

**TEKİRDAĞ KIYI BÖLGESİNDEN
TOPLANAN**

**BALIKLARDA KALICI ORGANİK
KİRLETİCİLERİN TAYİNİ**

Ash ÖZBEK

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

**I. Danışman: Prof. Dr. Temine ŞABUDAK
II. Danışman: Doç. Dr. Handan DÖKMECİ**

2019

T.C.

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TEKİRDAĞ KIYI BÖLGESİNDEN TOPLANAN BALIKLARDA KALICI
ORGANİK KİRLİTİCİLERİN TAYİNİ**

Aslı ÖZBEK

KİMYA ANABİLİM DALI

I. DANIŞMAN: Prof. Dr. Temine ŞABUDAK

II. DANIŞMAN: Doç. Dr. Handan DÖKMECİ

TEKİRDAĞ-2018

Her hakkı saklıdır.

Bu tez NKÜBAP tarafından NKUBAP.23.GA.18.158 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Prof. Temine ŞABUDAK ve Doç. Dr. Handan DÖKMECİ danışmanlığında, Aslı ŞİMŞEK ÖZBEK tarafından hazırlanan “Tekirdağ Kıyı Bölgesinde Toplanan Balıklarda Kalıcı Organik Kirleticilerin Tayini” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Prof. Dr. Temine ŞABUDAK

İmza :

Üye : Prof. Dr. Gülay ŞEREN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Şebnem SELEN İŞBİLİR

İmza :

Üye : Doç. Dr. A. Handan DÖKMECİ

İmza :

Üye : Doç. Dr. Hülya ORAK

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TEKİRDAĞ KIYI BÖLGESİNDEN TOPLANAN BALIKLARDA KALICI ORGANİK KİRLETİCİLERİN TAYİNİ

Aslı ÖZBEK

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

1.Danışman: Prof. Dr. Temine ŞABUDAK

2.Danışman: Doç. Dr. Handan DÖKMECİ

Bu tezin amacı, Tekirdağ kıyı bölgesinden toplanan balıklarda, kalıcı organik kirletici (KOK) olan organoklorlu pestisit (OCP) ve polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) kalıntılarını tayin etmektir. Tekirdağ'ın 2001 yılı tarımsal gayri safi üretimi içerisinde su ürünlerinin payı %1 civarındadır. 2001 yılında deniz balıkçılığı Tekirdağ ekonomisine 2.8 trilyon TL katkı yapmıştır. Çevre ve insan sağlığı açısından balık tüketiminin artmakta olduğu bu dönemlerde bilinçsiz ve denetimsiz pestisit kullanımının önüne geçebilmek büyük önem arz etmektedir. Son yıllarda artarak gündemimizde bulunan gıda güvenliği, FAO (Food and Agriculture Organization), WHO (World Health Organization), EPA (Environmental Protection Agency) ve AB ülkelerinin yoğun denetimiyle kontrol altına alınmaktadır. Yapılan literatür araştırması sonucunda Tekirdağ bölgesinde balıklarda OCP ve PAH kalıntıları tayiniyle ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu bağlamda, bu tez çalışması ilk defa literatüre sunulan, özgün bir çalışmadır. Tekirdağ kıyı şeridinde belirlenen 4 farklı istasyondan 2018 yılı bahar mevsiminde 4 farklı tür dip balığı; dil balığı, mezgit balığı, tekir balığı, fener balığı örnekleri toplanmıştır. Toplanan her bir balık numunesi, Hekzan: Aseton (1:1) çözeltisiyle, Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuş ve ardından organik faz kromatografik yöntemle saflaştırılmıştır. Saflaştırılan numunelerde, OCP ve PAH kalıntı analizleri, GC-EDC ve GC-MS cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 4 farklı balık türünde tespit edilen OCP ve PAH kalıntı miktarları, FAO / WHO ve Türk Gıda Kodeksi (TGK), Maksimum Kalıntı Limit (MRL) değerleriyle karşılaştırılmış ve bulunan değerleri MRL değerlerinin altında çıktığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Balık, Pestisit, Polisiklik Aromatik Hidrokarbon, Organoklorlu Pestisit, Tekirdağ

2018, 60 Sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

DETERMINATION OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS ON FISH COLLECTED FROM TEKIRDAG COASTAL AREA

Ash ÖZBEK

Namik Kemal University in Tekirdağ

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

1.Supervisor: Prof. Temine ŞABUDAK

2.Supervisor: Assos. Prof. Handan DÖKMECİ

The aim of this thesis is to determine the residues of organochlorine pesticide (OCP) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) which are permanent organic pollutants (POPs) in the fish collected from Tekirdag coastal region. The share of aquatic products in Tekirdag's gross agricultural production was around 1%. In 2001, sea fishing was contributed to Tekirdag economy by 2.8 trillion TL. It is of great importance to avoid unconscious and uncontrolled pesticides in these periods when fish consumption is increasing in terms of environment and human health. In recent years, food security, which has been on our agenda, is under control by the FAO (Food and Agriculture Organization), the WHO (World Health Organization), the EPA (Environmental Protection Agency) and the EU countries. As a result of the literature research, no studies have been found about determination of OCP and PAH residues in fish in Tekirdag region. In this context, this thesis is an original study which is presented to the literature for the first time. 4 different types of 4 different stations in the coastal strip in 2018 in the spring season 4 different types of bottom fish; flounder, haddock, shark, angler fish samples were collected. Each collected fish sample was subjected to Soxhlet extrusion with a Hexane: Acetone (1: 1) solution and then the organic phase was purified by chromatography. In the purified samples, the OCP and PAH residue analyzes were performed using GC-EDC and GC-MS devices. According to the results, OCP and PAH residues detected in 4 different fish species were compared with FAO / WHO and Turkish Food Codex (TGB), Maximum Residual Limit (MRL) values and found values were found to be below MRL values.

Key words: Fish, Pesticide, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, Organochlorine Pesticide, Tekirdag

2018, 60 Pages

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Tez konusunun seçiminde, yürütülmesinde bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren ve çalışmanın her aşamasında büyük desteğini gördüğüm saygıdeğer hocam, tez danışmanım Prof. Dr. Temine Şabudak'a araştırma süresince yapmış olduğu katkı ve önerilerinden dolayı en içten dileklerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince manevi desteğini esirgemeyen yüksek lisans arkadaşlarım Cansu Şanda'ya, Veysi Dalmış'a, Hilmican Çalışkan'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma hayatıma devam ederken eğitime verdikleri değer ve önem için benden desteklerini esirgemeyen yöneticilerim Ömer Kadir Salman'a ve eğitim sürecimde bana destek veren Elif Güzel'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Eğitim hayatımın başından sonuna kadar bana inanan, eğitim öğretim sürecinde benden maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen canım aileme teşekkür ve minnetlerimi sunuyorum.

Aralık, 2018

Aslı ÖZBEK

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

KISALTMALAR

AB	: Avrupa Birliği
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
DDT	: Dichlorodiphenyltrichloroethane
EPA	: Çevre Koruma Dairesi
FAO	: Gıda ve Tarım Örgütü
KOK	: Kalıcı Organik Kirleticileri
M.Ö.	: Milattan Önce
OCP	: Organoklorlu Pestisit
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
TGK	: Türk Gıda Kodeksi
MRL	: Maksimum Kalıntı Limit
GC-EDC	: Gaz Kromatografisi - Elektron Yakalama Dedektörü
GC-MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGE DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
2.1. Pestisit Tanımı ve Tarihçesi	3
2.1.1. Türkiye’de Pestisit Kullanımı.....	4
2.1.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması	5
2.1.2.1. Etkiledikleri Canlı Türlerine Göre Pestisitler	5
2.1.2.2. Kimyasal Yapılarına Göre Pestisitlerin Sınıflandırılması	9
2.1.2.2.1. Organik Klorlu Pestisitler	9
2.1.2.2.2. Organik Fosforlu Pestisitler	9
2.1.2.2.3. Karbamatlı Pestisitler	10
2.1.2.2.4. Piretroit Pestisitler	10
2.1.2.3. Etki Şekillerine Göre Pestisitlerin Sınıflandırılması	10
2.1.3. Tez Kapsamında Kalıntı Tayini Araştırılan Organoklorlu Pestisitler	11
2.1.4. Pestisitlerin Yarılanma Ömrü	11
2.2. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) ve Özellikleri	11
2.2.1. Tez Kapsamında Kalıntı Tayini Araştırılan PAH’lar	12
2.2.2. PAH Kaynakları	14
2.3. Pestisitlerin ve PAH’ların İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri.....	14
2.3.1. Pestisitlerin İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri	14
2.3.2. PAH’ların İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri	16

2.4. Balıkların Biyolojileri.....	17
2.5. Kromatografi	18
2.5.2. Gaz Kromatografisi (GC)	19
2.5.2.1. Taşıyıcı gaz.....	20
2.5.2.2. Numune Enjeksiyon Sistemi	20
2.5.2.3. Gaz kromatografisi kolonlar ve durgun fazlar.....	21
2.5.2.4. Kolon fırını	21
2.5.2.5. Dedektörler	22
2.6. Balıklarda Pestisit ve PAH Kalıntı Tayini Üzerine Yapılan Çalışmalar	22
2.6.1. Yurt dışında Balıklarda Pestisit ve PAH Kalıntı Tayini Üzerine Yapılan Çalışmalar ...	22
2.6.2. Türkiye'de Balıklarda Pestisit ve PAH Kalıntı Tayini Üzerine Yapılan Çalışmalar	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM	28
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	28
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	28
3.3. Deneysel Bölüm	28
3.3.1. Balık Numunelerinin Toplanması	28
3.3.2. Balık Numunelerinin Analize Hazırlanması.....	30
3.3.3. Balık Numunelerinde OCP ve PAH Kalıntı Analizi	31
3.3.3.1. OCP kalıntı tayininde kullanılan, GC-ECD cihazı için uygulanan kromatografik şartlar	32
3.3.3.2. PAH kalıntı tayininde kullanılan GC-MS cihazı için uygulanan kromatografik şartlar	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	33
4.1. Balık Numunelerinde Bulunan PAH ve OCP Kalıntı Analiz Sonuçları	33
4.1.1. Tekir Balığı PAH ve OCP Kalıntı Analiz Sonuçları	34
4.1.2. Mezgıt Balığı PAH ve OCP Kalıntı Analiz Sonuçları	35
4.1.3. Dil balığı PAH ve OCP Kalıntı Tayini Sonuçları	36
4.1.4. Fener Balığı PAH ve OCP Kalıntı Tayini Sonuçları	37
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	38
6. KAYNAKLAR.....	40
ÖZGEÇMİŞ	47

ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.1. DDT'nin kimyasal yapısı	6
Şekil 2.2. Diazinon kimyasal yapısı	7
Şekil 2.3. Karbamatların kimyasal yapısı	7
Şekil 2.4. Organoklorlu pestisitler	9
Şekil 2.5. Organofosfatların (a) ve Tiyofosfatların (b) kimyasal yapısı.....	9
Şekil 2.6. Karbamatların kimyasal yapısı	10
Şekil 2.7. Krizantem çiçeği ve piretrinlerin kimyasal yapısı.....	10
Şekil 2.8. PAH'ların kimyasal yapısı	13
Şekil 2.9: Biyokonsantrasyon (biyomagnifikasyon) biyolojik birikim	15
Şekil 2.10: Gaz kromatografisi cihazı şeması (Harvey 2000)	20
Şekil 2.11: Numune enjeksiyon sistemi	21
Şekil 3.1. Tekirdağ ili Marmara Denizi numune alma noktaları	30
Şekil 3.2. Tekirdağ ili Marmara Denizinden toplanan 4 farklı balık türü	31

ÇİZELGE DİZİNİ

Tablo 2.1. Türkiye’de yıllara göre pestisit tüketimi (kg veya l).....	4
Tablo 2.2. Kullanıldıkları zararlılara göre pestisitler ..	5
Tablo 3.1. Numunelerin alındığı istasyonların lokasyonları ve derinlikler.....	29
Tablo 3.2. Tekirdağ ili Marmara Denizi numune alma noktaları ve balıkların ortalama boy ve ağırlıkları.....	29
Tablo 4.1. OCP ve PAH’lar için, WHO/FAO ve TGK tarafından kabul edilen maksimum kalıntı limitleri ..	33
Tablo 4.2. Tekir Balığı PAH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ve OCP Kalıntı Tayini Sonuçları (mg/kg) ..	34
Tablo 4.3. Mezgit Balığı PAH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ve OCP Kalıntı Tayini Sonuçları (mg/kg) ..	35
Tablo 4.4. Dil balığı PAH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ve OCP Kalıntı Tayini Sonuçları (mg/kg) ..	36
Tablo 4.5. Fener balığı PAH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ve OCP Kalıntı Tayini Sonuçları (mg/kg) ..	37

1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

20. yüzyılın başından itibaren gelişen sanayi ve teknolojiyle birlikte artan dünya nüfusu birim alandan daha fazla ürün elde etmeye yönelik yoğun tarım uygulamalarını gündeme getirmiştir. Buna bağlı olarak bitkilerin ve bitkisel ürünlerin zararlı, hastalıklı ve yabancı otların etkilerinden korunması, kaliteli ve bol ürün elde edilmesi için tarımsal ilaçların kullanılması kaçınılmaz olmuştur.

Tarımsal ilaç ya da pestisit; sorun yaratan hayvanlar, mikroorganizmalar, yabancı otlar vb. zararlıların ölmesini sağlayan biyolojik olarak aktif kimyasallardır (Koren ve Bisesi 1996).

Dünyada 3 milyon tona, ülkemizde ise 30 bin tona ulaşan pestisit tüketimi söz konusudur (Delen 2008). Pestisitler öneriler doğrultusunda kullanılmadığı zaman kalıntıları ile insan sağlığı ve çevrede olumsuz etkilere yol açmaktadır. Bazı pestisitler, biyolojik ayrışmaya karşı dayanıklıdır. Çünkü bunların hidroliz ve oksidasyonlarını gerçekleştirecek enzimlere doğada rastlanmamaktadır. Dolayısıyla doğadaki dolanım yoluyla suya karışabilmekte ve sudaki diğer maddelerle başka, kalıcı organik bileşiklere dönüşebilmektedir. Bunların en güzel örneklerinden birisini parçalanmayan, organoklorlu insektisitler oluşturmaktadır. Bunlar yağda çözünmeleri nedeniyle kolayca dokulara nüfuz edebilmektedir (Morgan 1992). Organoklorlu pestisitler aşırı dozda kullanıldıkça, daha çok kronik zehirlenmelere neden olmakta, sinir sistemini etkilemekte ve karaciğere zarar vermektedirler (Tiryaki ve ark. 2010). Bu gruba giren pestisitler, vücuttaki yağ dokularında birikmekte, kronik zehirlenme ve hastalıklara sebep olmaktadır (Haktanır ve Arcaç 1998). Pestisitler biyolojik birikimle canlıların vücutlarında yoğunlaşabilir (bioconcentration). Bu maddelerin ve türevlerinin bitki ve hayvan bünyelerinde depolanarak besin zincirine katılmaları son yılların en büyük sorunları arasında yer almaktadır. Pestisitlerin çevrede uzun süre kalmaları, biyolojik birikme eğilimleri, hedef olmayan türlere olan etkileri sağlık ve ekosistem açısından büyük tehlike oluşturmaktadır. Bu yüzden pestisitlerin gıda, su ve çevrede izlenmeleri; sağlığın korunması, çevresel değerlendirme ve kirlilik kontrolü için gereklidir (Erdem 2010).

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) da çevremizde her yerde görülen yaygın organik kirleticilerdir (Kong ve ark. 2005). Polisiklik aromatik hidrokarbonlar, iki ya da daha fazla benzen halkasına sahip hidrofobik karakterli organik bileşiklerdir (Zhang ve ark. 2006, Wcisło 1998, Wang ve ark. 2010). PAH'ların, hidrofobik yapılarından dolayı sudaki çözünürlükleri oldukça azdır. Ancak yüksek oranda lipofilik özelliğe sahiptirler. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar organik bileşiklerin eksik yanması sonucu, egzoz gazları, organik maddelerin diagenetik prosesleri, orman yangınları ve mikrobiyolojik sentezler ya da

dönüşümler sonucu ortaya çıkan toksik ve kanserojen etkiye sahip organik yapıda bileşiklerdir. Polisiklik hidrokarbonlar hem gıdalarda birikirler hem de çevresel kirleticiler olarak atmosferde doğrudan bulunurlar. Bu yüzden hava, toprak ya da sular da bu maddeler tarafından etkilenmektedir (Lopez 2003). Bu sebeple PAH'ların varlığı insan sağlığı açısından oldukça önemlidir. PAH'ların molekül ağırlıkları arttıkça sudaki çözünürlükleri azalmaktadır. Ancak toksik ve kanserojenik özellikleri artmaktadır (Wenzl ve ark. 2006, Ferrarese ve ark. 2008). Her yıl yaklaşık 43 000 ton PAH atmosfere ve 230 000 ton PAH su ortamına verilmektedir (Eisler 2000).

Tekirdağ ili kıyı uzunluğu (135 km) en fazla olan nadir illerimizden biridir. Yaz ayında, yazlıkçıların da gelmesiyle kıyı şeridinin nüfusu iki katına çıkmaktadır. Bölgede bulunan yerleşim birimlerinden çıkan evsel atıklar, atık su arıtma tesisi bulunmadığından doğrudan ya da dolaylı olarak denize verilmektedir. Ayrıca zirai mücadele için kullanılan ilaçlamalarda ise havadaki ilaç zerrecilerinin rüzgarla taşınması ya da kimyasal gübrelerin bilinçsizce ve aşırı kullanımı doğal çevrim sonucu deniz kirliliğine neden olmaktadır. Tekirdağ, Türkiye'de iki denize de (Marmara Denizi ve Karadeniz) kıyısı olan altı ilden biridir. Marmara Denizinin bütün etkenleri ile iç içe bulunmakta ve il üzerindeki her türlü olumlu ve olumsuz etkilerine maruz kalmaktadır (Anonim 2012). Marmara Denizi 1960'lı yıllardan beri hem endüstriyel hem de evsel atıklarla kirlenmiştir. Ayrıca bölgedeki tarımsal faaliyetler, gemi atık suları ve atmosferik çökme nedeniyle oluşan kirlilikten etkilenmiştir (Anonim 2014b). Tekirdağ ili genelinde bugün 1180 adet sanayi kuruluşu mevcuttur. Havza boyunca yer altı suyu tüketimine dayalı tekstil, deri, kağıt ve kimya sektörlerine ait tesislerin artması ile birlikte yüzeysel sularımızda kalite bozulmaya başlamıştır. Türkiye genelinde, toplam deniz ürünlerinin %11.7'sini Marmara Denizi'nin karşılaması nedeniyle, Tekirdağ ili balıkçılık açısından önemli bir potansiyele sahip bulunmaktadır (Abdikoğlu ve Aygün 2015).

Bu çalışmadaki amacımız, Tekirdağ kıyı şeridindeki 4 farklı istasyondan (Şarköy, Tekirdağ merkez, Yenice, Marmara Ereğlisi) toplanan, 4 farklı tür dip balıklarında (dil, mezigit, tekir ve fener), kalıcı organik kirleticilerin (OCP ve PAH) miktarlarını tayin etmektir. Çalışma sonucunda, Tekirdağ bölgesindeki tüketilen balık türlerindeki OCP ve PAH'ların insan ve çevre sağlığı açısından sınır değerlerin üzerinde olup olmadığı araştırılmış ve çevre sorunlarının çözümüne katkı sağlanmış olacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Pestisit Tanımı ve Tarihçesi

Pestisit insan ve hayvan vücudu ile bitkiler üzerinde veya çevresinde yaşayan, besin kaynaklarının üretim depolama, tüketimi sırasında besin değerini oluşturan ya da zarara uğratan böcek, kemirici, yabancı ot, mantar gibi canlı formların yıkıcı etkilerini azaltmak için kullanılan tüm kimyasal maddelerin ortak adıdır. (Meister 1999).

Pestisitler, modern tarımın tamamlayıcı bir bileşeni halindedir ve dünyanın tüm agro ekosistemlerinde üretim süreci bir veya daha fazla pestisit uygulamasına gereksinim duymaktadır. Ürün artışına bağlı olarak, sebze ve meyvelerde yılda 10 -15 pestisit uygulaması normal karşılanabilmektedir. Birçok uygulamada birden fazla aktif madde kullanılabilir. Bu aktif maddeler özellikle hastalık önleme, zararlı ve yabancı otları öldürmek üzere dizayn edilmişlerdir. (Yıldız ve ark. 2005).

Pestisitlerin kullanımı çok eski tarihlere dayanmaktadır. M.Ö. 1500'lere ait bir papirüs üzerinde bit, pire ve eşek arılarına karşı insektisitlerin hazırlanışına dair kayıtlar bulunmuştur. 19.yy'da zararlılara karşı inorganik pestisitler kullanılmış, 1940'lardan sonra pestisit üretiminde organik kimyadan faydalanılmış, DDT ve diğer iyi bilinen insektisit ve herbisitler keşfedilmiştir. Bugüne kadar 6000 kadar sentetik bileşik patent almasına karşın, bunlardan 600 kadarı ticari kullanım olanağı bulmuştur. Ülkemizde tarımı yapılan kültür bitkileri, sayıları 200'ü aşan hastalık ve zararlıların tehdidi altında olup yeterli savaşım yapılmadığı için toplam ürünün yaklaşık 1/3'ü kayba uğramaktadır. Bu kayıpların önlenmesi bakımından pestisitlerin daha uzun yıllar büyük bir kullanım potansiyeline sahip olacağı kuşkusuzdur. Formülasyon olarak 30 000 ton civarında olan pestisit kullanımımızda en yoğun kullanılan gruplar sırasıyla herbisitler, insektisitler, fungusitler ve yağlardır (Yücel 2007).

Pestisitler, 1940'lardan beri tarımsal ürünleri korumak için geniş çapta uygulanmıştır ve o zamandan beri kullanımları düzenli olarak artmıştır. Organik klorlu pestisitler, İkinci Dünya Savaşı sonrası baskın pestisitler olmuştur. Rachel Carson tarafından 1962'de yayımlanan "Sessiz Bahar"ın yayınlanmasıyla (Carson 2002), geniş çaplı bir pestisit kullanımının çevresel etkileri konusunda daha geniş bir kitle uyarılmıştır. Sonuç olarak, DDT ABD'de on yıl sonra tarımsal kullanım için yasaklanmış ve kimyasal pestisit kullanımının düzenlenmesi güçlendirilmiştir. Çevrede ısrarcı olarak nitelenen çoğu organo pestisitler, besin ağı yoluyla

biyolojik olarak birikebilir ve uzun mesafelere taşınabilirler (Sheng ve ark. 2013, Shen ve ark. 2005).

Mevcut tarımsal üretim sistemleri sıklıkla tarım ilaçlarının ve diğer tarımsal kimyasal girdilerin yoğun kullanımına dayanmaktadır. Pek çok ülkede pestisitler sıkı bir şekilde düzenlenmiş olup, titiz testlere ve oldukça muhafazakâr risk değerlendirme paradigmalarına tabidir. Bununla birlikte, pestisitlerin kullanımı insan ve çevre sağlığına yönelik potansiyel riskleri hala ortaya çıkarabilmektedir (Strange ve Scott 2005, Damalas 2009, Beketov ve ark. 2013, Malaj ve ark. 2014, Stehle ve Schulz 2015).

2.1.1. Türkiye’de Pestisit Kullanımı

Pestisit kullanımı dünyada tarımsal olarak üretimde artış sağlaması ile birlikte kalitenin de yükselmesini sağlamıştır (Delen 2008). Türkiye’de yıllık pestisit tüketimi, yıllık iniş ve çıkışlara rağmen, 1979-2007 yılları arasında %270 oranında artmıştır. Bu değer yıllık olarak %9.64’e karşılık gelmektedir. Özellikle son yıllardaki önemli artışlar dikkat çekicidir. Pestisit tüketimimiz, 2002 yılında 12.199 ton iken, 2006 yılında yaklaşık %50 artış ile 18.258 ton ve 2007’de de %24,22 artarak 22.681 ton olmuştur.

Tablo 2.1. Türkiye’de yıllara göre pestisit tüketimi (kg veya l)* (Delen 2008)

Pestisit Grupları	1979	1987	1994	1996	2002	2006	2007
İnsektisitler	2.288	3.303	2.065	3.027	2.251	3.406	7.304
Akarisitler	203	240	192	223	297	219	315
Yağlar	1.595	2.147	2.147	2.871	2.428	2.144	2.447
Fumigant ve Nematisitler	316	322	531	1.077	1.559	2.650	3.031
Rodentisit ve Mollusisitler	5,6	2.1	2.5	3.3	1.8	6.7	11.0
Fungusitler	1.537	2.612	2.201	2.951	1.964	4.432	4.945
Herbisitler	2.452	3.495	3.903	3.644	3.697	5.400	4.638
TOPLAM	8.396	12.112	10.872	13.797	12.199	18.258	22.681

*Göztaşı ve toz kükürt hariç

Ülkemizdeki pestisit tüketimi, AB ülkelerinininki ile kıyaslandığında, hektara düşen pestisit miktarı olarak AB ülkelerinin çok gerisinde olduğumuz görülmektedir. Hektara kullanılan pestisit miktarımız 1990’larda 400-500 g iken (Turabi 2004), 2006 yılında 705 g’a ulaşmıştır (Delen 2008).

2.1.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler özelliklerine göre sınıflandırmaya tabi tutulmaktadırlar.

2.1.2.1. Etkiledikleri Canlı Türlerine Göre Pestisitler

Etki ettikleri canlılara göre pestisit sınıflandırılması şu şekildedir (Tablo 2.2)

Tablo 2.2. Kullanıldıkları zararlılara göre pestisitler (Tiryaki ve ark. 2010)

Pestisit Sınıfı	Etki Ettiği Zararlı Grup
İnsektisitler	Böcekler
Fungusitler	Funguslar
Herbisitler	Yabancı otlar
Akarasitler	Akarlar
Molluskisitler	Yumuşakcalar
Rodentisitler	Kemirgenler
Nematisitler	Nematodlar

İnsektisitler: Böcek öldürücü olarak kullanılan kimyasal maddeler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Bunları şu başlıklar altında incelemek mümkündür.

İnorganik maddeler: Son 50 yıla kadar kullanılmış olmakla beraber bunlar yavaş yavaş kullanımdan kalkmaktadır. En çok kullanılanları Kükürtlü ve Arsenikli bileşiklerdir. Ayrıca Baryum, Bor, Bakır, Fluor, Civa, Selenyum, Talyum, Çinko ve Fosfor gibi maddeler de bu gruptandır (Anonim 2014a).

Bitkisel maddeler: Bu gruptaki insektisitler, bitkilerden elde edilmektedir. Sentetik organik insektisitlerin geliştirilmesi ile rekabet şanslarını yitirmişlerdir. Kontakt etkilidirler. En bilinenleri Nikotin, Piretrin, Rotenon ve özellikle son zamanlarda Azadiraktin'dir (Anonim 2014a).

Nikotin: Kontakt etkilidir. Tütün yapraklarından elde edilmektedir, insanlara karşı yüksek akut zehirliliğe sahiptir (Anonim 2014a).

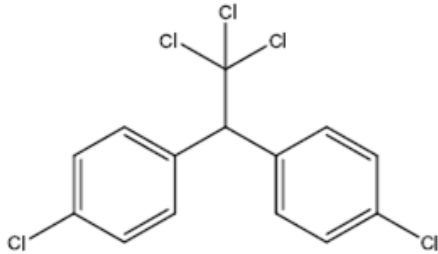
Piretrin: İnsanlarda akut zehirliliği düşüktür. *Chrysanthemum cinerariaefolium* isimli bitkiden elde edilmektedir. Genellikle ev ve ambarlarda kullanılır.

Azadirachtin: *Azadirachta indica* isimli bitkiden elde edilen ekstrakta verilen addır. Böcekler üzerinde öldürücü, büyüme, gelişme, yumurtlama ve beslenmeyi engelleyici etkileri

vardır. Son zamanlarda Margason-0, Neemix, Neem Azal-F gibi ticari isimlerle piyasaya sunulmuştur (Anonim 2014a).

Yağlar: Hayvansal, bitkisel, katran ve petrol yağlarının tarımda kullanımı son derece sınırlıdır. Petrol yağlarını ise yazlık beyaz yağlar ve kışlık yağlar olarak ikiye ayırmak mümkündür. Kışlık yağların fitotoksik etkisi yüksek olup daha çok yapraklarını döken ağaçlarda kışın kırmızı örümcek yumurtaları ve bazı böceklerin kışlık dönemlerine karşı kullanılırlar. Yazlık beyaz yağların fitotoksitesi yüksek değildir. Ülkemizde daha ziyade bu tip yağlar kullanılmaktadır. Bunlar bitkilerin gelişme dönemlerinde kullanılabilirler (Anonim 2014a).

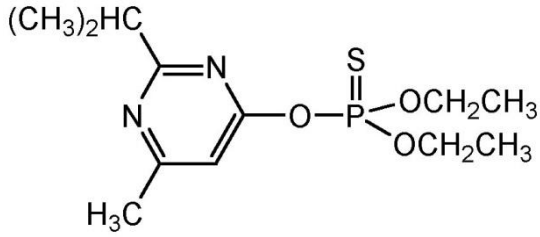
Organoklorlu Pestisitler: Bunların kimyasal yapısında klor bulunmaktadır. Kontakt ve mide zehiri olarak etkilidirler. Tarımsal savaşta ilk kullanılan organik insektisitler bu gruptandır. Suda erimezler. Kalıcılıkları fazladır. Bazıları hayvan bünyesinde birikme özelliği gösterir. Bu nedenle kronik etkiye sahiptir ve çoğunun kullanımı yasaklanmıştır. En çok bilineni olan DDT Ülkemiz de dahil dünyanın pekçok yerinde yasaklanmıştır. Aynı gruptan BHC, Klordan, Heptaklor, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Lindane, Toksafen yasaklanmış olan diğer insektisitlerdir. Bu gruptan en yaygın kullanım alanına sahip olan insektisit Endosülfan'dır. Özellikle toprak altı zararlılarına karşı kullanılmaktadır (Anonim 2009).



Şekil 2.1. DDT'nin kimyasal yapısı

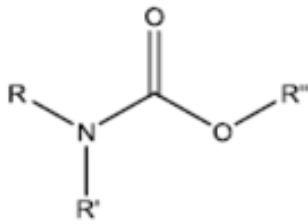
Organik Fosforular: Günümüzde en çok kullanılan insektisitler bu gruptandır. Kontakt ve mide zehirlidirler. İnsektisit özellikleri yanında bazıları akarisit etkiye de sahiptir. Sistemik özellikte olanları da vardır. Bazıları güvenli olmakla beraber bir kısmı yüksek zehirliliğe sahip çok tehlikeli ilaçlardır. Bu grup ilaçlar böceklerde sinirsel iletimde rol oynayan kolinesteraz enzimi inhibitörü olarak etkili olmaktadır. Bunlarda Dichlorvos (DDVP), Trichlorfon, Nalet, Azinphos-methyl, Diazinon, Fenthion, Malathion, Parathion, Parathion-methyl gibileri sistemik olmayan özelliğe sahip olup, piyasada en çok kullanılan ilaçlardandır. Monocrotophos,

Fosfomidon, Mevinpos, Demeton, Oksidemeton-metil, Dimethoate, Phorate, Dikroptopos ise sistemik etkiye sahiptir (Anonim 2014a).



Şekil 2.2. Diazinon kimyasal yapısı

Karbamatlı Bileşikler: Bu grup kimyasallar da kolinesteraz enzimi inhibitörleridir. Kontakt ve mide zehiri olarak etkilidirler. Çok güvenli olanları da son derece zehirli olanları da var. Bu grupta yeralanlar Aldicarb, Aminocarb, Bendiocarb, Carbaryl, Carbofuran, Karbosulfan, Kartap, Dioksakarb, Etiofenkark, Furatiokarb, Metiokarb, Metomil, Pirimikarb, Promekarb, Propoksur, Thiodikarb aktif maddeli ilaçlardır (Anonim 2014a).



Şekil 2.3. Karbamatların kimyasal yapısı

Sentetik Piretroitler: Doğal bitkisel insektisitlerden olan Piretrin'in daha sonraları sentetikleri elde edilmiştir. Önceleri ışıktta kısa sürede bozulduklarından sadece ev zararlılarına karşı kullanılmış olmakla beraber sonraları daha dayanıklı olanları sentezlenmiştir. Kontakt ve mide zehiridirler. İnsektisit etkileri yüksek, sıcak kanlılara etkileri ise düşüktür. Aphoxylate, Bifenthrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Esfenvalerate, Fenpropatrin, Fenvalerate, Flusitrinat, Fluvalinat, Permetrin, Tralometrin bu gruptan ilaçlardır (Anonim 2014a).

Böcek Büyüme Regülatörleri: Bu bileşikler böceklerde gelişme düzenini bozarak etkili olmaktadır. Farklı takımlardan böcek türlerine karşı etkili olabilmektedirler. Buprofezin, Klorfluazuron, Diafentiuron, Diflubenzuron, Metopren, Triflumuron bu gruptan ilaçlardır (Anonim 2014a).

Fumigantlar: Gaz halinde kullanılan böcek ve diğer zararlıları öldürücü ilaçlara fumigant denir. Bunlar zararlılara solunum yoluyla etkilidir. Katı, sıvı ve gaz halindedirler. Gaz haline geçerek etkili olduklarından kapalı yerlerde uygulanırlar. Bu işe fumigasyon denir. Fumigantlar sıcak kanlılara da yüksek zehir etkisine sahip olduklarından tecrübeli insanlarca uygulanırlar. Fumigasyonun uygulanabilmesi için bazı tedbirlerin alınması gerekir. Alüminyum fosfit, Etilen dibromür, Etilen diklorür, Etilen oksit, Hidrojen siyanür, Karbon sülfür, Karbon tetraklorit, Kloropikrin, Kükürt dioksit, Metil bromür, Naftalin, Paradiklorobenzen bu özellikteki kimyasallardır (Anonim 2009).

Herbisitler: Yabancı otlarla mücadelede kullanılan ziraaı ilaçtır. Genel anlamda, yabancı otları öldürmede veya normal gelişimini önlemede kullanılan en yaygın kullanılan yöntemlerdendir (Mengüç ve Elibüyük 2014).

Akarsitler: Sadece akarlar etkilili olan ve spesifik olarak tanımlanmış olanlardır. Amitraz, Binopacryl, Dinobutan, Bromopropylate, Chloropropylate, Dicofol, Propargite, Quinomethionate, Tetradifon, Tetrasul, Cyhexatin, Fenbutation oxide, Abamectin gibi ilaçlar bu gruptandır. Çoğunlukla akut ve kronik zehirlilikleri düşüktür (Anonim 2014a).

Nematisitler: Nematisit etkili ilaçların birçoğunun aynı zamanda fungusit ve insektisit etkisi de vardır. Nematisitler birer toprak fumigantlarıdır. Birçoğu fitotoksik olduğundan ancak tarlada bitki yokken uygulanabilir. Bazıları ise bitki varken de uygulanabilir özelliktedir. Kadusafos, Dazomet, Dikloropropen, Etopropos, Fenomipos, Isazofos, Metam-Sodium iyi bilinen nematisit özellikteki kimyasal maddelerdir (Anonim 2014a).

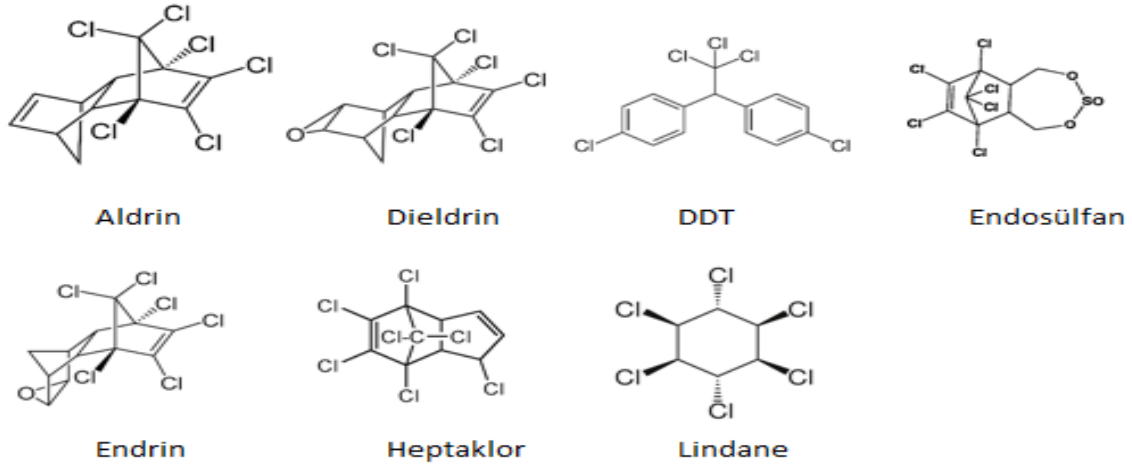
Rodentisitler: Bunlar kemirgenlere karşı kullanılan kimyasal maddelerdir. Bunlar daha çok, depo, ambar ve evlerde kullanılırlar. Bunlardan Sitrikinin, Talyum Sülfat, Çinko fostur, Brodifacoum, Coumachlor, Coumatetralyl, Difenacoum, Flocoumafen ve Pindone çeşitli maddelerle karıştırılıp yem haline getirildikten sonra kullanılır. Ayrıca metilbromit ve karbon tetraklorit gibi maddeler gaz halinde rodentisit olarak kullanılırlar. Yine doğrudan kullanılan antikoagulant özellikte rodentisitler de vardır (Anonim 2014a).

Molluskisitler: Salyangoz ve sümüklü böcekler gibi yumuşakçalara karşı kullanılan kimyasal maddelerdir. Bunlar metaldehit aktif maddesini içerirler. Sıcak kanlılara zehirliliği düşüktür (Anonim 2014a).

2.1.2.2. Kimyasal Yapılarına Göre Pestisitlerin Sınıflandırılması

2.1.2.2.1. Organik Klorlu Pestisitler

Organik klorlular, yapılarında karbon, hidrojen ve klor atomları ihtiva eden bir gruptur. DDT, aldrin, dieldrin, heptachlor, endosulfan, lindane, endrin bu gruba örnek verilebilir. Genel olarak GC cihazı ile analiz edilmektedir. Çevreye verdikleri zarar nedeniyle bu grubun üyelerinin kullanımı yasaklanmıştır (Açar 2015).



Şekil 2.4. Organoklorlu pestisitler

2.1.2.2.2. Organik Fosforlu Pestisitler

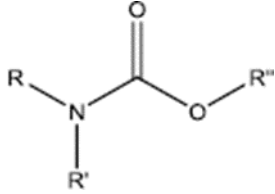
Genel olarak trister yapısında olup fosforik asit türevleridirler. Etken maddelerinin yapısında fosfor atomu bulunmaktadır. Klorprifos, Diazinon, Malation ve Paration en çok bilinen organofosforlardır (Kumar ve ark. 2010). Yapılarına bağlı olarak GC veya HPLC ile analiz edilirler (Açar, 2015).



Şekil 2.5. Organofosfatların (a) ve Tiyofosfatların (b) kimyasal yapısı

2.1.2.2.3. Karbamatlı Pestisitler

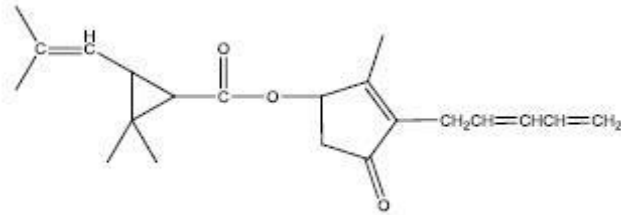
Karbamat asit esterleridirler. Aldicarb, carbaryl, carbufuran, methiocarb kimyasal yapılarına Şekil 2.5.'de yer alan (b) örnek verilebilir. Yapısal özelliklerinden dolayı HPLC ile analiz edilirler. Asetilkolinesteraz inhibitörüdürler (Açar 2015).



Şekil 2.6. Karbamatların kimyasal yapısı

2.1.2.2.4. Piretroit Pestisitler

Chrysanthemum çiçeklerinden elde edilen doğal bileşikler pestisitlerdir. *Piretrinlere* oranla ışığa karşı duyarlılıkları oldukça azaltılmış, dayanıklılıkları artırılmış bileşiklerdir. Alpha-cypermethrin, cyfluthrin, bifentherin bu gruba örnek verilebilir. Sinir hücrelerini bloke ederek zehirlilik etkisini gösterir (Açar 2015).



Şekil 2.7. Krizantem çiçeği ve piretrinlerin kimyasal yapısı

2.1.2.3. Etki Şekillerine Göre Pestisitlerin Sınıflandırılması

1. Asetilkolinesteraz (kolinesteraz) inhibitörleri
2. Kitin sentezi inhibitörleri
3. Ekdizon agonisti
4. Gamma-Aminobutirik Asit bloklayıcı
5. Jüvenil hormon analogu (böcek büyüme regülatörleri)
6. Antikoagülant
7. Glutamin sentetaz inhibitörü

8. Steroit demetilasyon (ergosterol biyosentezi) inhibitörü
9. Protoporfirinojen oksidaz inhibitörü
10. RNA-polimeraz inhibitörü
11. Tiyol reaktantı
12. Protein sentezi inhibitörü
13. Fotosentetik elektron taşıma inhibitörü
14. Mitokondriyal solunum inhibitörü

2.1.3. Tez Kapsamında Kalıntı Tayini Araştırılan Organoklorlu Pestisitler

1-Aldrin, 2- α -Hexachlorocyclohexane, 3- β - Hekzaklorosikloheksan, 4- Dieldrin, 5- Endrin, 6- γ - Hekzaklorosikloheksa (Lindane), 7-Hegzaklorobenzen, 8- β - Hekzaklorosikloheksan, 9- 4,4'-Dichlorodiphenyl-trichloroethane

2.1.4. Pestisitlerin Yarılanma Ömrü

Genel olarak bir pestisitın hidroliz olma hızı, "yarılanma ömrü" veya "%50'sinin hidrolize olması için gerekli süre" olarak ifade edilir. Her pestisitın hidrolize olma hızı, çeşitli pH değerlerinde değişiklik göstermektedir. Genel bir gruplandırmaya gidilirse insektisitler, fungusitler ve herbisitlere göre alkali hidrolize karşı daha hassastırlar (Chiba 1979). Alkali koşullar altında (OH)⁻ iyonu, hidrolize reaksiyonunu katalizlediğinden pH > 7 olan ortamda, pH'ın bir birim artışıyla hidroliz hızı 10 kat artmaktadır (O'brien 1967). pH'ı 3.5 ile 6 arasında olan sularla yapılacak ilaç karışımlarında, uygulama sonrasında tatminkâr sonuçlar elde edilir. Bu tip sularla yapılan birçok karışımın yarılanma süresi genellikle 12 ila 24 saattir. Suyun pH'ı 5'in altında olduğunda, noniyonik yayıcılar veya diğer katkı maddeleri kullanılmamalıdır. Bu tip yayıcıların en iyi kullanım aralığı pH'ın 6 ile 8 olduğu aralıktır (Cloyd 2009).

2.2. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) ve Özellikleri

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar 2-7 halkalı hidrokarbon bileşikleri olup her türlü yanma prosesi sonucu atmosfere verilen ve 100'den fazla farklı türü içinde barındıran kimyasal bir gruptur (Köseler 2008, Li ve ark. 2003, Telli-Karakoç ve ark. 2002). PAH'lar genelde renksiz, beyaz veya açık sarı-yeşil renktedirler. Bunlardan iki halkalı olanı naftalin, üç halkalı olanları antrasen ile fenantren ve halka sayısı daha fazla olan Polisiklik aromatik hidrokarbonlar olarak, kendilerine özgü isimlerle ifade edilirler. PAH'ların, hidrokarbonların yüksek sıcaklıkta pirolizi sonucunda oluştuğu uzun süreden beri bilinmektedir. Ayrıca yakın zamanlarda ortaya

konan bulgular PAH'ların bakteri ve bitkilerce de oluşturulabildiğini göstermektedir. PAH, insan sağlığı açısından oldukça önemlidir (Harold 1998, Moret 2000).

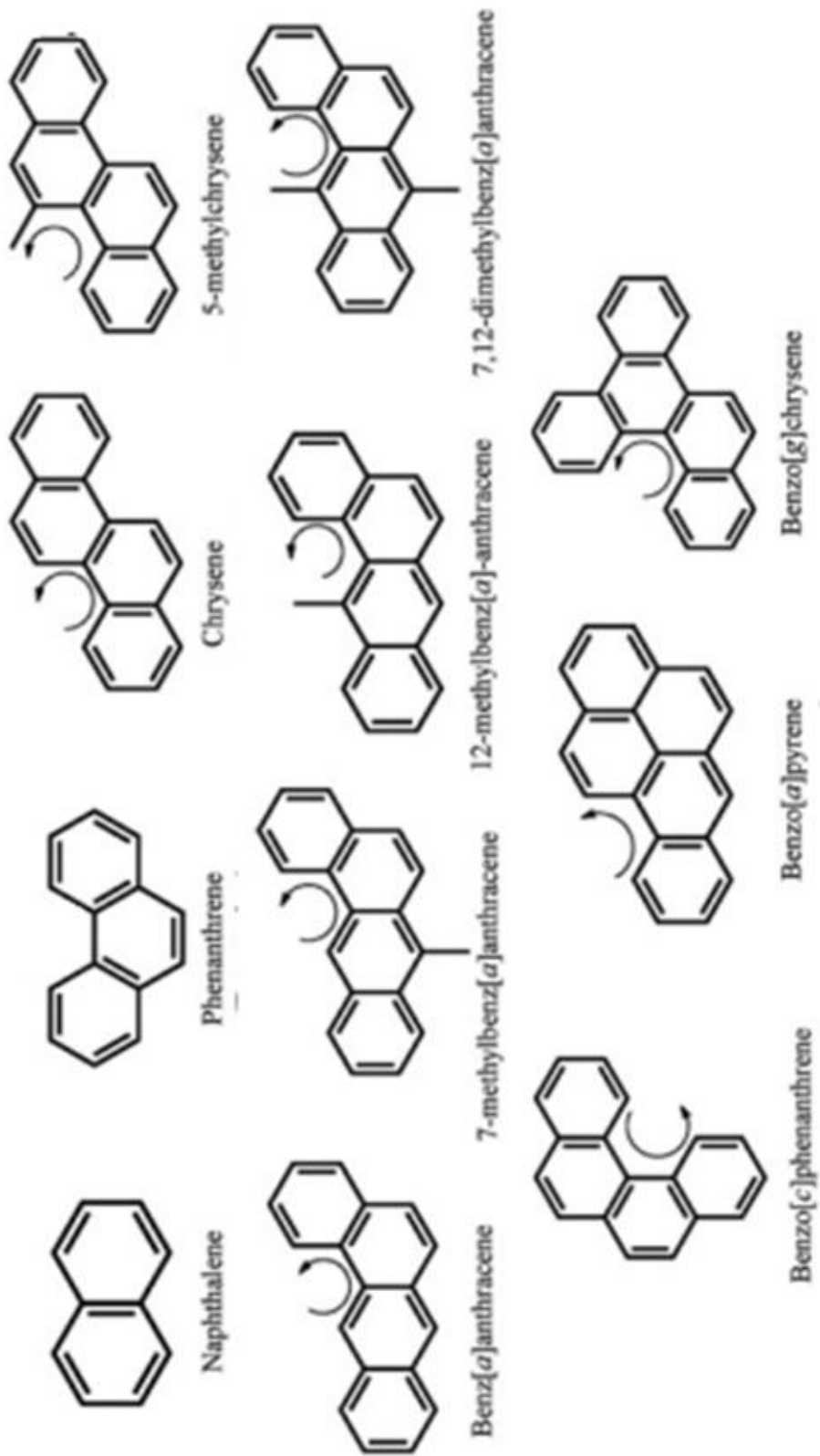
Polisiklik aromatik hidrokarbonlar, hemen hemen bütün toprak çeşitlerinde bulunabilen kirleticilerdendir. Kömürün pirolizinde, örneğin “gaz kok'u” fabrikasyonundaki gibi ya da kok üretim fabrikalarında oluşurlar ve buralardan çevreye atılan PAH içerikli atık maddeler, toprağa ve sedimentlere karışmakta ve buraların kirlenmesine neden olmaktadır. Ayrıca bu kirleticilerin uzun süreli desorpsiyonu sonucu kaynak suyuna da geçmektedirler. Bu nedenle, bu kirleticilerin yerleşim yerlerinden mümkün olduğu kadar temizlenmesi gerekmektedir (Gong 2005). Polisiklik hidrokarbonlar hem gıdalarda birikirler hem de çevresel kirleticiler olarak atmosferde doğrudan bulunurlar. Bu yüzden hava, toprak ya da sular da bu maddeler tarafından etkilenmektedir (Pensado 2005).

PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri onların aromatik halkalarının sayılarına, molekül ağırlıklarına ve birleşik elektron sistemlerine bağlı olarak belirlenir (Sivaslıgil 2007). PAH'ların, hidrofobik yapılarından dolayı sudaki çözünürlükleri oldukça azdır. Ancak yüksek oranda lipofilik özelliğe sahiptirler. Yapısında dörtten az benzen halkası bulunduran PAH'lar, hafif PAH, dört ve daha fazla benzen halkası bulunduran PAH'lar ise ağır PAH olarak tanımlanır (Danyi ve ark. 2009). Hafif PAH'ların sudaki çözünürlükleri daha fazla ve buhar basınçları daha yüksektir. PAH'ların molekül ağırlıkları arttıkça sudaki çözünürlükleri azalmaktadır. Ancak toksik ve kanserojenik özellikleri artmaktadır (Wenzl ve ark. 2006, Ferrarese ve ark. 2008).

Doğada 100'ün üzerinde PAH bileşiği mevcuttur (ATSDR 1995, Moret ve ark. 2010, Martorell ve ark. 2010). Ancak Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Birimi (United States Environmental Protection Agency, US-EPA) tarafından bunların 16 tanesi öncelikli kirleticiler arasında sayılmıştır (EPA 1999).

2.2.1. Tez Kapsamında Kalıntı Tayini Araştırılan PAH'lar

Naftalin (Np), Asenaftelen (Anp), Asenaften (Ane), Floren (Flr), Fenantren (Phe), Antrasen (An), Floranten (Flu), Piren (Py), Benzo[a]antrasen (BaA), Krisen (Chr), Benzo[b]floranten (BbF), Benzo[k]floranten (BkF), Benzo[a]piren (BaP), Dibenzo[a,h]antrasen (DahA), İndeno[1,2,3-cd]piren(IcdP), Benzo[g,h,i]perilen (BgHiPy).



Şekil 2.8. PAH'ların kimyasal yapısı

2.2.2. PAH Kaynakları

PAH'ların ana kaynakları sabit ve hareketli olmak üzere 2 kategoriye ayrılır. Sabit kaynakları; evsel ısınma, çöplerin yakılması, kok üretimi, alüminyum üretimi, demir-çelik endüstrisi, petrol rafineri işlemleri, asfalt üretimi, güç ve ısı üretimi, orman yangınları ve tarım artıklarının yakılması oluşturmaktadır. Hareketli kaynakları ise motorlu taşıtların egzoz gazları oluşturmaktadır (Masih ve Taneja 2006). Her yıl yaklaşık 43000 ton PAH atmosfere verilmektedir (Eisler 2000).

PAH'lar doğal ya da insan kaynaklı olarak organik bileşiklerin eksik yanması sonucu oluşurlar. Doğal şekilde, orman yangınları veya volkanik patlamalarla oluşur. İnsan kaynaklı oluşumları ise endüstriyel kaynaklar, motorlu taşıtlar ve sigara ile olmaktadır. Sigara ile ortaya çıkan PAH miktarı diğerlerine göre az olmasına rağmen insan sağlığı açısından en fazla tehdit oluşturan kaynaklar arasındadır (Vardar ve ark. 2004).

Endüstriyel kaynaklar, çöp yakma, çimento fabrikaları, petrol rafinerileri, kok ve asfalt üretimi, alüminyum, demir çelik üretiminden kaynaklanmaktadır (Perry ve ark.,1991; WHO, 1998). Isınma ve enerji amaçlı kullanılan kömür, odun gibi katı yakıtlar ve fosil yakıtlar da PAH oluşumuna neden olmaktadır (Re N-Poppi ve Santiago-Silva 2005, Lee ve ark. 2001, Garban ve ark. 2002, Dabestani ve Ivanov 1999).

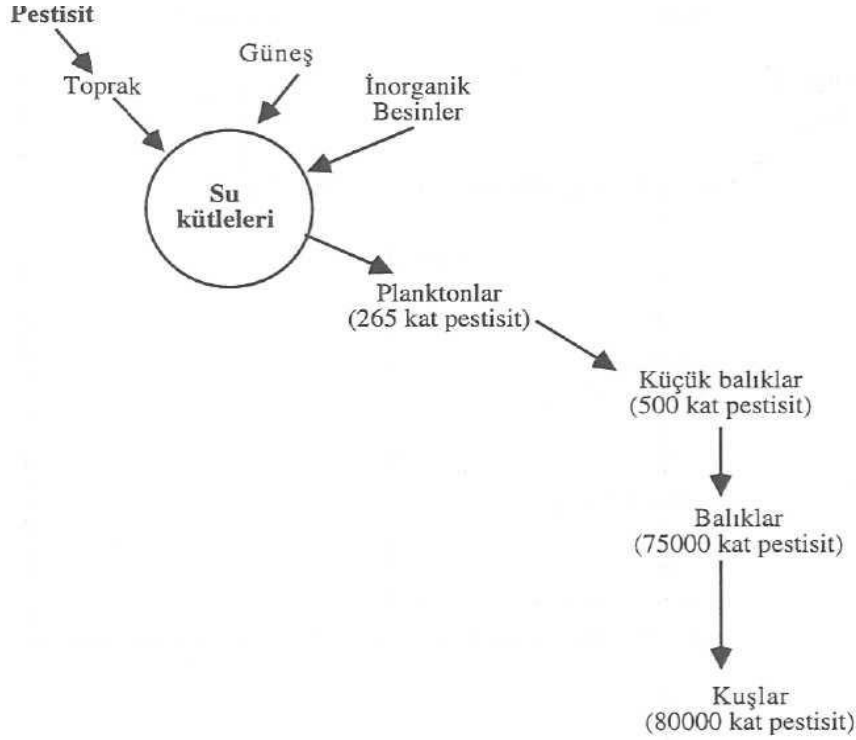
2.3. Pestisitlerin ve PAH'ların İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri

2.3.1. Pestisitlerin İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri

Bir pestisitinin çevredeki hareketlerini onun kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri, formülasyon tipi, uygulama şekli, iklim ve tarımsal koşullar gibi faktörler etkilemektedir. Pestisitlerin püskürtülerek uygulanması sırasında bir kısmı evaporasyon ve dağılma nedeniyle kaybolurken, diğer kısmı bitki üzerinde ve toprak yüzeyinde kalmaktadır. Havaya karışan pestisit rüzgârlarla taşınabilir; yağmur, sis veya kar yağışıyla tekrar yeryüzüne dönebilir. Bu yolla hedef olmayan diğer organizma ve bitkilere ulaşan pestisit, bunlarda kalıntı ve toksisiteye neden olabilmektedir (Yücel 2005).

Pestisitler öneriler doğrultusunda kullanılmadığı zaman, kalıntıları ile insan sağlığı üzerinde ve çevrede olumsuz etkilere yol açmaktadır. Bazı pestisitler, biyolojik ayrışmaya karşı dayanıklıdır. Çünkü bunların hidroliz ve oksidasyonlarını gerçekleştirecek enzimlere doğada rastlanmamaktadır. Dolayısıyla doğadaki dolanım yoluyla suya karışabilir ve sudaki diğer maddelerle başka kalıcı bileşiklere dönüşebilmektedir. Pestisitler biyolojik birikimle canlıların

vücutlarında yoğunlaşabilir (bioconcentration). Bu maddelerin ve türevlerinin bitki ve hayvan bünyelerinde depolanarak besin zincirine katılmaları son yılların en büyük sorunları arasında yer almaktadır. Bu sonuç beslenme zincirinin tepesinde bulunan insanı, en çok etkilenebilecek canlılar konumuna getirmektedir. Pestisitler, bu zincirde hareket ederken her aşamada daha büyük bir orana ulaşmaktadır (Şekil 2.9)



Şekil 2.9: Biyokonsantrasyon (biyomagnifikasyon) biyolojik birikim

Bunların en güzel örneklerinden birisini parçalanmayan, organoklorlu pestisitler DDT, dieldrin ve aldrin oluşturmaktadır. Bunlar yağda çözünmeleri nedeniyle kolayca dokulara nüfuz edebilmektedir (Morgan 1992). Şekil 2.9’da görüldüğü gibi son halkada normalin 80.000 katına kadar artım olabilmektedir. Organoklorlu pestisitler aşırı dozda kullanılırsa, daha çok kronik zehirlenmelere neden olmakta, sinir sistemini etkilemekte ve karaciğere zarar vermektedirler (Tiryaki ve ark. 2010). Bu gruba giren pestisitler, vücuttaki yağ dokularında birikmekte, kronik zehirlenme ve hastalıklara sebep olmaktadır. Bu gruptaki pestisitlerden Dieldrin’in gebelik esnasında plasentadan fötüse ve dolayısıyla doğan bebeklere geçtiği açıklanmıştır. Bebekler ayrıca anne sütü ile de pestisit entoksikasyonuna uğrayabilmektedirler (Haktanır ve Arcak 1998). Dieldrinin biyobirikimliliği yüksek olduğundan kolayca parçalanmaz ve besin zincirinin üst tarafına çıkıldıkça, insanlar ve yaban hayatı için daha konsantre hale gelir. Dieldrinin bulunabileceği potansiyel kaynaklar; toprak ve çamurlar, toprakla çevrili ve termitler tarafından işgal edilmiş ağaç yapılar, uygunsuz kullanımdan dolayı biriken yerler, kontamine balık ve

midyeler, kontamine et ve süt ürünleri olarak sıralanabilir (Yüce 2006). Yine bu grup pestisitlerden olan Lindane, balıklar ve suda yaşayan omurgasız türler için son derece zehirlidir. Çeşitli balıklarda yapılan denemelerde 96 saatlik Ortalama Öldürücü Konsantrasyon (LC₅₀) değerinin 1.7 µg/L den 90 µg/L ye kadar değiştiği gözlenmiştir (Hill ve ark. 1986).

Bu sebeple, pestisit kalıntılarının saptanması, pestisit yeterli ve güvenli kullanımının sağlanması açısından önemli olduğu gibi tüketici sağlığı ve çevre korunması açısından da çok önemli bir konudur. Ülkemizin Avrupa Birliğine girme aşamasına geldiği bu günlerde, pestisit kalıntı analizlerine yönelik çalışmaların yetersiz olduğu gözlenmektedir. Oysa gelişmiş ülkelerde bu yönlü çalışmalar büyük bir yoğunluk kazanmıştır ve gıdalarda rutin olarak yapılmaktadır (Şahin 2009). Pestisit kalıntılarının en önemli kaynağının gıdalar olması nedeniyle 1960 yılında FAO (Food and Agricultural Organization) ve WHO (World Health Organization), "Pestisit Kalıntıları Kodeks Komitesi"ni kurmuşlar ve bu komitenin çalışmaları ile ilgili tanımlamalar yapılmış, bilimsel araştırma verilerine dayanılarak gıdalarda bulunmasına izin verilen maksimum kalıntı değerleri (MRL) saptanmıştır (Yücel 2007). Avrupa'da tüm suların temiz ve sağlıklı olmasını sağlamak için Avrupa Komisyonu, Su Çerçeve Direktifi (2000/60/EC) ile ülkelerin sucul ortamda kimyasal kirleticilerin tespit edilmesini ve kontaminasyon sonucu oluşan hasarın önlenmesi için harekete geçilmesini sağlamıştır. 2013/39/EC sayılı direktif ile tekrar düzenlenmiş olan 2008 /105/EC sayılı direktif 45, öncelikli madde olarak adlandırılan kimyasallar için yüzey sularında Çevresel Kalite Standardı (EQS) belirlemiştir. Bu öncelikli maddelerin çoğu endokrin baskılayıcı, vahşi yaşam ve insan hormonlarının normal gelişim ve fonksiyonlarını etkileyerek etkileşime giren kimyasallar olarak tanımlanırlar. Bu maddelerin çoğu nehirler, göller veya denizler gibi yüzey sularında katı partiküllere absorbe olarak alttaki sediment kısmında biyoakümüle olurlar. Sucul ortamda yaşayan organizmalar ise besin zinciri yolu ile bu maddeleri bünyelerinde biriktirirler.

2.3.2. PAH'ların İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri

Endüstriyel üretim yapılan bölgelerde çevre kirliliğinden dolayı PAH bileşikleri suya, toprağa ve havaya geçerek meyve, sebze ve tahıl ürünleri gibi tarım ürünlerine kontamine olmaktadır (Fernandes A. ve ark. 2011). PAH'lar, yaklaşık 100 tanesi yaygın çevre kirleticisi olarak tanımlanan ve karbon içeren bileşiklerin eksik yanmasından oluşan bir bileşik grubudur. Dış ortam havasında yaygın olarak bulunan birçok PAH bileşiğinin kanıtlanmış mutajenik ve/veya kanserojenik etkileri bulunmaktadır (Lodovici ve ark. 2003).

Genel olarak PAH'ların çevrede dolaşımı, onların suda kolay çözünebilme ve havada kolay buharlaşabilme gibi özelliklerine bağlıdır. Havada partiküllere tutunmuş veya buhar fazda bulunan bu bileşikler rüzgâr ile çok uzun mesafelere taşınabilirler. İnsanlar, kirlenmiş havayı ciğerlerine soludukları zaman genelde havada toz ya da partiküllere tutunmuş olan PAH'lar insan vücuduna girebilir. İçme suyu, yiyecekler ve PAH içeren ürünlerin deri ile temas etmesi, bu kimyasalların insan vücuduna girmesinin diğer yollarıdır. Bu bileşikler oluşumları sırasında kompleks karışım halinde oluştukları için insanlar birçok PAH bileşiğine birlikte maruz kalırlar. PAH'lar yağ içeren bütün vücut dokularımıza girebilir, çoğunlukla karaciğer, yağ ve böbrekte depolanma eğilimindedir. Küçük miktarları adrenalin bezlerinde, yumurtalıklarda ve dalakta depolanır (ATSDR 1995). PAH'lar tümör başlatıcı, geliştirici ve ilerletici özellikleri olan bileşiklerdir. Hayvanlar ile yapılan çalışmalarda kısa ya da uzun vadede PAH'lara maruz kaldıklarında bağışıklık sisteminde, vücut sıvılarında sorunlara, akciğer, mesane ve deri kanserlerine neden olduğu gözlenmiştir. Benzer sorunlar insanlar için de gerçekleşebilir, ancak bunu doğrulayan bir çalışma yapılmamıştır (ATSDR 1995).

Bu sebeple, OCP ve PAH kalıntılarının saptanması, bunların yeterli ve güvenli kullanımının sağlanması açısından önemli olduğu gibi, tüketici sağlığı ve çevre korunması açısından da çok önemli bir konudur.

2.4. Balıkların Biyolojileri

Çalışılacak balık türleri, dipte yaşayan balıklar arasında yer almakta ve birçok tatlı su ekosisteminde bolca bulunmaktadır. Bu balık türlerinin seçilmesinin nedeni kalıcı organik kirliliklerin (OCP ve PAH), dip balıklarında daha fazla olmasıdır. Bu çalışmada OCP ve PAH biyoakümüülasyonunu tespit etmek için seçilen balık türleri ve özellikleri şunlardır:

Mezgit; Mezgit balığı *Gadidae* familyasına aittir. Balıkçılık sektöründe oldukça önemli bir balık türüdür. 30–40 metre arasındaki derinliklerde yaşamlarını sürdürmektedirler (Anonim 2016).

Dil Balığı; Genel yapısı itibarıyla dil balığı, oldukça geniş bir yapıya sahip olan gözleri küçük ve sağ tarafta bulunan, yassı şekilde bulunan bir balık türüdür. Dil balığı *Soleidae* familyasından olan bir balık türüdür. Dil balığı Ege ve Akdeniz bölgelerinde bulunan yerli balıklardandır. Denizlerde 10 metreyle 100-500 metre arasında derinliklerde yaşar. Genellikle kumlu, çamurlu ya da çakıllı alanların dip bölgelerinde çok sık hareket etmeden duran ve uzun göçler yapmadan yaşam alanı oluşturan bir balıktır (Anonim 2017a).

Tekir; Kum, çamur ve taşlıklarda yaşayan tekir balığı, bıyıklı olması nedeniyle bu adı almıştır. 3 metreden 100 metre derinliğe kadar yaşamaktadır. Deniz diplerinde yer alan kabuklu canlıları yiyerek hayatta kalır. Yaz aylarında üreyen tekir balığı, en fazla 35 cm'ye kadar büyüebilir (Anonim 2017b).

Fener Balığı; Tropikal ve ılık denizlerin 500 ila 4000 metreye kadar derinlerinde yaşayan yırtıcı bir balıktır. Vücudunun yarısı baş, yarısı kuyruktan ibarettir. Birçok türü bulunan fener balığı, genel olarak Lophiidae ve Myctophidae adlı iki guruba ayrılmaktadır. Fener balığının 20 cm ile 180 cm arasında değişen ölçülerdeki türleri bulunmaktadır. Bizim ülkemizde genellikle 60 ila 70 cm olanları bulunmaktadır. Bunlar da yaklaşık olarak 5-6 kilogram gelmektedir (Anonim 2017c).

2.5. Kromatografi

Kelime anlamı “renkli yazmak” olan kromatografi terimi ilk kez Rus Botanikçi Mikhail Tsweet tarafından 1906’ da yazdığı bir makalede kullanılmıştır (Braithwaite ve Smith 1999).

Gaz ve sıvı haldeki hareketli fazda bulunan karışımdaki bileşenlerin, durgun fazdan geçme hızına bağlı olarak ayrıldıkları bir metottur. Kromatografi, biri sabit diğeri hareketli olan iki faz arasında dağılmış bileşenlerin ayrılmasında kullanılan fiziksel bir yöntemdir (Braithwaite ve Smith 1999; Skoog ve ark. 1999).

Kromatografide kullanılan bazı temel kavramlar bulunmaktadır. Bunlar durgun faz, alıkonma zamanı, hareketli faz ve kolon ayırma gücüdür.

Hareketli Faz: Örnek Bileşenlerini, sabit faz (kolon) boyunca taşıyan, çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip çözelti veya çözücü karışımlarıdır. Kullanılacak mobil fazın seçiminde, analizi yapılacak örnek madde bileşenlerinin özellikleri, kullanılacak sabit faz ve dedektörün özellikleri vb. birçok parametreye dikkat edilmelidir (Anonim 2018a).

Sabit faz (stationary phase): Mobil faz içerisinde gelen örneğe ait bileşenlerin etkileşime girdikleri ve belirli ölçüde alıkonuldukları fazdır. Kromatografi tekniğinin çeşidine göre tasarlanmış ve çok değişik materyallerden çok farklı ölçülerde imal edilmiş ve “kolon” olarak adlandırılmış sabit fazlar mevcuttur (Anonim 2018a).

Alıkonma (retention): Mobil faz içerisinde gelen, analizi yapılacak maddeye ait bileşenlerin sabit faz ile etkileşime girerek belirli oranda tutulması daha doğrusu yavaşlatılması ve böylece daha geç olarak sabit fazı terk etmesi olayıdır. Bu özellikten yola çıkılarak, belirli

sabit analitik koşullar altında, her kimyasal madde için parmak izi niteliği taşıyan alıkonma zamanı (retention time- t_R) tanımı türetilmiştir. Bu kavram belirli sabit deneysel koşullarda analizi yapılan maddenin sabit fazı terketmesi için geçen süreyi göstermektedir (Anonim 2018a).

T_0 = kolona ait ölü zaman (column dead time)

T_R = alıkonma zamanı (retention time)

$t'R$ = net alıkonma zamanı (net retention time)

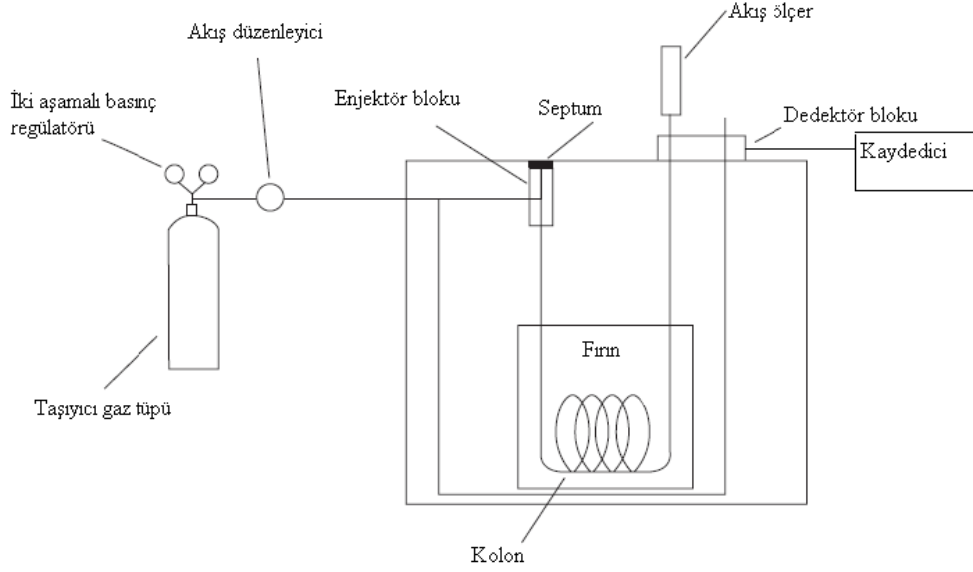
$tR = t_0 + t'R$

Kromatogram (Chromotogram): Kromatografik analiz sonucunda elde edilen grafikdir. Y-ekseni, kullanılan dedektörün ölçtüğü fiziksel özelliği (absorbans, fluoresans, iletkenlik, akım, kırılma indisi vb.), X-ekseni ise zamanı göstermektedir (alıkonma zamanı için kolaylık olması bakımından genellikle dakika cinsinden). Zamana karşı Y-ekseninde ölçülen fiziksel özelliğin artıp tekrar azalması şeklinde oluşan pik şeklindeki eğrilerin herbiri analizlenen maddeye ait bir bileşeni göstermektedir. Bu piklere ait değerler (pik alanı, yüksekliği, vb.) kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizler yapmak olasıdır (Anonim 2018a).

2.5.2. Gaz Kromatografisi (GC)

Gaz kromatografisi, analitin gaz haldeki hareketli faz ile bir katının yüzeyine tutturulmuş durgun sıvı faz arasında dağılımı üzerine kurulmuştur. Gaz kromatografisi 1941 yılında Martin ve Synge geliştirmiş ancak cihaz olarak Martin ve James tarafından 1952 yılında yapılmıştır. GC özellikle 1960'larda hızlı bir gelişim göstererek pek çok alanda kullanılmaya başlanmıştır (Braithwaite ve Smith, 1999).

Gaz kromatografisi 6 kısımdan oluşmaktadır. Bu kısımlar taşıyıcı gaz sağlayıcı ve kontrol, enjektör bloğu, kromatografik kolon ve fırın, dedektör, sinyal işleyici ve bilgisayardır. İlgili kısımlar Şekil 2.10' da gösterilmiştir.



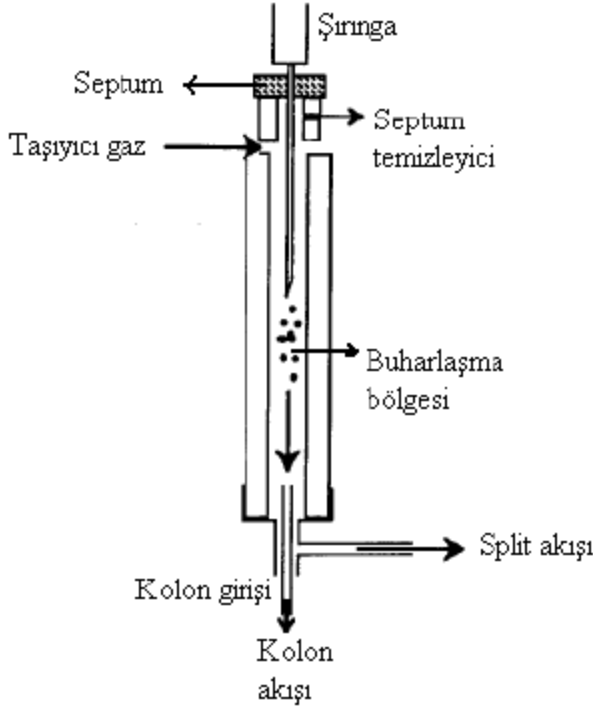
Şekil 2.10: Gaz kromatografisi cihazı şeması (Harwey 2000)

2.5.2.1. Taşıyıcı gaz

GC’de taşıyıcı gaz kolon ayırma prosesini ve dedektör performansını etkilediği için taşıyıcı gaz seçimi önemlidir. Taşıyıcı gaz kolon dolgu maddesine ve analite karşı inert olmalıdır. Hidrojen ve Helyum gibi düşük difüzyon katsayısına sahip gazlar, yüksek molekül ağırlığı olan gazlardan daha etkili bir ayırma yaparlar. Taşıyıcı gazlardaki hava, su buharı ve eser miktarda saho hidrokarbon gazları gibi kirliliğe sebep olacak şeyler analizi yapılacak örnek reaksiyonunu, dedektör performansını ve kolon dolgu maddesini olumsuz yönde etkileyebilir (Braithwaite ve Smith, 1999).

2.5.2.2. Numune Enjeksiyon Sistemi

Örneğin GC içerisine enjeksiyonu kromatografik analiz için ilk adımdır. Enjeksiyona bağlı olarak etkin ayırma işlemi değişiklik göstermektedir. Kolon veriminin etkilenmemesi için örnek uygun miktarda ve buhar halinde tek seferde enjekte edilmektedir (Braithwaite ve Smith, 1999).



Şekil 2.11: Numune enjeksiyon sistemi

2.5.2.3. Gaz kromatografisi kolonlar ve durgun fazlar

İlk zamanlar toz halinde inert katı destek üzerine kaplanmış sıvı faz ile doldurulan dolgulu kolonlar kullanılmaktaydı. Daha sonraları dolgusuz boru halinde kapiler kolonların daha iyi ayırım yapıldığı görüldü. İlk olarak kapiler kolonların uygulaması Golay tarafından yapılmıştır. Kapiler kolonlar paslanmaz çelik, cam ve bakırdan üretilmektedir. Geliştirilen silika maddesi ile esnek inert kolonların kullanımı artmıştır. Analitlerin metal kolonların kullanımında oluturabileceği kataliz reaksiyonlarından dolayı çok tercih edilmemektedir (Braithwaite ve Smith, 1999).

Kapiler kolonların ayırma gücü, kısa süreli analiz, yüksek seçicilik gibi avantajları vardır.

2.5.2.4. Kolon fırını

Kapiler kolonlar, çapı 10-30 cm olan spiraller sıcaklığı kontrol edilebilen fırın içerisine yerleştirilir. Optimum kolon sıcaklığı analitin istenen ayırma verimi ve kaynama noktasına bağlıdır. Analitlere ait bileşenlerin kolonda etkin biçimde ayrılabilmesi için izotermal veya gradyent sıcaklık programı yapılır (Skoog ve ark. 1999).

2.5.2.5. Dedektörler

Dedektör, analit kolondan taşıyıcı gaz yardımı ile elue edilirken ayrılmış bileşikler için sinyal üreterek işleyiciye aktarmaktadır. Elektron yakalama (ECD), termal iletkenlik (TCD) ve alev iyonlaştırma (FID) dedektörleri analitleri tanımlayamaz. İdeal bir dedektör ; yüksek güvenilirlik , az hata verimi, uygun duyarlılık, tekrarlanabilirlik, belli maddelere karşı seçici cevap verme gibi özelliklere sahip olmalıdır (Braithwaite ve Smith, 1999). GC’de kullanılan dedektörler şunlardır:

- Alev iyonlaştırma dedektörü (FID)
- Termal iletkenlik dedektörü (TCD)
- Azot-fosfor dedektörü (NPD)
- Alev fotometrik dedektörü (FPD)
- Foto iyonlaştırma dedektörü (PID)

2.6. Balıklarda Pestisit ve PAH Kalıntı Tayini Üzerine Yapılan Çalışmalar

2.6.1. Yurt dışında Balıklarda Pestisit ve PAH Kalıntı Tayini Üzerine Yapılan Çalışmalar

Bloom ve ark. (1979) Tazmanya’da yılan balığı, İngiliz levreği ve alabalıkta yapılan çalışmada p,p'-DDE, p,p'-TDE, p,p'-DDT, lindan, dieldrin ve heksaklorobenzen'in kalıntı düzeylerini 0,1 ppm'in üzerinde tespit etmişlerdir.

Rico ve ark. (1987) İspanya’da Danone National Park’ta bulunan su kaynağından sazan örnekleri almış ve çalışma sonucunda 0.06 ppm DDT, 0.02-0.07 ppm DDE ve düşük düzeyde heptaklor, heptaklor epoksit ve dieldrin pestisitleri bulmuştur.

Khaled ve ark. (2004) Nisan 2000’de Mısır Kızıl Deniz kıyısında, balıklarda OCP tayiniyle ilgili araştırma yapmışlardır. 11 farklı yerden alınan örneklerde, 17 klorlu organik pestisit kalıntısı tayin edilmiştir. Diğer kıyı bölgelerine ait verilere bakıldığında, sonuçlar düşük bulunmuştur. OCP (HCH ve siklodien) konsantrasyonları 6.7-66.4 ng/g ve 8.8-221.6 ng/g aralığında bulunmuştur.

Das ve ark. (2002) Bengal körfezinden toplanan balıklarda, organoklorlu pestisit kalıntılarını (p,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE, aldrin, lindan, heptaklor), GC-ECD cihazıyla tayin etmişlerdir. Balıklarda bulunan pestisit konsantrasyonlarındaki azalan sıralama, DDT> Heptaklor> Lindan> Aldrin olarak gözlenmiştir. Buluna değerler, FAO (Food and Agriculture

Organization) / WHO (World Health Organization) tarafından belirtilen konsantrasyonlardan daha düşük olarak tespit edilmiştir.

Lewis ve Scottb (2002) Meksika Körfezi kıyılarından, toplanan balıkların kas dokularında organik kirleticilerin konsantrasyonlarını belirlemek için araştırma yapmışlar ve klorlu pestisit konsantrasyonları ABD standartlarının altında belirlemişlerdir.

Escartin ve Porte (1999) Dağ göllerinde balık safralarında polisiklik aromatik hidro-karbon miktarını ölçülerek değerlendirmiştir. PAH değerleri, Redo Gölü'nde alabalıklarda 69 ng/mL, Bedoichov Gölü'nde örneklenenlerde 990 ng/mL olarak değişkenlik göstermiştir.

Klumpp ve ark. (2002)'ye göre Güney Çin'de tutulmuş balıklarda yüksek DDT konsantrasyonu tespit etmişlerdir.

Yamaguchi ve ark. (2003) İngiltere Thames Irmağının üst bölgesinde bulunan balıkların kas kısmında OCP analizleri gerçekleştirmiştir. Balıklarda DDT miktarının düşük olduğu ancak yılan balıklarında OCP miktarının diğer türdeki balıklara göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Dieldrinin vizon balığında tehlike indeksinin altında kaldığı belirtilmiştir.

Mısır'da El Nemr ve Abd-Allah (2003) bazı balık türlerinde yaptıkları 10 organoklorlu bileşiğin analizinde; p,p'-DDE, diğer p,p' izomerleri baskın iken, siklodien bileşiği analizinde ise dieldrin'in baskın olduğunu, ayrıca çalışılan balıklarda heksaklorobenzen ve toksafen ortaya çıkarken, klordanın çalışılan hiçbir balıkta bulunmadığını tespit etmişlerdir.

Kong ve ark. (2005) Pearl River Deltası'nın farklı 6 konumundan 5 balık türü üzerinde OCP analizleri gerçekleştirmiştir. Mandarin balığında, yüksek DDT konsantrasyonuna rastlanmıştır. Yapılan analizler sonucunda OCP düzeyi (yaş ağırlıkta) 1.5 ile 62 ng/g 'e kadar değişmekte olup, balık örneklerinin %30'undan fazlasında ABD EPA tarafından 2000 yılında insan tüketimi için 14.4 ng/g (yaş ağırlık) olan sınır değerini geçtiği anlaşılmıştır. Yapılan bu araştırma sonucunda, Güney Çin ve Hong Kong'taki sanayi bölgelerinde çok ciddi bir çevre problemi ile karşı karşıya olduğu ortaya çıkmıştır.

Mazet ve ark. (2005) 2003 yılında Dröme nehrinde, on balık türünde OCP kalıntı tayinini araştırmışlardır. Dröme Nehri boyunca, elektrikli balıkçılık yöntemiyle örnekler toplanmıştır. OCP bileşiklerinin kantitatif tayini, GC-ECD cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Organoklorlu pestisit konsantrasyonları ise kimyasal saptama sınırının altında bulunmuştur. Sonuçlar ışığında Dröme Nehrindeki balıkların herhangi bir risk teşkil etmediği bulunmuştur.

Sun ve ark. (2006) 2001-2003 yılında Tayvan'dan toplanan balık ve kabuklu su ürünlerinde, 91 pestisit içerisinde toplamda 4 grup pestisit kalıntısına rastlamışlardır. Analiz sonuçlarına göre; balıklarda %65.40, kabuklularda %93.55 kalıntı olduğu tespit edilmiştir. Analizler GC (HP MODEL 6890) ile gerçekleştirilmiştir. Organoklorlu pestisit kalıntıları, toplanan 920 numune içerisinde, 144 balık numunesinin %34.6, 28 kabuklu deniz ürününün ise %15.7 'sinde bulunmuştur. Balıklarda pestisit oranının yüksek olduğu gözlenmiştir.

Yang ve ark. (2006) Çin'de Dalian/Tianjin ve Şangay'da yerel süpermarketlerden çeşitli balık ve kabuklu deniz ürünlerini toplayarak, OCP kalıntı analizi yapmışlardır. Örneklerin toplandığı istasyonlara göre, konsantrasyonlar değişiklik göstermiştir. Analizler Gaz Kromatografisi cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Balık türlerinde düşük değerler tespit edilmiştir. OCP analizlerinde ortalama konsantrasyonlar 0.47 ng/g, 0.92 ng/g, 0.38ng/g olarak saptanmıştır. HCH, HBC ve CHL pestisitlerine göre DDT'lerin daha ağırlıklı olduğu gözlenmiştir. Bu pestisitinin en yüksek seviyeye çıkması, Çin'de daha önce üretilen DDT ve bunun hala bazı bölgelerinde kullanılıyor olması etkilidir. Araştırma sonuçlarına göre, balık ve kabuklu deniz canlılarının tüketilmesiyle, Çinli insanlara geçen DDT'ler ve HCH'lerin günlük tahmini girişleri, FAO/WHO kurumları tarafından tavsiye edilen limitlerin altında kaldığı görülmüştür.

Sankar ve ark. (2006) Hindistan'da Calicuta bölgesinden, beş farklı istasyondan insan tüketimine uygun balık ve kabuklu deniz ürünlerini toplamışlardır. Kalıntı miktarlarını tayini için, OCP analizi yapılmıştır. OCP konsantrasyonları, en yüksek 10.47 ng/g, 70.57 ng/g ve 28.35 ng/g bulunmuştur. DDT konsantrasyonları, 0.05-8 ng/g arasında değişiklik göstermiştir.

Barkatinave ve ark. (2007) 18 balık numunesinde, OCP kalıntısı analizini yapmışlardır. Bu analizler, GC-HPLC cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. OCP pestisit kalıntı miktarları düşük bulunmuştur.

Christoforidis ve ark. (2008) 2004 yılında River Nestos'da (Yunanistan), yerel balıkçılık yöntemi ile sazan, kefal, barbel türlerinden 12 balık örneği toplamışlar ve GC-MS ile PCB ve OCP kalıntısını araştırmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda ortalama organoklorlu pestisit kalıntı miktarı (30.71 ng/g) ve PCB değerleri (1.50-9.60 ng/g) önerilen tolerans limitlerinin altında bulunmuştur.

Hossain ve ark. (2014) Bangladeş'teki Bangsai nehrinden toplanan balıklarda poliaromatik hidrokarbon kalıntılarını (PAH), Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi (GC-

MS) cihazını kullanarak araştırmışlardır. Toplanan tüm balık numunelerinde bir PAH olan naftalin bileşiği, 0.03-1.004 µg/g aralığında tayin edilmiştir.

Tarek (2007) Mısır'da Alexandria sahilinden toplanan balık ve sediment numunelerinde, PAH ve PCB analizlerini GC-FID cihazıyla gerçekleştirmişlerdir. Balık numunelerinde, PAH kalıntı konsantrasyonları 3862-35746 ng/g aralığında gözlenmiştir. Balıklardaki DDT konsantrasyonları 4.89-36.37 ng/g, toplam HCH kon-santrasyonları ise 0.3-65.7 ng/g olarak bulunmuştur.

2.6.2. Türkiye'de Balıklarda Pestisit ve PAH Kalıntı Tayini Üzerine Yapılan Çalışmalar

Ülkemizde gıdalarda pestisit kalıntısı çalışmaları 1959' da başlamıştır. Ülkemizde ilk çalışma Ankara Zirai Mücadele İlaç ve Aletleri Enstitü Kalıntı Analiz Laboratuvarında yapılmıştır (Otacı ve Güvener 1959).

Baştürk ve arkadaşları (1980) Doğu Akdeniz kıyılarından alınan sediment ve birkaç balık türünün de dâhil edildiği örneklerde DDE, DDT ve Poliklorlu Bifeniller (PCB) düzeylerinin belirlenmesine yönelik yaptıkları çalışmada, PCB değerlerinin DDE ve DDT düzeylerinden daha düşük bulunduğu bildirilmişlerdir.

Canyurt (1982) tarafından yapılan, farklı kimyasal yapıdaki pestisitlerin üç balık türü üzerine akut toksik etkisinin incelendiği çalışmada organik klorlu bir pestisit olan lindanın diğer pestisitlere oranla daha toksik olduğu görülmüştür (Canyurt 1994).

Kelle (1989) Çeşitli ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de insanların yağ dokularında bulunan pestisit kalıntıları araştırılmış, p,p'-DDE'nin p,p'-DDT'ye göre yüksek oranlarda olduğu saptanmıştır.

Ayas ve ark. (1997) Göksu Deltası'ndaki bazı balık türlerinde 13 farklı OCP kalıntısına rastlamıştır. Sazanlarda BHC, lindane, aldrin, dieldrin, endrin pestisitlerine rastlanmamış olup heptaklor, heptaklor epoxide ve DDT tespit edilmiştir. Bu analizler doğrultusunda OC pestisitlerinin balıkların yağ dokusunda biriktiği tespit edilmiştir.

Aktümsek ve ark. (2002) tarafından Beyşehir Gölü'nde levrek balıklarında yapılan bir araştırma sonucunda aldrin, dieldrin ve endrin az miktarda; heptaklorin ise sadece bir numunede saptanmıştır.

Erdoğrul ve ark. (2005) Kahramanmaraş'taki Sir Barajı gölünden alınan 4 balık türü numunesindeki OCP incelemelerinde DDT'lerin tüm türlerde bulunduğu tespit etmişlerdir. Hezakklorobenzen (HCB), hezakklorosikloheksan (HCH) izomerleri ve klordanlar gibi diğer

OC pestisitlerinin az düzeyde olduğu belirtilmiştir. Sadece burunlu sazanda p,p'-DDT'lerin biriktiği ve daha çok karaciğerde mevcut olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Yakalanan *Acanthobrama marmid* (Tahta Balığı), *Cyprinus carpio* (Sazan), *Chondrostoma regium* (Kababurun balığı) ve *Silurus glanis* (Yayın) türlerinde organoklorlu pestisitler (OCP), poliklorlu bifeniller (PCB) ve polibromlu difenil eterler (PBDE)'in birikim düzeylerinin araştırıldığı çalışmada, lipid bazlı OCP *S. glanis*'te en yüksek düzeyde bulunmuşlardır.

Uluocak ve ark. (2005) çalışmalarında İzmir bölgesindeki farklı istasyonlardan 4 farklı balık türünden numuneler toplanmıştır. Bunlar kefal, barbun, çipura ve dil balığıdır. Balık dokusundaki OCP, GC-EDC ile analiz edilmiş GC-MS ile doğrulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre OCP DDE bulunmuştur.

Erkmen (2006) 2002-2003 yılları arasında Meriç Deltası'nda belli istasyonlarda sediment, balık ve yüzey suyunda organoklorlu pestisit kalıntılarını araştırmıştır. Bu çalışmada örnekler farklı bölgelerden toplanmıştır. Çalışmalar sonucunda 20 organoklorlu pestisit saptanmıştır. Balık örneklerinde pestisit kalıntı düzeylerinin yüzey suyu ve sedimente göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Analizler, Gaz kromatografisiyle gerçekleştirilmiştir. Olası ekonomik faaliyetler de komşu ülkelerle olan transferlerde organik klorlu pestisit kontaminasyonunun yükselmesine sebep olabilecek konumdadır. Ancak organik klorlu pestisit kullanımı ortadan kaldırıldığından beri, balıklardaki kimyasal kalıntı düzeyleri zamanla düşüş göstermiştir.

Kalyoncu ve ark. (2009) 2008 yılında Konya'da bazı balık türlerinde organoklorlu pestisit kalıntı tayinini araştırmışlardır. 18 balık türü üzerinde yapılan analizlerde, 14 farklı organik klorlu pestisit tayin edilmiştir. İstavrit, palamut, alabalık hariç tüm türlerde bu pestisitlere rastlanmıştır. Yapılan analizler Gaz Kromatografisi ile gerçekleştirilmiştir. Yapılmış olan analizler ışığında pestisit kalıntı miktarları tolerans değerlerinin altında bulunmuş olup, önemli sağlık risklerine ihtiva etmediği görülmüştür.

Aksoy ve ark. (2011) Van Gölü ve Van Gölüne akan nehirlerden toplanan iki balık türü; *Alburnus tarichi* ve *Capoeta capoeta* ile *Unio stevenianus* ve midyelerde yaptıkları bir araştırmada organoklorlu pestisit ve PCB düzeylerinin yüksek olduğunu belirtmişler ve bu kimyasalların kontaminasyonunu engellemek için gerekli önemlerin alınması gerektiğini vurgulanmışlardır.

Pazı ve ark. (2013) önemli kuş cennetlerinden olan Bafa gölünde, hem sediment hem de kefal örneklerini toplayarak, balık örneklerinin kas ve karaciğer dokusunda bazı kalıcı organik kirleticilerin birikme düzeylerini tespit etmişlerdir.

Kilerciođlu ve arkadaşları (2015) tarafından Doğu Akdeniz Bölgesi'nden yakalanan Levrek ve Yayın balıklarının yenilebilir kas dokularında, bazı kalıcı organik kirleticilerin (DDT (dikloro difenol trikloroetan), HCB (heksaklorobenzen), BHC (heksaklorosikloheksan) birikim düzeyleri, GC-ECD (Gaz Kromatografisi- Elektron Yakalama Dedektörü) cihazı kullanılarak tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, azalan sırasıyla DDT, BHC ve HCB olarak tespit edilmiştir. Elde edilen veriler sonucunda, Seyhan ve Asi nehirleri ile liman bölgelerinde avlanılan balıklarda ortalama kirlilik bulgularının üzerinde olduğu görülmüştür.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Hekzan (Honeywell-34859), Aseton (Honeywell-34850), Silika jel (Sigma-288624), Sodyum Sülfat (Sigma-13464), Diklorometan (Merck-106054), Sikloheksan (Merck-109666) kimyasal maddeleri kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

GC-ECD Agilent 6890 N

GC (MS dedektörünün bağlı olduğu) Agilent 7890B

Gerhart Soxterm –SE 414

Memmert Etüv

Adam Marka Hassas Terazi

Saf Su Cihazı

Soxhlet Ekstraksiyon Cihazı

Cam Kolon

3.3. Deneysel Bölüm

3.3.1. Balık Numunelerinin Toplanması

Tekirdağ kıyı şeridinde belirlenen 4 farklı istasyondan (Şarköy, Tekirdağ, Yenice, Marmara Ereğlisi), 2018 yılı bahar mevsiminde 4 farklı tür dip balığı, dil balığı, mezigit balığı, tekir balığı, fener balığı örnekleri toplanarak Kalıcı Organik Kirleticilerden (KOK) olan; organik klorlu pestisit (OCP) ve polisiklikaromatik hidrokarbonların (PAH) kalıntı miktarları GC-MS cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Deniz tabanının (sediment) yakınında yaşayan bu balık türleri, Kalıcı Organik Kirleticileri (KOK) bünyelerinde daha fazla akümüle edebileceğinden dolayı bu balık türleri tercih edilmişlerdir.

Bu çalışmada farklı derinliklerden dip balıklarını avlamak için algarna yöntemi ve dip ağı yöntemi kullanılmıştır. 4 farklı noktadan (Tablo.3.1.) toplanan balık örnekleri buz

kutusunda laboratuvara getirilmiştir. Balık numunelerinin kas dokusunu ayırmadan önce her biri distile su ile yıkandıktan sonra boy ve uzunlukları ölçülüp polietilen poşetlere konulmuş ve analize kadar -30°'de muhafaza edilmişlerdir (Tablo 3.2.).

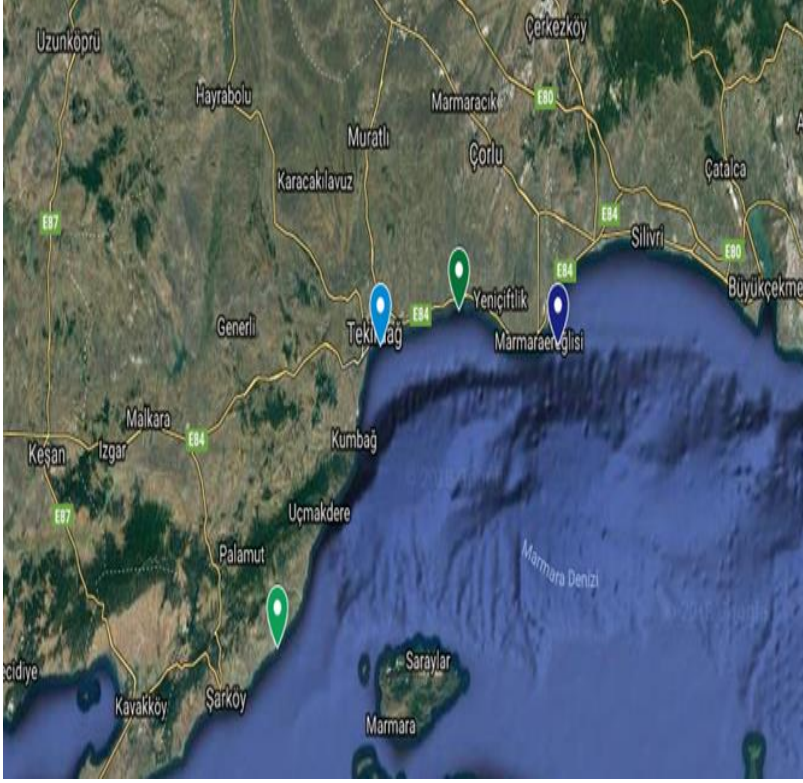
Tablo 3.1. Numunelerin alındığı istasyonların lokasyonları ve derinlikler

BÖLGE	KOORDİNAT	DERİNLİK (m)
Şarköy	40.664112, 27.247966 40°39'50.8"N 27°14'52.7"E	11
Tekirdağ	40.964846, 27.525408 40°57'53.5''N 27°31'31.5''E	9
Yenice	41.000827, 27.737042 41°00'03.0"N 27°44'13.4"E	12
Marmara Ereğlisi	40.964770, 28.005038 40°57'53.2"N 28°00'18.1"E	15

Tüm örneklerin alındığı noktalar Global Position System (GPS) kullanılarak belirlenmiştir. Tam olarak her örneğin koordinatı ve örneklerin alındığı derinlikler Tablo 3.1 ve Şekil 3.1. de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Tekirdağ ili Marmara Denizi numune alma noktaları ve balıkların ortalama boy ve ağırlıkları.

Balık Türü	Ağırlık(g)/Boy(cm)	Şarköy	Merkez	Marmara Ereğlisi	Yenice
Tekir Balığı	Ort. Boy	14.54	15.2	11.69	11.4
	Ort. Ağırlık	32.27	52.9	16.85	16.2
Fener Balığı	Ort. Boy	53	65	52	57.7
	Ort. Ağırlık	3262.2	5016.66	3187.5	3875
Dil Balığı	Ort. Boy	23.7	21.5	21.72	23.9
	Ort. Ağırlık	113	74	85.6	122.4
Mezgit	Ort. Boy	26.3	27.22	29.22	30.2
	Ort. Ağırlık	172.4	183.8	183.5	261



Şekil 3.1. Tekirdağ ili Marmara Denizi numune alma noktaları

3.3.2. Balık Numunelerinin Analize Hazırlanması

Dondurulmuş balık numuneleri oda sıcaklığında çözdürüldükten sonra, her bir balığın kas örnekleri ayrılmış ve analiz için her numune 60°C’de 24 saat etüvde kurutulmuştur (Şekil 3.2). Kas dokusunu ayırırken herhangi bir bulaşmayı önlemek için plastik bıçak kullanılmıştır.



a)Mezzit



b)Dil Balığı



c) Tekir

d) Fener Balığı

Şekil 3.2. Tekirdağ ili Marmara Denizinden toplanan 4 farklı balık türü

3.3.3. Balık Numunelerinde OCP ve PAH Kalıntı Analizi

Balıklarda organoklorlu pestisit analizinde ön işlem için (EPA 3540C) yaklaşık 10 g numune tartılıp, soxhlet kartuşlarına alınmıştır. Üzerine numunede bulunan suyu tutmasını sağlamak amacıyla sodyum sülfat eklenmiştir. Numuneler 150 mL Hekzan: aseton (1:1) çözeltisi ile soxhlet cihazında 3 saat ekstrakte edilmiştir. Buradaki amaç balık numunelerinde bulunan organik maddeleri solvente geçirmektir. Daha sonra solvent balona alınarak evaporatörde 4 mL kalana kadar uçurulmuştur. EPA 3630C metodunda belirtilen sigma marka silikajel kolonundan çözücü sistemi kullanarak diklorometan:pentan (2:3) geçirilerek numuneye saflaştırma işlemi yapılmıştır. Temizleme işleminde amaç PAH ve pestisit içermeyen tüm girişimleri uzaklaştırmaktır. Saflaştırma işlemi uygulanmasının ardından, OCP analizi için GC-ECD, PAH analizi için ise GC/MS kullanılarak kalıntı analizi gerçekleştirilmiştir. Analizlemede kullanılan metodlar pestisitler için EPA 8081B ve EPA 8141A'dir. PAH için EPA 8270D' dir.

EPA 3630C: Silika jel kolonu için kullanılan metottur. Polinükleer aromatik hidrokarbonlar, türetilmiş bileşikler, organoklorlu pestisitler ve aroclors olarak PCB ihtiva eden örnek ekstraktların standart kolon temizliği için kullanılan kılavuzdur.

EPA 8081B: GC- ECD cihazıyla spesifik organoklorlu pestisit analizi için kullanılan metoddur. Kolon, dedektör ve kalibrasyon şartlarını içerir. Ve örnek kromatogramlar ve GC koşulları için rehber olarak kullanılır.

EPA 8141A: GC- NPD cihazıyla spesifik organofosforlu pestisit analizi için kullanılan metoddur. Kolon, dedektör ve kalibrasyon şartlarını içerir ve örnek kromatogramlar ve GC koşulları için rehber olarak kullanılır.

EPA 8270D: GC- MS cihazıyla spesifik Polinükleer aromatik hidrokarbonlar (PAH)' in analizi için kullanılan metoddur. Kolon, dedektör ve kalibrasyon şartlarını içerir. Ve örnek kromatogramlar ve GC koşulları için rehber olarak kullanılır.

3.3.3.1. OCP kalıntı tayininde kullanılan, GC-ECD cihazı için uygulanan kromatografik şartlar

Marka model: Agilent marka/ 6890N

Kolon Dolgu Maddesi: DB-XLB

Dolgu Maddesi Kalınlığı: 0,25µm

Kolon boyutları: 30 m x 250 µm

Mobil Faz A : (taşıyıcı Gaz) helyum

Enjekte edilen numune miktarı: 10µL

Akış hızı: 1.5 mL/min

3.3.3.2. PAH kalıntı tayininde kullanılan GC-MS cihazı için uygulanan kromatografik şartlar

Marka model: Agilent marka/ 7890A/ 5975C VL-MSD

Kolon Dolgu Maddesi: HP-5MS 5% fenil metil siloksan

Dolgu Maddesi Kalınlığı: 0,25 µm

Kolon boyutları: 30 m x 250 µm

Mobil Faz A : (taşıyıcı Gaz) helyum

Enjekte edilen numune miktarı: 10µL

Akış hızı: 1,5 mL/min

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Balık Numunelerinde Bulunan PAH ve OCP Kalıntı Analiz Sonuçları

4 farklı balık türünde (Tekir, Mezgit, Dil Balığı, Fener) yapılan PAH ve OCP kalıntı analizi sonuçları Tablo 4.2, Tablo 4.3, Tablo 4.4, Tablo 4.5'te gösterilmiştir.

Yapılan bu çalışmada, incelenen balık örneklerinde tespit edilen OCP ve PAH kalıntı limitleri, WHO/FAO ve Türk Gıda Kodeksi (TGK) tarafından belirtilen maksimum kalıntı limit değerleri (MRL) ile kıyaslanmıştır (Tablo 4.1).

Tablo 4.1. OCP ve PAH'lar için, WHO/FAO ve TGK tarafından kabul edilen maksimum kalıntı limitleri

Kalıntı Tayini Yapılan Maddeler	FAO/WHO MRL** (mg/kg)	TGK MRL*** (mg/kg)
Aldrin	0.2	0.2
α -Hekzaklorosikloheksan	0.2	0.2
β - Hekzaklorosikloheksan	0.2	0.2
γ - Hekzaklorosikloheksan	0.2	0.2
Dieldrin	0.2	0.2
Endrin	0.1	0.01
Lindane	0.01	0.01
Hegzaklorobenzen	-	0.02
4,4'-DDT	0.3	0.3
Σ PAH	0.05*	0.05*

*: Kalyoncu ve ark. (2009).

**:http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/standards/pestres/commodities_detail/en/?lang=en&c_id=158

***: <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2016/11/20161125M1-1.htm /Ek3 -Bölüm2B>

Bu kıyaslama sonucunda, Tekirdağ'ın 4 farklı bölgesinden toplanan 4 farklı tür balıklardaki OCP ve PAH kalıntı değerlerinin FAO/WHO ve TGK tarafından kabul edilen MRL değerlerinin altında olduğu tespit edilmiştir.(Tablo 4.2/4.3/4.4/4.5).

4.1.1. Tekir Balığı PAH ve OCP Kalıntı Analiz Sonuçları

Çalışma sonucunda Tekir balığındaki PAH ve OCP kalıntı miktarları Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Tekir Balığı PAH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ve OCP (mg/kg) Kalıntı Tayini Sonuçları

Kalıntı Tayini Yapılan Maddeler	Marmara Ereğlisi	Merkez	Yenice	Şarköy
Aldrin	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
α -Hekzaklorosikloheksan (α -HCH)	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
β - Hekzaklorosikloheksan (β -HCH)	0.00026	<0,001	0.00097	<0,001
δ - Hekzaklorosikloheksan (δ -HCH)	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Dieldrin	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Endrin	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Lindane (γ -HCH)	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Hegzaklorobenzen	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Σ Klorlu Pestisitler	0,00026	<0,009	0.00097	<0,009
4,4'-DDT	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Σ PAH	<50	<50	<50	<50

4.1.2. Mezgit Balığı PAH ve OCP Kalıntı Analiz Sonuçları

Çalışma sonucunda Mezgit balığındaki PAH ve OCP kalıntı miktarları Tablo 4.3'de gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Mezgit Balığı PAH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ve OCP (mg/kg) Kalıntı Tayini Sonuçları

Kalıntı Tayini Yapılan Maddeler	Marmara Ereğlisi	Merkez	Yenice	Şarköy
Aldrin	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
α -Hekzaklorosikloheksan (α -HCH)	<0,001	<0,001	0,002	0,002
β - Hekzaklorosikloheksan (β -HCH)	<0,001	<0,001	<0,001	0.00227
δ - Hekzaklorosikloheksan (δ -HCH)	0,00984	0.00674	<0,001	<0,001
Dieldrin	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Endrin	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Lindane (γ -HCH)	0,00156	<0,001	<0,001	<0,001
Hegzaklorobenzen	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Σ Klorlu Pestisitler	0,01139	0.00674	0,00202	0.00227
4,4'-DDT	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Σ PAH	<50	<50	<50	<50

4.1.3. Dil balığı PAH ve OCP Kalıntı Tayini Sonuçları

Çalışma sonucunda Dil balığındaki PAH ve OCP kalıntı miktarları Tablo 4.4’de gösterilmiştir.

Tablo 4.4. Dil balığı PAH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ve OCP (mg/kg) Kalıntı Tayini Sonuçları

Kalıntı Tayini Yapılan Maddeler	Marmara Ereğlisi	Merkez	Yenice	Şarköy
Aldrin	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
α -Hekzaklorosikloheksan (α -HCH)	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
β - Hekzaklorosikloheksan (β -HCH)	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
δ - Hekzaklorosikloheksan (δ -HCH)	<0,001	0,00211	0,0282	0,00068
Dieldrin	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Endrin	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Lindane (γ -HCH)	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Hegzaklorobenzen	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Σ Klorlu Pestisitler	<0,009	0,00211	0,0282	0,00068
4,4'-DDT	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Σ PAH	<50	<50	<50	<50

4.1.4. Fener Balığı PAH ve OCP Kalıntı Tayini Sonuçları

Çalışma sonucunda Fener balığındaki PAH ve OCP kalıntı miktarları Tablo 4.5’de gösterilmiştir.

Tablo 4.5. Fener balığı PAH ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ve OCP (mg/kg) Kalıntı Tayini Sonuçları

Kalıntı Tayini Yapılan Maddeler	Marmara Ereğlisi	Merkez	Yenice	Şarköy
Aldrin	<0,001	0,00123	0,00014	<0,001
α -Hekzaklorosikloheksan (α -HCH)	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
β - Hekzaklorosikloheksan (β -HCH)	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
δ - Hekzaklorosikloheksan (δ -HCH)	<0,001	0,0009	0,00465	0,009
Dieldrin	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Endrin	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Lindane (γ -HCH)	<0,001	0,0001	<0,001	0,00021
Hegzaklorobenzen	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Σ Klorlu Pestisitler	<0,009	0.00223	0,00479	0,0092
4,4'-DDT	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Σ PAH	<50	<50	<50	<50

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışma kapsamında, Tekirdağ bölgesinde tüketilen balık türlerindeki OCP ve PAH'ların tayini amaçlanmıştır. Tez sonuçları değerlendirildiğinde, Tekirdağ bölgesindeki istasyonlardan toplanan 4 farklı balık türündeki OCP ve PAH kalıntı miktarları, WHO/FAO ve Türk Gıda Kodeksi MRL değerleriyle karşılaştırılmış ve bulunan değerler, maksimum kalıntı limitlerinin altında çıkmıştır. Bu sonuç, Tekirdağ ilindeki 4 istasyondan toplanan, 4 farklı dip balığının, Kalıcı Organik Kirleticiler (KOK) açısından bir risk oluşturmadığı gibi, insan ve çevre sağlığı açısından da tehdit etmediğini göstermiştir.

Literatürdeki benzer araştırmalar değerlendirildiğinde;

Göksu Deltası'nda yapılan çalışmalarda bulunan ortalama OCP kalıntı değerleri; Aldrin 0,103 mg/kg, heptaklor 0,419 mg/kg, p,p'-DDE 0,243 mg/kg bulunmuştur. Tekirdağ kıyısındaki yapılan çalışmamızda bulunan kalıntı limitleri, Ayas ve arkadaşlarının (1997) yaptığı çalışmada bulunan kalıntı limitlerinin altında saptanmıştır.

Erdoğan ve ark. (2005)'nin Kahramanmaraş Sir Barajı'ı balık türlerinde yapılmış olan OCP kalıntı analizleri sonucunda, her balık türünde DDT'lerin varlığı tespit edilmiştir. Hekzaklorosikloheksan ve izomerleri ise az miktarda tespit edilmiştir. Yaptığımız bu çalışmada DDT ve Hekzaklorosikloheksan miktarları Erdoğan ve ark.'ının yapmış olduğu çalışmadan daha düşük düzeylerde tespit edilmiştir.

Kalyoncu ve ark. (2009) 2008 yılında Konya marketlerinde satılan balıklarda OCP kalıntı tayini üzerine yaptıkları araştırmada 14 farklı OCP tayin etmişlerdir. Çalışmamızda olduğu gibi Konya bölgesindeki balıklarda da OCP kalıntı miktarı FAO/WHO ve Türk Gıda Kodeksi (TGK) tarafından belirlenen tolerans değerlerinin altında bulunmuştur (Tablo 5.1).

Erkmen ve Kolankaya (2005) Meriç Deltası'nda yaptıkları çalışmada, balık örneklerinde α - ve β - HCH baskın heksaklorosikloheksan izomerleri olup 0.319- 0.968 mg/kg ile 0.397-0.876 mg/kg arasında değiştiği tespit edilmiştir. p,p'-DDT'nin konsantrasyonları ise 0.0026- 0.052 mg/kg arasında çıkmıştır.

1978 yılında Erdemli'de avlanan balıklarda bulunan OCP kalıntı değerleri; toplam HCH miktarı 0,001-0,0018 mg/kg, aldrin 0.001-0.0011 mg/kg, dieldrin 0.001 mg/kg, p,p'-DDT 0.0069-0.0479 mg/kg ve DDT 0.0338-0.136 mg/kg aralığında tayin edilmiştir (Balkaş 1978).

Ege Denizi'nde dil balığında bulunan OCP konsantrasyonları, toplam DDT 0.002-0.0312 mg/kg olarak tespit edilmiştir (Balcı 1984).

İzmir Körfezi'nde *Mullus barbatus*'da saptanan OCP kalıntıları, lindan <0.0001-0.037 mg/kg, heptaklor <0.010, aldrin 0.00081-0.0028 mg/kg, dieldrin <0.00030-0.022 mg/kg ve p,p'-DDT <0.00030 mg/kg olarak bulunmuştur (Altay 1996).

Literatüre bakıldığında balık türlerinde hala pestisit kalıntılarının mevcut olmasının sebebi yarılanma ömürlerinin uzun olmasıdır. Balıklara ve doğal kaynaklara olan riski azaltmak için, OCP'lerden suda kalıcı olmayanları tarım ilacı olarak tercih edilmeli ve uygulama metotlarına dikkat edilmesi önem arz etmektedir.

İnsan sağlığını ve diğer canlıların yaşam alanlarını ve çevre sağlığını tehdit ettiği için PAH ve OCP kullanımlarına çok dikkat edilmelidir. Fazla ve bilinçsiz kullanılan pestisitlerin gıdada, toprakta ve suda kendisi ya da dönüşüm ürünleri kalabilmektedir. Bu nedenle kalıntıları araştırmak amacıyla sudaki canlılarda düzenli olarak kontrolleri ve analizleri sağlanmalıdır.

Bu çalışma, Tekirdağ kıyısında bulunan ve beslenmede insan sağlığı açısından büyük öneme sahip olan balıkların OCP ve PAH kalıntı miktarlarının ortaya konularak bulunan değerlerin risk oluşturacak düzeyde çıkmaması açısından dikkate değer bir çalışma olarak görülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abdikoğlu Dİ, Azabađaođlu MÖ, Unakıtan G (2015). Tekirdağ İlinde Balık Tüketim Eğilimlerinin Belirlenmesi. Balkan and Near Eastern Journal of Social Sciences Balkan ve Yakın Doğu Sosyal Bilimler Dergisi, 69.
- Açar ÇÖ (2015.) Pestisit Analizleri. T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Ulusal Gıda ve Referans Laboratuvarı Kalıntı/Pestisit Birimi, <https://gidalab.tarimorman.gov.tr/gidareferans/Belgeler/Bölümler/Pestisitler-Eğitim-Notu2015.pdf>
- Aksoy A, Das YK, Yavuz O, Güvenç D, Atmaca E ve Ađaođlu S (2011). Organochlorine Pesticide and Polychlorinated Biphenyls Levels in Fish and Mussel in Van Region, Turkey. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 87: 65-69.
- Aktümsek A, Kara H, Nizamlıoğlu F, Dinç İ (2002). Monitoring of organochlorine pesticide residues in pikeperch, *Stizostedion luciperca* L. in Beyşehir Lake (Central Anatolia). Environmental Technology, Selper Ltd., 23: 391- 394.
- Anonim (2001). Gıda maddeleri için Daimi Komite. Erişim tarihi: 16.04.2018
- Anonim (2003). Tekirdağ. T.C. Tekirdağ Valiliđi Web Sitesi. <http://www.tekirdag.gov.tr>
- Anonim (2009). http://www.tarimmarketi.com/Fay_Insektisit.aspx erişim tarihi: 16.04.2018
- Anonim (2012). Tekirdağ İl Çevre Müdürlüğü, 2012 Durum Raporu, Tekirdağ. Erişim tarihi: 02.04.2018
- Anonim (2014a). <https://www.sorhocam.com/etiket.asp?sid=991&rodentisitler/> Erişim tarihi: 03.05.2018
- Anonim (2014b). Ergene Havzası Koruma Eylem Planı. Erişim tarihi: 16.04.2018
- Anonim (2016b). <https://www.hayvansitesi.com/balik-ozellikleri/mezgit-baligi-ozellikleri-merlarigi-us-euxmus/> Erişim tarihi: 08.05.2018
- Anonim (2016c) <https://bku.tarim.gov.tr/MRLUrunKoduAdBilgileri/Details/70> Erişim tarihi : 05.06.2018
- Anonim (2017a). <http://oltabalikci.com/?p=757> Erişim tarihi: 08.05.2018
- Anonim (2017b). <https://bilgihanem.com/tekir-baliklari-hakkinda-bilgi/> Erişim tarihi: 08.05.2018
- Anonim (2017c). <http://www.balikvadisi.com/node/399> Erişim tarihi: 15.08.2018
- Anonim (2018a). <https://prosafety.com.tr/kromatografi-nedir/> Erişim tarihi: 16.01.2018
- Altay O (1996). İzmir Körfezinde Pestisit Kirliliđinin Araştırılması. DEÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi. İzmir.
- ATSDR (1995). Toxicological Profile For Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Atlanta (GA): Department Of Health And Human Services, Public Health Service, USA

- Ayas Z, Barlas NE, Kolankaya D (1997). Determination of organochlorine pesticide residues in various environments and organisms in Göksu Delta, Turkey. *Aquat. Toxic.* 39: 171–181.
- Balcı A (1984). Ege Denizi Kıyılarında Klorlu Pestisitlerin Dağılımı. Y.L Tezi, Fen Bil. Ens., İzmir.
- Balkaş IT (1978) Trace Metals and Organochlorine Residue Content of Mullidae Family Fishes and Sediment in Vicinity of Erdemli. I. Journees Etud Pollution. CIESM, pp. 159-163.
- Barkatina E.N, Zastenskaya I.A, Shulyakovskaya O.V, Pertsovskii A.L, Bunevich N.V, Fedorova T.A (2007). Simultaneous Determination of Residual Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Fish and Fish Products by Gas–Liquid Chromatography. *Journal of Analytical Chemistry*, 62 (9): 868–871.
- Baştürk Ö (1980). DDT, DDE and PCB Residues in Fish, Crustaceans and Sediments From the Eastern Mediterranean Coast of Turkey. *Marine Pollution Bulletin* 11: 191-195.
- Beketov M, Kefford BJ, Schäfer RB, Liess M (2013). Pesticides reduce regional biodiversity of stream invertebrates. *Proc. Natl. Acad. Sci*, 110 (27) (2013): 11039-11043.
- Bloom H, Taylor W, Bloom WR, Ayling GM (1979). Organochlorine pesticide residues in animals of Tasmania, Australia-1975-77. *Pesticides Monitoring Journal*, 13(3): 99-108.
- Braithwaite A ve Smith J.F (1999). Chromatographic methods, Fifth edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherland.
- Canyurt MA (1994). Tarımda pestisit kullanımının su ürünleri üzerine etkileri-kıyı sorunları ve çevre sempozyumu. Belediye Yayınları, Kuşadası.
- Carson R (2002). *Silent Spring*, 1st. Pub. Houghton Mifflin, 1962. Houghton Mifflin Harcourt.
- Chiba M (1979) Use of Ammonium or Potassium Dihydrogen Phosphate to Protect Pesticides in Spray Mixtures Prepared With Alkaline Waters, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 27 (5): 1023-1026.
- Christoforidis A, Stamatis N, Schmieder K ve Tsachalidis E (2008). Organochlorine and Mercury Contamination in Fish Tissues From The River Nestos, Greece. *Chemosphere*, 70(4): 694-702.
- Cloyd RA (2009). How Does Water and Spray Solution pH Impact Pesticide Activity. *FloriBytes Digital newsletter for the floriculture industry*, 4 (6).
- Dabestani R, Ivanov I.N (1999). A complication of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Photochemistry and Photobiology*, 70: 10-34.
- Damalas CA (2009). Understanding benefits and risks of pesticide use *Sci. Res. Essays*, 4(10), 945-949.
- Das B, Khan YS, Das P, Shaheen SM (2002). Organochlorine Pesticide Residues in Catfish, *Tachysurus Thalassinus* (Ruppell, 1835), From The South Patches Of The Bay of Bengal, *Environmental Pollution*, 120(2): 255–259.

- Delen N, Durmuşoğlu E, Güncan A, Güngör N, Turgut C, Burçak A (2005). Türkiye’de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalışı sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongresi, 3-7 Ocak, Ankara. Cilt 2: 629-248.
- Delen N (2008). Fungisitler. Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti., Nobel Yayın No. 1360, 318s Ankara.
- Eisler R. (2000). Handbook of Chemical Risk Assessment Health Hazards to Humans Plants and Animals, Chapter 25. Lewis Publisher, Washington D.C.
- El Nemr A, Abd-Allah AMA (2003). Organochlorine contamination in some marketable fish in Egypt, Egypt. Chem., 54: 1401- 406.
- Erdem Ö (2010). Ankara Ayaş ilçesindeki içme ve sulama sularında organoklorlu pestisitlerin kromatografik tayini. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Erdoğrul O, Covacı A, Schepens P (2005). Levels of Organochlorine Pesticides, Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers in Fish Species From Kahramanmaraş, Turkey. Environment International, 31:703-711.
- Erkmen B and D Kolankaya (2006). Determination of organochlorine pesticide residues in water, sediment and fish samples from the Meriç Delta, Turkey. Int. J. Environ. Anal. Chem, 86: 161- 169.
- EPA, US Environmental Protection Agency (EPA), (1999). Compendium Method TO-13A, Cincinnati, OH, USA.
- Escartin E, Porte C (1999). Biomonitoring of PAH pollution in high-altitude mountain lakes through the analysis of fish bile. Environ. Sci. Technol., 33: 406–409.
- FAO (2016). http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/standards/pestres/commodities/detail/en/?lang=en&c_id=158 Erişim tarihi: 12.06.2018
- Fernandes A, Holland J, Petch R, Miller M, Carlisle S, Stewart J, Rose M. (2011). Survey for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in cereals, cereal products, vegetables, vegetable products and traditionally-smoked foods. Food and Environment Research Agency (FERA), FD 10/04, March 2011.
- Ferrarese E, Andreottola G, Oprea IA (2008). Remediation of PAH contaminated sediments by chemical oxidation. Journal of Hazardous Materials, 152, 1: 28–39.
- Garban B, Blanchoud H, Motelay-Massei A, Chevreuil M, Ollivon D (2002). Atmospheric bulk deposition of PAH’s onto France: Trends from urban to remote sites. Atmospheric Environment, 36: 5395– 5403.
- Gong Z, Wilke BM, Alef K, Li P (2005). Influence of soil moisture on sunflower oil extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from a manufactured gas plant soil. Science of the Total Environment, 343: 51-59.
- Gong Z, Alef K, Wilke BM, Li P, (2005), Dissolution and removal of PAHs from a contaminated soil using sunflower oil. Chemosphere, 58: 291-298.
- Harold H, Hart DJ, Craine LE (1998). Organik chemistry, Ninth Ed, Palmer Publishing, New Jersey, 1998. Çeviri Ed. Tahsin Uyar, Ankara.
- Haktanır K ve Arcak S (1998). A.Ü.Z.F. Çevre Kirliliği Ders Kitabı (457), yayın no:1503.

- Hill EF, Camardese MB (1986). Lethal Dietary Toxicities of Environmental Contaminants to Coturnix, Technical Report Number 2. U.S. Department of Interior, Fish and Wildlife Service, Washington, DC, 6-55.
- Hossain MA, Yeasmin F, Mizanur Rahman SM, Rana S (2014). Naphthalene, a polycyclic aromatic hydrocarbon, in the fish samples from the Bangsai river of Bangladesh by gas chromatograph–mass spectrometry. *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 7, Issue 6: 976-980.
- Kalyoncu L, Aca İ, Aktümsek A (2009). Some organochlorine pesticide residues in fish species in Konya, Turkey. *Chemosphere*, 74: 885-889.
- Kelle A (1989). İnsan yağ dokusunda organoklor pestisit rezidülerinin gaz kromatografik analizleri. *Dicle Üniversitesi, Tıp Fakültesi Dergisi*, 16:1–8.
- Khaled A, El Nemr A, Tarek O Said, Amany El-Sikaily, A. ve Abd-Alla AMA (2004). Polychlorinated Biphenyls and Chlorinated Pesticides in Mussels From the Egyptian Red Sea Coast. *Chemosphere* Volume 54, Issue 10: 1407–1412.
- Kilerciođlu S, Dağlıoğlu N ve Kilerciođlu BG (2015). Türkiye'nin Doğu Akdeniz Bölgesinden Yakalanan Levrek (*Dicentrarchus labrax* L.,1758) ve Yayın (*Silurus glanis* L.,1758) Balıklarında Kalıcı Organik Kirleticilerin Belirlenmesi. *İstanbul Ün. Su Ürünleri Dergisi*, 30 (2): 1-13.
- Klumpp DW, Huasheng H, Humphrey C, Xinhong W, Codi S. (2002) . Toxic contaminants and their biological effects in coastal waters of Xiamen, China.: I. Organic pollutants in mussel and fish tissues. *Marine Pollution Bulletin* Volume 44, Issue 8: 752-760.
- Kong KY, Cheung KC, Wong CKC ve Wong MH (2005). The Residual Dynamics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Fishponds of the Pearl River Delta, South China. *Water Res*, 39: 1831–1843.
- Koren H, Bisesi M (1996). *Handbook of Environmental Health and Safety*, CRC. Inc, USA, 275-310.
- Köseler MD (2008). Büyükçekmece Gölü'nde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Konsantrasyonunun Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kumar SV, Fareedullah MD, Sudhakar Y, Venkateswarlu B, Kumar EA (2010), Current review on organophosphorus poisoning, *Archives of Applied Science Research*, 2 (4): 199-215.
- Lee SC, Ho KF, Chan LY, Zielinska B, Chow JC (2001). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in urban atmosphere of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 35: 5949– 5960.
- Lewi MA, Scott GI, Bearden DW, Quarles RL, Moore J, Strozier ED, Sivertsen SK, Dias AR, Sanders M (2002). Fish Tissue Quality in Near-Coastal Areas of The Gulf of Mexico Receiving Point Source Discharges. *Elsevier* Volume 284, Issues 1–3: 249–261.
- Lodovici M, Venturini M, Marini D, Grechi D, Dolara P (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons air levels in Florence, Italy, and their correlation with other air pollutants. *Chemosphere*, Volume 50, Issue 3: 377-382.

- Lopez-Barea J, Rodriguez-Ariza, Rodriguez-Ortega MJ, Marengo JL, Amezcua O, Alhama J (2003). Uptake and Clearance of PCB Congeners in *Chamaelea Gallina*: Response of Oxidative Stress Biomarkers. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology Pharmacology*, 134(1): 57-67.
- Malaj E, Peter C, Grote M., Kühne R, Mondy CP, Usseglio-Polatera P, Brack W, Schäfer RB (2014). Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 111 (26): 9549-9554.
- Masih A, Taneja A (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations and related carcinogenic potencies in soil at a semi-arid region of India, *Chemosphere* 65, Issue 3: 449- 456.
- Mazet A, Keck G, Berny P. (2005). Concentrations of PCBs, organochlorine pesticides and heavy metals (lead, cadmium, and copper) in fish from the Drôme river: Potential effects on otters (*Lutra lutra*). *Chemosphere*, Volume 61, issue 6: 810-816.
- Meister RT (1999). *Farm Chemicals Handbook*. Meister Publishing Co., Willoughby, OH. 242 p.
- Mengüç Ç, Elibüyük Öİ (2014). Yabancı Otlarda Herbisitlere Dayanıklılık ve Yönetimi. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 7 (2): 19-22.
- Moret S, Conte SL (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. *Journal of Chromatography A*, Volume 882, Issues 1–2: 245-253.
- Morgan DB (1992). *Pesticides, Chemicals and Health, The BMA Guide*, British Medical Association, Eshard Arnold, A Division of Hodder, Sotughton, London.
- O'brien RD (1967). *Insecticides: Action and metabolism*. Academic Press, New York, 332p.
- Pazı İ, Gönül LT, Küçüksezgin F (2013). Bafra Gölü'nde Biyotik ve Abiyotik Ortamda Pestisit ve PCB Dağılımı, *Ege. Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 30(4): 175-182.
- Perry R, Baek SO, Field RA, Goldstone ME, Kirk PW, Lester JN (1991). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air, and Soil Pollution*, 60: 279–300.
- Re N-Poppi N, Santiago-Silva M (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande city. *Atmospheric Environment*, Volume 39, Issue 16: 2839-2850.
- Rico, M. C., Hernandez, L. M., Gonzalez, M. J., Fernandez, M. A. and Montero, M. C., (1987). Organochlorine and metal pollution in aquatic organisms sampled in the Donana National Park during the period 1983-1986. *The Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 39: 1076- 1083.
- Sankar TV, Zynudheen AA, Anandan R ve ViswanathanNair PG (2006). Distribution of organochlorine pesticides and heavy metal residues in fish and Shell fish from Calicut region, Kerala, India. *Chemosphere*, Volume 65, Issue 4: 83–590.
- Shen G, Lu Y, Wang M, Sun Y (2005). Status and fuzzy comprehensive assessment of combined heavy metal and organochlorine pesticide pollution in Taihu Lake region of China. *Journal of Environmental Management* 76: 355-362.

- Sheng J, Wang X, Gong P, Joswiak DR, Tian L, Yao T, Jones KC (2013). Monsoon-Driven Transport of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls to the Tibetan Plateau: Three Year Atmospheric Monitoring Study. *Environmental Science & Technology*, 47 (7): 3199–3208.
- Sivaslıgil A (2007), Gebze-Dilovasında Partikül Madde Kirliliği; Kirletici Kaynakların Dökümü ve Partikül Madde Kanserojenik PAH Analizi. Yüksek Lisans Tezi. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Skoog AD, West MD, Holler JF ve Crouch RS (1991). *Fundamentals of Analytical Chemistry II*, 7. Baskıdan Çeviri, USA.
- Stehle S, Schulz R (2015). Schulz Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale *The Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112 (18): 5750-5755.
- Strange RN, Scott PR (2005). Plant disease: a threat to global food security. *Annu Rev Phytopathol*, 43: 83-116.
- Sun F, Wong SS, Li GC ve Chen SN (2006). A Preliminary Assessment of Consumer's Exposure to Pesticide Residues in Fisheries Products. *Chemosphere*, 62(4): 674-680.
- Şahin G. (2009). Isparta ilinde tarım ilaçlarının uygun kullanımı ve korunma yöntemleri konusunda bireylerin bilgi, tutum ve davranışları ile tarım ilaçlarının 31 anne sütündeki kalıntı düzeyleri. YL Tezi. Süleyman Demirel Ün. Sağlık Bil. Ens., Isparta.
- Tarek OS (2007). Determination of persistent organic pollutants in sediment and fish of the western coast of Alexandria, Egypt. *Chemistry and Ecology*, Volume 23, Issue 4: 289-302.
- Telli-Karakoç F, Tolun L, Henkelmann B, Klimm C, Okay O, Schramm KW (2002). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) distributions in the Bay of Marmara Sea: Izmit bay. *Environmental Pollution*, 119(3): 383– 397.
- Tiryaki O, Canhilal R, Horuz S (2010). Tarım İlaçları Kullanımı ve Riskleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26: 154-169.
- Turabi MS (2004). Türkiye Cumhuriyeti'nde tarımsal ilaç, teşkil ve ruhsat sistemi. *Tarımsal İlaçlar ve Organik Tarım Konf.*, KTMMOB ZMO, 9 Haziran 2004, Lefkoşa, KKTC.
- TGK (2016). <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2016/11/20161125M1-1.htm>. EK-3 Bölüm- 2B.
- Uluocak BH, Egemen Ö (2005). Dört mevsimde Aliğa ve İzmir Körfezi'nden tüketilebilen çeşitli balık türlerinde organoklorit pestisit kalıntı analizleri. *Ege Su Ürünleri ve Su Bilimleri Dergisi* 22: 149 -160.
- Vardar N, Tasdemir Y, Odabası M, Noll K (2004). Characterization of Atmospheric Concentrations and Partitioning of PAHs in the Chicago Atmosphere. *Science of the Total Environment*, 327: 163–174.
- Wang XY, Li QB, Luo YM, Ding Q, Xi LM, Ma JM, Li Y, Liu YP, Cheng CL (2010). Characteristics and sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Shanghai, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 165: 295–305

- Wenzl T, Simon R, Anklam E, Kleiner J (2006). Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. *Trends in Analytical Chemistry*, 25: 716- 725.
- Wcisło E (1998). Soil contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Poland a review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 7: 267–272.
- WHO, World Health Organisation (1998). Environmental Health Criteria 202, Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. IPCS, International Programme on Chemical Safety. World Health Organisation, Geneva.
- Yamaguchi N, Gazzard D, Scholey G, Macdonald DW (2003). Concentrations and Hazard Assessment of PCBs, Organochlorine Pesticides and Mercury in Fish Species From the Upper Thames: River Pollution and Its Potential Effects on Top Predators. *Chemosphere*, 50: 265–273.
- Yang N, Matsuda M, Kawano M, Wakimoto T (2006). PCB's and Organochlorine Pesticides (OCP's) in Edible Fish and Shell Fish From China. *Chemosphere*, 63: 1342–1352.
- Yıldız M, Gürkan MO, Turgut C, Kaya Ü, Ünal G (2005) Tarımsal Savaşımında Kullanılan Pestisitlerin Yol Açtığı Çevre Sorunları. VI. Türkiye Ziraat Mühendisliği Teknik Kongresi, 3-7 Ocak 2005, Ankara.
- Yücel Ü. (2005) Pestisitlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri. Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Nükleer Kimya Bölümü, Ankara.
- Yücel Ü. (2007) Pestisitlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri. Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Nükleer Kimya Bölümü. Ankara. (Online) <http://www.dogainsanisbirligidernegi.org.tr/makaleler/pestisitler.doc> (17 Ekim 2009).
- Zhang JLG, Li XD, Qi SH, Liu GQ, Peng XZ (2006). Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in subtropical city, Guangzhou, South China. *Science of the Total Environment*, 355: 145–155.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğretim eğitimini Göztepe Öğretmen Harun Reşit İlköğretim Okulu'nda, orta öğretimini Fenerbahçe Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimi Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 72,93/100 ortalama ile mezun oldu.