

**BURSA'DA PAZARDAN ALINAN
LİMONLARDA BAZI İNSEKTİSİT
KALINTILARININ SAPTANMASI
ÜZERİNE ARAŞTIRMALAR**

İsmail AZAR
Yüksek Lisans Tezi
Bitki Koruma Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Müjgan KIVAN
2008

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BURSA'DA PAZARDAN ALINAN LİMONLARDA
BAZI İNSEKTİSİT KALINTILARININ SAPTANMASI
ÜZERİNE ARAŞTIRMALAR

İSMAİL AZAR

BİTKİ KORUMA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Prof. Dr. MÜJGAN KIVAN

TEKİRDAĞ-2008

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Müjgan KIVAN danışmanlığında, İsmail AZAR tarafından hazırlanan bu çalışma 24/09/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Bitki Koruma Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Müjgan KIVAN

İmza:

Üye : Prof. Dr. Nihal ÖZDER

İmza:

Üye : Prof. Dr. Levent ARIN

İmza:

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BURSA'DA PAZARDAN ALINAN LİMONLARDA BAZI İNSEKTİSİT KALINTILARININ SAPTANMASI ÜZERİNE ARAŞTIRMALAR

İsmail AZAR

Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Bitki Koruma Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Müjgan KIVAN

Bu çalışmada 2007 yılı Eylül ayından başlayarak 2008 yılı Şubat ayı da dahil olmak üzere 6 aylık sürede Bursa ilinde Pazar ve marketlerden alınan 36 adet limon örneğinde organik klorlu, organik fosforlu, sentetik piretriot ve diğer gruplara dahil 100 adet insektisit kalıntısı incelenmiştir. Örneklerin ekstraksiyon işlemi Quechers çoklu kalıntı analiz yöntemi ile yapılmış ve gaz kromatografisinde ECD, NPD, FPD dedektörler ile analiz edilmişlerdir. Tespit edilen pestisit kalıntıları gaz kromatografisi kütle spektrometresi ile doğrulanmıştır.

Analize alınan 30 örnekte (% 83) çeşitli pestisit kalıntıları tespit edilmiş, 6 örnekte ise incelenen pestisitlerin kalıntısına rastlanmamıştır. İncelemeye alınan örneklerden 8 adedinde (%22) maksimum kalıntı limitlerini aşan miktarlarda pestisit kalıntılarına rastlanmıştır.

Yapılan analizlerde 8 farklı insektisit kalıntısı tespit edilmiştir. Bunlar chlorpyrifos-ethyl, buprofezin, carbofuran, methidathion, bromopropylate, parathion-methyl, cypermethrin ve dicofol olmuştur. Bu pestisitlerden buprofezin, bromopropylate ve dicofol dışındakiler ülkemizde turunçgillerde tavsiye edilen pestisitler arasında bulunmamaktadır.

İncelemeye alınan örneklerin 25 tanesinde chlorpyrifos-ethyl kalıntısı tespit edilmiş, bunlardan 5' inde tespit edilen kalıntılar maksimum kalıntı limitinin % 4 ile % 32 arasında değişen oranlarda üzerinde olmuştur. Bununla birlikte 3 örnekte turunçgillerde herhangi bir kalıntı limiti bulunmayan parathion-methyl kalıntısı tespit edilmiştir. Ayrıca 1 örnekte maksimum kalıntı limiti üzerinde buprofezin kalıntısı tespit edilmiştir. Örneklerde tespit edilen diğer pestisitlerin kalıntıları maksimum limitlerin altında olmuştur.

Anahtar kelimeler: Pestisit kalıntı izleme, limon, turunçgiller, gaz kromatografisi

2008, 43 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

RESEARCHES ON THE DETECTION OF SEVERAL INSECTICIDE RESIDUES IN LEMONS WHICH ARE MARKET IN BURSA

İSMAİL AZAR

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

Supervisor: Prof. Dr. Müjgan KIVAN

In this study, 36 lemon samples bought from market places and stores in Bursa were investigated to determine 100 active substances of insecticide which are belong to the groups of organochlorine, organophosphorus, synthetic pyrethroid and other pesticides during the period of six months from September 2007 to February 2008 including. The samples were extracted by Quechers multi residue method and analyzed by gas chromatographs with ECD, NPD and FPD. In addition, Pesticide residues detected were confirmed by Gas Chromatography Mass Spectrometry.

In 30 samples (83%), various Pesticide residues were detected, while residues investigated were not found in the other 6 samples. Pesticide residues were detected at the levels exceeding maximum residue limits (MRL) in 8 samples (22%).

8 different insecticide residues were found in analyses performed. These were chlorpyrifos-ethyl, buprofezin, carbofuran, methidathion, bromopropylate, parathion-methyl, cypermethrin and dicofol. The pesticides except buprofezin, bromopropylate and dicofol are not included in the suggested pesticides for citrus fruits in our country.

In 25 samples investigated, residues of chlorpyrifos-ethyl were detected, five of which had residues exceeding the MRL values in proportions which were from 4 % to 32 %. Also, 3 samples had residues at parathion-methyl which no established MRL for citrus fruits. The residue of buprofezin was detected above the MRL in one sample. The other pesticide residues detected in the samples were below the MRLs.

Key words: Pesticide residue monitoring, lemon, citrus fruits, gas chromatography

2008, 43 pages

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada konunun belirlenmesinden çalışmanın gerçekleőmesine kadar her aőamada bilgi, tecrube ve yardımlarıyla bana destek veren baőta sayın hocam Prof. Dr. Müjgan KIVAN olmak üzere, kalıntı analizlerinin yapılmasında laboratuvar olanaklarından faydalandığım Bursa Gıda Kontrol ve Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'ne, analizlerin yapılması aşamasında yardımlarını esirgemeyen Katkı Kalıntı Bölümü Pestisit Laboratuvarı personeline, sevgi ve destekleri ile her zaman yanımda olan eőim, ailem ve arkadaőlarıma teőekkürü bir borç bilirim.

İsmail AZAR

İÇİNDEKİLER	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1. Ülkemizde Yapılan Çalışmalar.....	5
2.2. Yurtdışında Yapılan Çalışmalar.....	7
3. MATERYAL ve YÖNTEM	10
3.1. Materyal.....	10
3.1.1. Örneklerin alınması.....	10
3.1.2. Pestisitlerin seçimi.....	11
3.1.3. Pestisit standartları.....	14
3.2. Yöntem.....	14
3.2.1. Kalibrasyon çalışmaları.....	14
3.2.1.1. ECD kalibrasyon çalışmaları.....	15
3.2.1.2. FPD kalibrasyon çalışmaları.....	17
3.2.1.3. NPD kalibrasyon çalışmaları.....	18
3.2.2. Geri kazanım (recovery) çalışmaları.....	19
3.2.3. Quechers çoklu kalıntı analiz yöntemi.....	21
3.2.4. Örneklerin gaz kromatografisi ile analizi.....	21
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	25
4.1. Kalibrasyon Sonuçları.....	25
4.2. Analiz Sonuçları.....	26
4.3. Analiz Sonuçlarının Yeni Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliğine Göre Değerlendirilmesi.....	35
5. SONUÇ	38
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 4.1. Numunelerde tespit edilen insektisitler ve bulunuş sayıları.....	32
Őekil 4.2. Őrneklerin ićerdiĐi pestisit kalıntı sayısına göre oranları.....	33
Şekil 4.3. Aylara göre tespit edilen pestisit kalıntısı sayıları.....	34

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. 2004 yılı dünya limon üretimi.....	1
Çizelge 1.2. Türkiye’de turunçgillerde ruhsatlı insektisit ve akarisitler.....	2
Çizelge 3.1. Alınan örneklerin kodları ve alınış tarihleri.....	10
Çizelge 3.2. İzlemeye alınan pestisitlerin yapıları ve etki grupları.....	12
Çizelge 3.3. ECD1 karışımını oluşturan pestisitler.....	16
Çizelge 3.4. ECD2 karışımını oluşturan pestisitler.....	16
Çizelge 3.5. FPD1 karışımını oluşturan pestisitler.....	17
Çizelge 3.6. FPD2 karışımını oluşturan pestisitler.....	18
Çizelge 3.7. NPD1 karışımını oluşturan pestisitler.....	19
Çizelge 3.8. NPD2 karışımını oluşturan pestisitler.....	19
Çizelge 3.9. İzlemeye alınan pestisitlerin geri kazanım oranları.....	20
Çizelge 4.1. Kalıntısı tespit edilen pestisitler için oluşturulan kalibrasyon grafiklerinin korelasyon değerleri.....	25
Çizelge 4.2. Analizi yapılan pestisitlerin turunçgillerdeki maksimum kalıntı limitleri..	27
Çizelge 4.3. Örneklerin tümünde tespit edilen pestisitler ve kalıntı miktarları.....	28
Çizelge 4.4. Kalıntısına rastlanmayan pestisitler ve tespit edilebilir alt limitleri.....	29
Çizelge 4.5. Analizi yapılan pestisitlerin 2008/41 sayılı tebliğe göre turunçgillerdeki maksimum kalıntı limitleri.....	37

1. GİRİŞ

Limon (*Citrus limon* L.) Rutaceae familyasından ülkemizde ve dünyada çokça üretilen ve tüketilen bir meyvedir. Limon meyvesi öncelikle suyu için kullanılmaktadır. Limon suyu yaklaşık olarak % 5 oranında asit içerir ve bu nedenle ekşi bir tada sahiptir. Limonun meyve eti ve kabuğu ise yiyecek ve içeceklerde çeşitli şekillerde kullanılmaktadır (Anonymous 2008a).

Köken olarak limonun anavatanı Himalaya dağlarının güney etekleridir. Ancak bu bölgede bildiğimiz limonlara rastlanılmamakta, daha çok limon benzerleri ya da melezleri bulunmaktadır. Limon aslında Akdeniz Havzası ve Ortadoğu' da oluşmuş bir türdür. Çok eski tarihlerde oluşmuş bir göz mutasyonu ya da tesadüf çöğüründen ortaya çıkmış olduğu kabul edilmektedir. Limon genellikle kuzey ve güney yarıkürenin subtropik iklim bölgelerinde yetiştirilen bir türdür (Anonymous 2008b).

FAO'ya göre dünya limon ve misket limonu üretiminin % 12' sini tek başına Meksika sağlamaktadır. Meksika' yı Hindistan, İran ve İspanya takip etmektedir. FAO' nun 2004 yılı verilerine göre dünya limon üretiminde ilk 16 ülke çizelge 1.1' de görülmektedir. Bu verilere göre Türkiye dünya limon üretiminde 10. sırada yer almaktadır (Anonymous 2008a).

Çizelge 1.1. 2004 yılı dünya limon üretimi

Sıra No	Ülke Adı	Üretim (Bin ton)	Sıra No	Ülke Adı	Üretim (Bin ton)
1	Meksika	1.825	9	İtalya	550
2	Hindistan	1.420	10	Türkiye	535
3	İran	1.100	11	Mısır	300
4	İspanya	1.050	12	Peru	255
5	Arjantin	950	13	Güney Afrika	210
6	Brezilya	950	14	Şili	150
7	ABD	732	15	Guatemala	143
8	Çin	618	16	Yunanistan	110

Ülkemizin 2005 yılı toplam taze meyve ve sebze ihracatının % 49' unu narenciye ürünleri oluşturmaktadır. İhraç edilen narenciye ürünlerinde ise % 42 ile en yüksek pay limonundur. 2004 yılında 223 bin ton, 2005 yılında ise 359 bin ton limon ihracatı gerçekleşmiş bulunmaktadır (Akgün 2006). Bu veriler doğrultusunda limon üretimimizin ve ihracatımızın ülkemiz için önemli bir gelir olduğu görülmektedir.

Tarımsal üretimin hemen her alanında olduğu gibi turunçgil üretiminde de çeşitli zararlı ve hastalıklar ile mücadele etmek gerekmektedir. Ülkemizde turunçgil üretiminde problem teşkil eden zararlılar arasında çeşitli akar, koşnil, yaprak biti, beyazsinek ve güve türleri bulunmaktadır. Ayrıca Akdeniz meyve sineği, turunçgil unlu biti ve yaprak pireleri de turunçgillerde zarara neden olabilmektedir (Anonymous 2008c).

Bu zararlılar ile mücadelede çeşitli insektisit ve akarisitler kullanılmaktadır. Ülkemizde turunçgil zararlılarına karşı mücadele de kullanılmak üzere ruhsat almış insektisit ve akarisitler çizelge 1.2' de görülmektedir (Anonymous 2002a).

Çizelge 1.2. Türkiye' de turunçgillerde ruhsatlı insektisit ve akarisitler

Sıra No	Etkili Madde Adı	Sıra No	Etkili Madde Adı
1	Abamectin	11	Kükürt
2	Acetamiprid	12	Pirimicarb
3	Bromopropylate	13	Pymetrozine
4	Buprofezin	14	Pyridaben
5	Chlorfenapyr	15	Pyrimidafen
6	Dicofol	16	Pyriproxifen
7	Etoxazole	17	Quinomethionate
8	Fenazaquin	18	Tebufenpyrad
9	Fenbutatin oxide	19	Tetradifon
10	Imidacloprid		

Kimyasal mücadelede, zirai mücadele ilaçlarının bilinçsiz ve kontrolsüz kullanımı sonucu çeşitli sakıncalar ortaya çıkmaktadır. Bu sakıncalardan birisi de pestisit kalıntılarının insan sağlığına zararlı etkiler oluşturmasıdır. Bu nedenle özellikle gelişmiş ülkelerde pestisitler daha bilinçli ve kontrollü kullanılmaktadır. Bunu sağlayabilmek için, örneğin

Avrupa Birliği ÷lkelerinde ve Amerika Birleşik Devletlerinde bir çok yasa çıkarılmıştır (Delen ve ark., 2005).

Pestisit kalıntılarının tüketim aşamasına gelmiş gıda maddelerinde bulunup-bulunmadığının anlaşılması, riskli ürünlerin ve pestisitlerin tespit edilebilmesi amacıyla dñyananın birçok ÷lkesinde çeşitli kalıntı izleme projeleri yürüt÷lmektedir. Dođal olarak bu konuda en riskli ürün grubunu taze olarak tüketilen tarım ürünleri oluşturmaktadır.

÷lkemizde 1990 ile 1999 yılları arasında Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü organizatörlüğünde “Gıdalarda Katkı-Kalıntı ve Bulaşanların İzlenmesi” konulu bir izleme projesi yürüt÷lmüştür (Anonymous 2002b). Ayrıca Tarım Bakanlığı tarafından yürüt÷len ve halen devam eden kalıntı izleme çalışmaları bulunmaktadır.

Amerika Birleşik Devletlerinde, Birleşik Devletler Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından 1993-2003 yılları arasında pestisit kalıntıları izleme programı yürüt÷lmüştür. Proje kapsamında ÷lke içerisinde üretilen ve diğer ÷lkelerden ithal edilen ürünlerde pestisit kalıntıları takip edilmiştir (Anonymous 2007a).

Avrupa Birliğinde de pestisit kalıntılarının takibi amacıyla izleme programları yürüt÷lmektedir. Avrupa Birliği Gıda ve Veterinerlik Dairesinin internet sayfasından 1996 yılından 2005 yılına kadar yürüt÷len pestisit kalıntısı izleme programlarının raporlarına ulaşılabilmektedir. Bu raporlar incelendiğinde 2000 yılında toplam 40 000 örnekte 142 farklı pestisitinin analiz edildiği, 2005 yılında ise 62 569 örnekte 706 farklı pestisitinin analizinin yapıldığı gör÷lmektedir (Anonymous 2007b). Rakamlardan da anlaşılacağı gibi Avrupa Birliğinde pestisit kalıntılarının izlenmesi amacıyla geniş çaplı çalışmalar yapılmaktadır.

÷lkeler arası gıda maddesi alım satımlarında da riskli durumda olan ürünlerde pestisit kalıntısı kontrolü yapılmaktadır. Örneğin taze olarak ticareti yapılan meyve, sebze vb. gibi tarım ürünlerinin ihracatı ve ithalatı sırasında numuneler alınarak analiz edilmekte ve uygun olmayan yani, ÷lkelerin gıda kodekslerindeki tolerans değerlerinin üzerinde kalıntı bulunduran ürünlerin ÷lkeye girişine ya da çıkışına izin verilmemektedir.

Bu uygulamaların dışında Avrupa Birliğinde gıda güvenliğini kontrol altında tutmak amacıyla bir Hızlı Alarm Sistemi (RASFF-Rapid Alert System for Food and Feed) oluşturulmuştur. Bu sistemin yasal dayanağı Avrupa Parlamentosunun 28 Ocak 2002 tarih ve EC 178/2002 sayılı tüzüğüdür. Sistem, üye ÷lkelerin gıda güvenliği ile ilgili bildirimlerinin ortak bir veri tabanında toplanması ve bu bildirimlerin haftalık raporlar halinde internet

üzerinden yayınlanması şeklinde işlemektedir. Ayrıca her yıl toplanan veriler değerlendirilerek yıllık raporlar halinde sunulmaktadır (Anonymous 2007c). Sisteme girilen bildirimler çeşitli kontrol yöntemleri ile tespit edilmektedir. Bu yöntemler satışa sunulmuş ürünlerin kontrolü, sınır kontrolleri, müşteri şikayetleri ve şirketlerin kendi kendilerine yaptıkları kontrollerden oluşmaktadır. Gıdalarda karşılaşılabilecek diğer birçok olumsuzluk gibi pestisit kalıntıları ile bilgiler de bu sistemde izlenmektedir. Kalıntının bulunduğu ürün, hangi pestisit kalıntısının bulunduğu ve bu ürünün hangi ülkeden geldiği yayınlanan raporlarda bildirilmektedir. Bu sistemde elde edilen bilgiler doğrultusunda riskli ürünler ve ülkeler tespit edilmekte ve buna göre tedbirler alınmaktadır.

Ülkemizde de pestisitlerin bilinçsiz ve kontrolsüz kullanımı sonucu kalıntı sorunlarıyla karşılaşılmaktadır. Ancak buna rağmen pestisit kalıntılara yönelik çok fazla çalışmaya rastlanmamaktadır. Durmuşoğlu (2004)'na göre 1959 yılından bu yana Türkiye'de gıda ürünlerinde pestisit kalıntıları üzerine yaklaşık 90 çalışma bulunmaktadır. Çalışmaların 1959 yılında başladığı düşünüldüğünde bu sayının oldukça az olduğu anlaşılmaktadır.

Bu çalışma ile, Bursa ilinde semt pazarları ve marketlerde satışa sunulmuş olan limonlarda bazı insektisit kalıntılarının saptanması ve ülkemizde yapılan pestisit kalıntı izleme çalışmalarına katkı sağlanması amaçlanmaktadır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Dünyada pestisit kalıntıları ile ilgili çalışmalar ilk olarak 1940' lı yıllarda başlamıştır. Ülkemizde ise bu çalışmalara 1959 yılında Ankara Zirai Mücadele İlaç ve Aletleri Enstitüsü Kalıntı Analiz Laboratuvarının kurulmasıyla başlamıştır (Durmuşoğlu ve Çelik 2001). Bu yıllardan sonra ülkemizde ve dünyada pestisit kalıntılarına ilişkin çalışmalar gelişen teknolojinin de etkisiyle artarak devam etmiştir.

2.1. Ülkemizde Yapılan Çalışmalar

Yapılan literatür incelemelerinde, ülkemizde bu güne kadar özel olarak limon ya da turunçgillerde yapılmış herhangi bir pestisit kalıntısı izleme çalışmasına rastlanmamıştır. Yapılan diğer izleme çalışmalarında diğer turunçgiller veya limon örneklerinin de analize alınmış olması muhtemel olsa bile, özel olarak limon ya da turunçgiller için verilmiş sonuçlar bulunmamaktadır.

Ülkemizde pestisit kalıntıları ile ilgili yapılan ilk çalışma Otacı ve Güvener (1959), tarafından gerçekleştirilmiş bir metot deneme çalışmasıdır. Durmuşoğlu ve Çelik (2001) Türkiye' de 1959-1999 yılları arasında kalıntı analizi üzerinde toplam 67 çalışma yapıldığını, bunların da çoğunun ruhsatlandırma çalışmalarının gereği olarak bekleme süresi tespitine yönelik çalışmalar olduğunu bildirmektedir.

Tüketime sunulmuş tarımsal ürünler üzerindeki pestisit kalıntısı izleme çalışmaları ilk olarak, Otacı ve ark. (1972), tarafından 1969-1970 yılları arasında İstanbul ve Adana' da bulunan çeşitli pazarlardan getirilen domates, sivribiber, patlıcan, hıyar, kabak ve dolmalık biberden oluşan sebze örneklerinde parathion'un kalıntı analizinin yapılmasıyla başlamıştır. Bu çalışmada analize alınan örneklerde tespit edilen kalıntı miktarlarının tolerans değerinin altında olduğu bildirilmiştir.

Güvener ve ark. (1977), 1973-1977 yılları arasında pazara sunulan çeşitli sebze, meyve, bitkisel yağ ve unlu gıdalardan alınan 372 örnekte klorlandırılmış hidrokarbonlu ve organik fosforlu insektisitlerin kalıntısı üzerinde araştırmalar yapmışlardır. Malathion, diazinon, dimethoat, parathion-ethyl ve parathion-methyl gibi bazı organik fosforlu insektisitler örneklerde bulunmuş, fakat tespit edilen kalıntı miktarları tolerans değerlerinin altında kalmıştır.

Yiğit (1977), tarafından Marmara Bölgesinde birçok sebze ve meyvede çeşitli pestisit kalıntıları araştırılmış ve örneklerin % 83' ünde çeşitli pestisit kalıntılarına rastlanmıştır.

Analize alınan örneklerin ortalama % 4.6' sında % 10-16 arasında değişen oranlarda tolerans üstü kalıntı tespit edilmiştir.

Ülkemizde Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü organizatörlüğünde 1990-1999 yılları arasında "Gıdalarda Katkı-Kalıntı ve Bulaşanların İzlenmesi" konulu bir sörvey projesi yürütülmüştür. Bu proje kapsamında 1990-1994 yılları arasında ülkemizin çeşitli bölgelerinden alınan elma, armut ve şeftali örneklerinde bazı insektisit ve fungusit kalıntıları incelenmiş ve tolerans değerleri üzerinde kalıntıya rastlanmamıştır. 1990 yılında İzmir ve Manisa bölgelerinden alınan üzüm örneklerinin % 26.3' ünde tolerans değerlerinin üzerinde parathion-methyl kalıntısı tespit edilmiştir. Ancak 1994 yılında alınan üzümlerde tolerans üstü kalıntıya rastlanmamıştır (Anonymous 1996a).

1996-1998 yılları arasında yine ülkemizin çeşitli bölgelerinden alınmış olan elma, armut, şeftali ve üzümünden oluşan toplam 809 adet örnekten 20 tanesinde toleransların üzerinde pestisit kalıntıları tespit edilmiştir (Anonymous 2002b).

Çelik (2001) tarafından İzmir'in Kemalpaşa ilçesi' nde yetiştirilen kirazlar üzerinde yapılan bir araştırmada toplam 18 kiraz örneğinde diazinon, dichlorvos, fenitrothion, fenthion, malathion, phosalone ve parathion-methyl kalıntıları incelenmiştir. İncelenen örneklerin 11 tanesinde pestisit kalıntısına rastlanmazken 7 örnekte değişen miktarlarda pestisit kalıntıları tespit edilmiştir. Kalıntı tespit edilen 3 örnekteki phosalone miktarı ile 1 örnekteki malathion miktarının tolerans değerlerini aştığı görülmüştür.

Durmuşoğlu (2002) tarafından 1999-2000 yılları arasında İzmir ilinde yürütülen bir çalışmada, çeşitli ilçe pazarlarından alınan 32 adet domates ve 32 adet hıyar örneğinde chlorpyrios-ethyl, diazinon, dichlorvos, malathion ve parathion-methyl kalıntıları araştırılmıştır. Domates örneklerinden 12 tanesinde pestisit kalıntısı tespit edilmiş, 1 örnekte dichlorvos, 1 örnekte chlorpyrifos-ethyl, 2 örnekte de parathion-methyl kalıntıları tolerans değerleri üzerinde bulunmuştur. Hıyar örneklerinin ise 14 tanesinde kalıntı tespit edilmiş, 2 örnekte tespit edilen dichlorvos miktarı tolerans değerinin üzerinde olmuştur.

Güncan (2003) tarafından 2002 yılında Bursa İli Mustafakemalpaşa İlçesi' nde yetiştirilen sanayi domatesleri üzerinde yürütülen bir çalışmada ise 30 adet örnek incelenmiştir. Bu örneklerde organik fosforlu insektisitlerden, chlorpyrifos-ethyl, diazinon, dichlorvos, fenitrothion, formothion, malathion, methamidophos, parathion-methyl ve pirimiphos-methyl etkili maddelerinin kalıntıları araştırılmıştır. İncelen örneklerden 10 tanesinde tolerans değerlerini aşmayan miktarlarda dichlorvos kalıntısı tespit edilmiştir. 10

örnekte ise domateste ruhsatlı olmayan methamidophos kalıntısına rastlanmıştır, 8 örnekte ise kalıntı miktarının tolerans değerinin üzerinde olduğu görülmüştür. İncelenen örneklerinde bir tanesinde ise tolerans değerini yaklaşık üç kat aşan miktarda parathion-methyl kalıntısı tespit edilmiştir.

Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından yürütülen ulusal kalıntı izleme projesi kapsamında 2006 yılında İstanbul İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'ne gelen 9 adet limon örneğinin 8 adedinde pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Bu örneklerde tespit edilen chlorpyrifos-ethyl, methidathion, bromopropylate ve dicofol kalıntıları tolerans sınırları altında bulunmaktadır. Ancak 7 adet örnekte limonda veya turuncgillerde ruhsatı ve kalıntı limiti bulunmayan parathion-methyl kalıntısı tespit edilmiştir (Anonymous 2006a).

2.2. Yurtdışında Yapılan Çalışmalar

Yurtdışında pestisit kalıntıları ile ilgili çalışmalar ülkemize göre daha eskiye dayanmakta ve daha geniş kapsamlı olarak ele alınmaktadır. Gelişmiş pek çok ülkede pestisit kalıntılarının izlenmesi bir devlet politikası olarak her yıl rutin olarak yapılmaktadır. Bu sayede çok daha fazla örnek üzerinden daha kapsamlı çalışmalar yapılabilmektedir.

Avustralya' da 1961 yılından beri her yıl yapılan ulusal kalıntı surveyi kapsamında yürütülen bir çalışmada 95 185 örmekte çeşitli insektisit, fungusit ve antibiyotik kalıntıları izlenmiş ve örneklerin % 1 (809)' inde tolerans değerlerini aşan miktarda kalıntıya rastlanmıştır (Anonymous 1996b).

Neidert ve Saschenbrecker (1996), Ocak 1992 ve Mart 1994 arasındaki 27 aylık periyotta Kanada' nın muhtelif bölgelerinden toplanan 21 982 sebze ve meyve örneğinde, 200' ün üzerinde pestisit kalıntı izleme çalışmasını yapmışlardır. Kanada' da üretilen ürünlerden alınan 5 784 örneğin 32 (% 0.55)' inde, ithal edilen ürünlerden alınan 16 198 örneğin ise 464 (% 2.86)' ünde ise toleransı geçen kalıntı miktarlarına rastlanmıştır.

Torres ve ark. (1997), 1994-1995 yıllarında yaptıkları bir araştırmada İspanya' nın Valencia kentinde üretilmiş olan yaklaşık 200 turuncgil örneğinde 12 adet organik fosforlu pestisit kalıntısını incelemişlerdir. Bu pestisitler carbophenothion, chlorpyrifos, chlorfenvinphos, diazinon, ethion, fenitrothion, malathion, methidation, parathion-methyl, phosmet, quinalphos, ve tetradifon' dan oluşmaktadır. Analize alınan örneklerin % 32.25' inde pestisit kalıntısı tespit edilmiş, bunların % 6.9' u Avrupa Birliğinin maksimum kalıntı limitleri üzerinde olmuştur. Örneklerde maksimum kalıntı limitlerini aşan miktarlarda

carbophenothion, ethion, methidathion ve parathion-methyl tespit edilmiştir. Kalıntı limitlerinin altında olmak kaydıyla diazinon dışındaki pestisitlere de sıklıkla rastlandığı bildirilmektedir.

Fernandez ve ark. (2001), tarafından İspanya' nın Valencia kentinde 150 adet portakal ve mandalina örneğinde yapılan bir izleme çalışmasında ise örneklerin 118' inde pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Ancak bu kalıntıların büyük bölümü hasat sonrası uygulanan fungusitlere aittir. Hasat öncesi kullanılan ve insektisit özelliği olan dicofol 28 örnekte, chlorpyrifos-ethyl 19 örnekte, endosulfan ise 11 örnekte tespit edilmiştir. Toplam 6 örnekte tolerans değerleri üzerinde pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Bu kalıntılardan 5 adedi chlorpyrifos-ethyl, 1 adedi ise dicofol olmuştur.

Hollanda' da 2001 yılında pek çok örnek ve pestisit ele alındığı bir izleme çalışması yürütülmüştür. Bu çalışmada incelenen 42 greyfurt örneğinde tolerans değerlerini aşan 6 adet pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Yine aynı çalışmada 24 limon örneği incelenmiş ve tolerans değerlerini aşan miktarda 3 adet pestisit kalıntısı tespit edilmiştir (Anonymous 2002c).

Belçika' da 2005 yılında yapılan bir çalışmada 1322 sebze ve meyve numunesinde pestisit kalıntıları incelenmiş ve örneklerin % 44' ünde kalıntıya rastlanmamıştır. 104 örnekte ise tolerans değerleri üzerinde kalıntı tespit edilmiştir. Bu çalışmada incelenen turunçgil örneklerinin % 7' sinde tolerans değerleri üzerinde kalıntı tespit edilmiştir (Anonymous 2005a).

Ortelli ve ark. (2005), 2003 yılında İsviçre' nin Cenevre kentindeki marketlerden alınan 133 tanesi limondan oluşan toplam 240 adet turunçgil numunesi üzerinde bir araştırma yapmışlardır. Analize alınan 240 örnekten 164 adedi klasik tarımsal ürün, 53 adedi hasat sonrası işlem görmemiş ürün ve 23 adedi organik ürünlerden oluşmuştur. Yapılan analizler neticesinde 164 klasik tarım ürünü örneğinden 155 tanesinde pestisit kalıntısına rastlanmış ve bunların 3 adedinin tolerans değerleri üzerinde olduğu görülmüştür. 53 adet hasat sonrası işlem görmeyen ürün örneğinden ise 49 tanesinde pestisit kalıntıları tespit edilmiş ve bunların 21 tanesinin tolerans değerleri üzerinde olduğu tespit edilmiştir. 23 organik ürün örneğinden 3 tanesinde çeşitli pestisit kalıntılarına rastlanmıştır. Örneklerin tamamında tespit edilen pestisit kalıntıları büyük oranda hasat sonrası fungusitlerden oluşmaktadır. Ancak bununla birlikte toplam 68 örnekte chlorpyrifos-ethyl kalıntısına rastlanmış, 3 örnekteki kalıntı miktarının ise limitleri aştığı tespit edilmiştir.

Berrada ve ark. (2006), 2001 ile 2003 yılları arasında İspanya' nın Valencia şehrinde yaptıkları bir araştırmada 74' ü portakal ve 232' si mandalınadan oluşan toplam 634 meyve örneğinde 15 adet pestisit kalıntısını incelemişlerdir. Yapılan analizler neticesinde tüm örneğlerin % 43' ünde pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Maksimum kalıntı limitlerini aşan örnek sayısı ise % 5 olmuştur. Portakal örneklerinin 31 tanesinde tolerans sınırlarını aşmayan miktarlarda fenthion, malathion, methidathion ve fenitrothion kalıntıları tespit edilmiştir. Mandalina örneklerinin ise 132 tanesinde chlorpyrifos-methyl, fenthion, malathion, methidathion ve fenitrothion kalıntıları tespit edilmiş ve 3 örnekte tolerans sınırları üzerinde kalıntıya rastlanmıştır.

2005 yılında Avrupa Birliği, Norveç, İzlanda ve Liechtenstein ölkelerini kapsayan bitkisel kaynaklı ürünlerde pestisit kalıntılarını izlemeye yönelik oldukça geniş kapsamlı bir proje yürütölmüştür. Proje kapsamında incelenen 62 569 örneğın % 92' si taze ve dondurulmuş ürünlerden, % 8' i ise işlenmiş ürünlerden oluşmuştur. İncelemeye alınan örneğlerin % 53.4' ünde pestisit kalıntısı tespit edilememiş, % 41' inde ise maksimum kalıntı limitlerinin altında ya da maksimum kalıntı limitlerine eşit miktarda pestisit kalıntıları tespit edilmiştir. Örneğlerin % 4.7' sinde ise tolerans değerleri üzerinde pestisit kalıntıları tespit edilmiştir (Anonymous 2007d).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Örneklerin alınması

Analiz için, Bursa şehir merkezinde bulunan 3 adet süper market ve 3 adet semt pazarından oluşan toplam 6 noktadan 2007 yılı Eylül ayından başlayarak 2008 yılı Şubat ayı da dahil olmak üzere 6 ay boyunca her ayın son haftasında birer örnek alınmıştır. Böylece toplam 36 adet limon örneği incelenmiştir. Örnekler Anonymous (2006b)' a göre her biri en az 1 kg (en az 10 adet) olacak şekilde alınmıştır. Alınan örnekler analiz edilinceye kadar +4°C' de muhafaza edilmiştir.

Alınan örnekler yazımda kolaylık olması amacı ile belirli bir sistem dahilinde kodlanmıştır. Kodlama, örneğin alındığı noktaya ve alındığı aya göre yapılmıştır. Alınan tüm örneklerin kodları ve alındığı tarihler aşağıdaki çizelge 3.1' de görülmektedir.

Çizelge 3.1. Alınan örneklerin kodları ve alınış tarihleri

Örnek Kodu	Alındığı Tarih	Örnek Kodu	Alındığı Tarih
Market-A09	28.09.2007	Market-A12	28.12.2007
Market-B09	28.09.2007	Market-B12	28.12.2007
Market-C09	28.09.2007	Market-C12	28.12.2007
Pazar-A09	30.09.2007	Pazar-A12	30.12.2007
Pazar-B09	29.09.2007	Pazar-B12	29.12.2007
Pazar-C09	26.09.2007	Pazar-C12	26.12.2007
Market-A10	26.10.2007	Market-A01	28.01.2008
Market-B10	26.10.2007	Market-B01	29.01.2008
Market-C10	26.10.2007	Market-C01	29.01.2008
Pazar-A10	28.10.2007	Pazar-A01	27.01.2008
Pazar-B10	25.10.2007	Pazar-B01	27.01.2008
Pazar-C10	24.10.2007	Pazar-C01	30.01.2008
Market-A11	29.11.2007	Market-A02	27.02.2008
Market-B11	29.11.2007	Market-B02	26.02.2008
Market-C11	29.11.2007	Market-C02	28.02.2008
Pazar-A11	25.11.2007	Pazar-A02	24.02.2008
Pazar-B11	27.11.2007	Pazar-B02	26.02.2008
Pazar-C11	28.11.2007	Pazar-C02	27.02.2008

3.1.2. Pestisitlerin seçimi

Bu araştırmada farklı gruplardan toplam 100 adet insektisit kalıntıları izlenmiştir. Kalıntısı izlenecek pestisitlerin seçiminde analizlerin yapılacağı laboratuvar olan Bursa Gıda Kontrol ve Merkez Araştırma Enstitüsü Kalıntı Laboratuvarında analizi yapılabilen insektisitler dikkate alınmıştır. Bu insektisitlerin birçoğu limonda veya turunęgillerde ruhsatlı olmadığı halde ruhsatsız ve hatalı kullanımlar da dikkate alınarak genel bir izleme amaçlanmıştır. Araştırmada izlemeye alınan pestisitlerin yapıları ve etki grupları ile ilgili bilgiler çizelge 3.2' de verilmiştir.

Araştırmaya konu olan 100 adet insektisitten yalnızca buprofezin, bromopropylate, dicofol, fenazaquin, tetradifon, pyriproxyfen ve pirimicarb olmak üzere 7 adedi, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü tarafından hazırlanan Ruhsatlı Zirai Mücadele İlaçları Kataloğunda turunęgillerde çeşitli zararlılara karşı tavsiye edilmektedir (Anonymous 2002a).

Çizelge 3.2. İzlemeye alınan pestisitlerin yapıları ve etki grupları

No	Pestisit Adı	Pestisit Grubu	Etki Grubu
1	2,4-DDD	Organik Klorlu	İnsektisit
2	2,4-DDE	Organik Klorlu	İnsektisit
3	2,4-DDT	Organik Klorlu	İnsektisit
4	4,4-DDD	Organik Klorlu	İnsektisit
5	4,4-DDE	Organik Klorlu	İnsektisit
6	4,4-DDT	Organik Klorlu	İnsektisit
7	Acephate	Organik Fosforlu	İnsektisit
8	Acrinathrin	Sentetik Piretroid	Akarisit-İnsektisit
9	Aldrin	Organik Klorlu	İnsektisit
10	Alpha-HCH	Organik Klorlu	İnsektisit
11	AlphaEndosulfan	Organik Klorlu	İnsektisit
12	Amitraz	Amin ve Hidrazin Türevleri	Akarisit-Insektisit
13	Azinphos-ethyl	Organik Fosforlu	Akarisit-Insektisit
14	Azinphos-methyl	Organik Fosforlu	İnsektisit
15	Beta-Endosulfan	Organik Klorlu	İnsektisit
16	Beta-HCH	Organik Klorlu	İnsektisit
17	Bifenthrin	Sentetik Piretroid	Akarisit-İnsektisit
18	Bromophos-ethyl	Organik Fosforlu	İnsektisit
19	Bromophos-methyl	Organik Fosforlu	İnsektisit
20	Bromopropylate*	Halojen ve Oksijenliler	Akarisit
21	Buprofezin*	Diğer	Akarisit-İnsektisit
22	Cadusafos	Organik Fosforlu	İnsektisit-Nematisit
23	Carbaryl	Karbamatlar	İnsektisit
24	Carbofuran	Karbamatlar	İnsektisit-Nematisit
25	Chlorfenvinphos	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
26	Chlorpyrifos-ethyl	Organik Fosforlu	İnsektisit
27	Chlorpyrifos-methyl	Organik Fosforlu	İnsektisit
28	Coumaphos	Organik Fosforlu	İnsektisit
29	Cyfluthrin	Sentetik Piretroid	İnsektisit
30	Cypermethrin	Sentetik Piretroid	İnsektisit
31	Delta-HCH	Organik Klorlu	İnsektisit
32	Deltamethrin	Sentetik Piretroid	İnsektisit
33	Demeton-S-methyl	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
34	Diazinon	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
35	Dichlorvos	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
36	Dicofol*	Organik Klorlu	Akarisit
37	Dicrotophos	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
38	Dieldrin	Organik Klorlu	İnsektisit
39	Dimetfox	Diğer	Akarisit-İnsektisit
40	Dimethoate	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
41	Disulfoton	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
42	Endosulfan sulfate	Organik Klorlu	İnsektisit
43	Endrin	Organik Klorlu	İnsektisit
44	Esfenvalerate	Sentetik Piretroid	Akarisit-İnsektisit
45	Ethion	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
46	Ethoprophos	Organik Fosforlu	İnsektisit-Nematisit
47	Etrimfos	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
48	Fenazaquin*	Diğer	Akarisit
49	Fenclorphos	Organik Fosforlu	İnsektisit
50	Fenitrothion	Organik Fosforlu	İnsektisit

Çizelge 3.2.' nin devamı

No	Pestisit Adı	Pestisit Grubu	Etki Grubu
51	Fenpropathrin	Sentetik Piretroid	Akarisit-İnsektisit
52	Fenthion	Organik Fosforlu	İnsektisit
53	Fenvalerate	Sentetik Piretroid	Akarisit-İnsektisit
54	Fonofos	Organik Fosforlu	İnsektisit
55	Formothion	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
56	Fosthiazate	Organik Fosforlu	İnsektisit-Nematisit
57	Gamma-HCH	Organik Klorlu	İnsektisit
58	Heptachlor	Organik Klorlu	İnsektisit
59	Heptenophos	Organik Fosforlu	İnsektisit
60	Iodofenphos	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
61	Isazofos	Organik Fosforlu	İnsektisit-Nematisit
62	Isofenphos	Organik Fosforlu	İnsektisit
63	Lambda-Cyhalothrin	Sentetik Piretroid	İnsektisit
64	Leptophos	Diğer	İnsektisit
65	Malathion	Organik Fosforlu	İnsektisit
66	Mecarbam	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
67	Mephosfolan	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
68	Methacrifos	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
69	Methamidophos	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
70	Methidathion	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
71	Methiocarb	Karbamatlar	İnsektisit
72	Mevinphos	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
73	Monocrotophos	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
74	Omethoate	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
75	Paraoxon ethyl	Organik Fosforlu	İnsektisit
76	Paraoxon methyl	Organik Fosforlu	İnsektisit
77	Parathion-ethyl	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
78	Parathion-methyl	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
79	Permethrin	Sentetik Piretroid	İnsektisit
80	Phenthoate	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
81	Phorate	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
82	Phosalone	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
83	Phosmet	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
84	Phosphamidon	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
85	Pirimicarb*	Karbamatlar	İnsektisit
86	Pirimiphos-ethyl	Organik Fosforlu	İnsektisit
87	Pirimiphos-methyl	Organik Fosforlu	İnsektisit
88	Profenofos	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
89	Propoxur	Karbamatlar	İnsektisit
90	Prothiophos	Organik Fosforlu	İnsektisit
91	Pyridaphenthion	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
92	Pyriproxyfen*	Diğer	İnsektisit
93	Quinalphos	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
94	Sulfotep	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
95	Sulprofos	Organik Fosforlu	İnsektisit
96	Terbufos	Organik Fosforlu	İnsektisit-Nematisit
97	Tetrachlorvinphos	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
98	Tetradifon*	Kükürtlüler	Akarisit
99	Thiometon	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
100	Triazophos	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit

*Turunçgillerde çeşitli zararlılara karşı tavsiye edilen pestisitler

3.1.3. Pestisit standartları

Çalışmada kullanılan pestisit standartlarının tamamı laboratuvar kullanımına uygun özelliklerde, yüksek saflıkta, sertifikalı standart maddelerdir. Bu çalışmada Dr. Ehrenstorfer marka pestisit standartları kullanılmıştır. Bu standartların tamamı saf olarak satın alındıktan sonra gaz kromatografisine uygun özellikte asetonitril ile gerekli konsantrasyonlara seyreltilmiş ve uygun karışımlar haline getirilerek kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

Pestisit kalıntılarının tespitinde kullanılan birçok farklı analiz yöntemi bulunmaktadır. Ülkemizde kullanılmakta olan pestisit kalıntı analiz metotları Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından 1998 yılında derlenmiştir (Anonymous 1998). Bu eserde tekli ve çoklu kalıntı analiz yöntemlerinden bahsedilmektedir. Ayrıca yurt dışında kullanılmakta olan pestisit kalıntı analiz yöntemleri de bir kitapta toplanmıştır (Anonymous 2003). Bu kaynaklar ışığında, analizlerin yapılacağı laboratuvarın imkanları, analiz edilecek örnekler ve kalıntısı aranacak pestisitler değerlendirilerek, bu çalışmada çoklu kalıntı analiz metotlarından biri olan Quechers (Lehotay et al. 2005) metodu kullanılmıştır.

3.2.1. Kalibrasyon çalışmaları

Analizi yapılacak olan tüm insektisitlerin sertifikalı saf standartlarından 0.01 g tartılarak 10 ml asetonitril içerisinde çözülmüştür. Böylece her bir pestisitinin 1000 ppm konsantrasyonunda stok çözeltileri elde edilmiştir. Daha sonra insektisitler tespit edilebildikleri dedektörlere göre bir araya karıştırılarak standart karışımları (mix) oluşturulmuştur.

Analize alınan 100 adet pestisit farklı molekül yapıları gereği 3 ayrı dedektörde tespit edilebilmektedir. Bunlar Electron Capture Detector (ECD), Nitrogen Phosphorus Detector (NPD) ve Flame Photometric Detector (FPD) olarak adlandırılan dedektörlerdir.

Bu dedektörlerde farklı kimyasal özelliklere sahip pestisitlerin tespiti ve miktarsal tayini yapılabilmektedir. Bu amaçla her bir dedektörde çalışılacak pestisit standartlarından kromatografik olarak birbirlerinden ayrılanlar bir araya karıştırılarak standart karışımları elde edilmiştir. Bu karışımlar, daha önce hazırlanan stok standart çözeltilerinin her birinden 0.2 ml alınarak 10 ml'lik bir balonjoje içerisinde bir araya karıştırılması ve daha sonra karışımın hacminin asetonil ile 10 ml'ye tamamlanması yoluyla elde edilmiştir. Oluşan standart karışımının konsantrasyonu 20 ppm' dir. Daha sonra bu karışım kalibrasyon işlemlerinde kullanılacak olan 10, 25, 50, 100 ve 250 ppb'lik konsantrasyonlara seyreltilmiştir. Bu

seyreltme işleminde çözücü olarak daha önceden analizi yapılmış olan ve içerisinde herhangi bir pestisit kalıntısı bulundurmeyen domates ekstraktı kullanılmıştır. Bu yöntem “matrix-matched kalibrasyon” olarak isimlendirilmekte ve bu araştırmada kullanılmakta olan analiz yönteminde (Quechers) de vurgulanmaktadır (Lehotay ve ark. 2005).

3.2.1.1. ECD kalibrasyon çalışmaları

İzlemeye alınan pestisitlerden 30 adedinin tespit işlemi ECD ile yapılmıştır. Bu 30 pestisitten gaz kromatografisinde alıkonma zamanları aynı olanlar bulunduğundan, kromatografik olarak ayırımın sağlanabilmesi amacıyla iki farklı karışım oluşturulmuştur. Bu karışımlar ECD1 ve ECD2 olarak adlandırılmıştır. Her bir karışım içerisinde bulunan pestisitler ve bazı özellikleri çizelge 3.3 ve çizelge 3.4’ de verilmiştir.

Çizelge 3.3. ECD1 karışımını oluşturan pestisitler

No	Pestisit Adı	Mix	Tespit Limiti (mg/kg)	Pestisit grubu	Etki Grubu
1	2,4-DDD	ECD1	0,010	Organik Klorlu	İnsektisit
2	2,4-DDE	ECD1	0,010	Organik Klorlu	İnsektisit
3	2,4-DDT	ECD1	0,010	Organik Klorlu	İnsektisit
4	4,4-DDD	ECD1	0,010	Organik Klorlu	İnsektisit
5	4,4-DDE	ECD1	0,010	Organik Klorlu	İnsektisit
6	4,4-DDT	ECD1	0,010	Organik Klorlu	İnsektisit
7	Aldrin	ECD1	0,010	Organik Klorlu	İnsektisit
8	Alpha-HCH	ECD1	0,010	Organik Klorlu	İnsektisit
9	AlphaEndosulfan	ECD1	0,010	Organik Klorlu	İnsektisit
10	Beta-Endosulfan	ECD1	0,010	Organik Klorlu	İnsektisit
11	Beta-HCH	ECD1	0,010	Organik Klorlu	İnsektisit
12	Bifenthrin	ECD1	0,010	Sentetik Piredroid	Akarisit-İnsektisit
13	Bromopropylate	ECD1	0,010	Halojen ve Oksijenliler	Akarisit
14	Chlorfenvinphos	ECD1	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
15	Cyfluthrin	ECD1	0,010	Sentetik Piredroid	İnsektisit
16	Cypermethrin	ECD1	0,010	Sentetik Piredroid	İnsektisit
17	Delta-HCH	ECD1	0,010	Organik Klorlu	İnsektisit
18	Deltamethrin	ECD1	0,010	Sentetik Piredroid	İnsektisit
19	Dieldrin	ECD1	0,010	Organik Klorlu	İnsektisit
20	Endosulfan sulfat	ECD1	0,010	Organik Klorlu	İnsektisit
21	Endrin	ECD1	0,010	Organik Klorlu	İnsektisit
22	Fenpropathrin	ECD1	0,010	Sentetik Piredroid	Akarisit-İnsektisit
23	Fenvalerate	ECD1	0,010	Sentetik Piredroid	Akarisit-İnsektisit
24	Gamma-HCH	ECD1	0,010	Organik Klorlu	İnsektisit
25	Heptachlor	ECD1	0,010	Organik Klorlu	İnsektisit
26	Permethrin	ECD1	0,015	Sentetik Piredroid	İnsektisit
27	Tetradifon	ECD1	0,010	Kükürtlüler	Akarisit

Çizelge 3.4. ECD2 karışımını oluşturan pestisitler

No	Pestisit Adı	Karışım Adı	Tespit Limiti (mg/kg)	Pestisit grubu	Etki Grubu
1	Dicofol	ECD2	0,010	Organik Klorlu	Akarisit
2	Esfenvalerate	ECD2	0,010	Sentetik Piredroid	Akarisit-İnsektisit
3	Lambda-Cyhalothrin	ECD2	0,010	Sentetik Piredroid	İnsektisit

3.2.1.2. FPD kalibrasyon çalışmaları

Araştırma kapsamına alınan pestisitlerden 59 adedinin ise tespit işlemi FPD ile yapılmıştır. Yine kromatografik olarak ayırımın sağlanması amacıyla bu pestisitler iki farklı karışım halinde çalışılmıştır. Bu karışımlar FPD1 ve FPD2 olarak isimlendirilmiştir. Her bir karışımı oluşturan pestisitler ve bazı özellikleri çizelge 3.5. ve 3.6.'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. FPD1 karışımını oluşturan pestisitler

No	Pestisit Adı	Karışım Adı	Tespit Limiti (mg/kg)	Pestisit Grubu	Etki Grubu
1	Acephate	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit
2	Azinphos-ethyl	FPD1	0,025	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
3	Azinphos-methyl	FPD1	0,030	Organik Fosforlu	İnsektisit
4	Bromophos-ethyl	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit
5	Bromophos-methyl	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit
6	Cadusafos	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit-Nematisit
7	Chlorpyrifos-ethyl	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit
8	Chlorpyrifos-methyl	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit
9	Coumaphos	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit
10	Diazinon	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
11	Dichlorvos	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
12	Dimethoate	FPD1	0,015	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
13	Ethion	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
14	Ethoprophos	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit-Nematisit
15	Fonofos	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit
16	Heptenophos	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit
17	Iodofenphos	FPD1	0,020	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
18	Isazofos	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit-Nematisit
19	Malathion	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit
20	Methamidophos	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
21	Methidathion	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
22	Mevinphos	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
23	Monocrotophos	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
24	Parathion-ethyl	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
25	Parathion-methyl	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
26	Phenthoate	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
27	Phorate	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
28	Phosalone	FPD1	0,015	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
29	Pirimiphos-ethyl	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit
30	Pirimiphos-methyl	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit
31	Prothiophos	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit
32	Quinalphos	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
33	Terbufos	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit-Nematisit
34	Triazophos	FPD1	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit

Çizelge 3.6. FPD2 karışımını oluşturan pestisitler

No	Pestisit Adı	Karışım Adı	Tespit Limiti (mg/kg)	Pestisit Ggrubu	Etki Grubu
1	Demeton-S-methyl	FPD2	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
2	Dicrctophos	FPD2	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
3	Dimefox	FPD2	0,010	Diğer	Akarisit-İnsektisit
4	Disulfoton	FPD2	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
5	Etrimfos	FPD2	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
6	Fenchlorphos	FPD2	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit
7	Fenitrothion	FPD2	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit
8	Fenthion	FPD2	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit
9	Formothion	FPD2	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
10	Fosthiazate	FPD2	0,015	Organik Fosforlu	İnsektisit-Nematisit
11	Isofenphos	FPD2	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit
12	Leptophos	FPD2	0,010	Diğer	İnsektisit
13	Mecarbam	FPD2	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
14	Mephosfolan	FPD2	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
15	Methacrifos	FPD2	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
16	Omethoate	FPD2	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
17	Paraoxon ethyl	FPD2	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit
18	Paraoxon methyl	FPD2	0,015	Organik Fosforlu	İnsektisit
19	Phosmet	FPD2	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
20	Phosphamidon	FPD2	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
21	Pyridaphenthion	FPD2	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
22	Sulfotep	FPD2	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
23	Sulprofos	FPD2	0,010	Organik Fosforlu	İnsektisit
24	Tetrachlorvinphos	FPD2	0,020	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
25	Thiometon	FPD2	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit

3.2.1.3. NPD kalibrasyon çalışmaları

İzlemeye alınan pestisitlerin 11 adedinin tespit işlemi yapılarında azot bulundurmaları sebebiyle NPD ile yapılmıştır. Bu 11 pestisit için tek bir karışımda kromatografik ayırım sağlanamadığından bu pestisitler iki farklı karışıma ayrılarak çalışılmıştır. Bu karışımlar NPD1 ve NPD2 olarak isimlendirilmiştir. Çizelge 3.7 ve 3.8’ de her bir karışım içerisindeki pestisitler ve bazı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.7. NPD1 karışımını oluşturan pestisitler

No	Pestisit Adı	Karışım Adı	Tespit Limiti (mg/kg)	Pestisit Grubu	Etki Grubu
1	Acrinathrin	NPD1	0,050	Sentetik Piredroid	Akarisit-İnsektisit
2	Amitraz	NPD1	0,020	Amin ve Hidrazin Türevleri	Akarisit-İnsektisit
3	Buprofezin	NPD1	0,020	Diğer	Akarisit-İnsektisit
4	Carbaryl	NPD1	0,020	Karbamatlar	İnsektisit
5	Carbofuran	NPD1	0,020	Karbamatlar	İnsektisit-Nematisit
6	Fenazaquin	NPD1	0,020	Diğer	Akarisit
7	Methiocarb	NPD1	0,020	Karbamatlar	İnsektisit
8	Pirimicarb	NPD1	0,020	Karbamatlar	İnsektisit
9	Pyriproxyfen	NPD1	0,010	Diğer	İnsektisit

Çizelge 3.8. NPD2 karışımını oluşturan pestisitler

No	Pestisit Adı	Karışım Adı	Tespit Limiti (mg/kg)	Pestisit Grubu	Etki Grubu
1	Profenofos	NPD2	0,010	Organik Fosforlu	Akarisit-İnsektisit
2	Propoxur	NPD2	0,020	Karbamatlar	İnsektisit

3.2.2. Geri kazanım (recovery) çalışmaları

Çalışmada izlemeye alınan pestisitlerin, kullanılacak olan ekstraksiyon yöntemi ile numuneden ne ölçüde ekstrakte edilebildiği geri kazanım çalışmaları ile tespit edilebilmektedir. Geri kazanım çalışması, daha önceden analizi yapılmış olan ve içinde pestisit kalıntısı bulunmadığı kesin olarak bilinen bir örneğe belirli miktarda pestisit standardı eklenmesi ve daha sonra normal bir numune gibi analiz edilmesi şeklinde yapılmaktadır. Hazırlanan örnekte tespit edilen pestisit kalıntılarının miktarının çalışmanın başında örneğe katılan miktara oranı geri kazanım oranını vermektedir. Böylece analizi yapılacak her bir pestisit için kullanılacak analiz yöntemleri ile hangi oranda tespit edilebildiği belirlenmiştir. Bu çalışmanın yürütüldüğü laboratuvar koşullarında, izlemeye alınan tüm pestisitlerin taze meyve-sebze ürünlerinde geri kazanım çalışmaları daha önceden yapılmış olduğundan tekrar geri kazanım çalışması yapılmamıştır. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen değerler çizelge 3.9' da verilmiştir.

Çizelge 3.9. İzlemeye alınan pestisitlerin geri kazanım oranları

Sıra No	Pestisit Adı	Geri Kazanım Aralığı(%)	Sıra No	Pestisit Adı	Geri Kazanım Aralığı(%)
1	2,4-DDD	83-105	51	Fenpropathrin	94-109
2	2,4-DDE	82-109	52	Fenthion	79-108
3	2,4-DDT	77-109	53	Fenvalerate	87-105
4	4,4-DDD	88-106	54	Fonofos	91-106
5	4,4-DDE	81-108	55	Formothion	79-100
6	4,4-DDT	80-108	56	Fosthiazate	73-104
7	Acephate	71-108	57	Gamma-HCH	72-108
8	Acrinathrin	104-121	58	Heptachlor	86-107
9	Aldrin	82-110	59	Heptenophos	81-109
10	Alpha-HCH	79-109	60	Iodofenphos	79-97
11	Alpha-Endosulfan	83-108	61	Isazofos	92-109
12	Amitraz	47-83	62	Isofenphos	87-104
13	Azinphos-ethyl	75-109	63	Lambda-Cyhalothrin	85-99
14	Azinphos-methyl	65-75	64	Leptophos	81-94
15	Beta-Endosulfan	87-107	65	Malathion	90-109
16	Beta-HCH	83-107	66	Mecarbam	84-105
17	Bifenthrin	94-108	67	Mephosfolan	79-105
18	Bromophos-ethyl	95-106	68	Methacrifos	77-89
19	Bromophos-methyl	83-109	69	Methamidophos	95-105
20	Bromopropylate	93-108	70	Methidathion	70-106
21	Buprofezin	101-106	71	Methiocarb	73-97
22	Cadusafos	86-107	72	Mevinphos	87-107
23	Carbaryl	67-112	73	Monocrotophos	73-107
24	Carbofuran	112-143	74	Omethoate	72-110
25	Chlorfenvinphos	78-108	75	Paraoxon ethyl	78-107
26	Chlorpyrifos-ethyl	87-106	76	Paraoxon methyl	73-110
27	Chlorpyrifos-methyl	76-106	77	Parathion-ethyl	91-109
28	Coumaphos	73-107	78	Parathion-methyl	70-102
29	Cyfluthrin	90-105	79	Permethrin	90-107
30	Cypermethrin	79-95	80	Phenthoate	78-108
31	Delta-HCH	82-105	81	Phorate	87-107
32	Deltamethrin	82-101	82	Phosalone	71-107
33	Demeton-S-methyl	83-107	83	Phosmet	71-97
34	Diazinon	92-107	84	Phosphamidon	79-108
35	Dichlorvos	84-105	85	Pirimicarb	106-118
36	Dicofol	78-107	86	Pirimiphos-ethyl	94-108
37	Dicrotophos	78-105	87	Pirimiphos-methyl	92-109
38	Dieldrin	80-110	88	Profenofos	72-93
39	Dimefox	73-104	89	Propoxur	85-96
40	Dimethoate	71-107	90	Prothiophos	95-106
41	Disulfoton	71-109	91	Pyridaphenthion	81-105
42	Endosulfan sulfate	83-109	92	Pyriproxyfen	95-105
43	Endrin	82-108	93	Quinalphos	86-99
44	Esfenvalerate	83-98	94	Sulfotep	72-95
45	Ethion	89-109	95	Sulprofos	81-107
46	Ethoprophos	88-109	96	Terbufos	89-104
47	Etrimfos	86-103	97	Tetrachlorvinphos	73-106
48	Fenazaquin	98-105	98	Tetradifon	87-106
49	Fenclorphos	87-102	99	Thiometon	72-106
50	Fenitrothion	83-109	100	Triazophos	81-107

3.2.3. Quechers çoklu kalıntı analiz yöntemi

Yöntem temel olarak ekstraksiyon ve temizleme olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır.

Analize alınacak olan yaklaşık 1 kg (en az 10 adet) numunenin tamamı öncelikle bir blender yardımıyla homojenize edilmiştir. Daha sonra homojen hale gelen numunedan 15 g tartılarak 50 ml'lik santrifüj tüpüne konulmuştur. Üzerine 15 ml %1 asetik asit (HAc) içeren asetonitril (MeCN), 6 g susuz magnezyum sülfat ($MgSO_4$) ve 1.5 g susuz sodyum asetat (NaAc) ilave edilmiştir. Santrifüj tüpünün kapağı kapatıldıktan sonra 1 dakika süreyle kuvvetlice çalkalanmıştır. Çalkalama işlemi tamamlandıktan sonra tüp santrifüje konularak dakikada 5000 devir hızda 1 dakika süreyle santrifüj edilmiştir. Böylece ekstraksiyon işlemi tamamlanmıştır (Lehotay ve ark. 2005).

Santrifüj işlemi sonrasında tüp içerisinde oluşan üst fazdan 5 ml alınmış ve temizleme işlemi için 10 ml'lik başka bir santrifüj tüpüne aktarılmıştır. Daha sonra üzerine 6 g susuz magnezyum sülfat ve 0.25 g primer sekonder amin (PSA) ilave edilmiştir. Ağzı kapatılan tüp yaklaşık 20 saniye çalkalanmış ve yine 5000 devirde 1 dakika süreyle santrifüj edilmiştir (Lehotay et al. 2005). Böylece temizleme işlemi de tamamlanmıştır. Tüp içerisinde santrifüj sonrası oluşan üst faz alınarak gaz kromatografiye verilmek üzere 2 ml'lik cam viallere konulmuştur.

3.2.4. Örneklerin gaz kromatografisi ile analizi

Ekstraksiyon ve temizleme işlemleri tamamlanmış olan numuneler farklı yapılardaki pestisitlerin tespit edilebilmesi amacıyla 3 farklı dedektör ile incelenmiştir. Ayrıca doğrulama amacıyla gaz kromatografisi kütle spektrometresine de enjeksiyon yapılmıştır.

Çalışmada iki adet gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Bu cihazlardan bir tanesinde ECD ve FPD değerinde ise NPD bulunmaktadır. Üzerinde ECD ve FPD bulunan gaz kromatografisi cihazının çalışma şartları aşağıdaki gibidir.

Cihaz:	Agilent 6890 GC
Kolon fırını şartları:	50 °C başlama sıcaklığında 1,1 dakika bekletilir, 25 °C/dakika artışla 150 °C'ye ısıtılır, 3 °C/dakika artışla 200 °C'ye ısıtılır, 8 °C/dakika artışla 280 °C'ye ısıtılır ve 10 dakika bekletilir.

FPD'ye bağlı bulunan inlet, kolon ve FPD'nin çalışma şartları:

İnlet:	PTV
İnlet mode:	Solvent vent
İnlet sıcaklık programı:	60 °C başlama sıcaklığında 0,5 dakika bekletilir, 200 °C/dakika artışla 250 °C'ye ısıtılır ve 10 dakika bekletilir.
İnlet basıncı:	26,24 psi
Taşıyıcı gaz tipi:	Helyum
Kolon tipi:	DB-35 %35 Phenyl methyl siloxane(30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
FPD sıcaklığı:	220 °C
Hidrojen akış hızı:	150 ml/dakika
Kuru hava akış hızı:	110 ml/dakika
Make up gaz tipi:	Azot
Kolon + make up akışı:	60 ml/dakika

ECD'ye bağlı bulunan inlet, kolon ve ECD'nin çalışma şartları:

İnlet:	Split/Splitless
İnlet mode:	Splitless
İnlet sıcaklığı:	250 °C
İnlet basıncı:	26,40 psi
Taşıyıcı gaz tipi:	Helyum
Kolon tipi:	HP-5MS %5 Phenyl methyl siloxane(35 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
ECD sıcaklığı:	300 °C
Make up gaz tipi:	Azot
Kolon + make up akışı:	25 ml/dakika

NPD'nin takılı bulunduğu gaz kromatografisinin çalışma şartları ise aşağıdaki gibidir:

Cihaz:	Agilent 6890 GC
Kolon fırını şartları:	50 °C başlama sıcaklığında 2 dakika bekletilir, 25 °C/dakika artışla 190 °C'ye ısıtılır, 5 °C/dakika artışla 270 °C'ye ısıtılır ve 27 dakika bekletilir.

NPD'ye bağlı bulunan inlet, kolon ve NPD'nin çalışma şartları:

İnlet:	PTV
İnlet mode:	Solvent vent
İnlet sıcaklık programı:	60 oC başlama sıcaklığında 0,5 dakika bekletilir, 400 °C/dakika artışla 250 °C'ye ısıtılır ve 10 dakika bekletilir.
İnlet basıncı:	26,20 psi
Taşıyıcı gaz tipi:	Helyum
Kolon tipi:	DB-35 MS %35 Phenyl methyl siloxane(30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
NPD sıcaklığı:	325 oC
Hidrojen akışı:	3 ml/dakika
Kuru hava akışı:	60 ml/dakika
Make up gaz tipi:	Helyum
Kolon + make up akışı:	6 ml/dakika

Tespit edilen pestisitlerin doğrulanması amacıyla kullanılan gaz kromatografisi kütle spektrometresinin çalışma koşulları ise aşağıda verilmiştir.

Cihaz:	Agilent 6890 Network GC + 5973 İnert MS-Mass selective detector
Kolon fırını şartları:	50 °C başlama sıcaklığında 1,05 dakika bekletilir, 25 °C/dakika artışla 150 °C'ye ısıtılır, 3 °C/dakika artışla 200 °C'ye ısıtılır, 8 °C/dakika artışla 280 °C'ye ısıtılır ve 15 dakika bekletilir.
İnlet:	PTV
İnlet mode:	Solvent vent
İnlet sıcaklık programı:	60 °C başlama sıcaklığında 0,5 dakika bekletilir, 200 °C/dakika artışla 250 °C'ye ısıtılır ve 10 dakika bekletilir.
İnlet basıncı:	18,20 psi
Taşıyıcı gaz tipi:	Helyum
Kolon tipi:	HP-5MS % 5Phenyl methyl siloxane(30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
Transfer line sıcaklığı:	280 °C
MS mode:	SIM(Selected ion monitoring)

Çalışma süresince her ay alınan 6 adet numunenin ekstraksiyon işlemleri tüm numuneler alındıktan sonra toplu olarak yapılmıştır. Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra numunelerin cihazlara verilmesi aşamasında daha önce hazırlanmış olan standart karışımlarından 10, 25, 50, 100 ve 250 ppb' lik çalışma standartları hazırlanarak numuneler ile birlikte cihazlara enjekte edilmiştir. Böylece her ay kalibrasyon standartları cihazlara yeniden verilmiş olduğundan zaman içerisinde cihazlarda oluşabilecek sapmalardan kaynaklanan hatalar engellenmiş olmaktadır.

Enjeksiyon işlemleri tamamlandıktan sonra her bir numunenin her üç dedektördeki (ECD, FPD, NPD) kromatogramı standart kromatogramları ile karşılaştırılarak incelenmiş ve kalıntı bulunup bulunmadığı gözlenmiştir.

Numunelerde kalıntı şüphesi bulunması durumunda şüpheli numunenin kütle spektrumu incelenerek kalıntının varlığı doğrulanmıştır.

Daha sonra standart enjeksiyonları ile oluşturulan kalibrasyondan faydalanılarak bulunan kalıntının miktarı tespit edilmiştir.

Kalıntısına rastlanılmayan pestisitlerde herhangi bir miktarsal hesaplama yapılmayacağından kalibrasyon grafikleri oluşturulmamıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Kalibrasyon Sonuçları

Analizlerin yapıldığı 6 ay boyunca her ay tespit edilen pestisit kalıntılarının miktarlarının hesaplanması için yeni kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Oluşturulan bütün kalibrasyon grafikleri incelendiğinde ise korelasyon değerlerinin en az 0.99 olduğu görülmektedir. Bu değer ideal değer olan 1'e çok yakın olması kalibrasyon çalışmalarının başarılı olduğunu göstermiştir. Çalışmanın tamamında bulunan kalıntıların miktarlarının hesaplanabilmesi için oluşturulan kalibrasyon grafiklerine ait korelasyon değerleri çizelge 4.1' de görülmektedir.

Çizelge 4.1. Kalıntısı tespit edilen pestisitler için oluşturulan kalibrasyon grafiklerinin korelasyon değerleri

Pestisit Adı	Aylar					
	Eylül 2007	Ekim 2007	Kasım 2007	Aralık 2007	Ocak 2008	Şubat 2008
Chlorpyrifos-ethyl	0.9993	0.9998	0.9997	0.9990	0.9999	0.9997
Buprofezin		1.00				1.00
Carbofuran		0.9994		0.9990		
Bromopropylate			0.9990	0.9975	0.9996	0.9997
Methidathion			0.9999			0.9996
Cypermethrin				0.9997		
Parathion-methyl				0.9995	0.9999	
Dicofol					0.9996	

4.2. Analiz Sonuçları

Bu tezde izlemeye alınan pestisitlerin limonda ya da turunçgillerdeki maksimum kalıntı limitleri Türk Gıda Kodeksi Gıdalarda Maksimum Bitki Koruma Ürünleri Kalıntı Limitleri Tebliği ile belirlenmiştir (Anonymous 2005b). Söz konusu tebliğdeki değerler çizelge 4.2’de görülmektedir. Tebliğde kalıntı limiti bulunmayan pestisitler için çizelgede herhangi bir değer verilmemiştir.

İncelenen örneklerin tamamı dikkate alındığında tespit limitinin üzerinde kalıntısına rastlanılan 8 adet pestisit görülmektedir. Bunlar chlorpyrifos-ethyl, buprofezin, carbofuran, methidathion, bromopropylate, parathion-methyl, cypermethrin ve dicofol olmuştur. Bu pestisitlerden buprofezin, bromopropylate ve dicofol dışındakiler ülkemizde turunçgillerde tavsiye edilen pestisitler arasında bulunmamaktadır. Ancak tavsiye edilmemekle birlikte, parathion-methyl dışındakiler için kalıntı limitleri mevcuttur. Parathion-methyl için ise herhangi bir kalıntı limiti mevcut değildir. Bu nedenle bu pestisit turunçgillerde ya da limonda hiç bulunmaması gerekmektedir. Yapılan analizler sonucunda tespit edilen pestisit kalıntıları ve miktarları çizelge 4.3’ de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Analizi yapılan pestisitlerin turunçgillerdeki maksimum kalıntı limitleri

Sıra No	Pestisit Adı	Maksimum Kalıntı Limiti (mg/kg)	Sıra No	Pestisit Adı	Maksimum Kalıntı Limiti (mg/kg)
1	2,4-DDD	0.05	51	Fenpropathrin	-
2	2,4-DDE	0.05	52	Fenthion	-
3	2,4-DDT	0.05	53	Fenvalerate	0.05
4	4,4-DDD	0.05	54	Fonofos	-
5	4,4-DDE	0.05	55	Formothion	0.2
6	4,4-DDT	0.05	56	Fosthiazate	-
7	Acephate	1	57	Gamma-HCH	-
8	Acrinathrin	-	58	Heptachlor	0.01
9	Aldrin	-	59	Heptenophos	0.2
10	Alpha-HCH	-	60	Iodofenphos	-
11	Amitraz	0.05	61	Isazofos	-
12	Azinphos-ethyl	-	62	Isofenphos	-
13	Azinphos-methyl	1	63	Lambda-Cyhalothrin	0.02
14	Beta-HCH	-	64	Leptophos	-
15	Bifenthrin	-	65	Malathion	2
16	Bromophos-ethyl	0.05	66	Mecarbam	-
17	Bromophos-methyl	-	67	Mephosolan	-
18	Bromopropylate	3	68	Methacrifos	-
19	Buprofezin	0.05	69	Methamidophos	0.2
20	Cadusafos	-	70	Methidathion	2
21	Carbaryl	-	71	Methiocarb	-
22	Carbofuran	0.3	72	Mevinphos	0.2
23	Chlorfenvinphos	1	73	Monocrotophos	-
24	Chlorpyrifos-ethyl	0.2 (limon)	74	Omethoate	-
25	Chlorpyrifos-methyl	0.3 (limon)	75	Paraoxon ethyl	-
26	Coumaphos	-	76	Paraoxon methyl	-
27	Cyfluthrin	0.02	77	Parathion-ethyl	-
28	Cypermethrin	2	78	Parathion-methyl	-
29	Delta-HCH	-	79	Permethrin	-
30	Deltamethrin	0.05	80	Phenthoate	0.1
31	Demeton-S-methyl	-	81	Phorate	-
32	Diazinon	-	82	Phosalone	1
33	Dichlorvos	-	83	Phosmet	-
34	Dicofol	2	84	Phosphamidon	-
35	Dicrotophos	-	85	Pirimicarb	0.05
36	Dieldrin	-	86	Pirimiphos-ethyl	-
37	Dimefox	-	87	Pirimiphos-methyl	-
38	Dimethoate	-	88	Profenofos	-
39	Disulfoton	-	89	Propoxur	0.3 (limon)
40	Endosulfan-Alpha	0.5 (Toplam endosulfan)	90	Prothiophos	-
41	Endosulfan-Beta		91	Pyridaphenthion	-
42	Endosulfan sulfate		92	Pyriproxyfen	0.5
43	Endrin	0.01	93	Quinalphos	-
44	Esfenvalerate	-	94	Sulfotep	-
45	Ethion	2	95	Sulprofos	-
46	Ethoprophos	-	96	Terbufos	-
47	Etrimfos	-	97	Tetrachlorvinphos	-
48	Fenazaquin	0.05	98	Tetradifon	0.5
49	Fenclorophos	0.01	99	Thiometon	-
50	Fenitrothion	2	100	Triazophos	-

Çizelgede "(limon)" ifadesi bulunan değerler yalnızca limona ait değerleri, diğerleri ise tüm turunçgilleri ifade etmektedir.

Çizelge 4.3. Örneklerin tümünde tespit edilen pestisitler ve kalıntı miktarları (mg/kg)

Numune Adı	Tespit Edilen İnseksitler (mg/kg)							
	Chlorpyrifos-ethyl	Bupro-fezin	Carbo-furan	Methi-dathion	Bromo-propylate	Parathion-metyhl	Cyper-methrin	Dicofol
Market-A09	0.088							
Market-B09								
Market-C09	0.073							
Market-A10	0.037							
Market-B10								
Market-C10	0.016							
Market-A11	0.050							
Market-B11				0.029				
Market-C11	0.045							
Market-A12	0.047					0.090		
Market-B12								
Market-C12	0.048						0.053	
Market-A01						0.088		0.155
Market-B01	0.060				0.344	0.220		0.461
Market-C01	0.065							
Market-A02	0.014							
Market-B02								
Market-C02	0.264	0.052		0.047				
Pazar-A09	0.230							
Pazar-B09	0.196							
Pazar-C09	0.049							
Pazar-A10	0.082		0.167					
Pazar-B10	0.265							
Pazar-C10	0.235	0.020	0.048					
Pazar-A11	0.208				0.377			
Pazar-B11								
Pazar-C11	0.050							
Pazar-A12					0.153			
Pazar-B12					0.209			
Pazar-C12			0.052		0.250			
Pazar-A01	0.032							
Pazar-B01								
Pazar-C01	0.010							
Pazar-A02	0.098							
Pazar-B02	0.016				0.062			
Pazar-C02	0.025				0.136			
Maksimum kalıntı limiti	0.2	0.05	0.3	2	3	-	2	2

Araştırmaya dahil olan 100 adet pestisitten 92 adedinin hiçbir numunede tespit edilebilir düzeyde kalıntısına rastlanmamıştır. Kalıntısına rastlanmayan 92 pestisitın isimleri ve tespit edilebilir alt limitleri çizelge 4.4’ de görülmektedir.

Çizelge 4.4. Kalıntısına rastlanmayan insektisitler ve tespit edilebilir alt limitleri

No	Pestisit Adı	Tespit Limiti (mg/kg)	No	Pestisit Adı	Tespit Limiti (mg/kg)
1	2,4-DDD	0,010	47	Fenvalerate	0,010
2	2,4-DDE	0,010	48	Fonofos	0,010
3	2,4-DDT	0,010	49	Formothion	0,010
4	4,4-DDD	0,010	50	Fosthiazate	0,015
5	4,4-DDE	0,010	51	Gamma-HCH	0,010
6	4,4-DDT	0,010	52	Heptachlor	0,010
7	Acephate	0,010	53	Heptenophos	0,010
8	Acrinathrin	0,050	54	Iodofenphos	0,020
9	Aldrin	0,010	55	Isazofos	0,010
10	Alpha-HCH	0,010	56	Isofenphos	0,010
11	AlphaEndosulfan	0,010	57	Lambda-Cyhalothrin	0,010
12	Amitraz	0,020	58	Leptophos	0,010
13	Azinphos-ethyl	0,025	59	Malathion	0,010
14	Azinphos-methyl	0,030	60	Mecarbam	0,010
15	Beta-Endosulfan	0,010	61	Mephosfolan	0,010
16	Beta-HCH	0,010	62	Methacrifos	0,010
17	Bifenthrin	0,010	63	Methamidophos	0,010
18	Bromophos-ethyl	0,010	64	Methiocarb	0,020
19	Bromophos-methyl	0,010	65	Mevinphos	0,010
20	Cadusafos	0,010	66	Monocrotophos	0,010
21	Carbaryl	0,020	67	Omethoate	0,010
22	Chlorfenvinphos	0,010	68	Paraoxon ethyl	0,010
23	Chlorpyrifos-methyl	0,010	69	Paraoxon methyl	0,015
24	Coumaphos	0,010	70	Parathion-ethyl	0,010
25	Cyfluthrin	0,010	71	Permethrin	0,015
26	Delta-HCH	0,010	72	Phenthoate	0,010
27	Deltamethrin	0,010	73	Phorate	0,010
28	Demeton-S-methyl	0,010	74	Phosalone	0,015
29	Diazinon	0,010	75	Phosmet	0,010
30	Dichlorvos	0,010	76	Phosphamidon	0,010
31	Dicrotophos	0,010	77	Pirimicarb	0,020
32	Dieldrin	0,010	78	Pirimiphos-ethyl	0,010
33	Dimefox	0,010	79	Pirimiphos-methyl	0,010
34	Dimethoate	0,015	80	Profenofos	0,010
35	Disulfoton	0,010	81	Propoxur	0,020
36	Endosulfan sulfate	0,010	82	Prothiophos	0,010
37	Endrin	0,010	83	Pyridaphenthion	0,010
38	Esfenvalerate	0,010	84	Pyriproxifen	0,010
39	Ethion	0,010	85	Quinalphos	0,010
40	Ethoprophos	0,010	86	Sulfotep	0,010
41	Etrimfos	0,010	87	Sulprofos	0,010
42	Fenazaquin	0,020	88	Terbufos	0,010
43	Fenclorphos	0,010	89	Tetrachlorvinphos	0,020
44	Fenitrothion	0,010	90	Tetradifon	0,010
45	Fenpropathrin	0,010	91	Thiometon	0,010
46	Fenthion	0,010	92	Triazophos	0,010

Analize alınan 36 adet örnekten 6 tanesinde aranan insektisitlerden hiçbirinin kalıntısına rastlanmamıştır. Ancak 30 adet örnekte kalıntı limitleri dahilinde veya üstünde çeşitli pestisit kalıntıları tespit edilmiştir. Başka bir ifadeyle örneklerin tümünün % 16.6' sında aranan insektisitlerin kalıntısına rastlanmazken % 83.3' ünde pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Belçika' da 2005 yılında yapılan bir çalışmada ise incelenen meyve sebze örneklerinin % 56' sında çeşitli pestisit kalıntıları tespit edilmiştir. Bu çalışmada incelenen turunçgil örneklerinin % 7' sinde tolerans değerleri üzerinde pestisit kalıntıları tespit edildiği bildirilmektedir (Anonymous 2005a).

Araştırmada incelenen örneklerde en sık rastlanan pestisit organik fosforlu bir insektisit olan chlorpyrifos-ethyl' dir. Chlorpyrifos-ethyl ülkemizde turunçgillerde tavsiye edilen etkili maddelerden değildir. Toplamda incelenen 36 örneğin 25 tanesinde (% 69) chlorpyrifos-ethyl kalıntısı tespit edilmiştir. Chlorpyrifos-ethyl'in limondaki maksimum kalıntı limiti 0.2 mg/kg' dır. Tespit edilen chlorpyrifos-ethyl kalıntılarının 20 örnekte maksimum kalıntı limiti olan 0.2 mg/kg' dan az olduğu, 5 örnekte ise maksimum kalıntı limitinin % 4 ile % 32' si kadar üstünde olduğu görülmüştür. En yüksek chlorpyrifos-ethyl kalıntısı Ekim ayı numunelerinden "Pazar-B10" numunesinde 0.265 mg/kg olarak tespit edilmiştir.

Fernandez ve ark. (2001), tarafından 150 adet portakal ve mandalina örneğinde yapılan bir çalışmada 19 örnekte chlorpyrifos-ethyl kalıntısı tespit edilmiş ve bu kalıntılardan 5' inin kalıntı limitleri üzerinde olduğu bildirilmiştir. Ortelli ve ark. (2005), tarafından 2003 yılında İsviçre' nin Cenevre kentinde yürütülen bir çalışmada ise toplam 240 turunçgil örneğinden 68' inde chlorpyrifos-ethyl kalıntısı tespit edildiği bildirilmektedir. Bu çalışmalara bakıldığında chlorpyrifos-ethyl' in turunçgillerde kalıntısına sık rastlanan bir insektisit olduğu görülmektedir.

Analize alınan örnekler kalıntısına sık rastlanan diğer bir pestisit ise halojen ve oksijenliler sınıfındaki bir akarisit olan bromopropylate olmuştur. Bu etkili madde halen turunçgillerde tavsiye edilen etkili maddeler arasındadır. Analize alınan örneklerin 7 tanesinde (% 14) bromopropylate kalıntısı tespit edilmiştir. Bromopropylate' in turunçgillerdeki maksimum kalıntı limiti 3 mg/kg' dır. Tespit edilen kalıntıların tamamı bu değer in altındadır. En yüksek bromopropylate kalıntısı Kasım ayı numunelerinden "Pazar-A11" numunesinde 0.377 mg/kg olarak bulunmuştur. Bu değer maksimum kalıntı limitinin yaklaşık 1/8' i kadardır.

Kalıntısı tespit edilen bir diğler pestisit ise yine halojen ve oksijenliler grubundan, turunçgillerde tavsiye edilen dicofol olmuştur. Toplam 2 örnekte kalıntısına rastlanan dicofol' ün turunçgillerdeki maksimum kalıntı limiti 2 mg/kg' dır. Her iki örnekteki dicofol kalıntısı da maksimum kalıntı limitinin altında bulunmaktadır. En yüksek dicofol kalıntısına Ocak ayında "Market-B01" numunesinde rastlanmıştır. Bu numunede tespit edilen 0.461 mg/kg düzeyinde kalıntı miktarı maksimum kalıntı limitinin yaklaşık 1/4' ü kadardır.

Analizi yapılan örneklerin 3 tanesinde (% 8) ise karbamatlar grubuna dahil bir insektisit olan ve turunçgillerde kullanılması tavsiye edilmeyen carbofuran tespit edilmiştir. Tespit edilen carbofuran kalıntılarının tümü turunçgillerdeki maksimum kalıntı limiti olan 0,3 mg/kg'ın altında olmuştur. Kasım ayı numunelerinden "Pazar-A10" numunesinde 0.167 mg/kg ile en yüksek carbofuran kalıntısı tespit edilmiştir. Bu değler maksimum kalıntı limitinin yaklaşık olarak yarısı kadardır.

İncelenen örneklerin 2 tanesinde 2 mg/kg olan maksimum kalıntı limitini aşmayan miktarlarda methidathion kalıntısına rastlanmıştır. Methidathion insektisit ve akarisit etkili organik fosforlu bir pestisit olup turunçgillerde kullanılması tavsiye edilmemektedir. Örneklerde tespit edilen methidathion kalıntılarının maksimum kalıntı limitinin çok altında oldukları gözlenmiştir.

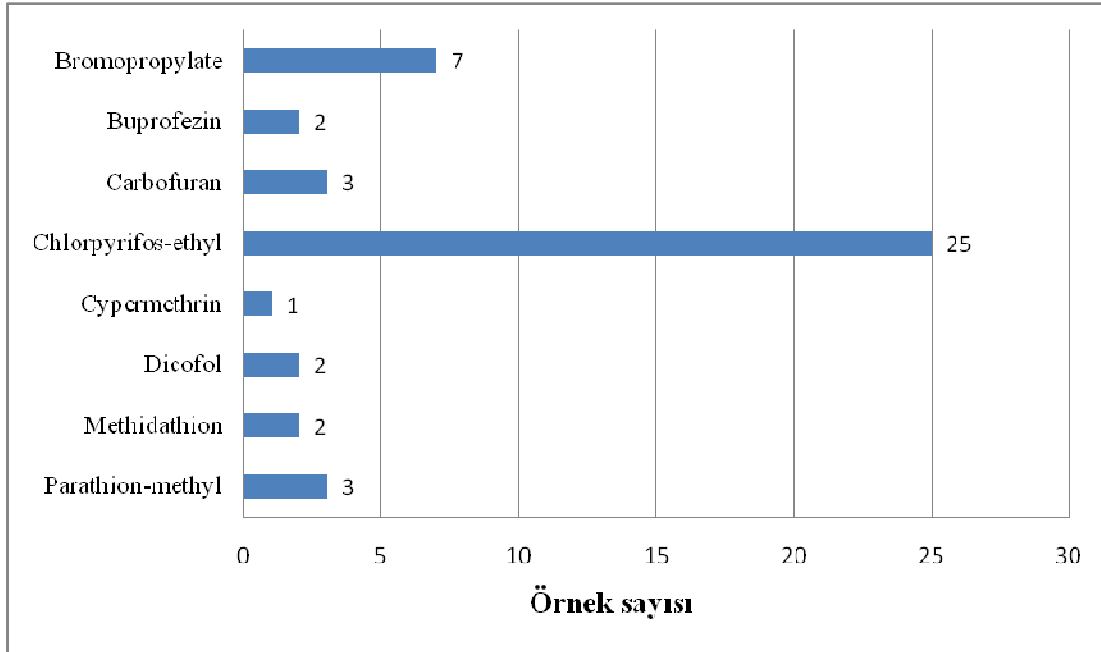
Yapılan analizler neticesinde 2 örnekte ise buprofezin kalıntısına rastlanmıştır. Turunçgillerde kullanılması tavsiye edilen insektisitlerden biri olan buprofezin için turunçgillerdeki maksimum kalıntı limiti 0.05 mg/kg' dır. Tespit edilen buprofezin kalıntılarında bir tanesi kalıntı limitinin altında kalırken diğeri ise 0.052 mg/kg ile kalıntı limitinin küçük bir farkla üstünde olmuştur.

Analize alınan bir örnekte ise sentetik piretroidler grubundan bir insektisit olan cypermethrin kalıntısına rastlanmıştır. Cypermethrin turunçgillerde kullanılması tavsiye edilmeyen bir etkili maddedir. 0.053 mg/kg olarak bulunan cypermethrin kalıntısı miktarının 2 mg/kg olan maksimum kalıntı limitinin çok altında olduğu görülmüştür.

Bunların dışında 3 adet örnekte (% 8) insektisit ve akarisit özellikli organik fosforlu bir insektisit olan parathion-methyl kalıntısı tespit edilmiştir. Parathion-methyl turunçgillerde tavsiye edilen bir etkili madde olmadığı gibi turunçgiller için herhangi bir kalıntı limiti de bulunmamaktadır. Aralık ayında alınan "Market-A12" ve Ocak ayında alınan "Market-A01" ile "Market-B01" numunelerinde değışen miktarlarda parathion-methyl kalıntısı tespit

edilmiştir. En yüksek parathion-methyl kalıntısı ise “Market-B01” numunesinde 0.220 mg/kg olarak tespit edilmiştir. 2006 yılında İstanbul İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğünde incelenen 9 limon örneğinin ise 7’ sinde parathion-methyl tespit edildiği bildirilmektedir (Anonymous 2006a). Bu durum turunçgillerde kullanımı tavsiye edilmediği ve kalıntı limiti bulunmadığı halde parathion-methyl’ in üreticiler tarafından kullanıldığını göstermektedir.

Yapılan analizlerde tüm örneklerde tespit edilen insektisitlerin isimleri ve tespit edildikleri numune sayıları şekil 4.1’ de görülmektedir.



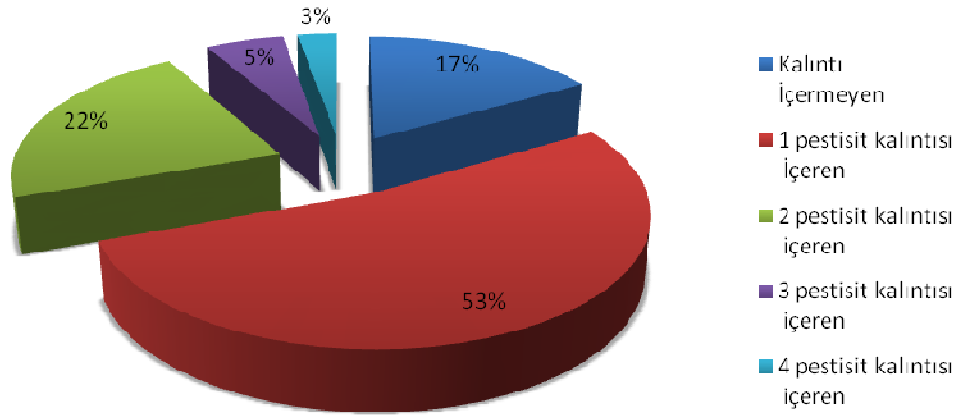
Şekil 4.1. Numunelerde tespit edilen insektisitler ve bulunuş sayıları

Analizlerden elde edilen bulguların bütününe bakıldığında kalıntısı tespit edilen 8 pestisitten 5’ inin turunçgillerde kullanımı tavsiye edilmeyen insektisitler olduğu görülmektedir. Bu pestisit kalıntılarının birçoğu maksimum kalıntı limitlerinin altında bulunsun bile, bu durum tavsiye dışı pestisit kullanımının bir göstergesidir. Hatta bu pestisitlerden chlorpyrifos-ethyl maksimum kalıntı limitlerini aşan miktarlarda tespit edilmiştir. Bununla

birlikte parathion-methyl gibi turunçgillerde kalıntısına izin verilmeyen bir insektisit tespit edilmiş olması ülkemizde hatalı pestisit kullanımına işaret etmektedir.

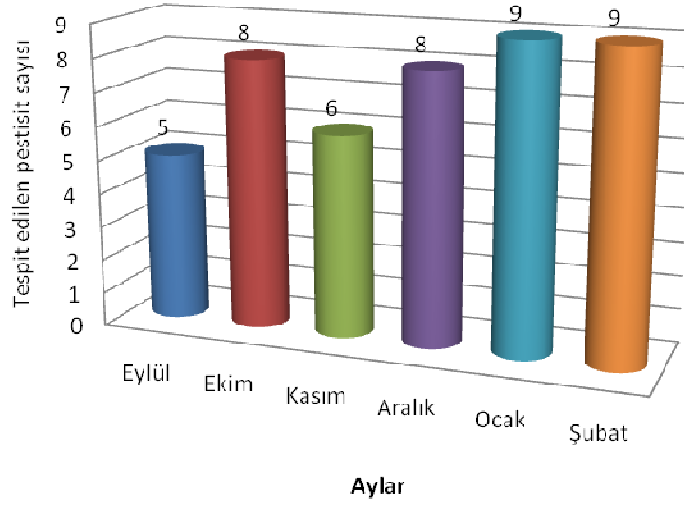
Araştırmada incelen toplam 36 adet örnekten 8 tanesinde maksimum kalıntı limitlerinin üzerinde pestisit kalıntısına rastlanmıştır. Diğer bir ifadeyle incelenen örneklerin yaklaşık % 22' si maksimum kalıntı limitlerinin üzerinde pestisit kalıntısı içermektedir. Ayrıca bu 8 örnekten biri olan "Market-C02" numunesinde hem chlorpyrifos-ethyl hem de buprofezin kalıntıları limitleri aşan miktarlarda bulunmaktadır. Bu durumda araştırmanın tamamında toplam 8 örnekte limitleri aşan 9 pestisit kalıntısı tespit edilmiş bulunmaktadır.

İncelenen örneklerin tamamı ele alındığında 19 örnekte tek bir pestisit kalıntısı tespit edilirken, 8 örnekte 2 farklı pestisit kalıntısı, 2 örnekte 3 farklı pestisit kalıntısı, 1 örnekte ise 4 farklı pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Bu durumda 2 veya daha fazla pestisit kalıntısı içeren örneklerin sayısının 11 olduğu görülmektedir. Diğer bir ifadeyle incelemeye alınan örneklerin % 30' unda 2 ve daha fazla sayıda pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. İncelemeye alınan örneklerin içerdikleri pestisit sayılarına göre oranları şekil 4.2' de görülmektedir.



Şekil 4.2. Örneklerin içerdiği pestisit kalıntı sayısına göre oranları

Örneklere kalıntı bulunma durumu numunelerin alındığı zamanlara bakılarak incelendiğinde ise analiz yapılan aylar boyunca kalıntı durumunda belirgin bir azalma ya da artış olmadığı görülmektedir. Örneğin numunelerde kalıntısına en sık rastlanan insektisit olan chlorpyrifos-ethyl eylül ayında 5, ekim ayında 5, kasım ayında 4, aralık ayında 2, ocak ayında 4 ve şubat ayında ise yine 5 numunede tespit edilmiştir. Bu durum incelendiğinde zaman içerisinde düzenli bir azalma ya da artış görünmemektedir. Analizlerin yapıldığı 6 aylık süre boyunca her ay tespit edilen pestisit kalıntılarının sayıları aşağıdaki grafikte görülmektedir.



Şekil 4.3. Aylara göre tespit edilen pestisit kalıntısı sayıları

Grafikte de görüldüğü gibi, sayıca en az pestisit kalıntısı eylül ayı numunelerinde en fazla pestisit kalıntısı ise ocak ve şubat ayı numunelerinde tespit edilmiştir. Bu durum aylar arasında kalıntı tespitinde düzenli ve belirgin değişime işaret etmediğinden farklılıkların tesadüfî olarak gerçekleştiği düşünülmektedir.

Araştırmada marketlerden alınmış olan 18 örnekten 14'ünde (% 77.7) pestisit kalıntıları tespit edilmiş, 4 örnekte ise pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Kalıntı tespit edilen 14 örnekten 13'ünde chlorpyrifos-ethyl kalıntısı bulunmuş ve yalnızca "market-C02" numunesindeki chlorpyrifos-ethyl miktarı tolerans değerinin %32' si kadar üstünde olmuştur.

Ayrıca aynı numunede tolerans limitini % 4 oranında aşan buprofezin kalıntısı tespit edilmiştir. Bunun dışında 3 farklı örnekte limonda herhangi bir kalıntı limiti bulunmayan parathion-methyl bulunmuştur. Böylece market numunelerinin toplam 4 adedinin (% 22.2) tolerans değerlerini aşan miktarda kalıntı içerdiği tespit edilmiştir. Kalıntısı bulunan diğer pestisitlerden methidathion 2 örnekte, bromopropylate 1 örnekte, cypermethrin 1 örnekte ve dicofol 2 örnekte tespit edilmiş ancak bu kalıntılar tolerans değerleri altında kalmıştır.

Semt pazarlarından alınmış olan 18 örnekten ise 16 tanesinde (% 88.8) pestisit kalıntısı tespit edilmiş, 2 örnekte kalıntıya rastlanmamıştır. Pestisit kalıntı tespit edilmiş olan 16 örnekten 13'ünde chlorpyrifos-ethyl kalıntısı bulunmuş, bu örneklerden 4 tanesindeki kalıntı miktarı maksimum limiti % 4 ile % 32 arasında aşmıştır. Bunun dışında 1 örnekte buprofezin, 3 örnekte carbofuran ve 6 örnekte de bromopropylate kalıntısı tespit edilmiş, ancak bu kalıntılar tolerans değerleri altında kalmıştır.

Genel olarak bakıldığında hem pazar hem de market numunelerinden 4'er tanesinde maksimum limitler üzerinde kalıntı tespit edilmiştir. Pazar örneklerinde chlorpyrifos-ethyl'de limit aşımı olurken, market örneklerinde ise limit aşımının yanı sıra limonlarda hiç bulunmaması gereken parathion-methyl kalıntısı tespit edilmiştir.

4.3. Analiz Sonuçlarının Yeni Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliğine Göre Değerlendirilmesi

Araştırma ile ilgili tüm çalışmaların tamamlanmasının ardından 29.07.2008 tarihinde Tarım ve Köyşleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü tarafından 2008/41 sayılı "Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri" tebliği yayınlanmıştır (Anonymous 2008d). Bu tebliğin yayınlanması ile birlikte daha önceden gıdalarda maksimum pestisit kalıntı limitlerini düzenleyen 2004/42 sayılı "Gıdalarda Maksimum Bitki Koruma Ürünleri Kalıntı Limitleri Tebliği" yürürlüğünü yitirmiştir. Ancak yeni yayınlanan tebliğin uyum zorunluluğu bölümünü düzenleyen geçici 1. maddesinde "Halen faaliyet gösteren ve bu Tebliğ kapsamında yer alan ürünleri üreten ve satan işyerleri bir yıl içerisinde bu Tebliğ hükümlerine uymak zorundadır" ibaresi yer almaktadır. Buradan da anlaşılacağı gibi tebliğin yayın tarihinden itibaren 1 yıl içerisinde yine 2004/42 sayılı tebliğde yer alan maksimum kalıntı limitleri geçerli sayılacaktır.

Yeni yayınlanmış bulunan 2008/41 sayılı tebliğde bu çalışmada incelemeye alınan 100 adet insektisitten bazıları için kalıntı limitleri yeniden düzenlenmiş bulunmaktadır.

İncelemeye alınan pestisitlerin yeni tebliğdeki maksimum kalıntı limitleri çizelge 4.5' de görülmektedir. Yeni tebliğde daha önce 0.2 mg/kg maksimum kalıntı limiti bulunan chlorpyrifos-ethyl için herhangi bir kalıntı limiti bulunmamaktadır. Analize alınan örneklerin 25 tanesinde bu pestisit kalıntısına rastlandığı düşünülürse gelecekte bu pestisit kullanımının turunçgil üretiminde ciddi sorunlara neden olacağı düşünülmektedir.

Yine 2004/42 sayılı tebliğde 0.3 mg/kg kalıntısına izin verilen carbofuran için de yeni tebliğde kalıntı limiti bulunmamaktadır. Analize alınan 3 örnekte kalıntısı tespit edilen carbofuranın da gelecek dönemde turunçgil üretiminde kullanılmaması gerekmektedir.

Analize alınan 2 örnekte kalıntısı tespit edilen methidathion için de aynı durum geçerlidir. Eski tebliğde 2 mg/kg kalıntısına izin verilirken, yeni tebliğde kalıntı limiti bulunmamaktadır.

Eski tebliğde kalıntı limiti 3 mg/kg olan bromopropylate için ise, yeni tebliğde izin verilen maksimum limit 0.1 mg/kg olmuştur. 7 örnekte tespit edilen bromopropylate kalıntıları bugün tolerans değerleri içinde yer almaktadır. Ancak yeni değerlerin uygulamaya girmesi ile birlikte 7 örnekte 6' sında tespit edilen miktar tolerans değerleri üzerinde kalacaktır. Bu nedenle bu pestisit de turunçgil üretiminde kullanılmasında daha hassas davranılması gerekecektir.

Çizelge 4.5. Analizi yapılan pestisitlerin 2008/41 sayılı tebliğe göre turunçgillerdeki maksimum kalıntı limitleri

Sıra No	Pestisit Adı	Maksimum Kalıntı Limiti (mg/kg)	Sıra No	Pestisit Adı	Maksimum Kalıntı Limiti (mg/kg)
1	2,4-DDD	0.05	51	Fenpropathrin	-
2	2,4-DDE	0.05	52	Fenthion	-
3	2,4-DDT	0.05	53	Fenvalerate	-
4	4,4-DDD	0.05	54	Fonofos	-
5	4,4-DDE	0.05	55	Formothion	-
6	4,4-DDT	0.05	56	Fosthiazate	-
7	Acephate	-	57	Gamma-HCH	0.01
8	Acrinathrin	-	58	Heptachlor	0.01
9	Aldrin	-	59	Heptenophos	-
10	Alpha-HCH	0.01	60	Iodofenfos	-
11	Amitraz	-	61	Isazofos	-
12	Azinphos-ethyl	0.02	62	Isofenfos	-
13	Azinphos-methyl	-	63	Lambda-Cyhalothrin	-
14	Beta-HCH	0.01	64	Leptophos	0.01
15	Bifenthrin	0	65	Malathion	-
16	Bromophos-ethyl	0.05	66	Mecarbam	-
17	Bromophos-methyl	-	67	Mephosolan	-
18	Bromopropylate	0.1	68	Methacrifos	-
19	Buprofezin	0.05	69	Methamidophos	-
20	Cadusafos	-	70	Methidathion	-
21	Carbaryl	2	71	Methiocarb	-
22	Carbofuran	-	72	Mevinphos	-
23	Chlorfenvinphos	-	73	Monocrotophos	-
24	Chlorpyrifos-ethyl	-	74	Omethoate	-
25	Chlorpyrifos-methyl	-	75	Paraoxon ethyl	0.05
26	Coumaphos	-	76	Paraoxon methyl	-
27	Cyfluthrin	-	77	Parathion-ethyl	0.05
28	Cypermethrin	2	78	Parathion-methyl	-
29	Delta-HCH	0.01	79	Permethrin	-
30	Deltamethrin	-	80	Phenthoate	0.1
31	Demeton-S-methyl	-	81	Phorate	-
32	Diazinon	-	82	Phosalone	-
33	Dichlorvos	-	83	Phosmet	-
34	Dicofol	2	84	Phosphamidon	-
35	Dicrotophos	-	85	Pirimicarb	0.1
36	Dieldrin	-	86	Pirimiphos-ethyl	-
37	Dimefox	-	87	Pirimiphos-methyl	-
38	Dimethoate	-	88	Profenofos	-
39	Disulfoton	-	89	Propoxur	-
40	Endosulfan-Alpha	-	90	Prothiophos	-
41	Endosulfan-Beta	-	91	Pyridaphenthion	-
42	Endosulfan sulfate	-	92	Pyriproxyfen	-
43	Endrin	0.01	93	Quinalphos	-
44	Esfenvalerate	-	94	Sulfotep	-
45	Ethion	2	95	Sulprofos	-
46	Ethoprophos	-	96	Terbufos	-
47	Etrimfos	-	97	Tetrachlorvinphos	-
48	Fenazaquin	0.05	98	Tetradifon	0.5
49	Fenclorophos	-	99	Thiometon	-
50	Fenitrothion	-	100	Triazophos	0.5

5. SONUÇ

Günümüzde tarımsal üretimde pestisitlerin kullanımının neredeyse vazgeçilemez olduğu bilinen bir gerçektir. Mevcut dünya nüfusunun gıda ihtiyacının karşılanabilmesi için hastalık ve zararlılardan kaynaklanan kayıpların en aza indirilmesi büyük önem taşımaktadır. Yapılan bazı çalışmalar pestisit kullanılmadan üretim yapılması durumunda ürün miktarında ortalama % 65 oranında kayıp olacağını göstermiştir (Kumbur ve ark. 2005). Ancak bununla birlikte pestisitlerin bilinçsiz ve kontrolsüz kullanımı sonucunda oluşan kalıntıların, insan sağlığı üzerinde ciddi olumsuz etkileri olduğu da bilinmektedir. Bu durum pestisitlerin kullanımının sürekli olarak kontrol altında tutulması ve gıda maddelerindeki pestisit kalıntılarının kontrolünün önemini ortaya koymaktadır.

Ülkemizde pestisit kalıntılarının tespiti ile ilgili ilk çalışmalar yaklaşık 50 yıl öncesine dayanmaktadır. Bu 50 yıllık dönemde yapılan bireysel çalışmaların yanı sıra Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından yapılan çalışmalarında da olduğu görülmektedir. Ancak yurt dışında yapılan kalıntı kontrolleri ve izleme projeleri düşünüldüğünde ülkemizde bu konuda yapılan çalışmaların azlığı ve kapsamlarının çok dar olduğu dikkati çekmektedir.

Limon yılın her döneminde tüketilen ve oldukça geniş kullanım alanı olan bir meyvedir. Ayrıca ülkemizin ihracatında da önemli bir paya sahip olduğundan ülkemiz için önemli bir meyve türüdür. Ancak bu güne kadar özel olarak limon ya da turunçgiller için yapılmış bir kalıntı izleme çalışmasına rastlanmamıştır.

Bu çalışmada tüketime sunulmuş olan ürünlerden alınan 36 adet örnek 6 aylık bir zaman diliminde incelenmiştir. Yapılan analizler neticesinde örneklerde % 83.3 gibi büyük bir oranda pestisit kalıntıları tespit edilmiştir. Tolerans değerleri üzerinde kalıntı içeren örnekler ise tüm örneklerin yaklaşık % 22' si olmuştur. Elbette bu sonuçlar limonda ya da turunçgillerdeki genel durumu ortaya koymamaktadır. Ancak bu üründe mevcut bir kalıntı problemi olduğuna işaret etmektedir.

Ayrıca ülkemizde limonda ya da turunçgillerde ruhsatlı olmayan parathion-methyl kalıntısı tespit edilmiş olması ruhsatsız pestisit kullanımının varlığını ortaya koymaktadır. Bu durumun önüne geçmek için üreticilerin bilinçlendirilmesi ve pestisit kullanımının kontrol altına alınmasının gerekli olduğu düşünülmektedir. Yeni kalıntı limitleri tebliğine göre ise parathion-methyl gibi, chlorpyrifos-ethyl, carbofuran ve methidathion için de kalıntı limiti

bulunmaması; bromopropylate için ise daha düşük bir limit bildirilmesi, örneklerde elde edilen kalıntı miktarını arttırmaktadır.

Elde edilen sonuçlara bakıldığında, hem halkımızın sağlığının korunması hem de ihracatımızda sorunlarla karşılaşılmaması için Avrupa Birliği Ülkeleri ve Amerika Birleşik Devletlerindeki örneklerine benzer, devlet eliyle yürütölen, çok geniş kapsamlı ve rutin olarak sürdürölen pestisit kalıntısı izleme projelerinin ölkemizde de uygulanmasının faydalı olacağı düşünölmektedir.

KAYNAKLAR

- Akgün C (2006). Turuçgiller Sektör Profili. <http://kobi.mynet.com/pdf/turuncgiller.pdf> (Erişim tarihi,18.08.2008).
- Anonymous (1996a). Gıdalarda Katkı Kalıntı ve Bulaşanların İzlenmesi. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, 196s Bursa.
- Anonymous (1996b). Report on the National Residue Survey 1991-1992. Bureau of Resource Science (BRS), Department of Primary Industries and Energy, Parkes, Australia.
- Anonymous (1998). Ülkemizde Kullanılmakta Olan Pestisit Kalıntı Analiz Metotları. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü, 70s Ankara.
- Anonymous (2002a). Ruhsatlı Zirai Mücadele İlaçları. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, 372s Ankara.
- Anonymous (2002b). Gıdalarda Katkı Kalıntı ve Bulaşanların İzlenmesi. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, 99s Bursa.
- Anonymous (2002c). Report of Pesticide Residue Monitoring Results of the Netherlands for 2001. Amsterdam, Holland. Concerning Directive 90/642/EEC, 86/362/EEC and Recommendation 2001/42/EU
- Anonymous (2003). Analysis of Pesticide Residues: Recommended Methods Codex Stan 229-1993, REV.1-2003. http://www.codexalimentarius.net/download/standards/379/cxs_229e.pdf (Erişim tarihi, 23.04.2008).
- Anonymous (2005a). Pesticide Residue Monitoring in Food of Plant Origin. Belçika. Report of Monitoring Results Concerning Directives 90/642/EEC, 76/895/EEC and 86/362/EEC and Commission Recommendation 2005/178/EC
- Anonymous (2005b). Türk Gıda Kodeksi Gıdalarda Maksimum Bitki Koruma Ürünleri Kalıntı Limitleri Tebliği. Tebliğ No:2004/42, http://www.kkgm.gov.tr/TGK/Tebliğ/2004_42.html (Erişim tarihi, 26.09.2007).
- Anonymous (2006a). İstanbul İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü Arşivi.
- Anonymous (2006b). Gıda Maddelerinde Pestisit kalıntılarının Resmi Kontrolü İçin Numune Alma Metotları Tebliği. Tebliğ No:2006/51, <http://www.kkgm.gov.tr/TGK/Tebliğ/2006-51.html> (Erişim tarihi, 26.09.2007).
- Anonymous (2007a). FDA Pesticide Program Residue Monitoring, <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/pesrpts.html> (Erişim tarihi, 04.12.2007).
- Anonymous (2007b). EU-wide Pesticide Residues Monitoring Report. http://ec.europa.eu/food/fvo/specialreports/pesticides_index_en.htm (Erişim tarihi, 12.12.2007).
- Anonymous (2007c). Rapid Alert System for Food and Feed. http://ec.europa.eu/food/food/rapidalert/index_en.htm (Erişim tarihi, 06.12.2007).
- Anonymous (2007d). Monitoring of Pesticide Residues in Products of Plant Origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein. http://ec.europa.eu/food/fvo/specialreports/pesticides_index_en.htm (Erişim tarihi, 28.11.2007)

- Anonymous (2008a). Limon.[http://tr.wikipedia.org/wiki/Limon_\(a%C4%9Fa%C3%A7\)](http://tr.wikipedia.org/wiki/Limon_(a%C4%9Fa%C3%A7)) (Erişim tarihi,18.07.2008).
- Anonymous (2008b). Türkiye'de limon çeşitleri. Alata Bahçe Kùltürleri Araştırma Enstitüsü. http://www.alata.gov.tr/yayinlar/brosurler/brosurler/limon_ces.html (Erişim tarihi,18.07.2008).
- Anonymous (2008c). Hastalık ve Zararlı Çeşitleri. <http://www.turuncgiller.com/hastalikvezararlılar.htm> (Erişim tarihi,18.07.2008).
- Anonymous (2008d). Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği, Tebliğ No:2008/41, http://www.kkgm.gov.tr/TGK/Tebliğ/2008_41.html (Erişim tarihi, 13.08.2008).
- Berrada H, Fernandez M, Ruiz M. J, Molto J. C, Manes J (2006). Exposure assessment of fruits contaminated with pesticide residues from Valencia 2001- 03, Food Additives and Contaminants, 23:674 - 682.
- Çelik C (2001). Kemalpaşa (İzmir) İlçesi'nde Yetiştirilen Kirazlarda Bazı Organik Fosforlu İnektisit Kalıntıları Üzerinde Araştırmalar. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bornova, İzmir.
- Delen N, Durmuşoğlu E, Güncan A, Güngör N, Turgut C, Burçak A (2005). Türkiye'de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Organizmalarda Duyarlılık Azalışı Sorunları. VI. Türkiye Ziraat Mühendisliği Teknik Kongresi 3-7 Ocak 2005, Ankara.
- Durmuşoğlu E (2002). İzmir'de pazara sunulan domates ve hıyarlarda bazı organik fosforlu inektisit kalıntılarının saptanması üzerine araştırmalar. Türkiye Entomoloji Dergisi, 26(2):93-104.
- Durmuşoğlu E (2004). İnektisitler. Basılmamış Ders Notları. Ege Üniversitesi Ziraat Fakùltesi.
- Durmuşoğlu E ve Çelik C (2001). Türkiye'de pestisit kalıntıları üzerindeki araştırmalar. Türk entomoloji dergisi, 25(1):65-80.
- Fernandez M, Pico Y, Manes J (2001). Pesticides Residues in Oranges From Valencia (Spain). Food Additives and Contaminants, 18: 615-624.
- Güncan A (2003). Mustafakemalpaşa (Bursa)'da Yetiştirilen Sanayi Domateslerinde Bazı İnektisit Kalıntıları Üzerine Araştırmalar. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bornova, İzmir.
- Güvener A, Çifter F, Türker O, Körtimur G (1977). Gıda maddelerinde tarımsal ilaç bakiyelerinin araştırılması, VI. Bilim Kongresi, Tarım ve Ormanlılık Araştırma Grubu Tebliğleri, 17-21 Ekim 1977, TÜBİTAK Yayınları No: 407, 229-237.
- Kumbur H, Özer Z, Özsoy HD (2005). Tarım İlaçlarının (Pestisitlerin) Çevresel Etkileri ve Mersin İli'nde Kullanım Düzeyleri. Gap IV. Tarım Kongresi, 21-23 Eylül 2005, şanlıurfa.
- Lehotay S J, Mastovska K, Lightfield AR (2005). Use of Bufferig And Other Means to Improve of Problematic Pesticides in a Fast and Easy Method for Resiudue Analysis of Fruits and Vegetables. AOAC international 88:615-629.
- Neidert E ve Saschenbrecker PW (1996). Occurrence of pesticide residues in selected agricultural food commodities available in Canada. Journal of AOAC International, 79(2): 549-566.

- Ortelli D, Edder P, Corvi C (2005). Pesticide residues survey in citrus fruits, *Food Additives and Contaminants*, 22: 423 - 428.
- Otacı C, Tuğlulular P, Turhan K, Barkın S, Ertuğrul G (1972). Sebzelelerde parathion bakiyeleri. *Bitki Koruma Bülteni*, 12(2): 124-128.
- Otacı C ve Güvener A (1959). Hexachlorbenzenle ilaçlanmış tohumluk buğdaylarda hexachlorbenzen tayini, *Bit. Kor. Bül.* 1(2): 26-29.
- Torres C M, Pico Y, Marin R, Manes J (1997). Evaluation of organophosphorus pesticide residues in citrus fruits from the Valencian Community (Spain). *Journal of AOAC International*, 80: 1122-1128.
- Yiğit V (1977). Türkiye’de meyve ve sebzelerde bulunan pestisit kalıntıları üzerine araştırmalar. TÜBİTAK Marmara Bilimsel Araştırma Enstitüsü, Yayın No: 21, 70s.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Bursa'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Bursa ili Mustafakemalpaşa ilçesinde tamamladı. Lise öğrenimini 1996 yılında Bursa Ziraat Meslek Lisesinde tamamladı. Aynı yıl girdiği Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü' nü 2002 yılında tamamladı. 2006 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bitki Koruma Anabilim Dalı' nda yüksek lisans eğitimine başladı. 1998-2002 yılları arasında Kars ili Akyaka İlçe Tarım Müdürlüğünde ziraat teknisyeni olarak, 2002-2007 yılları arasında ise İstanbul İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü Kalıntı Analizleri Laboratuvarında ziraat mühendisi olarak görev yaptı. Halen Bursa Gıda Kontrol ve Merkez Araştırma Enstitüsü Katkı Kalıntı Bölümünde ziraat mühendisi olarak görev yapmaktadır.