttükleri “Keçilerde Pestisit (endosulfan) alımını takiben sütte kalıntı miktarı ve ürün performansı” konulu çalışmalarında, vücut ağırlıkları  $18,1 \pm 0,9$  kg olan 12 adet Berberi keçisi kullanmışlardır. G1, G2, G3 olarak her gruba dörder keçi gelecek şekilde keçiler gruplandırılmıştır.

G1 kontrol grubu olarak ayrılmıştır. G2’ye yemlerinde 15 mg keçi/gün, G3’e 30 mg keçi/gün olacak şekilde Endosulfan verilmiştir. Etken maddeyle karıştırılmış olarak yapılan yemlemeye 25 gün devam edilmiştir.Yapılan incelemelerde keçilerin sütlerinde Endosulfan,  $\alpha$ ,  $\beta$  izomerleri ve endosulfan sülfat olarak tespit edilmiştir. Pestisit günlük alımının hergün sütle salgılandığı gözlemlenmiş, salgılanan miktarın günlük endosulfan alımının %0,23-0,33 gibi düşük bir miktarı olduğu tespit edilmiştir. Endosulfan kalıntı konsantrasyonu uygulama periyodunda kademeli olarak artmış, uygulama süresi olan 25 gün sonunda pik seviyeye ulaşmıştır.

Etken maddeyle karıştırılmış olarak yapılan yemleme 25 gün sonunda bırakıldığında kalıntı konsantrasyonu düşmeye başlamış, uygulamanın terk edildiği günden 20 gün sonra temel seviyeye inmiştir. Düşüş 1. derecede kinetik reaksiyona göre olmuştur. Etken maddenin istatistiksel yarılanma ömrü, her iki grup için de neredeyse eşit çıkmıştır (8,67 gün G2, 8,88 gün G3).

Keçiler tarafından alınan besin öğelerinde etken maddeden dolayı herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Aynı şekilde keçilerin süt verimi, süt kompozisyonu, kan metabolitleri ve hayvanların pestisiti sindirimi ile ilgili olarak kabul edilebilir bir değişim saptanmamıştır.

John ve ark. (2000), “Jaipur şehri Rajasthan, Hindistan’a özgü mandıra ve kara sığır sütlerinde organik klorlu pestisit düzeylerinin değerlendirilmesi” çalışmaları 1993 ile 1996 yılları sırasında yürütülmüştür.

Toplanan 75 örnek analiz edilene dek buzdolabı koşullarında saklanmıştır. Mandıra ve manda (kara sığır) sütleri yaz, sonbahar ve kış sezonlarında toplanarak pestisit kalıntıları Elektron Tutan Dedektörlü (ECD) Gaz kromatografisi (GC) kullanılarak değerlendirilmiştir.

Sonuçlar tüm süt örneklerinin DDT ve onun metabolitleri DDE ve p,p- DDD, HCH ve  $\alpha$ ,  $\beta$ , ve  $\gamma$  isomerleri ,heptachlor ve onun epoxidi, ve aldrin ile kontamine olduğunu göstermektedir (Çizelge 2.9., 2.10., 2.11.).

**Çizelge 2.9.** Yılın farklı mevsimlerinde, yağı alınmış (% 3) mandıra sütünün organik klorlu pestisit kalıntı sonuçları (mg/l).

Pestisitler	Yaz Sezonu	Sonbahar Sezonu	Kış Sezonu
Aldrin	0.378	0.056	0.937
$\alpha$ -HCH	0.084	0.208	0.106
$\beta$ -HCH	0.030	ND	0.031
$\gamma$ -HCH	0.040	0.089	0.081
$\Sigma$ -HCH	0.154	0.257	0.218
p,p DDD	0.029	0.063	0.161
p,p DDE	0.025	0.190	0.025
p,p DDT	0.007	0.016	0.006
$\Sigma$ -DDT	0.061	0.269	0.192
Heptachlor	1.621	2.168	1.928
Heptachlor epoxide	2.164	0.519	3.324
$\Sigma$ -Heptachlor	3.785	2.687	5.252
$\Sigma$ -OCP	4.378	3.269	6.599

**Çizelge 2.10.** Yılın farklı mevsimlerinde, mandıra sütünün (% 5 yağlı) organik klorlu pestisit kalıntı sonuçları (mg/l).

Pestisitler	Yaz Sezonu	Sonbahar Sezonu	Kış Sezonu
Aldrin	0.452	0.074	0.674
$\alpha$ -HCH	0.103	0.187	0.088
$\beta$ -HCH	0.030	0.038	0.004
$\gamma$ -HCH	0.020	0.46	0.037
$\Sigma$ -HCH	0.153	0.251	0.129
p,p DDD	0.015	N.D.	0.091
p,p DDE	0.240	0.030	0.246
p,p DDT	0.014	0.014	0.010
$\Sigma$ -DDT	0.269	0.044	0.347
Heptachlor	0.525	1.442	1.400
Heptachlor epoxide	0.617	0.066	0.196
$\Sigma$ -Heptachlor	1.142	1.508	1.596
$\Sigma$ -OCP	2.016	1.897	2.746

**Çizelge 2.11.** Yılın farklı mevsimlerinde, kara sığır sütünün (% 7.8 yağlı) organik klorlu pestisit kalıntı sonuçları (mg/l).

Pestisitler	Yaz Sezonu	Sonbahar Sezonu	Kış Sezonu
Aldrin	0.735	0.173	1.255
$\alpha$ -HCH	0.198	0.362	0.182
$\beta$ -HCH	0.007	0.042	0.057
$\gamma$ -HCH	0.080	0.014	0.121
$\Sigma$ -HCH	0.285	0.508	0.360
p,p DDD	0.015	0.151	0.373
p,p DDE	0.515	0.232	0.354
p,p DDT	0.003	0.074	0.070
$\Sigma$ -DDT	0.533	0.457	0.797
Heptachlor	2.260	1.595	2.273
Heptachlor epoxide	4.944	1.735	4.545
$\Sigma$ -Heptachlor	7.204	3.330	6.818
$\Sigma$ -OCP	8.757	4.468	9.230

Pestisit kalıntı seviyelerinin sezonluk çeşitliliği süt örneklerinin tümünde de gözlemlenmiştir. Kış sezonu sırasında toplanan örneklerin diğer sezonlarla karşılaştırıldığında daha yüksek kalıntı seviyeleri içerdiği bulunmuştur. Buna sebep olarak kış döneminde yoğun bir tarımsal faaliyet yürütülmesi sebebiyle, bu etken maddelerin çevresel etkilerle rasyonlara taşınabileceği savunulmaktadır. Ayrıca hayvanların bu dönemde daha yoğun olarak yağlı tohum tüketmeleri sebebiyle, buralarda akümüle olmuş etken maddelerin hayvanlara ulaşmasının mümkün olabileceği bildirilmektedir.

Sallam Mohammed ve Morshedy (2007), “Deve, sığır ve koyun karkaslarında organik klorlu pestisit kalıntıları” konulu çalışmalarında, toplam 270 adet et örneğini analize almışlardır. Örnekleme aşağıda olduğu gibi yapılmıştır.

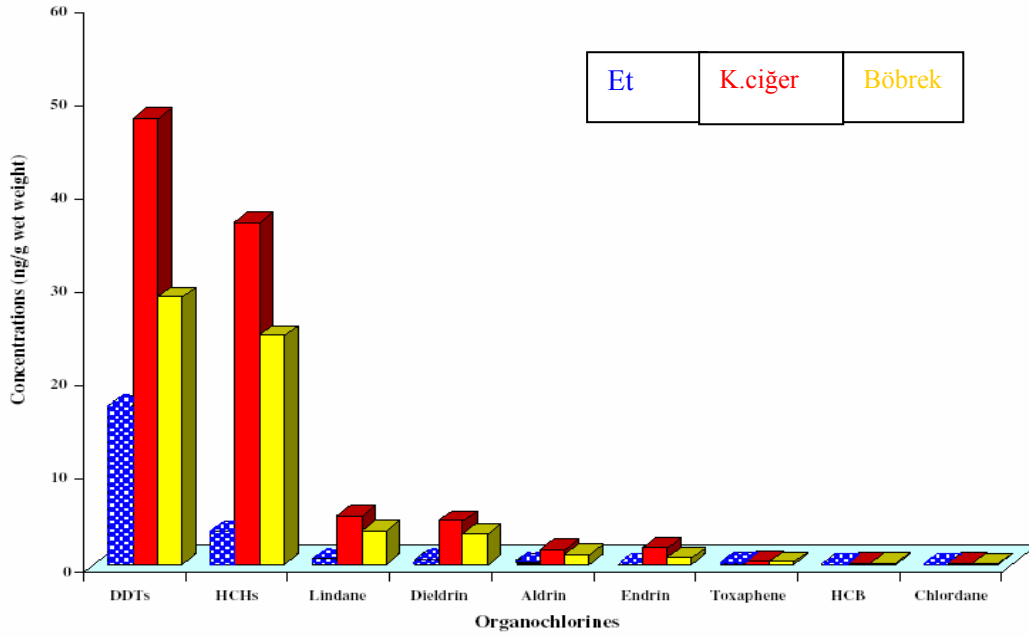
<u>30 Deve</u>	<u>30 Sığır</u>	<u>30 Koyun</u>	
30 kas	30 kas	30 kas	
30 böbrek	30 böbrek	30 böbrek	
30 karaciğer	30 karaciğer	30 karaciğer	
<u>90 örnek</u>	<u>90 örnek</u>	<u>90 örnek:</u>	TOPLAM : 270 Örnek

Bu örneklerdeki pestisit kalıntı oranları ve kaç karkasta hangi pestisit bulunduğunu gösteren Çizelge 2.12. aşağıda verilmiştir.

**Çizelge 2.12.** OCP karkaslarda bulunma sayısı ve oranları.

Pestisit Adı	90 karkasın kaçında bulunduğu	Oran(%)
DDT	49	54.4
HCH	46	51.1
Lindane	43	47.8
Aldrin	40	44.4
Dieldrin	30	33.3
Endrin	14	15.6
Toxaphene		<10
HCB		
Chlordane		

3 et türünde de yapılan çalışmalarda, hem pestisit varlığı, hemde konsantrasyonu bakımından deve karkasının sığır ve koyundan daha düşük değerler içerdiği tespit edilmiştir.



**Şekil 2.2.** Her bir etken maddenin ürünlere göre yüzdesel dağılımı

Pestisitlerin kontaminasyon düzeyleri ise; DDT>HCH>Lindane>Dieldrin>Aldrin> Endrin >Toxaphene>HCB>Chlordane şeklindedir.

Organların kontaminasyon düzeyleri ise; Karaciğer>Böbrek>Kas şeklindedir.

Aynı çalışmada, bazı örnekler ısı uygulaması yapılmıştır (90 dk.). Sonuçlar Çizelge 2.13'de verilmiştir.

**Çizelge 2.13. 90 dakikalık ısı uygulamasının OCP'lere etkisi**

Pestisitler	Örnek	Örnek Sayısı	Ortalama		Değişim (%)
			Pişirme Öncesi	Pişirme Sonrası	
DDT	Kas	12	17,63 ± 1,93	10,24 ± 1,34	41,9
	K.ciğer	12	49,24 ± 3,07	30,25 ± 2,15	38,6
	Böbrek	12	29,32 ± 2,12	16,82 ± 1,35	42,6
	Toplam	36	96,19 ± 7,12	57,31 ± 4,84	40,4
Lindane	Kas	12	0,58 ± 0,03	0,27 ± 0,02	53,4
	K.ciğer	12	5,13 ± 0,27	2,47 ± 0,018	51,9
	Böbrek	12	4,57 ± 0,19	1,89 ± 0,015	58,6
	Toplam	36	10,28 ± 0,29	4,63 ± 0,053	55
Dieldrin	Kas	12	0,42 ± 0,04	0,29 ± 0,03	31
	K.ciğer	12	5,02 ± 0,19	3,40 ± 0,11	32,3
	Böbrek	12	3,41 ± 0,13	2,29 ± 0,09	32,9
	Toplam	36	8,85 ± 0,36	5,98 ± 0,23	32,4
Aldrin	Kas	6	0,18 ± 0,02	0,12 ± 0,01	33,4
	K.ciğer	8	1,62 ± 0,14	1,07 ± 0,09	34
	Böbrek	6	1,54 ± 0,11	1,03 ± 0,07	33,1
	Toplam	20	3,34 ± 0,27	2,22 ± 0,17	33,5
Endrin	Kas	0	-	-	-
	K.ciğer	8	1,43 ± 0,09	1,01 ± 0,07	29,4
	Böbrek	4	0,69 ± 0,05	0,49 ± 0,03	29
	Toplam	12	2,12 ± 0,14	1,50 ± 0,10	29,2
Toxaphene	Kas	2	0,13 ± 0,03	0,07 ± 0,01	46,2
	K.ciğer	3	0,32 ± 0,05	0,18 ± 0,04	43,7
	Böbrek	3	0,21 ± 0,03	0,13 ± 0,03	38,1
	Toplam	8	0,66 ± 0,11	0,38 ± 0,08	42,7
HCB	Kas	-	-	-	-
	K.ciğer	3	0,11 ± 0,01	0,07 ± 0,01	36,4
	Böbrek	3	0,15 ± 0,03	0,09 ± 0,02	40
	Toplam	6	0,26 ± 0,04	1,50 ± 0,03	38,2

Wolkers ve ark. (2006), “Tütsülenmiş ayı balığı dokularında PCB, Klorlu ve Bromlu pestisitlerin birikimi ve laktasyon transfer” konulu çalışmalarında, Kanadanın doğu kesiminden elde edilen tütsülenmiş ayı balığı dokularında halojenli organik bulaşanların birikimi ve transferinin ana kaynağını araştırmışlardır.

Çalışma sonuçlarına göre, vücut yağında yüksek bulunan PCB ve toplam pestisit konsantrasyonlarının, yüksek tropik düzey ve dip habitatla beslenmeden kaynaklanabileceği ifade edilmektedir. Yağ ve karaciğere kıyasla kan plazması daha düşük konsantrasyon seviyesi göstermiştir. Buda, muhtemelen bu bileşiklerin (PCB, pestisit), kan plazması içindeki lipoproteinlerle düşük afinite göstermesinden kaynaklanmaktadır. Total kontaminant vücut yükü, vücut yağı, karaciğer ve süt konsantrasyonu ile güzel bir korelasyon gösterir. Fakat kan

plazması bileşikleri ile zıt ilişkisi vardır. Bu durum tütülenmiş balıkta, kan plazmasındaki kontaminantları izlemenin pek uygun olmadığını göstermektedir.

Ghannam (1987), yaptığı araştırmada, hayvan yemi olarak kullanılan sorghum torbalarından 50 m. uzaklıktaki pamuk tarlalarını havadan chlorpyrifos ve diflubenzuron ile ilaçlamışlardır. İlaçlamadan 1 gün önce ve 1., 2., 3. ve 4. günlerinde çiftlik avlusunda çok fazla sorghum yedirilen hayvanlar ile ahırda kuru ot ve kepekle beslenen hayvanların sütlerini analize almışlardır. En yüksek kalıntının ilaçlamadan sonraki 4. gün çiftlik avlusunda sorghum yedirilen hayvanların sütlerinde, en düşük kalıntının ise ahırda kuru ot ve kepekle beslenen hayvanların sütlerinde tespit edildiği bildirilmektedir.

Camoni ve ark. (1990), 500 mg/lt konsantrasyonlu chlorfenvinphos ile daldırma yoluyla ilaçladıkları 4-14 yaşları arasında, laktasyon dönemlerinin ortasında olan 10 adet süt sığırında yaptıkları araştırmalarda, ilaçlamadan 3, 9, 24 ve 48 saat sonra aldıkları süt örneklerinde akarisit kalıntısı ile sağılan süt miktarı, yağ yüzdesi ve laktasyon zamanı arasında bir bağlantı tespit edemediklerini rapor etmişlerdir. 3. saat saat sonunda alınan bu 10 süt örneğindeki kalıntı ortalamasının 0,312 mg/kg (sd: 0,251), 24 saat sonunda 0,005 mg/kg (sd: 0,004) iken 48 saat sonunda bu miktarın 0,005 mg/kg'dan daha aşağılara düştüğü saptanmıştır.

Bu araştırmacılara göre 24 saatlik bekleme periyodu kesinlikle uygulanırsa chlorfenvinphos için zararlı konsantrasyonların altına düşülmektedir. Buzağların da daldırmadan sonra en erken 4-5 saat sonra emzirilmeleri önerilmektedir.

Nounou ve ark. (1986), oluşturdukları denemede 5'er adetlik 2 grup keçiden 1. gruba sığırcılardaki LD50'nin (7.4949 mg/kg) % 5'i olan 0,118 mg/kg, 2. gruba LD50'nin % 10'u yani 0,236 mg/kg Phosfolen (cyolane) 8 ay boyunca hergün verilirken, 5 adet keçi de kontrol grubu olarak ayrılmıştır.

80 gün sonunda 2. grup keçilerdeki en yüksek kalıntı miktarı 6,1 mg/kg ile bağırsaklarda görülmüş olup, bunu 5,7 mg/kg ile işkembe, 2,3 mg/kg ile karaciğer izlemiştir. 1. grup keçilerin dokularındaki miktar ise bu gruba oranla yarı yarıya az tespit edilmiştir.

Sütteki kalıntı miktarları ise 80 gün boyunca 1. grup hayvanlarda 0,1 mg/kg, 2. grup hayvanlarda ise 0,128 mg/kg 'a kadar yavaş yavaş arttığı gözlemlenmiştir.

Marek (1979), yaptığı araştırmada, sığırlarda çeşitli ektoparazitlere karşı kullanılan bazı organik fosforlu ve karbamatlı pestisitlerle ilaçlanan süt sığırlarından elde edilen sütlerdeki kalıntı miktarlarının, kullanılan doz ve uygulama şekline göre değiştiğini belirlemiştir. İnsektisit uygulamasından 6-12 saat sonraki süt örneklerindeki kalıntı miktarlarının 0,2- 0,02 mg/kg olduğunu ancak birkaç gün sonra bu miktarın 0,01 mg/kg'a düştüğünü tespit etmiştir.

Yine aynı araştırıcıya göre; diclorvos, trichlorphos, parathion, malathion, diazinon, dimethoate süt ve süt ürünlerine, hayvan yemlerindeki kalıntılardan, hayvanlardaki parazitlere karşı bu kimyasal maddelerin kullanılmasından veya ilaçlanmış alanlarla hayvanların temasından ve bu alanlardaki havayı teneffüs etmekten kaynaklanmaktadır.

Miller ve Pickens (1973), yaptıkları araştırmalarda 8 süt sığırını 2'şerli gruplara ayırıp aşağıda görüldüğü gibi

1. grup ilaçsız yem,
2. grup 56 ppm coumophos,
3. grup 56 ppm rabond,
4. grup 112 ppm ronnel ilave edilmiş rasyonlarla beslenmişlerdir. En yüksek larvasidal etki gaita ve idrarda görülmüş olup, ronnel ile beslenenler haricinde sığır sütlerinde hiçbir kalıntı tespit edememişlerdir. Ronnel ile ilaçlanan sığırların sütlerinde 0,12 ppm miktarında kalıntı saptanmıştır.

Johnson ve ark. (1974), mısır bitkilerini kurumaya yakın, 0.56, 1.12 ve 2.24 kg/ha olacak şekilde chlorpyriphos methyl ile ilaçlayıp silaj yapmışlardır. 83 günlük silajlama işlemi sonunda chlorpyriphos methyl ve bunun metaboliti olan prydinol kayıpları sırasıyla %55, %71 ve %76 olarak tespit edilmiştir.

Hayvanları bu ilaçlı ve ilaçsız kontrol silajla 42 gün beslediklerinde hayvanlardaki kalıntı seviyeleri chlorpyriphos methyl için 0.009, 0.022 ve 0.054 mg, prydinol için ise 0.012, 0.020 ve 0.051 mg/kg vücut ağırlığı miktarında tespit etmişlerdir.

En yüksek oranda chlorpyriphos methyl içeren silajla beslenen hayvanların sütlerinde tespit edilen kalıntı miktarını 0.003 ppm veya daha düşük bulmuşlardır. Prydinol kalıntı miktarı ise 0.011 ppm tespit edilmiştir.



Gutenmann ve ark. (1968), 5 ppm chlorpyrifos ilave edilmiş rasyonla beslenen süt ineklerinin süt ve idrarında chlopryphos bulunmadığını bildirmişlerdir. Oysa gitada yemle alınan oranın %1,7'si oranında chlorpyrifos saptanmıştır. Yine aynı çalışmada, chlorpyrifos metabolitlerinin idrarla %75-80 oranında atıldığı görülmüş ve chlorpyrifosun yağlı bölgelerde depolandığını ve yavaş yavaş serbest bırakıldığını saptamışlardır.

Dorough (1973), süt veren inekleri, 10, 30 ve 100 ppm'lik Carbaryl ile besleme çalışmaları yapmıştır. Günlük alınan carbaryl dozunun 14 gün boyunca günde % 0,2'si süt ile atılmıştır. 100 ppm dozunda beslenen ineklerin sütlerindeki kalıntıların 10 ve 30 ppm'lik gruba göre maksimum düzeye daha geç ulaştığı tespit edilmiştir.

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Materyal**

##### **3.1.1. Çalışmada Kullanılan Örnekler**

Bu çalışmada, Ege bölgesinde ruminant hayvanların beslenmesinde kullanılan yemlerin üretildiği 66 adet yem fabrikasından, bölgenin hayvan varlığı ve fabrikaların üretim kapasiteleri göz önünde bulundurularak geneli temsil edebilecek şekilde 25 adedi seçilmiştir. Seçilen bu fabrikalardan da toplam 50 adet yem numunesi, Tarım ve Köyişleri Bakanlığının Yem Numunesi Alma Yönetmeliği (Anonim 1975)'ne göre tarafımızdan toplanmıştır.

Ege Bölgesinde yer alan illerin Tarım İl Müdürlüğü Kontrol Şube Müdürlüklerinden alınan bilgilerle düzenlenen, Ege Bölgesi Yem Fabrikaları listesi Ek 11.'de verilmiştir.

##### **3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar**

Ekstraksiyon aşamasında ve mobil faz olarak kullanılan çözücülerin tamamı [(su ve asetonitril/LC/MS derece, aseton/HPLC derece, metanol/HPLC derece, petrol, diklormetan, sodyum sulfat, asetik asit (% 100 saflıkta), formik asit (% 98-100 saflıkta)] pestisit analizlerine uygun kalitede seçilmiştir.

Quechers metodunda ekstraksiyon ve temizleme işlemleri sırasında susuz  $MgSO_4$ , ( $C_2H_3NaO_2 \cdot 3H_2O$ ), PSA kullanılmıştır.

##### **3.1.3. Örneklerde Aranılan Etken Maddeler**

Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Yemlerde İstenmeyen Maddeler Hakkında Tebliğ (Anonim 2005) ile yemlerde istenmeyen maddelerin kabul edilebilir maksimum miktarlarını belirlemiştir. Mevcut durum Ek. 12'de verilmiştir.

Bu çalışmada, toplanan yemlerde, Yemlerde İstenmeyen Maddeler Hakkında Tebliğ (Anonim 2005)'de belirtilen etken maddelerin dışında, sanayi yeminin hammaddesi olan ürünlerin yetiştirilmesi ve depolanması sırasında yoğun olarak kullanılan etken maddeler aranmıştır.

**Çizelge 3.1.** Örneklerde aranan etken madde listesi ve cihaz teşhis limitleri ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

<b>Etken Madde</b>	<b>LOQ</b>	<b>Etken Madde</b>	<b>LOQ</b>	<b>Etken Madde</b>	<b>LOQ</b>
2-4 D	6	Dichlorprop P	50	Monocrotophos	22
Alachlor	20	Dichlorvos	10	Parathion	24
Atrazine	13	Difenoconazole	16	Phorate	29
Azinphos Methyl	50	Diflubenzuron	50	Pirimiphos Methyl	17
Benfurocarb	20	Epoxiconazole	16	Profenofos	23
Bifenthrin	50	Fenitrothion	58	Propiconazole	15
Bitertanol	10	Fenthion	22	Pryproxyfen	13
Bromophos	41	Fludioxonil	5	Pyrazophos	10
Bromoxynil	30	Furathiocarb	5	Quintozene ( PCNB)	14
Carbaryl	5	Imidacloprid	21	Simazine	8
Carbendazim	5	Lambda-Cyhalothrin	50	Tebuconazole (Raxil)	50
Carbofuran	30	Linuron	50	Terbutryn	13
Carbosulfan	10	Malathion	15	Thiobendazole	50
Chlorfenapyr	50	MCPA	25	Thiomethoxam	28
Chlorpyrifos	5	Metalaxyl-M	10	Triadimenol	20
Cyfluthrin	50	Methacrifos	10	Triazophos	18
Cypermethrin	50	Methiocarb	50	Trichlorfon	32
Deltamethrin	50	Methomyl	50		
Diazinon	14	Metolachlor	10		

### **3.1.4. Kullanılan Cihazlar**

Terazi: Tartım işlemlerinde, 0.0001g hassasiyetli ve 0.01g hassasiyetli teraziler kullanılmıştır.

Homojenizatör: Numunelerin parçalanması ve homojenizasyonunda 5 litre hacimli paslanmaz çelik parçalayıcı kullanılmıştır.

Vorteks: Örneklerin ekstraksiyonu sırasında karıştırmayı kolaylaştırmak amacıyla kullanılmıştır.

Yüksek Devirli Soğutmalı Santrifüj: Hem ekstraksiyon aşamasında, hem de temizleme işleminden sonra, faz ayrımını sağlamak amacıyla 50 ml'lik ve 10 ml'lik santrifüj tüpleri için santrifüj kullanılmıştır.

LC-MS/MS: Binary likit kromatografi ile desteklenmiş triple quadropole LC-MS/MS sistem kullanılmıştır.

GC/MS: Gaz kromatografisi ve kütle dedektörü kullanılmıştır. PTV enjeksiyon sistemi ve oto enjektör kullanılmıştır.

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Örneklerin Hazırlanması ve Ekstraksiyonu

Çalışmada ekstraksiyon metodu olarak Quechers (Journal of AOAC International Vol.90, No.2 2007) metodu kullanılmıştır.

#### 3.2.1.1. Quechers Metodu

Laboratuvara getirilen örnekler, paslanmaz çelik blendırlarda parçalanarak homojenize edilmiştir. Bu örneklerden teflon tüplere 5 g'lık analiz örnekleri tartılmış, üzerine 10 ml safsu ilave edilmiştir.



Şekil 3.1. Örneğin Tartılması

Örneğin üzerine 15 ml. %1 asetik asitli asetonitril ilave edilmiştir.



Şekil 3.2. %1 Asetik Asitli Asetonitril İlave Edilmesi

Örnek, 3 dakika çalkalanmıştır.



Şekil 3.3. Örneğin Çalkalanması

Ardından tüplere 6 g Susuz Magnezyum Sulfat ( $MgSO_4$ ) ve 1,5 g Sodyum Asetat ( $C_2H_3NaO_2 \cdot 3H_2O$ ) ilave edilmiştir.



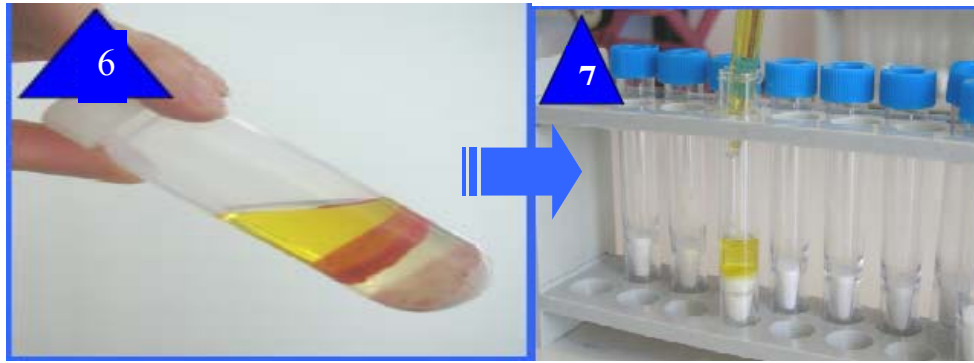
Şekil 3.4. Tüplere 6 G Susuz Magnezyum Sulfat Ve 1,5 G Sodyum Asetat İlave Edilmesi

3 dk daha çalkalanmış ve 5000 rpm'de 4 dakika santrifüj edilmiştir.



Şekil 3.5. Tüplerin Santrifüj Edilmesi

Santrifüjden alınan örneklerin üst fazından 4'er ml alınarak, temizleme aşaması için 10 ml'lik teflon tüplere aktarılmış, üzerine 0,6 g Susuz  $MgSO_4$  ile 0,2 g PSA ilave edilmiş ve vortekslenmiştir.



Şekil 3.6. Temizlenme (clean up) Aşaması

Aynı şartlarda yeniden santrifüjlenen tüpler alınmış ve üst fazdan viallere aktarılarak, doğrudan cihazlara enjeksiyon yapılmıştır.



Şekil 3.7. Örneğin Viallere Alınması

Lehotay ve ark. (2005b) tarafından yapılan bir çalışmada, en uygun buffer tuzları olarak asetat tuzları seçilmiştir. Asetik asit ve sodyum asetat birçok meyvede doğal olarak bulunduğundan, ortama yeni potansiyel interferans maddeler de verilmemiş olmaktadır. Bu nedenle ekstraksiyonda sodyum asetat tuzu tercih edilmiştir.

### **3.2.2. GC/MS Metodu ve Cihaz Şartları**

GC/MS sistemlerde kullanılan EI (electron impact) iyonizasyon tekniğinde 70 eV gibi yüksek bir enerjiye sahip elektronların, analit ile çarpıştırılması sonucu gerçekleşen reaksiyonla pozitif yüklü iyonlar oluşmaktadır (Schulz 2004). GC/MS sistemlerde teşhis ve tanımlamalar, uygun alıkonma zamanlarında ortamda bu iyonların belirli oranlarda bulunması ile yapılmaktadır.

Etken maddelerin cihazda teşhis edileceği parçalanma ürünleri, çeşitli kaynaklardan (Anon. 2009b, Anon. 2009c, Anon. 2009d) ve GC/MS’te bulunan kütüphanelerden (Wiley, Pesticide, Toxicology) araştırılmış, elde edilen iyon bilgileri ile hazırlanan metotlar ile farklı konsantrasyonlarda denemeler yapılmıştır. Etken maddeler için metoda yazılan iyon gruplarından yoğunlukları en yüksek olanlar seçilerek, maksimum sinyal alınmaya çalışılmıştır. Asetonitril ile çeşitli konsantrasyonlarda çözülen standartlar, cihaza enjekte edilerek alıkonma zamanları belirlenmiş ve buna göre zaman aralıklarına bağlı metot geliştirilmiştir.

Ek.13’de GC/MS’te Analizlenen Pestisitlerin LOD, LOQ, Recovery Değerleri ve Teşhis İyonları verilmiştir.

**Çizelge 3.2. GC/MS Çalışma Koşulları**

Gaz Kromatografisi	6890N			
Kütle Dedektörü	5973			
Kolon	HP-5MS, 30m*0.250mm, 0.25µm			
Sabit Faz	(%5 Phenyl)-Methylpolysiloxane			
Enjeksiyon Bloğu, Enjeksiyon Hacmi	PTV Enjeksiyon 5µl			
Taşıyıcı Gaz, Akış	Helyum (yüksek saflıkta), 3.3 ml/dk			
Çalışma Modu	SIM			
Çözgen Gecikme Süresi	3 dakika			
PTV Enjeksiyon Programı	Artış (°C/dk)	Sıcaklık(°C)	Süre (dk)	
	Başlangıç	60	0,5	
	Seviye 1	200	250	10
	Seviye 2	50	60	4
Fırın Programı	Artış (°C/dk)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	
	Başlangıç	50	0,75	
	Seviye 1	25	150	0
	Seviye 2	3	200	0
	Seviye 3	8	280	15
	Bitiş	290	1	
Basınç	26.2 psi, Sabit Basınç			
Electron Multiplier Voltage (EMV)	1718			
Transfer Line	280°C			
MS Quadrupole Sıcaklığı	150°C			
MS Source Sıcaklığı	230°C			

GC/MS iki farklı modda çalışabilmektedir. Bunlar SIM ve SCAN modlarıdır. Çalışmada hassasiyeti ve seçiciliği daha yüksek olan SIM modu kullanılmıştır.



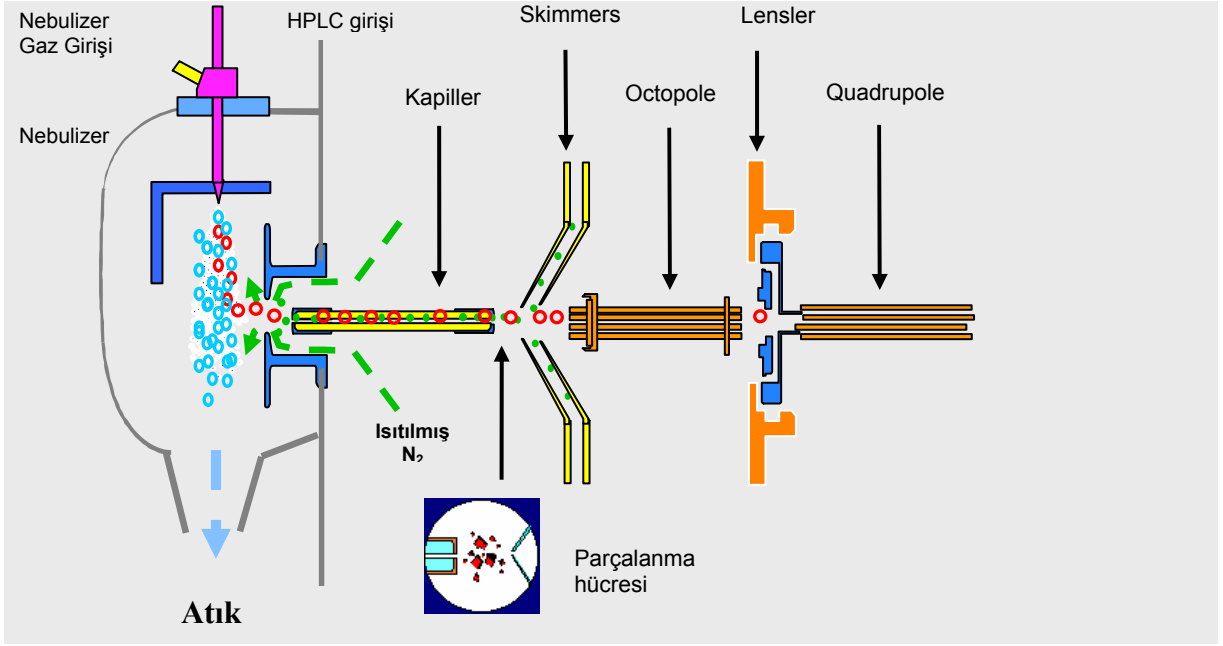


**Şekil 3.8.** Kromatografik Analizlerde Kullanılan GC/MS

Pestisitlerin, çok çeşitli kimyasal yapıları ve farklı fizikokimyasal özelliklere sahip olmaları, aynı zamanda da örnek matrislerinin çok çeşitli olması nedeniyle, her zaman her etken madde için optimum geri kazanım değerlerine ulaşılması mümkün olmamaktadır. Ancak bu durum, PTV (programmed temperature vaporizer) enjeksiyon sistemi kullanılarak, kısmen de olsa iyileştirilebilmektedir (Przybylski ve Hommet 2008). Bu nedenle, çalışmalar sırasında PTV enjeksiyon sistemi kullanımı tercih edilmiştir.

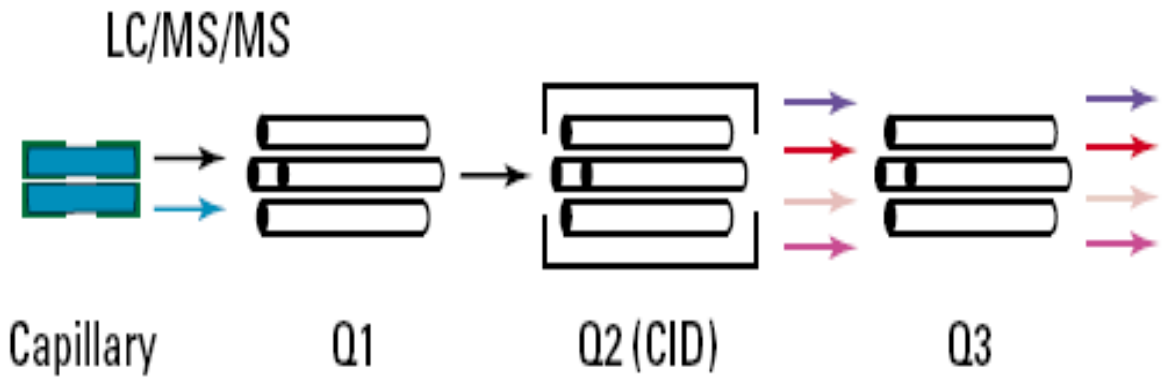
### **3.2.3. LC-MS/MS Metodu ve Cihaz Şartları**

Konvansiyonel tarım uygulamalarında kullanılan pestisit etken maddelerinin tek cihazda, tek enjeksiyonda tespit edilmelerini sağlayacak bir metod bulunmamaktadır. Şimdiye kadar GC/MS sistemler kullanılarak organik klorlu, organik fosforlu ve nitrojenli pestisitlerin büyük kısmı, tek kromatografik çalışma ile analiz edilebilmişlerdir. Organik fosforlu ve nitrojenli pestisitlerin ise GC/MS ile analizlerinde yüksek polaritelerinden, düşük uçuculuklarından, termal stabilitelerinin düşük olmasından ve buldukları ortamdaki matris ile etkileşimlerinden dolayı birtakım problemler yaşanmaktadır. Sınırlı sayıdaki uçucu olmayan pestisit de ancak türevlendirme yolu ile analizleri mümkündür. Bu durumda da çok sayıda pestisit teşhisi mümkün olamamakta ve analiz süreleri çok uzamaktadır. LC /MS ve LC MS/MS sistemler, bu noktada oldukça verimli çalışmaktadırlar (Anon. 2009a).



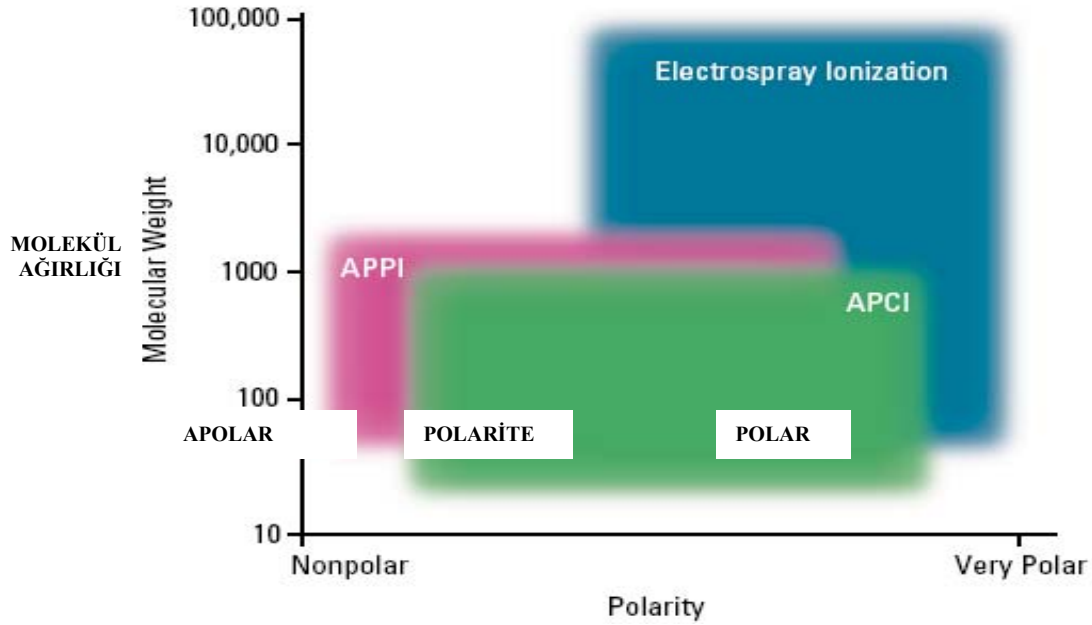
Şekil 3.9. LC-MS/MS Cihaz Konfigürasyonu (Anon. 2001)

Son dönemde, pestisit analizlerinde kompleks matrislerde örnek hazırlama işlemleri gereksiniminin minimum düzeyde olması, seçiciliği ve hassasiyetinin gün geçtikçe artması, kalitatif ve kantitatif değerlendirmelerin oldukça kolay yapılabilmesi nedeniyle, LC-MS/MS'ler tercih edilmeye başlanmıştır (Hernandez ve ark. 2006).



Şekil 3.10. LC-MS/MS Sistemlerin Genel Yapısı (Anon. 2001)

LC-MS/MS sistemlerin çalışma prensibi likit kromatografi kullanılarak ayrıştırılan örnek moleküllerinin, gaz faza geçirilerek kütle dedektörü ile analizlenmesi şeklindedir. Ancak, likit sistemden gelen fazla miktardaki çözünenin uzaklaştırılması amacıyla, özel bir ara yüzey (interface) kullanılmaktadır (Anon. 2001).



**Şekil 3.11.** LC-MS ve LC-MS/MS Sistemlerde İyonizasyon Kaynakları (Anon 2001)

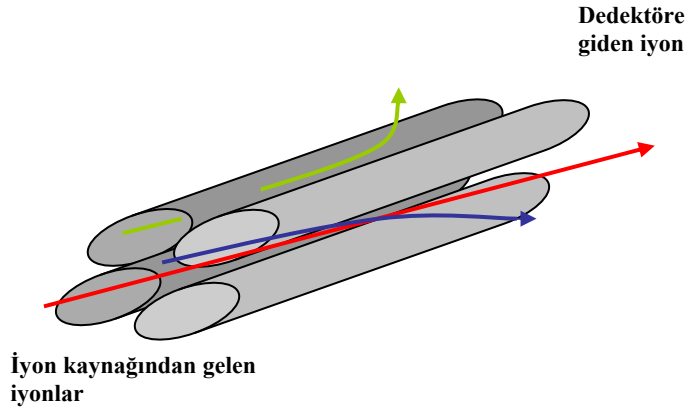
LC-MS ve LC-MS/MS sistemler kullanım amaçlarına göre atmosferik basınç altında çalışan üç farklı tip iyon kaynağı taşıyabilmektedirler. Bunlar elektrosprey iyonizasyon (ESI), atmosferik basınç kimyasal iyonizasyon (APCI) ve atmosferik basınç fotoiyonizasyon (APPI) sistemleridir (Anon. 2001).

Çalışmada sırasında elektrosprey iyonizasyon kullanılmış olup, bu teknikte analit, likit kromatografiden gelen çözücü ile birlikte püskürtülmekte, bu esnada ısıtılmış kurutucu gaz ve güçlü bir elektrik alan uygulaması ile kütle dedektörüne girmeden önce iyonlaşmaktadır. Bu iyonizasyon tekniği ile proteinler, peptitler gibi büyük biyomoleküllerin, aynı zamanda da pestisitler gibi daha küçük moleküllerin iyonizasyonu sağlanabilmektedir (Anon. 2001).



**Şekil 3.12.** Kromatografik Analizlerde Kullanılan LC-MS/MS Cihazı

Quadropole analizör sistemler, kare kesit oluşturacak şekilde birbirine paralel dört manyetik çubuktan oluşmaktadır. Analiz sırasında iyonlaşan moleküller, bu yapının orta boşluğuna doğru hareketlendirilirler. Gerilim uygulanan çubukların oluşturduğu elektromanyetik alandan yararlanılarak hedeflenen iyonların sistemde ilerletilmesi, istenmeyen iyonların da ortamdan uzaklaştırılması bu yolla sağlanmaktadır (Anon. 2001).



**Şekil 3.13.** Quadropole Yapısı ve İyon Geçişleri

Ek.14'de LC/MS-MS'te Analizlenen Pestisitlerin LOD, LOQ, Recovery Değerleri ve Teşhis İyonları ayrıntılı olarak verilmiştir.

**Çizelge 3.3.** LC-MS/MS çalışma koşulları

LC	Agilent 1200/Binary	
MS/MS	Agilent 6410	
Mobil Faz	5 mM Amonyum Format&Su + Asetonitril	
Mobil Faz Akış	0,6 ml/dk	
Kolon	Eclipse XDB-C18; 3,5µm; 4,6*150mm	
Gradyen	Zaman (dk)	%B
	0	15
	5	15
	20	90
	30	100
Kolon Fırını	25°C	
Enjeksiyon Hacmi	3 µl	
MS Gaz Sıcaklığı	350°C	
MS Gaz Akışı	12 l/dk	
Nebulizer Basıncı	40 psi	
Kapiler	4000 V	
MS1 / MS2 Sıcaklığı	100°C / 100°C	
Kaba Vakum	2,3 Torr	
Yüksek Vakum	8,79*10 <sup>-6</sup> Torr	
Delta EMV	400	

#### 3.2.4. Örneklerin Cihazlara Verilmesi

Viallere alınan örnekler, hem GC/MS'e hem de LC-MS/MS'e analizlenmek üzere verilmiştir. LC-MS/MS'e 3 µl, GC/MS'e (PTV enjeksiyon sistemi kullanılarak) 5 µl'lik enjeksiyonlar yapılmıştır.

#### 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Çalışmamızda, Ege bölgesinde ruminant hayvanların beslenmesinde kullanılan yemlerin üretildiği fabrikalardan, ruminant beslenmesinde kullanılmak üzere hazırlanmış olan karma yemler, tarafımızdan toplanarak homojenize edilmiş, Quechers ekstraksiyon metodu ile ekstrakte edilerek GC/MS ve LC-MS/MS cihazları kullanılarak analiz edilmiştir.

Analiz sonuçları Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Analiz Sonuçları

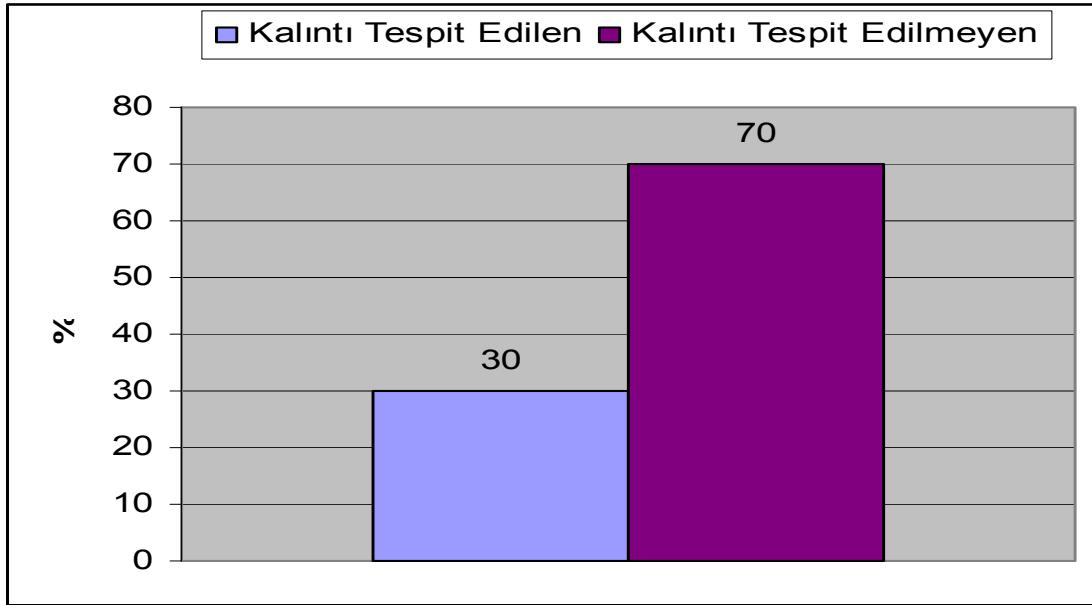
Örnek No	Bulunan Kalıntı	Kalıntı Miktarı (µg/kg)
1	-	Hesaplama Limitinin Altında
2	-	Hesaplama Limitinin Altında
3	-	Hesaplama Limitinin Altında
4	-	Hesaplama Limitinin Altında
5	-	Hesaplama Limitinin Altında
6	Alachlor	25,41
7	Thimeton / Alachlor	462,93 / 41,1
8	-	Hesaplama Limitinin Altında
9	-	Hesaplama Limitinin Altında
10	-	Hesaplama Limitinin Altında
11	-	Hesaplama Limitinin Altında
12	-	Hesaplama Limitinin Altında
13	Quinalphos	81,36
14	Quinalphos	81,24
15	-	Hesaplama Limitinin Altında
16	-	Hesaplama Limitinin Altında
17	-	Hesaplama Limitinin Altında
18	Pyriproxyfen	64,94
19	Malathion	32,90
20	-	Hesaplama Limitinin Altında
21	-	Hesaplama Limitinin Altında
22	Chlorpyrifos	29,97
23	Malathion / Chlorpyrifos	40,92 / 30,23

24	Malathion / Chlorpyrifos	55,85 / 25,55
25	Malathion	20,63
26	-	Hesaplama Limitinin Altında
28	-	Hesaplama Limitinin Altında
29	Malathion /Chlorpyrifos	24,07/61,74
30	Malathion /Chlorpyrifos	30,40/42,91
31	-	Hesaplama Limitinin Altında
32	-	Hesaplama Limitinin Altında
33	-	Hesaplama Limitinin Altında
34	-	Hesaplama Limitinin Altında
35	-	Hesaplama Limitinin Altında
36	-	Hesaplama Limitinin Altında
37	-	Hesaplama Limitinin Altında
38	-	Hesaplama Limitinin Altında
39	-	Hesaplama Limitinin Altında
40	-	Hesaplama Limitinin Altında
41	Alachlor	37,92
42	-	Hesaplama Limitinin Altında
43	-	Hesaplama Limitinin Altında
44	-	Hesaplama Limitinin Altında
45	Malathion	80,80
46	Malathion	74,10
47	-	Hesaplama Limitinin Altında
48	-	Hesaplama Limitinin Altında
49	-	Hesaplama Limitinin Altında
50	-	Hesaplama Limitinin Altında
51	-	Hesaplama Limitinin Altında

---

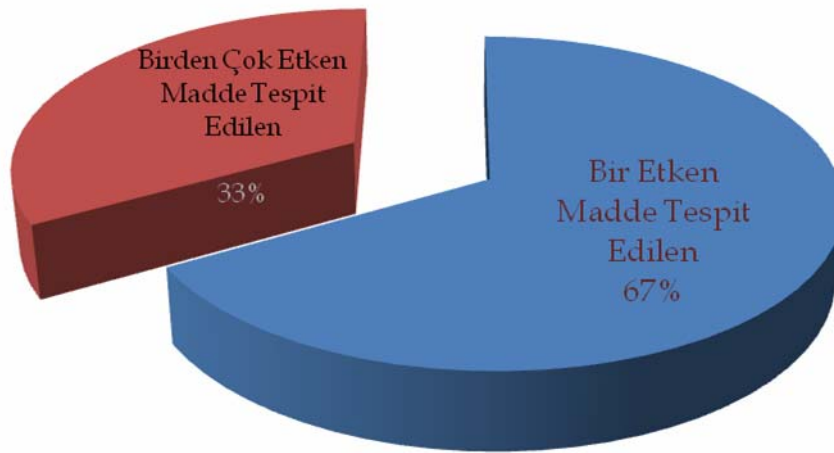
Analiz sonuçları incelendiğinde, analize alınan 50 örnekten 15 adedinde, çalışmamızda aranan etken madde kirliliğine rastlanıldığı görülmektedir.

**Çizelge 4.2.** Yem numunelerinin analiz sonuçlarının % olarak değerlendirilmesi



Ayrıca, pestisit tespit edilen 15 örneğin, 10 adedinde bir etken madde tespit edilirken, 5 adedinde birden çok (iki adet) pestisit kirliliğine rastlanmıştır.

**Çizelge 4.3.** Etken madde tespit edilen numunelerinin % olarak değerlendirilmesi





Numunelerin toplandığı illeri sonuçlar açısından ele alacak olursak;

## Afyon

Toplam 22 adet yem fabrikası varlığı, Afyon ilini bölgenin bu konudaki en zengin ili yapmaktadır (Anon. 2009e).

İlin yem fabrikalarının yem üretim kapasitesi 260 ton/saat'tir (Anon. 2009e).

Çalışmamız için örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları Çizelge 4.4.'te verilmiştir.

**Çizelge 4.4.** Afyon ilinden örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları.

Fabrikanın Adı	Örnek No	Bulunan Kalıntı	Kalıntı Miktarı (µg/kg)
	1	-	Hesaplama Limitinin Altında
Af-1	2	-	Hesaplama Limitinin Altında
	3	-	Hesaplama Limitinin Altında
Af-2	4	-	Hesaplama Limitinin Altında
	5	-	Hesaplama Limitinin Altında
Af-6	6	Alachlor	25,41
	7	Thimeton / Alachlor	462,93 / 41,1
Af-7	8	-	Hesaplama Limitinin Altında
	9	-	Hesaplama Limitinin Altında
Af-11	10	-	Hesaplama Limitinin Altında
	11	-	Hesaplama Limitinin Altında
Af-14	12	-	Hesaplama Limitinin Altında
	13	Quinalphos	81,36
Af-16	14	Quinalphos	81,24
	15	-	Hesaplama Limitinin Altında
Af-19	16	-	Hesaplama Limitinin Altında
	17	-	Hesaplama Limitinin Altında
Af-19	18	Pyriproxyfen	64,94

Çizelge 4.4. incelendiğinde, Afyon ilinde bulunan 22 adet yem fabrikasından örnek alınan 9 fabrikaya ait örneklerin analizleri sonrasında 4 fabrikaya (*Af-6, Af-7, Af-16, Af-19*) ait örneklerde pestisit kalıntılarına rastlandığı tespit edilmiştir.

Yine aynı tabloda, Afyon ilinde bulunan 9 adet yem fabrikasından alınan 18 adet yem örneğinden 5 adedinde bu çalışmada aranan etken maddelerden 4 tanesinin (*Alachlor, Thimeton, Quinalphos, Pyriproxyfen*) tespit edildiği görülmektedir.

Pestisit kalıntısı bulunan 5 yem örneğinden yalnızca bir tanesinde (*Örnek 7*) 2 etken madde tespit edilirken, diğer 4 tanesinde birer tane pestisit kalıntısına rastlanmıştır.

## Aydın

Aydın ilinde bulunan toplam 8 yem fabrikasının yem üretim kapasitesi 105 ton/saat'tir (Anon. 2009f).

Çalışmamız için örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları Çizelge 4.5.'te verilmiştir.

**Çizelge 4.5.** Aydın ilinden örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları.

Fabrikanın Adı	Örnek No	Bulunan Kalıntı	Kalıntı Miktarı (µg/kg)
Ay-1	19	Malathion	32,90
	20	-	Hesaplama Limitinin Altında
Ay-4	21	-	Hesaplama Limitinin Altında
	22	Chlorpyriphos	29,97
Ay-5	23	Malathion / Chlorpyriphos	40,92 / 30,23
	24	Malathion / Chlorpyriphos	55,85 / 25,55

Çizelge 4.5. incelendiğinde, Aydın ilinde bulunan 8 adet yem fabrikasından örnek alınan 3 fabrikaya ait örneklerin analizleri sonrasında 3 fabrikaya ait örneklerde de pestisit kalıntılarına rastlandığı görülmektedir.

Yine aynı tabloda, Aydın ilinde bulunan 3 adet yem fabrikasından alınan 6 adet yem örneğinden 4 adedinde, bu çalışmada aranan etken maddelerden 2 tanesinin (*Malathion*, *Chlorpyrifos*) varlığı tespit edilmiştir.

Pestisit kalıntısı bulunan 4 yem örneğinden 2 tanesinde 2 etken madde (23, 24) tespit edilirken, diğer 2 tanesinde (19, 22) birer tane pestisit kalıntısına rastlanmıştır.

### **Denizli**

3 adet yem fabrikasının bulunduğu Denizli ilinde, mevcut fabrikaların toplam yem üretim kapasitesi 107 ton/saat'tir (Anon. 2009g).

Çalışmamız için örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları Çizelge 4.6.'te verilmiştir.

**Çizelge 4.6.** Denizli ilinden örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları.

Fabrikanın Adı	Örnek No	Bulunan Kalıntı	Kalıntı Miktarı ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
D-1	25	Malathion	20,63
	26	-	Hesaplama Limitinin Altında

Çizelge 4.6.'da, Denizli ilinde bulunan 3 adet yem fabrikasından örnek alınan 1 fabrikaya ait örneklerin analizleri sonrasında, analiz edilen 2 örneğin 1 tanesinde (*Örnek 25*) 1 adet (*Malathion*) pestisit kalıntısına rastlandığı görülmektedir.

### **Kütahya**

Kütahya ilinde bulunan 3 adet yem fabrikasının, mevcut toplam yem üretim kapasitesi 65 ton/saat'tir (Anon. 2009h).

Çalışmamız için örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları Çizelge 4.7.'te verilmiştir.

**Çizelge 4.7.** Kütahya ilinden örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları.

Fabrikanın Adı	Örnek No	Bulunan Kalıntı	Kalıntı Miktarı (µg/kg)
K-1	28	-	Hesaplama Limitinin Altında
	29	Malathion /Chlorpyriphos	24,07/61,74

Çizelge 4.7.'de, Kütahya ilinde bulunan 3 adet yem fabrikasından örnek alınan 1 fabrikaya ait örneklerin analizleri sonrasında, analiz edilen 2 örneğin 1 tanesinde (Örnek 29) 2 adet (Malathion, Chlorpyriphos) pestisit kalıntısına rastlandığı görülmektedir.

## İzmir

İzmir ilinde bulunan toplam 14 adet yem fabrikasının yem üretim kapasitesi 202 ton/saat'tir (Anon. 2009ı).

Çalışmamız için örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları Çizelge 4.8.'de verilmiştir.

**Çizelge 4.8.** İzmir ilinden örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları.

Fabrikanın Adı	Örnek No	Bulunan Kalıntı	Kalıntı Miktarı (µg/kg)
İ-1	30	Malathion /Chlorpyriphos	30,40/42,91
	31	-	Hesaplama Limitinin Altında
İ-2	32	-	Hesaplama Limitinin Altında
	33	-	Hesaplama Limitinin Altında
İ-5	34	-	Hesaplama Limitinin Altında
	35	-	Hesaplama Limitinin Altında
İ-7	36	-	Hesaplama Limitinin Altında
	37	-	Hesaplama Limitinin Altında
İ-10	38	-	Hesaplama Limitinin Altında
	39	-	Hesaplama Limitinin Altında

Çizelge 4.8. incelendiğinde, İzmir ilinde bulunan 14 adet yem fabrikasından örnek alınan 5 fabrikaya ait örneklerin analizleri sonrasında 1 fabrikaya (*I-1*) ait örnekte pestisit kalıntılarına rastlandığı tespit edilmiştir.

Yine aynı tabloda, İzmir ilinde bulunan 5 adet yem fabrikasından alınan 10 adet yem örneğinden 1 adedinde bu çalışmada aranan etken maddelerden 2 tanesinin (*Malathion*, *Chlorpyrifos*) tespit edildiği görülmektedir.

## Manisa

11 adet yem fabrikasının bulunduğu Manisa ilinin, toplam yem üretim kapasitesi 310 ton/saat'tir (Anon. 2009i).

Çalışmamız için örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları Çizelge 4.9.'da verilmiştir.

**Çizelge 4.9.** Manisa ilinden örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları.

Fabrikanın Adı	Örnek No	Bulunan Kalıntı	Kalıntı Miktarı (µg/kg)
Man-1	40	-	Hesaplama Limitinin Altında
	41	Alachlor	37,92
Man-4	42	-	Hesaplama Limitinin Altında
	43	-	Hesaplama Limitinin Altında
Man-6	44	-	Hesaplama Limitinin Altında
	45	Malathion	80,80
Man-11	46	Malathion	74,10
	47	-	Hesaplama Limitinin Altında

Çizelge 4.9'a bakıldığında, Manisa ilinde bulunan 11 adet yem fabrikasından örnek alınan 4 fabrikaya ait örneklerin analizleri sonrasında 3 fabrikaya (*Man-1*, *Man-6*, *Man-11*) ait örneklerde pestisit kalıntılarına rastlandığı tespit edilmiştir.

Yine aynı tabloda, Manisa ilinde bulunan 4 adet yem fabrikasından alınan 8 adet yem örneğinden 3 adedinde bu çalışmada aranan etken maddelerden 2 tanesinin (*Alachlor*, *Malathion*) tespit edildiği görülmektedir.

Pestisit kalıntısı bulunan 3 yem örneğinde de birer tane pestisit kalıntısına rastlanmıştır.

### **Uşak**

Uşak ilinde bulunan toplam 5 adet yem fabrikasının yem üretim kapasitesi ton/saat'tir (Anon. 2009j).

Çalışmamız için örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları Çizelge 4.10.'da verilmiştir.

**Çizelge 4.10.** Uşak ilinden örnek alınan yem fabrikaları ve bu fabrikalardan alınan numunelere ait analiz sonuçları.

Fabrikanın Adı	Örnek No	Bulunan Kalıntı	Kalıntı Miktarı ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
U-1	48	-	Hesaplama Limitinin Altında
	49	-	Hesaplama Limitinin Altında
U-2	50	-	Hesaplama Limitinin Altında
	51	-	Hesaplama Limitinin Altında

Çizelge 4.10.'da, Uşak ilinde bulunan 5 adet yem fabrikasından örnek alınan 2 fabrikaya ait örneklerin analizleri sonrasında, analiz edilen 4 örnekte pestisit kalıntısına rastlanmadığı görülmektedir.

### **Muğla**

Muğla ilinde bulunan toplam 1 adet yem fabrikasının yem üretim kapasitesi 5 ton/saat'tir (Anon. 2009k).

Örnek toplama çalışmaları sırasında, ilgili fabrika faaliyet dışında olduğundan numune alınamamıştır.

Tespiti yapılan bu etken madde kirliliklerinin, sanayi yeminin hammaddesi olarak kullanılan hububat, ayçiçeği, mısır, pamuk tohumu gibi ürünlerden kaynaklanabileceği, yakın çevrelerin ilaçlanmalarında gerekli hassasiyetin gösterilmemesi, hammadde ya da son ürün olan yemlerin depolandığı ortamların ambar zararlılarına karşı ilaçlanmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Tunçoku ve ark. (1997), İzmir ve Manisa İllerindeki Yem Hammaddelerinin Organik Fosforlu ve Karbamat Grubu İnsektisitler Yönünden Taranması konulu çalışmalarında elde ettikleri verilerle çalışmamızı desteklemektedirler.

Kuter (1994), “Sütlerde bazı organik fosforlu pestisitlerin ve bunların süt mamüllerine geçiş oranlarının belirlenmesi üzerine bir araştırma” konulu çalışmasında, çalışmamızı destekler sonuçlar elde etmiştir.

Caspers (1992), “Bazı Karbamatlı Pestisitlerin Sütlerde Aranması Üzerine Bir Araştırma” konulu çalışmasında, çalışmamızı destekler tespitler yapmıştır.

Faouder ve ark. (2007), “Fipronil kalıntılarının yemden inek sütüne transferinin tayini” konusunda çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar çalışmamızla aynı paraleldedir.

Sun, ve Chen (2007), çiftlik balıklarında Chlorpryphos etken maddesi yönünden araştırma yapmışlardır. Sonuçları çalışmamızı desteklemektedir.

Liu ve ark. (2008), Beijing, Çin’de yaptıkları bir çalışmada, kümes tavukları ve yumurtalarında Organik Klorlu Pestisit Kalıntıları aramışlardır. Elde ettikleri sonuçlar çalışmamızla paralellik göstermektedir.

John ve ark. (2000), “Jaipur şehri Rajasthan, Hindistan’a özgü mandıra ve kara sığır sütlerinde organik klorlu pestisit düzeylerinin değerlendirilmesi” çalışmalarında çalışmamızla benzerlikler bulmuşlardır..

Ghannam (1987), yaptığı çalışmada, çalışmamızı destekler nitelikte sonuçlar ortaya koymuştur.

Nounou ve ark. (1986), oluşturdukları denemede çalışmamızı desteklemektedir.

Miller ve Pickens (1973), yaptıkları araştırmalarda elde ettikleri sonuçlarla çalışmamızı desteklemektedir.

Johnson ve ark. (1974), çalışmalarında, çalışmamızı destekler sonuçlar elde etmiştir.

Gutenmann, ve ark. (1968), yaptığı araştırmada, çalışmamızı destekler nitelikte sonuçlar ortaya koymuştur.

Dorough (1973), çalışmasında çalışmamızla benzerlikler bulmuştur.

Marek (1979), yaptığı araştırmada, çalışmamızı destekler nitelikte sonuçlar ortaya koymuştur.

MacLachan ve Bhula (2008), “Yağda eriyen pestisitlerin kontamine olmuş yemden canlı hayvana geçişi ve kalıntı yönetimi” başlığı altında topladıkları çalışmalarında, canlı hayvanlardaki pestisitlerin idaresinin, yemlerin pestisitle bulaşık olmasıyla doğrudan ilgili olduğunu vurgulamaktadırlar.



## 5.SONUÇ

Çalışmada, Ege Bölgesi illeri olan Afyonkarahisar, Aydın, Denizli, İzmir, Kütahya, Manisa, Muğla ve Uşak'ta bulunan yem fabrikalarından, ruminant beslenmesinde kullanılmak üzere hazırlanmış olan karma yemler, Tarım ve Köyişleri Bakanlığının Yem Numunesi Alma Yönetmeliğine (Anon.,1975) göre tarafımızdan toplanmıştır. Toplanan bu yemler, Yemlerde İstenmeyen Maddeler Hakkında Tebliğde (Ek-12) belirtilen etken maddelerin dışında, tarafımızdan tespit edilen ve halihazırda sanayi yeminin hammaddesi olan ürünlerde yoğun olarak kullanılan etken maddeler (*2-4 D, Alachlor, Atrazine, Azinphos Methyl, Benfurocarb, Bifenthrin, Bitertanol, Bromophos, Bromoxynil, Carbaryl, Carbendazim, Carbofuran, Carbosulfan, Carboxin, Chlorfenapyr, Chlorpyrifos, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Diazinon, Dicamba, Dichlorprop P, Dichlorvos, Difenconazole, Diflubenzuron, Diniconazole, Epoxiconazole, Fenitrothion, Fenthion, Fludioxonil, Furathiocarb, Imidacloprid, Lambda-Cyhalothrin, Linuron, Malathion, MCPA, Metalaxyl-M, Methacryfos, Methiocarb, Methomyl, Metolachlor, Monocrotophos, Parathion, Phorate, Pirimiphos Methyl, Pryproxyfen, Profenofos, Propiconazole, Pyrazophos, Quintozene(PCNB), Simazine, Tebuconazole(Raxil), Terbutryn, Thiobendazole, Thiomethoxam Triadimenol, Triazophos, Trichlorfon*) seçilerek, son derece gelişmiş GC/MS ve LC-MS/MS cihazları kullanılarak analiz edilmiştir.

Seçilen etken maddelere ait LOD, LOQ, recovery değerleri Ek-13 ve Ek-14'te verilmiştir.

Toplanan 50 (elli) adet örneğin yapılan analizleri sonrasında, 15 (onbeş) örnekte aradığımız etken madde kirliliklerine rastlanmıştır. Bu oran yüzdesel olarak % 30'a isabet etmektedir.

Ayrıca, pestisit tespit edilen 15 örneğin, 10 adedinde bir etken madde tespit edilirken, 5 adedinde birden çok (iki adet) pestisit kirliliğine rastlanmıştır.

Türk Gıda Kodeksi ve Avrupa Birliği Gıda Kodekslerinde "Yem" başlığı altında, çalışmamızda tespit ettiğimiz etken maddeler yer almadığından, karşılaştırmalı bir değerlendirme yapılamamıştır.

Yemin hammaddesini oluşturan örnekler üzerinden yapılan değerlendirmede ise, 1 örneğin Chlorpyrifos (*örnek 29*), 8 örneğin Malathion (*örnek 19,23,24,25,29,30,45,46*), 1 örneğin

Pyriproxyfen (*örnek 18*), 2 örneğin Quinalphos (*örnek 13,14*), 1 örneğin Thimeton (*örnek 7*) yönünden Türk Gıda Kodeksi maksimum kalıntı limitlerinin üzerinde pestisit içerdiği sonucuna varılmıştır.

Ayrıca, araştırma sonuçları incelendiğinde, birbiri ardına gelen ve aynı yöreden temin edilen yemlerde, benzer etken maddelerin bulunmuş olması düşündürücü olarak yorumlanmaktadır. Bizi, aynı yörede üretilen yemlerin hammaddelerinin benzer bölgelerden temin edilmesi ya da yemlerin benzer depolanma koşullarında muhafazası sonucuna ulaştıracak bu durum, araştırmamızı ve araştırmamızı destekler nitelikteki diğer çalışmalarını doğrular durumdadır.

Sonuçlar ortaya koymaktadır ki; hammaddelerin fabrikalarda sanayi yemi olarak işlenmesi sırasında uygulanan işlemler (öğütme, kırma, karıştırma, peletleme) dahi yemde pestisit varlığının önüne geçememektedir. Bu nedenle, hayvan ve son tüketici olan insan için yaratabileceği zararlar yukarıdaki çalışmamızda detaylı olarak belirtilen pestisitlerin, daha bilinçli, daha dikkatli ve daha özenle kullanılması gerekliliğine bir kez daha dikkat çekmek faydalı olacaktır.

Günümüzde protein kaynağı olarak insan beslenmesinin vazgeçilmezi olan küçükbaş ve büyükbaş hayvanların, insan gıdasına ortak oldukları zaman zaman gündeme gelmekte ve bu konuda sürekli olarak yetiştiriciliği eleştiri konusu olmaktadır. Bu sebeple, genellikle insan gıdası olarak yetiştirilen ancak türlü sebeplerle bu amaçla kullanılmayacak bitkisel ürünler hayvanlara yedirilmektedir. Bu şekilde her ne kadar kaynak israfının önlenmesi amaçlansa da, kalitesiz hammaddelerle hayvanları beslemek, bu olumsuzluğun dolaylı olarak insana geri dönüşü anlamı taşımaktadır. Bu sebeple, özellikle ülkemiz hayvancılığının gelişimi, sürdürülebilirliği ve kaliteye ulaşımı konusunda kaliteli yem kaynakları yaratmanın önemli olacağı kanısındayım. Yem bitkileri ekimi ve üretiminin artırılması hem küçükbaş ve büyükbaş hayvan yetiştiriciliğini haksız eleştirilerden kurtaracak, hem de tüketiciye kaliteli ürünler sunmanın kapısını açacaktır.

Yukarıdaki bulgulardan yola çıkılarak, ülkemizde sayı ve nitelik olarak oldukça az olduğu literatür taramalarıyla belirlenen hayvansal ürünlerde pestisit kalıntı çalışmalarına bir katkı olarak belirtebileceğim bu araştırmanın, yem-hayvan-ürün üçgenini kapsayacak şekilde genişletilmesi için yeni çalışmaların yapılmasının ülkemiz hayvancılığına faydalı olacağı kanısındayım.

Ayrıca Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'nın, Yemlerde İstenmeyen Maddeler Hakkında Tebliğ'ini, sanayi yeminin hammaddesi olan ürünlerde yoğun olarak kullanılan etken maddeleri içerecek şekilde yeniden düzenlemesinin, hayvan ve son tüketici olan insan sağlığı açısından son derece yararlı olacağını belirtmek isterim.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- AKMAN Ş, CEYLAN S, ŞANLI Y, GÜRTÜNCA A, AKŞIRAY F (1978). Karadenizde avlanan balıklarda ve bu balıklardan elde edilen balık yağında ve balık unlarında klorluhidrokarbon insektisit rezidülerinin araştırılması. TÜBİTAK yayımları. Yayın No: 401 Ankara.
- ALTAY O (1996). İzmir Körfezinde Pestisit Kirliliğinin Araştırılması. DEÜ. Fen Bil. Ens. Doktora Tezi. İzmir.
- ANONYMOUS (1973). Yem Kanunu.
- ANONYMOUS (1975). Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Yem Numunesi Alma Yönetmeliği.
- ANONYMOUS (1987). Regulating pesticides in food. The Delaney Paradox National Academy Press., Washington DC, 272 pp.
- ANONYMOUS (2001). Basics of LC/MS, [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)
- ANONYMOUS (2005). Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Yemlerde İstenmeyen Maddeler Hakkında Tebliğ.
- ANONYMOUS (2006). Tarım İlacı Nedir?, İzmir Ticaret Odası Sektörel Ar&Ge Bülten.
- ANONYMOUS (2007). Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residue Analysis in Food and Feed, [http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/qualcontrol\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/qualcontrol_en.pdf).
- ANONİM (2007a). <http://www.epa.gov/pesticides/about>.
- ANONYMOUS (2008). IRAC Mode of Action Classification, [www.irac-online.org](http://www.irac-online.org).
- ANONYMOUS (2009a). Determination of Organophosphorus and Organonitrogen Pesticides in Fruit and Vegetables by LC/MS/MS, [www.appliedbiosystems.com](http://www.appliedbiosystems.com).
- ANONYMOUS (2009b). [www.sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint](http://www.sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint).
- ANONYMOUS (2009c). [www.crl-pesticides-datapool.eu](http://www.crl-pesticides-datapool.eu).
- ANONYMOUS (2009d). [www.bfr.bund.de/cd/579](http://www.bfr.bund.de/cd/579).
- ANONYMOUS (2009e). Afyon İl Tarım Müdürlüğü, Kontrol Şube Müdürlüğü kayıtları.
- ANONYMOUS (2009f). Aydın İl Tarım Müdürlüğü, Kontrol Şube Müdürlüğü kayıtları.
- ANONYMOUS (2009g). Denizli İl Tarım Müdürlüğü, Kontrol Şube Müdürlüğü kayıtları.

- ANONYMOUS (2009h). Kütahya İl Tarım Müdürlüğü, Kontrol Şube Müdürlüğü kayıtları.
- ANONYMOUS (2009ı). İzmir İl Tarım Müdürlüğü, Kontrol Şube Müdürlüğü kayıtları.
- ANONYMOUS (2009i). Manisa İl Tarım Müdürlüğü, Kontrol Şube Müdürlüğü kayıtları.
- ANONYMOUS (2009j). Uşak İl Tarım Müdürlüğü, Kontrol Şube Müdürlüğü kayıtları.
- ANONYMOUS (2009k). Muğla İl Tarım Müdürlüğü, Kontrol Şube Müdürlüğü kayıtları.
- BARLAS H, COELHAN C, BAYAT A (2000). Marmara Denizi'ndeki Bazı Balıklarda Pestisit Kirliliği Düzeylerinin Belirlenmesi.Marmara Denizi 2000 Sempozyumu.11-12 Kasım 2000. İstanbul
- BAŞTÜRK Ö (1980). DDT DDE and PCB Residues in Fish, Crustaceans and Sediments From the Eastern Mediterranean Coast of Turkey. Marine Pollution Bulletin 11,pp.191-195.
- BUCKER F and DAVIS F. (1998). Effect of environmental synthetic chemicals on thyroid function. Thyroid, 8: 827 – 856.
- CALBORN T (1998). Endocrine disruption from environmental toxicants. In Environmental and Occupational Medicine. Ed., Rom., W.N. Third Edition. Lippincott-Raven Pulishes, Philadelphia.
- CAMONI L, GHIROTTI M, MENEGHI D D, DIVERIO S, GENERAL T, IZZOP A, MWAKA B (1990). Chlorfenvinphos residues in milk from traditionally manaped cows in southern province, Zambra. Veterinary Research Communications, 14(6), 503-506. Labratoriodi Tossicologia Applicata, istitu Superiore di Sanita, Roma, Italy.
- CASPERS G (1992). Bazı karbamatlı pestisitlerin sütlerde aranması üzerine bir araştırma. Ege Üniv. Fen Bil. Ens. Y.L.Tezi. İzmir.
- DELEN N, DURMUŞOĞLU E, GÜNCAN A, GÜNGÖR N, TURGUT C. ve BURÇAK A (2005). Türkiye' de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalış sınırları. TMMOB, Ziraat Mühendisleri Odası, Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongresi, 3 – 7 Ocak 2005. Cilt-2, s: 629 – 648.
- DELEN N, TOSUN N, TOROS S, ÖZTÜRK S, YÜCEL A, ÇALI S (1995). Tarım ilaçları kullanımı ve üretimi. Türkiye Ziraat Mühendisliği IV. Teknik Kongresi. T.C. Ziraat Bankası Kültür Yayınları No: 26, 1015-1028.
- DIĞRAK M. ve ÖZÇELİK S (1998). Bazı Pestisitlerin Saccharomyces Cerevisiae WET 136 Tarafından Parçalanması, Çev-Kor, 28, 16-19.
- DOROUGH M. U (1973). Carbaryl residues in milk and meat dairy animals. Dept. Of enfomology, Univ. Of Kentucky, Lexington 40506 USA Ref: D.S.A.35: 4529-463
- FAOUDER J L, BİCHON E, BRUNSCHWİG P, LANDELLE R, ANDRE F, BİZEC B L (2007) Transfer assessment of fipronil residues from feed to cow

- GHANNAM M, SALEM EL S A, SHAHEED Y A (1987). Pesticide residue in raw milk. Egyptian journal of dairy science, 15(2) 187-192 College Agric., Univ. Alexandria&Res.cent., Ministry Agric., Egypt.
- GLOOSCHENKO W A (1978). "Geochemical Studies in a Suburban Marshwith Reference to Metal and Organochlorine Contaminant"unpublished Rep.,Canada Center,Inland Waters, Burlington,on Tario.
- GUTENMAN W H, JOHN JR (1968). Metabolic studies with O-O-Diethyl O – (3,5,6-Trichloro-2-Pyridyl) phosphorothioate(Dursban) insecticide in a lactatic cow. J. Agric. Food Chem. Vol.16, No.1.
- HAKTANIR K ve ARCAK S (1998). Çevre Kirliliği Ders Kitabı, A.Ü.Z.F. yayın no:1503, 457s Ankara.
- HERNANDEZ F, POZO O J, SANCHO J V, BİJLSMA L, BARREDA M. and PİTARCH E (2006). Multiresidue Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry Determination of 52 non Gas Chromatography-Amenable Pesticides and Metabolites in Different Food Commodities, Journal of Chromatography A, 1109, 242-252.
- HİEMSTRA M. and KOK A (2007). Comprehensive Multi-Residue Method for the Target Analysis of Pesticides in Crops Using Liquid Chromatography- Tandem Mass Spectrometry, 1154, 3-25.
- JOHN P J, BAKORE N, BHATNAGAR P (2000). Assesment of organochlorine pesticide residue levels in dairy milk and buffalo milk from Jaipur City, Rajasthan, İndia. Enviromental Toxicology unit, Department of Zoology. University of Rajasthan, Jaipur, İndia.
- JOHNSON J C, JONES R. L, LEUCK D B, BOWMAN M C, KNOX F E (1974). Persistence of chlorpryphos-methyl in corn silage and effects of feeding dairy cows the treated silage. Jornal of Dairy Science 57(12) 1467-1473 (En,6 ref.) Dept. Of animal sci., Georgia Coastal Plain Expt. Sta., Tifton, Georgia 31794, USA.
- JUENGST F W, ALEXANDER M (1975). Effect of Environment Conditions the Degredation of DDT in Model Marine Ecosystems.Marin Biol.,33,pp.1-6.
- KARABAY Ü (2000). Bazı sinerjistik etkili insektisitlerin memeli sistemleri üzerinde toksik etkilerinin araştırılması. Doktora Tezi . Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- KARAKAYA M, BOYRAZ N (1992). Gıda kirlenmesinde pestisitler ve korunma yolları. Çevre Dergisi
- KUTER Ü (1994). Sütlerde bazı organik fosforlu pestisitlerin ve bunların süt mamüllerine geçiş oranlarının belirlenmesi üzerine bir araştırma. Doktora Tezi . Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- KARADAĞ H (2007). Süperdioksit Dismutaz Enzimin İnsan Eritrositlerinden Saflaştırılması ve Bazı Pestisitlerin Enzim Aktivitesi Üzerine Etkisinin İncelenmesi. Doktora Tezi Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- KUMBUR H, ÖZER Z, ve ÖZSOY H D (2005). Tarım İlaçlarının (Pestisitlerin) Çevresel Etkileri ve Mersin İlinde Kullanım Düzeyleri, GAP IV Tarım Kongresi.
- LEHOTAY S J, DE KOK, A HIEMSTRA M and VAN BODEGRAVEN P (2005a). Validation of a Fast and Easy Method for the Determination of Residues from 229 Pesticides in Fruits and Vegetables Using Gas and Liquid Chromatography and Mass Spectrometric Detection, J.AOAC Int. Vol. 88, No. 2, 595-614.
- LEHOTAY S J, MASTOVSKA K and LIGHTFIELD A R (2005b). Use of Buffering and Other Means to Improve Results of Problematic Pesticides in a Fast and Easy Method for Residue Analysis of Fruits and Vegetables, J.AOAC Int. Vol. 88, 615-629.
- LESUEUR C, KNITTL P, GARTNER M, MENTLER A and FUERHACKER M (2008). Analysis of 140 Pesticides from Conventional Farming Foodstuff Samples After Extraction with the Modified QuEChERS Method, Food Control, 19, 906-914.
- LIU W X, TAO S, LI XQ, ZHOU D X, LI X, YANG Y F, YUE D.P, COVENEY R M (2008). Organochlorine pesticide residuals in chickens and eggs at a poultry farm in Beijing, China.
- MACLACHLAN J D, BHULA R (2008). Transfer of lipid-soluble pesticides from contaminated feed to livestock, and residue management.
- MAREK B (1979). Insecticide having systemic effect against hypodermic bulletin. International Dairy Federation.No. 113,40-42.
- MILLER R W, PICKENS R G (1973). Feeding of caumophos, rannel and rabon to dairy cows; Larvicidal activity against house flies and effect on isect fauna and biodegradation. 66 (5) 1077-1079 (En, 8 ref) Enviromental quality risk inst. USDA. Bettsville, Maryland 20705, USA.
- NAG S K, MAHANTA S K, RAİKWAR M K, BHADORIA B K (2007). Residues in milk and production performance of goats following the intake of a pesticide (endosulfan).
- NOUNOU A H, EL HARRAWY M A, EL-SHENNAWY M, ALI F R (1986). Residues of cyolane in tissue, milk of goats in chronic toxicity. Veterinary medical journal, Giza 34 (3) 271-283 Fac. Vet. Med. Univ., Giza, Caire, Egypt.
- OSKAM A J, VIJFTINES R N A and C GRAVELAND (1997). Additinal E.U. Policy instrumensforplant protection, Wageningen Agricultural University, Wageningen, the Netherlands.
- ÖTLEŞ S ve EVCİL E (2008). Gıdaların İşlenmesi ve Depolanması Sırasında Pestisitlerde Meydana Gelen Değişimler (2), Gıda Bilimi ve Teknolojisi, 9, 43, 26-32.
- PRZYBYLSKI C and HOMMET F (2008). Evaluation of Some Parameters Affecting Troublesome Pesticide Analysis in Gas Chromatography-Ion-Trap Mass Spectrometry, Journal of Chromatography A, 1201, 78-90.

- RODRIGUES A M, FERRIERA V, CARDOSO V V, FERRIERA E and BENOLIEL M J (2007). Determination of Several Pesticides in Water by Solid-Phase Extraction, Liquid Chromatography and Electrospray Tandem Mass Spectrometry, *Journal of Chromatography*, 1150, 267-278.
- SANER S, ÖMEROĞLU P Y ve KARADAĞ A (2007). Tarım İlaçları ve Gıda Güvenliği AB ile Son Yasal Düzenlemeler, *Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi Bildiriler Kitabı*, s:24-34.
- SALLAM K İ, MOHAMMED A E, MORSHEDY A (2007). Organochlorine pesticide residues in camel, cattle and sheep carcasses slaughtered in Sharkia Province, Egypt. *Mansura Univ. Mansura, Egypt*.
- SCHULZ H J (2004). Pesticide Analysis with GC/MSD-EI/PCI/NCI Application Compendium, [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem).
- SİMLİCİO A L and BOAS L V (1999). Validation of a Solid-Phase Microextraction Method for the Determination of Organophosphorus Pesticides in Fruits and Fruit Juice, *Journal of Chromatography*, 833, 35-42.
- SOYÖZ M, ÖZÇELİK N (2000). Zirai Mücadelede Kullanılan Pestisitlerin Sitogenetik Etkileri. *SDÜ Tıp Fakültesi Dergisi*, 2000;7.
- SUN F, CHEN H 2007. Monitoring of pesticide chlorpyrifos residue in farmed fish: Investigation of possible sources. *Taiwan Agricultural Chemicals and Toxic Substance Research Institute*.
- TİRYAKİ O (2003). Nükleer ve Kromatografik Tekniklerle Pestisit Kalıntılarının Analiz Edilmesi, VIII Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi.
- TOK H H 1996. Trakya Bölgesinde Pestisit Kullanımı Ve Pestisitlerin Çevre Üzerindeki Olumsuz Etkileri. *Trakya'da Sanayileşme ve Çevre Sempozyumu*, 1996.
- TUNÇOKU G, FİLİZCİLER M, ATİK H, DAĞISTAN M (1997). İzmir ve Manisa İllerindeki Yem Hammaddelerinin Organik Fosforlu ve Karbamat Grubu İnsektisitler Yönünden Taranması.
- TÜRKÖZ G ve HIŞIL Y (2008). Pestisit Kalıntılarının Analizlerinde Son Gelişmeler.
- ULUOCAK B, H EGEMEN Ö (2005). İzmir ve Aliaga Körfezinde Mevsimsel Olarak Avlanan Bazı Ekonomik Balık Türlerinde Organik Klorlu Pestisit Kalıntılarının Araştırılması.
- USDA (2000). Pesticide data program. Annual Summary Calendar Year 2000. United States Department of Agricultural Marketing Service.
- USDA (2001). Pesticide data program. Annual Summary Calendar Year 2001. United States Department of Agricultural Marketing Service.



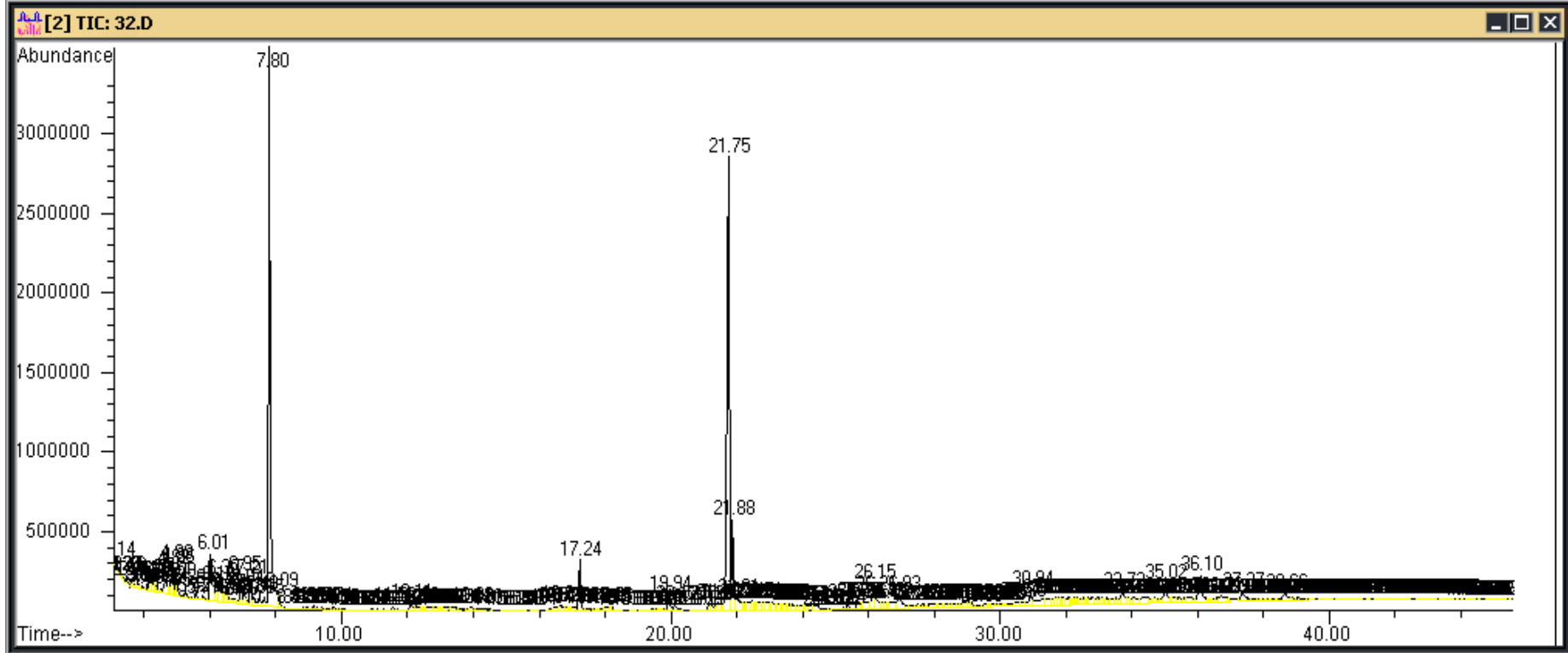
USDA (2002). Pesticide data program. Annual Summary Calendar Year 2002. United States Department of Agricultural Marketing Service.

WANG J and WOTHERSPOON D (2007). Determination of Pesticides in Apples by Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry and Estimation of Measurement Uncertainty, *Journal of AOAC International*, Vol:90, No:2, s:550-567.

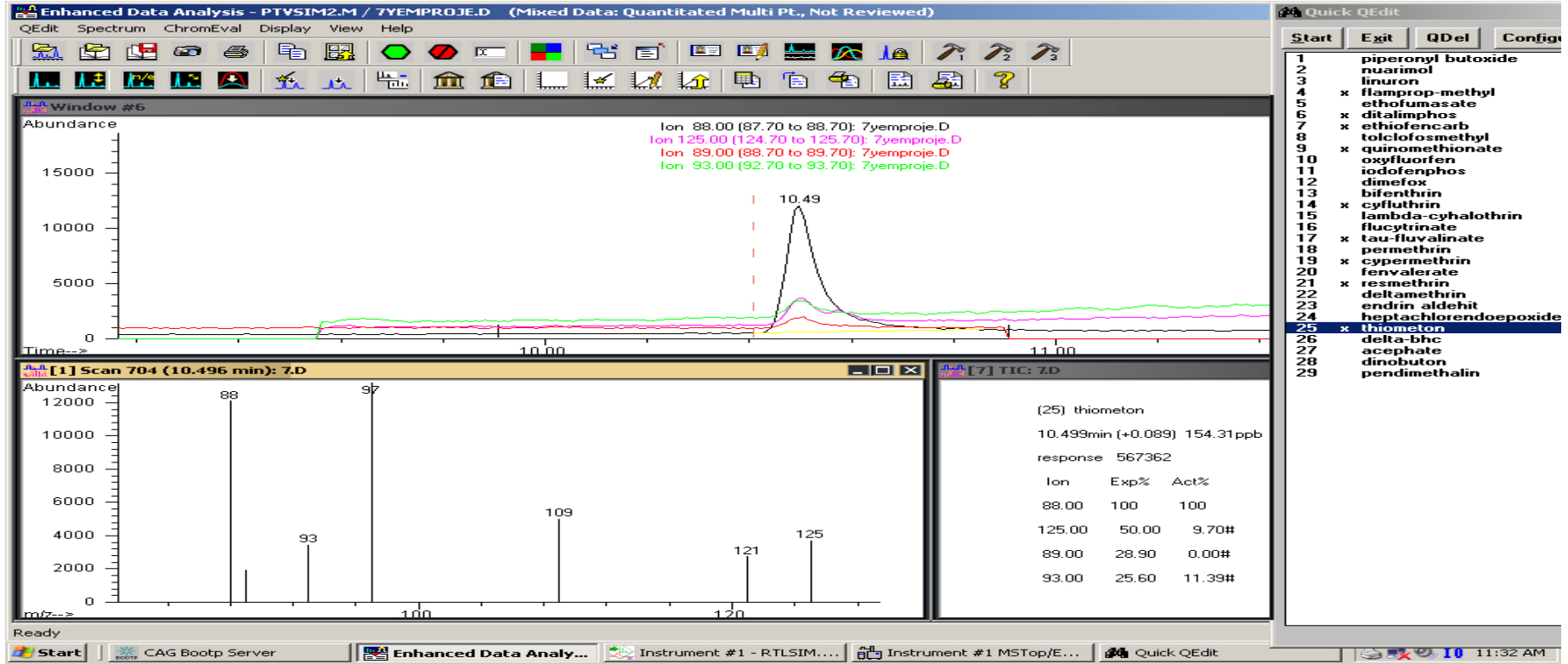
WOLKERS H, HAMMILL M O, BAVEL B V 2006. Tissue-specific accumulation and lactational transfer of polychlorinated biphenyls, chlorinated pesticides, and brominated flame retardants in hooded seals (*Cistophora cristata*) from the Gulf of St. Lawrence: Applications for monitoring.

## EKLER

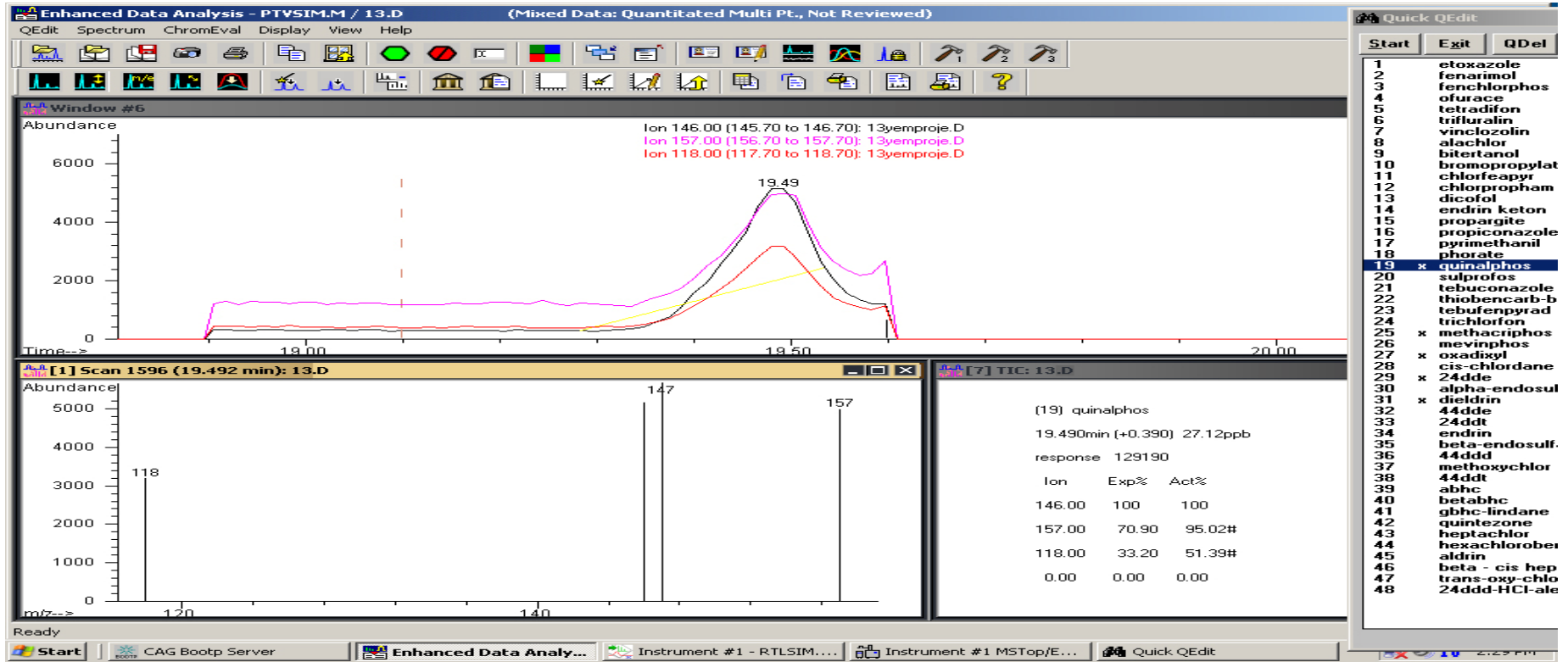
- Ek 1. GC/MS'te Analiz Edilen 32 Numaralı Yem Örneğine Ait TIC
- Ek 2. GC/MS'te Analiz Edilen 7 Numaralı Yem Örneğinde Tespit Edilen *Thimeton*'a Ait İyon Kromatogramı(EIC)
- Ek 3. GC/MS'te Analiz Edilen 13 Numaralı Yem Örneğinde Tespit Edilen *Quinalphos*'a Ait İyon Kromatogramı(EIC)
- Ek 4. GC/MS'te Analiz Edilen 41 Numaralı Yem Örneğinde Tespit Edilen *Alachlor*'a Ait İyon Kromatogramı(EIC)
- Ek 5. LC-MS/MS'te Analiz Edilen 18 Numaralı Yem Örneğinde Tespit Edilen *Pyriproxyfen*'a Ait Kantitasyon Sonuçları
- Ek 6. LC-MS/MS'te Analiz Edilen 18 Numaralı Yem Örneğinde Tespit Edilen *Pyriproxyfen*'e Ait TIC
- Ek 7. LC-MS/MS'te Analiz Edilen 24 Numaralı Yem Örneğinde Tespit Edilen *Malathion*'a Ait Kantitasyon Sonuçları
- Ek 8. LC-MS/MS'te Analiz Edilen 24 Numaralı Yem Örneğinde Tespit Edilen *Malathion*'a Ait TIC
- Ek 9. LC-MS/MS'te Analiz Edilen 29 Numaralı Yem Örneğinde Tespit Edilen *Malathion* ve *Chlorpyriphos*'a Ait Kantitasyon Sonuçları
- Ek 10. LC-MS/MS'te Analiz Edilen 29 Numaralı Yem Örneğinde Tespit Edilen *Malathion* ve *Chlorpyriphos*'a Ait TIC
- Ek 11. Ege Bölgesi Yem Fabrikaları
- Ek 12. Yemlerde İstenmeyen Maddeler Hakkında Tebliğ ile belirlenen yemlerde istenmeyen maddelerin kabul edilebilir maksimum miktarları
- Ek 13. GC/MS'te Analizlenen Pestisitlerin LOD, LOQ, Recovery Değerleri ve Teşhis İyonları
- EK 14. LC/MS-MS'te Analizlenen Pestisitlerin LOD, LOQ, Recovery Değerleri ve Teşhis İyonları



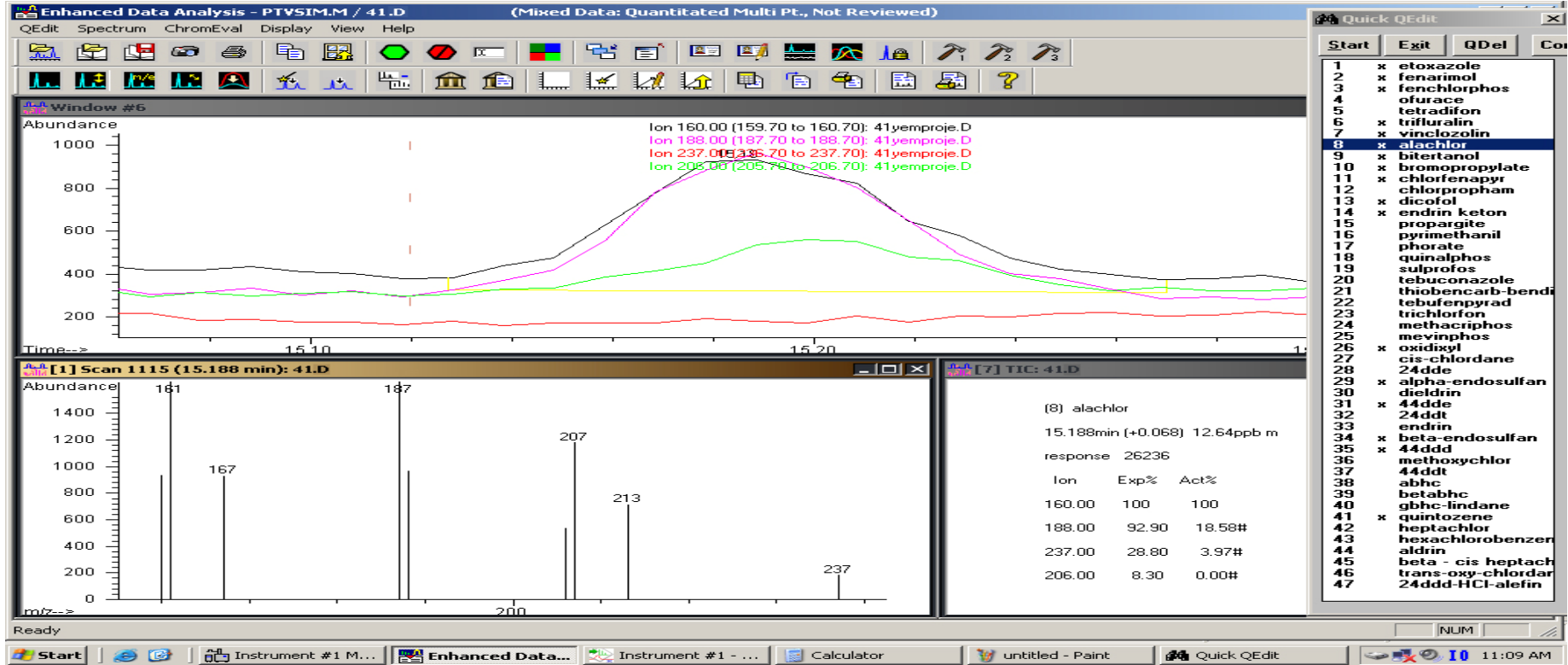
Ek 1. GC/MS'te Analiz Edilen 32 Numaralı Yem Örneğine Ait TIC



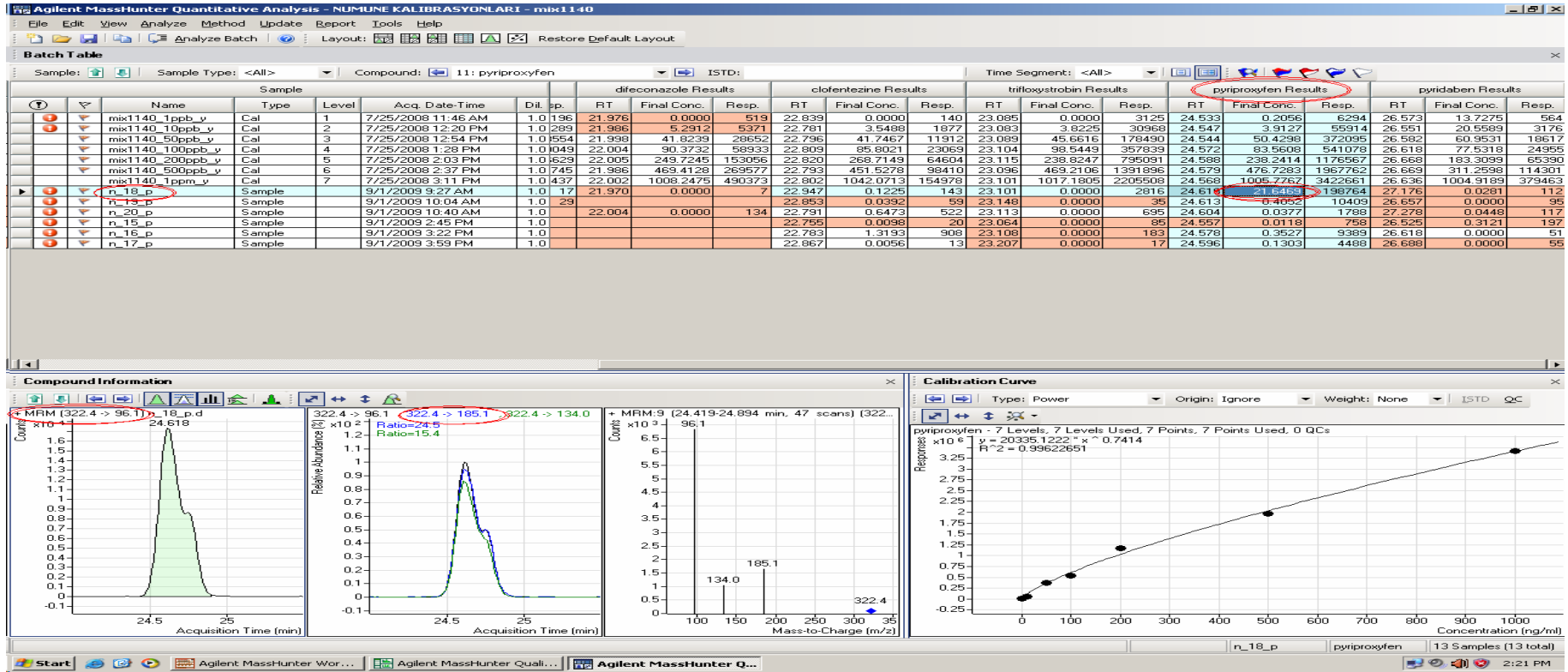
Ek 2. GC/MS'te Analiz Edilen 7 Numaralı Yem Örneğinde Tespit Edilen *Thimeton*'a Ait İyon Kromatogramı(EIC)



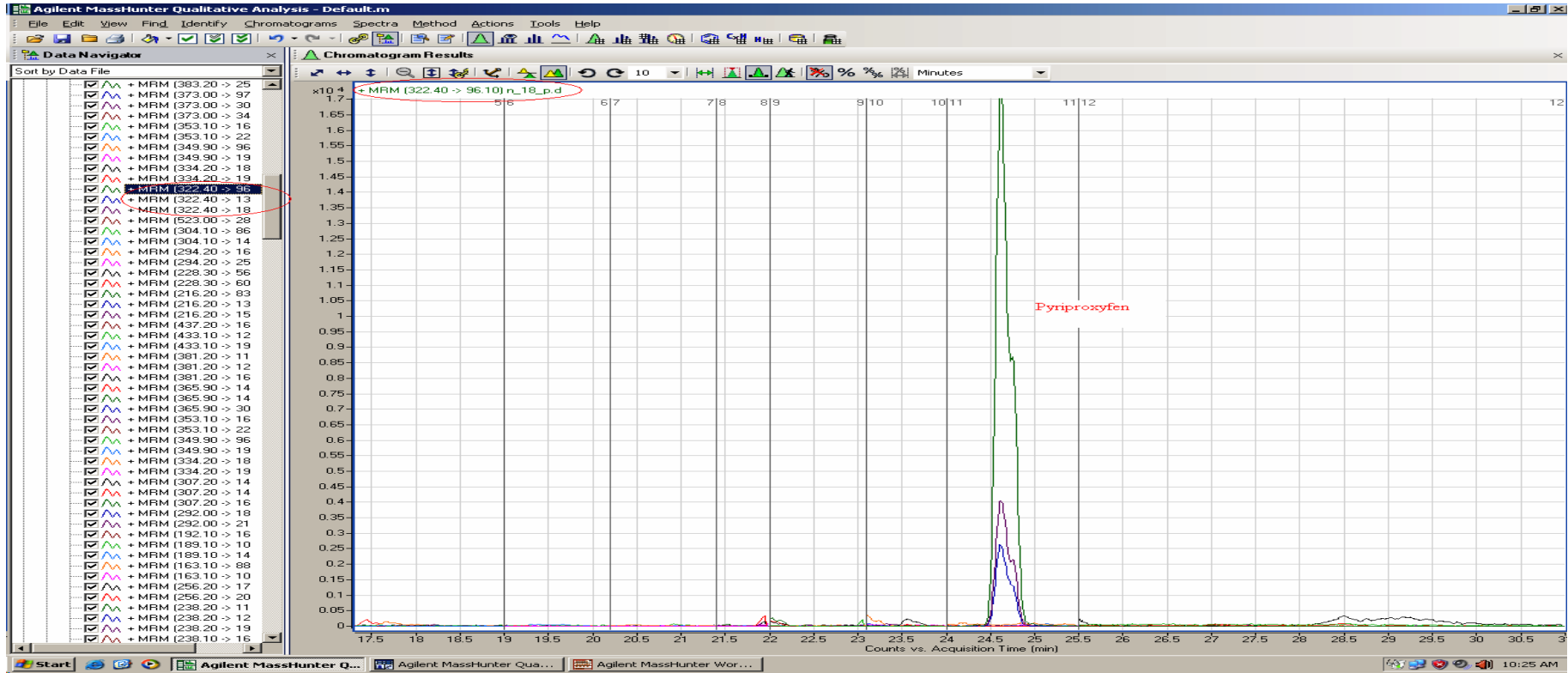
Ek 3. GC/MS'te Analiz Edilen 13 Numaralı Yem Örneğinde Tespit Edilen *Quinalphos*'a Ait İyon Kromatogramı(EIC)



Ek 4. GC/MS'te Analiz Edilen 41 Numaralı Yem Örneğinde Tespit Edilen *Alachlor*'a Ait İyon Kromatogramı(EIC)

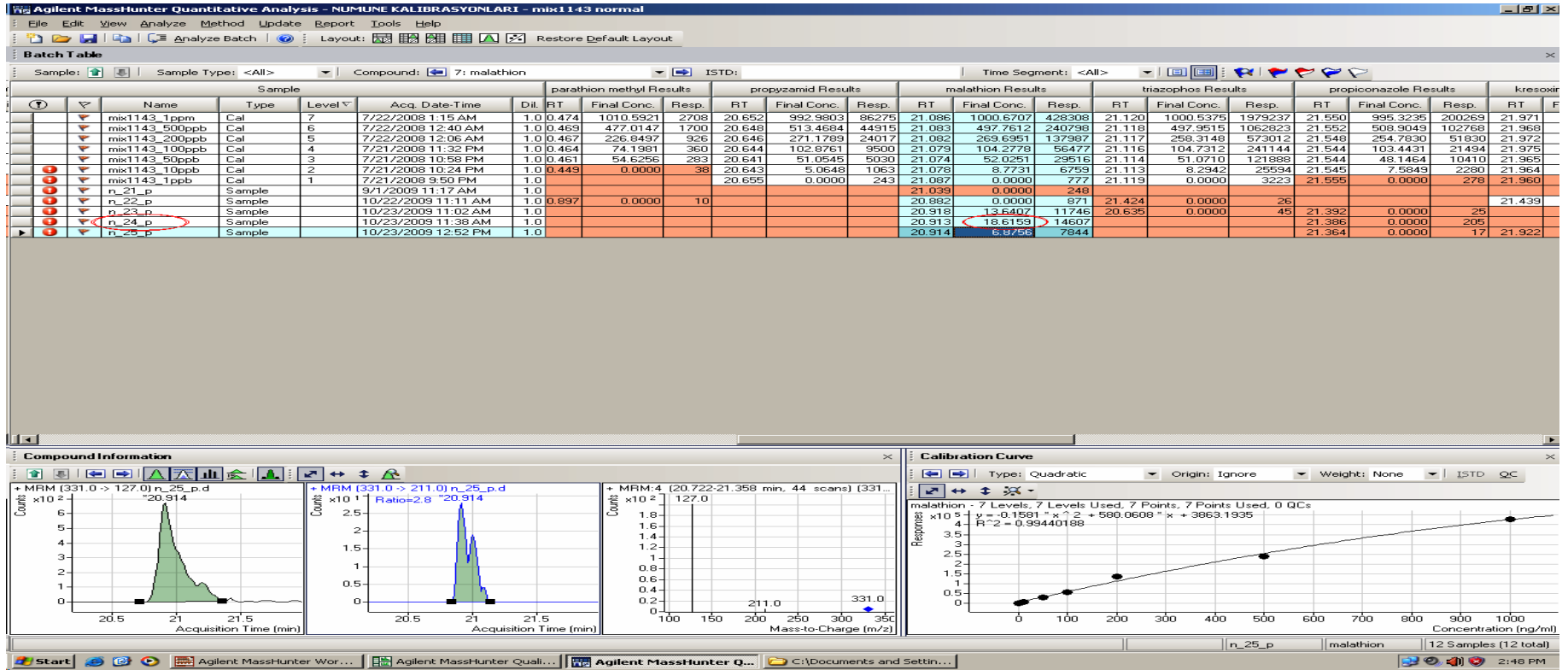


Ek 5. LC-MS/MS'te Analiz Edilen 18 Numaralı Yem Örneğinde Tespit Edilen *Pyriproxyfen*'a Ait Kantitasyon Sonuçları

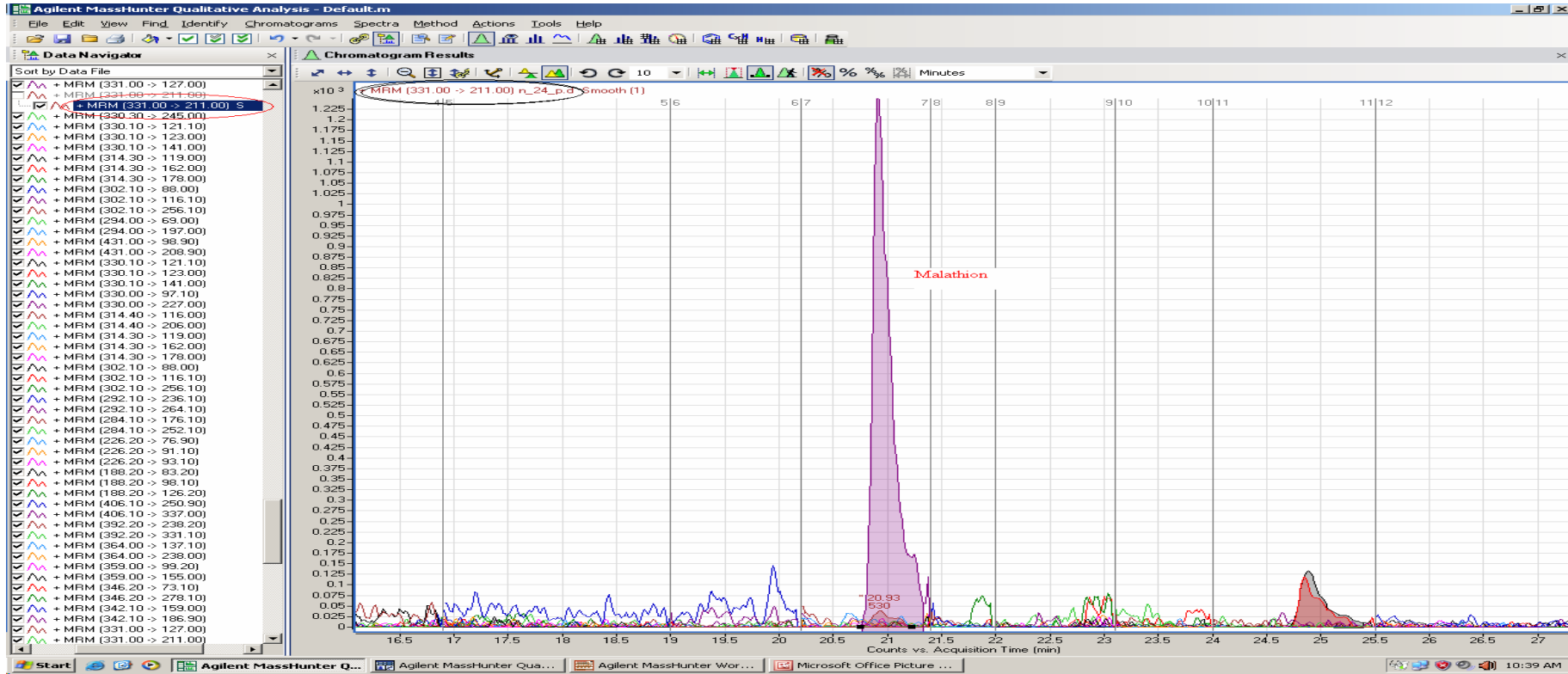


Ek 6. LC-MS/MS'te Analiz Edilen 18 Numaralı Yem Örneğinde Tespit Edilen *Pyriproxyfen*'e Ait TIC





Ek 7. LC-MS/MS'te Analiz Edilen 24 Numaralı Yem Örneğinde Tespit Edilen *Malathion* 'a Ait Kantitasyon Sonuçları



Ek 8. LC-MS/MS'te Analiz Edilen 24 Numaralı Yem Örneğinde Tespit Edilen *Malathion*'a Ait TIC

Agilent MassHunter Quantitative Analysis - NUMUNE KALIBRASYONLARI - mix1143 normal

File Edit View Analyze Method Update Report Tools Help

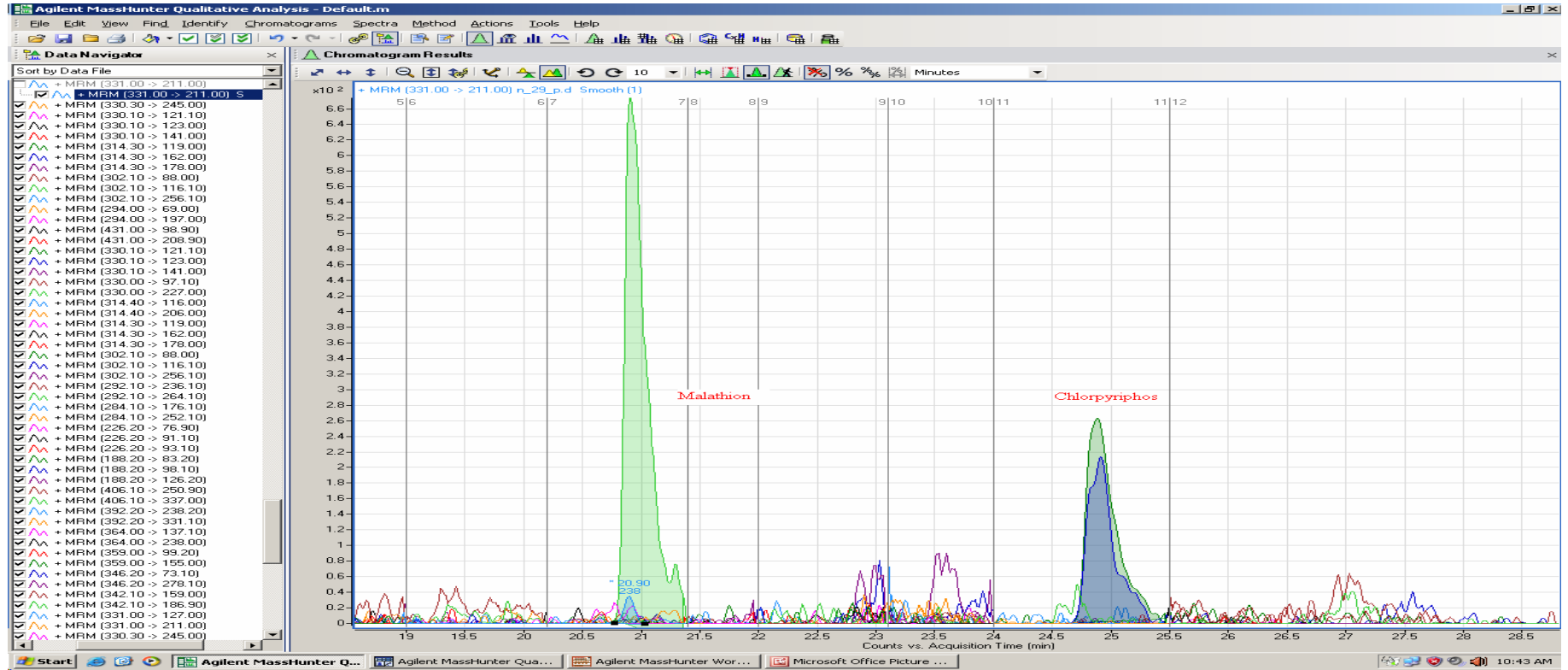
Analyze Batch Layout: Restore Default Layout

Batch Table

Sample: Sample Type: <All> Compound: 7: malathion ISTD:

Sample							malathion Results			chlorpyrifos Results		
?	▼	Name	Type	Level ▼	Acq. Date-Time	Dil.	RT	Final Conc.	Resp.	RT	Final Conc.	Resp.
	▼	mix1143_1ppm	Cal	7	7/22/2008 1:15 AM	1.0	21.086	1000.6707	428308	25.084	17.5576	3580
	▼	mix1143_500ppb	Cal	6	7/22/2008 12:40 AM	1.0	21.083	497.7612	240798	25.049	6.3837	1428
	▼	mix1143_200ppb	Cal	5	7/22/2008 12:06 AM	1.0	21.082	269.6951	137987	25.057	8.8022	1912
	▼	mix1143_100ppb	Cal	4	7/21/2008 11:32 PM	1.0	21.079	104.2778	56477	25.006	3.5762	843
	▼	mix1143_50ppb	Cal	3	7/21/2008 10:58 PM	1.0	21.074	52.0251	29516	25.021	3.3556	796
!	▼	mix1143_10ppb	Cal	2	7/21/2008 10:24 PM	1.0	21.078	8.7731	6759	24.973	0.4937	139
!	▼	mix1143_1ppb	Cal	1	7/21/2008 9:50 PM	1.0	21.087	0.0000	777	24.950	0.6049	168
!	▼	n_26_p	Sample		10/23/2009 1:29 PM	1.0	20.909	0.5582	4187	24.841	9.8479	2117
!	▼	n_27_p	Sample		10/23/2009 2:06 PM	1.0	21.000	0.0000	1518	24.817	8.2008	1793
!	▼	n_28_p	Sample		10/23/2009 2:43 PM	1.0	21.004	0.0000	3076	24.889	6.7530	1503
!	▼	n_29_p	Sample		10/23/2009 3:19 PM	1.0	20.907	8.0229	8507	24.887	20.5795	4136
!	▼	n_30_p	Sample		10/23/2009 3:56 PM	1.0	20.899	10.1331	9725	24.896	14.3047	2972

Ek 9. LC-MS/MS'te Analiz Edilen 29 Numaralı Yem Örneğinde Tespit Edilen *Malathion* ve *Chlorpyrifos*'a Ait Kantitasyon Sonuçları



Ek 10. LC-MS/MS'te Analiz Edilen 29 Numaralı Yem Örneğinde Tespit Edilen *Malathion* ve *Chlorpyrifos*'a Ait TIC

Ek 11. Ege Bölgesi Yem Fabrikaları

Sıra	İli	FABRİKANIN ADI	KAPASİTESİ (Ton/Saat)
1	Afyon	Af-1	30
2		Af-2	20
3		Af-3	10
4		Af-4	20
5		Af-5	5
6		Af-6	15
7		Af-7	10
8		Af-8	5
9		Af-9	15
10		Af-10	5
11		Af-11	15
12		Af-12	5
13		Af-13	5
14		Af-14	20
15		Af-15	15
16		Af-16	10
17		Af-17	5
18		Af-18	10
19		Af-19	10
20		Af-20	10
21		Af-21	10
22		Af-22	10
23	Aydın	Ay-1	20
24		Ay-2	15
25		Ay-3	10
26		Ay-4	10
27		Ay-5	20
28		Ay-6	10
29		Ay-7	5
30		Ay-8	15
31	Denizli	D-1	80
32		D-2	12

33		D-3	15
34	İzmir	İ-1	10
35		İ-2	40
36		İ-3	10
37		İ-4	20
38		İ-5	30
39		İ-6	5
40		İ-7	10
41		İ-8	15
42		İ-9	5
43		İ-10	10
44		İ-11	5
45		İ-12	5
46		İ-13	19
47		İ-14	18
48	Kütahya	K-1	40
42		K-2	20
49		K-3	5
50	Manisa	Man-1	10
51		Man-2	30
52		Man-3	10
53		Man-4	30
54		Man-5	5
55		Man-6	168
56		Man-7	5
57		Man-8	12
58		Man-9	5
59		Man-10	15
60		Man-11	20
61	Muğla	Mug-1	5
62	Uşak	U-1	12
63		U-2	10
64		U-3	8
65		U-4	5
66		U-5	5

Ek 12. Yemlerde İstenmeyen Maddeler Hakkında Tebliğ ile belirlenen yemlerde istenmeyen maddelerin kabul edilebilir maksimum miktarları

<b>İstenmeyen Maddeler</b>	<b>Hayvan Beslemede Kullanılan Yemler</b>	<b>Kabul edilebilir en çok miktar mg/kg (ppm)(% 12 rutubet içeren yeme göre)</b>
<b>PESTİSİDLER (17-26)</b>	Tüm Yemler; aşağıdakiler dışında:	0.010
<b>17.Aldrin</b> (tek veya birlikte)		
<b>18.Dieldrin</b> (dieltrin olarak belirtilir)	Yağlar	0.200
<b>19.Camphechlor</b> (Toxaphene)	Tüm Yemler	0.100
<b>20. Chlordane</b> (Chlordane ve oxychlordane' nın cis ve transizomerlerinin toplamı, chlordane olarak belirtilir)	Tüm Yemler; aşağıdakiler dışında: Yağlar	0.020 0.050
<b>21.DDT</b> (DDT,TDE ve DDE'nin izomerleri toplamı, DDT olarak belirtilir)	Tüm Yemler; aşağıdakiler dışında: Yağlar	0.050 0.500
<b>22.Endosulfan</b> (Endosulfan ve endosulfan sulphate'ın alfa ve beta izomerleri toplamı endosulfan olarak belirtilir.)	Tüm yemler; aşağıdakiler dışında: Mısır ve mısırdan elde edilen işlenmiş ürünler Yağlı tohumlar ve yağlı tohumlardan elde edilen ürünler Balık tam yemleri	0.100 0.200 0.500 0.005
<b>23.Endrin</b> (endrin ve delta-keton-endrin toplamı, endrin olarak belirtilir)	Tüm yemler; aşağıdakiler dışında: Yağlar	0.010 0.050
<b>24.Heptachlor</b> (heptachlor ve heptachlorepoide toplamı, heptachlor olarak belirtilir)	Tüm yemler; aşağıdakiler dışında: Yağlar	0.010 0.200

<b>25. Hexachlorobenzene (HCB)</b>	Tüm yemler; aşağıdakiler dışında:	0.010
	-Yağlar	0.200
<b>26.Hexachlorocyclo-hexane(HCH)</b>	Tüm yemler; aşağıdakiler dışında:	0.020
	Yağlar	0.200
26.1.alfaisomer		
26.2.betaisomer	Karma yemler; aşağıdakiler dışında:	0.010
26.3 gama isomer	Süt sığırı yemleri	0.005
	Yem maddeleri; aşağıdakiler dışında:	0.010
	Yağlar	0.100
	Tüm yemler; aşağıdakiler dışında:	0.200
	Yağlar	2



Ek 13. GC/MS'te Analizlenen Pestisitlerin LOD, LOQ, Recovery Değerleri ve Teşhis İyonları

Sıra	Etken Madde	Cihaz	LOD	LOQ	Recovery	Teşhis İyonları
1	Alachlor	GC-MS	13	20	100	160, 188, 237, 206
2	Azinphos Methyl	GC-MS	25	50	88	77, 160, 132
3	Bifenthrin	GC-MS	30	50	93	181, 166, 165
4	Bitertanol	GC-MS	7	10	85	170, 168, 112, 141
5	Bromophos	GC-MS	25	41	102	359, 331, 303
6	Chlorfenapyr	GC-MS	27	50	88	247, 249, 137, 75
7	Cyfluthrin	GC-MS	30	50	92	163, 165, 127
8	Cypermethrin	GC-MS	30	50	90	163, 181, 165, 127
9	Deltamethrin	GC-MS	30	50	89	181, 253, 93, 208
10	Dichlorvos	GC-MS	6	10	86	109, 185, 79
11	Fenitrothion	GC-MS	31	58	124	125, 109, 277, 260
12	Fenthion	GC-MS	13	22	97	278, 125, 109, 93
13	Lambda-Cyhalothrin	GC-MS	30	50	92	181, 197, 208, 209
14	Linuron	GC-MS	30	50	93	61, 60, 160, 248
15	Methacrifos	GC-MS	6	10	100	240, 208, 180, 125
16	Quintozene ( PCNB)	GC-MS	8	14	88	237, 142, 214
17	Simazine	GC-MS	3	8	126	201, 186, 173, 203
18	Tebuconazole (Raxil)	GC-MS	30	50	95	125, 250, 163, 252
19	Trichlorfon	GC-MS	23	32	80	109, 79, 145, 185

EK 14. LC/MS-MS'te Analizlenen Pestisitlerin LOD, LOQ, Recovery Değerleri ve Teşhis İyonları

Sıra	Etken Madde	Cihaz	LOD	LOQ	Recovery	Q1	Q3
1	2-4 D	LC-MS/MS	4	6	79	219	161, 425
2	Atrazine	LC-MS/MS	11	13	119	216,2	104, 196.1
3	Benfurocarb	LC-MS/MS	12	20	73	328,2	282.2, 254,2
4	Bromoxynil	LC-MS/MS	25	30	91	275,9	81, 79
5	Carbaryl	LC-MS/MS	4	5	116	202	145.1, 127
6	Carbendazim	LC-MS/MS	4	5	101	192,1	160
7	Carbofuran	LC-MS/MS	15	30	98	222	123, 165
8	Carbosulfan	LC-MS/MS	5	10	94	381,2	118.1, 160.1
9	Chlorpyriphos	LC-MS/MS	4	5	95	349.9	96.9, 198
10	Diazinon	LC-MS/MS	11	14	77	305	169.1, 153.1
11	Dichlorprop P	LC-MS/MS	35	50	82	233	161, 125.2
12	Difenoconazole	LC-MS/MS	11	16	110	406.1	250.9, 337
13	Diflubenzuron	LC-MS/MS	38	50	93	309	288.8, 156.2
14	Epoxiconazole	LC-MS/MS	11	16	106	330.1	121.1, 123
15	Fludioxonil	LC-MS/MS	2	5	113	247	180, 126
16	Furathiocarb	LC-MS/MS	4	5	92	383.2	195.1, 252.1
17	Imidacloprid	LC-MS/MS	15	21	95	256.2	209.1, 175.2
18	Malathion	LC-MS/MS	10	15	77	331	127, 211
19	MCPA	LC-MS/MS	20	25	94	199.1	141.1
20	Metalaxyl-M	LC-MS/MS	6	10	104	280.2	192.2, 220.2
21	Methiocarb	LC-MS/MS	30	50	94	226.2	169, 121
22	Methomyl	LC-MS/MS	30	50	93	163.1	88, 105.9
23	Metolachlor	LC-MS/MS	8	10	98	284.1	252.1, 176.1
24	Monocrotophos	LC-MS/MS	10	22	93	224.1	127, 98
25	Parathion	LC-MS/MS	14	24	95	292.1	236.1, 264.1
26	Phorate	LC-MS/MS	18	29	83	278.1	170.8, 75
27	Pirimiphos Methyl	LC-MS/MS	12	17	89	306.2	108.1, 164.2
28	Pryproxyfen	LC-MS/MS	10	13	97	322.4	96.1, 185.1
29	Profenofos	LC-MS/MS	14	23	102	373	302.9, 345
30	Propiconazole	LC-MS/MS	11	15	107	342.1	159, 186.9
31	Pyrazophos	LC-MS/MS	5	10	95	374	222.1, 194.1

32	Terbutryn	LC-MS/MS	11	13	106	242.2	186.1, 91.1
33	Thiobendazole	LC-MS/MS	27	50	90	202.2	175.1, 131.1
34	Thiomethoxam	LC-MS/MS	17	28	93	292	211, 181
35	Triadimenol	LC-MS/MS	13	20	94	296	70
36	Triazophos	LC-MS/MS	12	18	126	314.3	162, 119

---

## TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamın ortaya çıkmasında yardım ve emeklerini esirgemeyen, yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini sürekli yanımda hissettiğim Danıőmanım Yrd.Doç.Dr. Levent COŞKUNTUNA Hocama, tezin hazırlanmasında sırasında yardımcı olan ya da benim tezim üzerinde çalıőmama imkan sağlayan mesai arkadaőlarıma, özellikle Ebru, Necati, ner, ve Ergin'e, kendilerine ayırmam gereken zamandan alarak tamamladığım yüksek lisans eğitimim süresince sürekli yanımda olan hayat arkadaőım Őeyda'ya, yaşam kaynağım oğlum Umut'a ve beni ben eden Anneme ve Babama sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

## ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında BURSA-Karacabey’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Karacabey’de tamamladı. 1989 yılında, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı bünyesinde eğitim veren, İstanbul Selimiye Veteriner Sağlık Meslek Lisesini kazandı. Aynı okuldan, 1992 yılında Veteriner Sağlık Teknisyeni ünvanıyla mezun olarak, sırasıyla ŞANLIURFA-Bozova (1992-1995), BURSA-Karacabey (1995-1999), İZMİR-Kınık (1999-2000) Tarım İlçe Müdürlüklerinde görev yaptı. 1998 yılında Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootekni Bölümünü bitirdi. 2000 yılında Ziraat Mühendisi ünvanıyla ÇANAKKALE-Ezine Tarım İlçe Müdürlüğüne atandı. 2001 yılında İzmir İl Kontrol Laboratuvarı’na atandı. Halen Organik Tarım Ürünleri ve Kalıntı Analizleri Laboratuvarı’nda Ziraat Mühendisi olarak kalıntı analizleri üzerine çalışmalarına devam etmektedir. Evli ve bir çocuk babasıdır.