

**AYDIN İLİNDEKİ ZEYTİN BAHÇELERİNİN
PESTİSİTLERİN PASİF BİRİKİMİ AÇISINDAN
ARAŞTIRILMASI VE BÖLGENİN
HARİTALANMASI**

Duygu ATEŞ

Yüksek Lisans Tezi

Bitki Koruma Anabilim Dalı

- 1. Danışman: Prof. Dr. Nuray ÖZER**
- 2. Danışman: Doç. Dr. Cafer TURGUT**

2010

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AYDIN İLİNDEKİ ZEYTİN BAHÇELERİNİN PESTİSİTLERİN PASİF BİRİKİMİ
AÇISINDAN ARAŞTIRILMASI ve BÖLGENİN HARİTALANMASI**

Duygu ATEŞ

BİTKİ KORUMA ANABİLİM DALI

- 1. DANIŞMAN: Prof. Dr. NURAY ÖZER**
- 2. DANIŞMAN: Doç. Dr. Cafer TURGUT**

TEKİRDAĞ-2010

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Nuray ÖZER ve Doç. Dr. Cafer TURGUT danışmanlığında, Duygu ATEŞ tarafından hazırlanan bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Bitki Koruma Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Nuray ÖZER

İmza :

Üye: Prof. Dr. Levent ARIN

İmza :

Üye: Yrd. Doç. Dr. Tuncay GÜMÜŞ

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 12.01.2010 tarih ve 2010/02 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof.Dr. Adnan ORAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AYDIN İLİNDEKİ ZEYTİN BAHÇELERİNİN PESTİSİTLERİN PASİF BİRİKİMİ AÇISINDAN ARAŞTIRILMASI ve BÖLGENİN HARİTALANMASI

Duygu ATEŞ

Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Bitki Koruma Anabilim Dalı

1. Danışman : Prof. Dr. NURAY ÖZER
2. Danışman: Doç. Dr. CAFER TURGUT

Dünyada yaklaşık 750 milyon zeytin ağacı yetiştirilmekte ve bunların yaklaşık %95'i Akdeniz Bölgesi'nde yer almaktadır. Dünyadaki zeytin ağaçlarının %9'u Türkiye'dedir ve Türkiye zeytin yetiştiriciliği bakımından dünyanın 4. büyük ülkesidir. Zeytinyağı üretiminin yaklaşık %24'ü Aydın ilinde yapılmaktadır. Aydın ilinde bulunan zeytin ağaçlarında nadiren ya da hiç pestisit uygulaması yapılmaması nedeniyle, il organik zeytinyağı üretimi açısından çok uygundur. Ancak pestisitler, zeytinlik alanların yakınlarındaki diğer tarım alanlarında, zararlı, hastalık ve yabancı otların kontrolünde kullanılmakta ve uygulanan pestisitler rüzgârlarla veya buharlaştıktan sonra rüzgâr yardımıyla uzak mesafelere taşınabilmektedir. Taşınan pestisitler bitkiler tarafından alınarak yapraklarda birikime sebep olabilmekte ve hiç pestisit uygulaması yapılmamış olsa bile pestisit kalıntısı tespit edilebilmektedir. Aydın ilindeki 150 farklı noktadan, GPS yardımıyla zeytin yaprak ve meyve örnekleri toplanmıştır. Analizlerde QuEChERS metodu modifiye edilerek kullanılmış ve çeşitli temizleme prosedürleri denenmiştir. En iyi deneme, karbon18 ve siyah karbonun, her ml zeytin yaprağı ekstraktı için 0.005 g kullanılmasıyla elde edilmiştir. Analizler GC/MS/MS'de yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre 29 örnekte cypermethrin, DDE, o,pDDE, deltamethrin, dimethoate, endosülfan, endosülfan alfa, endosülfan beta, malathion ve tetradifon kalıntısı tespit edilmiştir. Zeytin yetiştirilen alanların %19.33'ü organik tarıma uygun değilken, %80.67'sinde organik tarım uygulamalarının yapılabileceği tespit edilmiştir. Aydın bölgesinde, zeytinde organik tarım uygulamalarının yapılabileceği alanlar haritada işaretlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Organik tarım, pestisit kalıntısı, zeytin

2010, 59 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

PASSIVE ACCUMULATION OF PESTICIDES IN OLIVE GARDENS IN AYDIN PROVINCE AND MAPPING OF THE REGION FOR ORGANIC FARMING

Duygu ATEŞ

Namık Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Plant Protection

1. Supervisor : Prof. Dr. NURAY ÖZER
2. Supervisor: Doç. Dr. CAFER TURGUT

Over 750 million olive trees are cultivated worldwide about 95% of those are in the Mediterranean region. Turkey accounted for over 9% of the world production and is 4th biggest producer in the world. Over 24% of olive oil production comes from Aydın province of Turkey. Pesticides are not or seldom used in olive trees, so Aydın is very suitable for organic olive oil production. However, they are used to control pests, diseases and weed in other agricultural products near olive gardens. They can volatilize and may be blown by winds nearby areas or transported to other places. Some of them may absorb by plants and accumulate in leaves e.g. olive trees, therefore pesticide residues can be found in the leaves although no pesticide are used in olive gardens. Randomly green-labeled points of 150 were chosen by GPS for sampling, in Aydın. QuEChERS method was used with modifications. Different cleanup procedures were tested. The analysis was done by GC/MS/MS. The best suitable experiment was with C18 and GCB of 0.005 g per ml extract of olive leaves. GC/MS/MS analysis show that residues of cypermethrin, DDE, o,pDDE, deltamethrin, dimethoate, endosulfan, endosulfan alpha, endosulfan beta, malathion and tetradifon were detected in 29 samples. 19.33% of olive production area was found as unsuitable for organic farming, although 80.67% of this area was suitable for organic farming process. The locations, where organic olive agriculture can be applied, were marked on the map of the province.

Keywords : Organic agriculture, pesticide residue, olive

2010 , 59 pages

TEŞEKKÜR

Aydın ilindeki zeytin bahçelerinin pestisitlerin pasif birikimi açısından araştırılması ve bölgenin haritalanması konusunda beni çalışmaya yönlendiren ve araştırmam boyunca çalışmalarımı titizlikle takip eden, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer danışman hocalarım Prof. Dr. Nuray Özer ve Doç. Dr. Cafer Turgut'a teőekkürlerimi sunarım.

Arazi çalışmalarında ve bölgenin haritalanmasında emeği geçen Yrd. Doç. Dr. Levent Atatanır'a, zeytinyağı elde edilmesinde desteklerini esirgemeyen Balıkesir Üniversitesi Edremit Meslek Yüksekokulu'na, laboratuvar çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Özge Küçük, İlker Helvacıoğlu, Burcu Avcı, Ali Turunç, Didem Kazar, Yetkin Tekin ve Sevdije Demir'e, çalışmam boyunca desteğini hep hissettiğim eşsiz aileme çok teşekkür ederim.

Bu çalışma aynı zamanda TÜBİTAK'ın 107O170 nolu projesidir ve TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

DUYGU ATEŞ

Ocak 2010

SİMGELER DİZİNİ

c-CHL	Cis-chlordane
C18	Karbon18
DDT	Dikloro difenol trikloroethan
GC/MS	Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi
GPS	Küresel yer belirleme sistemi
HCB	Hexachlorobenzene
HCH	Hexachlorocyclohexane
NaCl	Sodyum klorür
ng g ⁻¹	Nanogram bölü gram
ng l ⁻¹	Nanogram bölü litre
ng m ⁻³	Nanogram bölü metreküp
nm	Nanometre
MgSO ₄	Magnezyum sülfat
mPa	Megapaskal
MRL	Maksimum kalıntı sınırı
Pa	Pascal
PCNB	Pentachloronitrobenzene
PCP	Pentachlorophenol
pg l ⁻¹	Pikogram bölü litre
pg m ⁻³	Pikogram bölü metreküp
pg ml ⁻¹	Pikogram bölü mililitre
ppb	Milyarda bir kısım
ppm	Milyonda bir kısım
PSA	Primer Sekonder Amin
t-CHL	Trans-chlordane
TPP	Triphenilphosphate
µg l ⁻¹	Mikrogram bölü litre

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1. Hava Örneklerinde Tespit Edilen Pestisit Kalıntıları.....	5
2.2. Kar ve Yağmur Suyu Örneklerinde Tespit Edilen Pestisit Kalıntıları	9
2.3. Dağlık Alanlarda Bulunan Bitki Örneklerindeki Pestisit Kalıntıları	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM	13
3.1. Çalışma Alanı	13
3.2. Laboratuvar Çalışmaları.....	18
3.2.1. Zeytinyağının Sıkılması.....	18
3.2.2. Zeytin Yaprığına Uygun Pestisit Kalıntısı Ekstraksiyon Metodunun Laboratuvara Uygulanması ve Geliştirilmesi	19
3.2.3. Geri Kazanım Testleri	22
3.2.4. Ekstraksiyon İşlemleri	24
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	27
4.1. Zeytin Yaprığına Uygun Pestisit Kalıntısı Ekstraksiyon Metodunun Laboratuvara Uygulanması ve Geliştirilmesi	27
4.2. Geri Kazanım Testleri	30
4.3. Yaprak ve Yağ Analizleri	32
5. TARTIŞMA	40
6. KAYNAKLAR	47
EKLER.....	51
EK 1	51
EK 2	52
EK 3	53
EK 4	54

EK 5	55
EK 6	56
EK 7	57
EK 8	58
ÖZGEÇMİŞ.....	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 3.1. Çalışma alanının konumu	13
Şekil 3.2. Aydın İli içerisinde zeytin tarımı yapılan alanlar.....	14
Şekil 3.3. Altlık olarak kullanılan materyaller	14
Şekil 3.4. Landsat uydu görüntüsü üzerinde GPS noktaları.....	15
Şekil 3.5. Zeytinyağı sıkma makinesi	19
Şekil 3.6. Varian gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC/MS).....	25
Şekil 4.1. Kirlilik miktarını azaltmak için uygulanmış farklı metotların GC/MS Kromatografileri	28
Şekil 4.2. Denemeler sonucunda renklerin görünümü.....	29
Şekil. 4.3. Bölgenin organik tarım güvenlik haritası	39

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 3.1. Yaprak ve meyve örneği toplanan noktaların x ve y koordinatları.....	16
Çizelge 3.2. Klorofili Uzaklaştırmak İçin Yapılan Renk ve Kirlilik Denemeleri.....	21
Çizelge 3.3. Geri kazanım çalışmalarında kullanılan pestisitler ve kullanım yerleri	22
Çizelge 4.1. Farklı dalga boylarında örneklerin absorbans değerleri	29
Çizelge 4.2. Pestisitlerin geri kazanım oranları (%)	31
Çizelge 4.3. Yaprak ve Yağ Analizlerinin Sonuçları.....	32

GİRİŞ

Organik (Ekolojik, Biyolojik) tarım yüksek girdi kullanımına dayalı endüstriyel tarımın insan sağlığı, ekonomi ve çevre açısından ortaya çıkardığı olumsuz sonuçların karşısında alternatif olarak ortaya çıkmış bir tarım sistemidir. Kaynakların en iyi şekilde kullanımına dayanarak yanlış uygulamalar sonucu bozulan doğal dengeyi ve insan sağlığını korumayı amaçlayan organik tarım sisteminde, sentetik kimyasal gübrelerin, tarım ilaçlarının ve hormonların kullanımı yasaklanmıştır. Toprak verimliliğini artırma, hastalık ve zararlılardan korunmada uygun çeşit seçimi, ürün rotasyonu, bitki atıklarının değerlendirilmesi, yeşil gübreleme, organik atıkların kullanılması, hayvan gübresi ve biyolojik kontrol gibi yöntemler esas olarak belirlenmiştir. Organik tarım yüksek kaliteyi hedefleyen bir tarım sistemidir. Başlıca amacı toprak-bitki-hayvan ve insan arasındaki yaşam zincirinde üretim optimizasyonunu sağlıklı bir şekilde sağlayabilmektir. Organik tarımla ilgili tüm ulusal ve uluslararası standartlar, araziden rafa kadar, ürünün izlediği tüm aşamaların kontrolünü ve sertifikasyonunu zorunlu tutmaktadır (Anonim 2009a).

Organik tarım dünya çapında hızlı bir şekilde gelişmektedir ve şu anda 120'den fazla ülkede bu tarım sistemi uygulanmaktadır. Dünya çapında yaklaşık 31 milyon hektar alan organik olarak yönetilmektedir. Okyanusya (Büyük Okyanus'a dağılmış adaları içine alan ülkelerden ve Avustralya'dan oluşan kıta), dünya'da organik tarım yapılan arazilerin %39'luk payına sahiptir ve ardından Avrupa (%23) ve Latin Amerika (%19) gelmektedir. En yüksek organik tarım arazisine sahip ülkeler sırasıyla Avustralya (11.8 milyon ha) ve Arjantin (3.1 milyon ha)'dir (Anonim 2009b).

Türkiye'de 1985 yılında başlayan organik tarım ürünleri üretimi, 2000'li yıllara gelindiğinde yeni bir boyut kazanmıştır. Üretim kuru incir, kuru üzüm ve kuru kayısı ile başlamış ve ilk yıllarda sadece 8 ürün organik olarak üretilirken, 2008 yılında üretilen ürün çeşidi 210'a ulaşmış, 14.401 üretici 183.000 hektar alanda 289.082 ton ürün elde etmiştir (Anonim 2009c). Türkiye'de yetiştirilen organik ürünler, en fazla 2003 yılında ihraç edilirken (221.000 ton), daha sonraki yıllarda ihraç edilen organik ürün miktarı düşmüştür.

Ege Bölgesi, 85.000 km² dolayındaki yüzölçümüyle Türkiye topraklarının yaklaşık %11'ini kaplar ve kuzeyde Marmara Bölgesi'ne, doğuda İç Anadolu Bölgesi'ne, güneydoğuda Akdeniz Bölgesi'ne komşu olan Bölge batıda da Ege Denizi'yle çevrilidir. Ege

Bölgesi'nde toplam 176.084,51 hektar alanda organik tarım yapılmakta ve 88.066,06 ton organik ürün elde edilmektedir. Bölgenin toplam organik zeytin üretim miktarı ise 9.703,05 ton'dur ve zeytinde organik üretime geçme çalışmaları devam etmektedir. Aydın ili Ege Bölgesinde en fazla organik tarım alanına (118.110,94 ha) sahip ildir ve ardından sırasıyla İzmir (38.864,05 ha), Muğla (1.313,77 ha), Manisa (7.434,87 ha), Kütahya (1.740,30 ha), Afyon (479,37 ha) ve Denizli (251,14 ha) gelmektedir. 26.272,52 ton organik ürün üretim miktarı ile Aydın ili yine ilk sırada bulunmaktadır. Organik zeytin üretim miktarı ise en fazla 5.979,03 ton ile İzmir ilinde yapılmaktadır. İkinci sırada 2.955,32 tonluk üretimle Aydın ili gelmektedir (Anonim 2009c).

Aydın ilinde organik olarak üretilen ürünlerde ilk 4 sırayı mısır (6.626,83 ton), pamuk (6.761,55 ton), incir (6.437,72 ton) ve zeytin (2.955,32 ton) almaktadır. Elde edilen organik ürünlerin toplam 4.885,14 tonu ihraç edilmektedir. En fazla ihraç edilen ürün 2.043,14 ton ile organik pamuktur. Zeytin ise 23,41 ton ile en fazla ihracatı yapılan 3. üründür (Anonim 2009d).

Aydın ili, organik tarım konusunda hem geniş bir alana, hem de büyük bir potansiyele sahiptir. Doğal olarak incir, kestane ve zeytin üretiminin büyük bir bölümünde organik tarım şartlarına uygun yetiştiricilik yapılmakta fakat bunlar kayıt altına alınmamış ve sertifikasyon işlemi yapılmamış olduğu için değerlendirmeye alınamamaktadır (Anonim 2002).

Bir üreticinin organik ürün sertifikasyonunda izlenecek aşamalar; başvuru, fiyat teklifi, sözleşme, kontrol, örnek alma ve analiz ve son olarak da sertifikanın hazırlanmasıdır. Üretici yapacağı tüm faaliyetleri ve projesini tam anlamıyla tarif eden bilgi ve belgelerle sertifikasyon kuruluşuna başvuruda bulunmaktadır. Sertifikasyon kuruluşu bu başvuruyu değerlendirmekte ve sertifikasyonu kesin olanaksız kılan durumlarda herhangi bir faaliyette bulunmadan bu başvuruyu geri çevirmektedir. Sertifikasyon kuruluşunca başvurunun kabulü bir sertifikasyonu garanti etmemektedir. Fiziki kontroller ve kontrol sonuçlarının değerlendirilmesinden sonra sertifikasyondan bahsedilebilmektedir. Yılda en az bir kez kontrol yapılması zorunlu olmaktadır. Genelde tespit edilen risklere göre ve şüpheli durumlarda örnekler alınarak analizler yaptırılmakta, bazen de rastgele örneklemeler yapılabilmektedir. Kimyasal kalıntı analizleri bu tarım sisteminde bir amaç değil, kontrol verilerinin sonucunda özellikle riskli ve şüpheli durumlarda kesin sonuç alınmasını sağlayan

basit bir metot olarak görülmekte ve yapılan analizlerde pestisit kalıntısı çıkması durumunda organik tarım sertifikası kesinlikle alınamamaktadır. Ancak organik tarıma geçiş dönemi, tek yıllık bitkiler için bir yıl, çok yıllıklar için 3 yıldır. Geçiş dönemi, organik yönetimin başlamasından, organik ürünün belgelendirilmesine kadar geçen dönemi kapsamakta ve yetkili kuruluş tarafından ‘geçiş dönemi eylem planı’ hazırlanarak üreticiye verilmektedir. Geçiş sürecindeki ürünler, geçiş ürünü olarak değerlendirilmektedir. Geçiş ürünü, ‘organik tarım geçiş süreci ürünüdür’ etiketiyle pazarlanabilmekte, organik olarak pazarlanamamaktadır (Anonim 2009e).

Klasik tarımda hastalık ve zararlılarla mücadelede kültürel, biyolojik ve kimyasal yöntemler kullanılmakta ve bunların içerisinde en hızlı ve kolay uygulanan yöntem olan kimyasal savaş yöntemleri vazgeçilmez bir unsur olarak yerini korumaktadır. Kimyasal yöntemlerden olan pestisit kullanımı ise, çok çeşitli sorunlara yol açmaktadır.

Tarım ilacının, tarlada hedef organizmaya uygulanması sırasında, ilacın büyük bir kısmı çevreye karışmaktadır. Tarım ilacı uygulamasından sonra, buharlaşmalar olabilmekte, buharlaşma miktarı bazı tarım ilaçlarında %70’e kadar çıkabilmekte, hatta sıcak bölgelerde bu oran daha da artabilmektedir. Buharlaşma yoluyla atmosfere karışan pestisitler rüzgâr, kar ve yağmurlarla hiç pestisit kullanılmayan bölgelere taşınabilmekte ve buralarda pestisit kalıntısı sorunu yaratabilmektedir (Turgut 2006, Turgut 2007). Bunun en güzel örneği, hiç tarım yapılmamasına rağmen, Kuzey Antartika’da yaşayan Gento penguenlerinde dikloro difenol trikloroethan (DDT) kalıntısının tespit edilmesidir (Sun ve ark. 2006). Bu durum organik tarım açısından büyük sıkıntı yaratmaktadır. Konvansiyonel tarım yapılarak yoğun tarım ilacı kullanılan bölgelerden atmosfere karışan tarım ilaçları, rüzgâr yardımıyla taşınarak, özellikle yaprağını dökmeyen meyve ağaçlarında birikim yapmaktadır.

Menderes Ovası Ege Bölgesi’nin en verimli ovasıdır ve Aydın ilinde yer almaktadır. Dağların genellikle kıyıya koşut oluşu, çok girintili çıkıntılı bir kıyı oluşmasına neden olmuştur. Söke Ovası’nın denize ulaştığı ve Büyük Menderes Deltası’nın bulunduğu kıyı şeridi oldukça uzun, düz ve sığdır. Dilek Yarımadası ve yarımadanın güneyinde yer alan Büyük Menderes Deltası, Kuşadası ve Söke ilçelerinin sınırları içinde yer almaktadır. Vadi tabanı yer yer genişleyip daralarak doğu-batı doğrultusunda uzanan 584 km uzunluğundaki Büyük Menderes Nehri’nin Aydın sınırları içindeki uzunluğu 281 km.dir. Nehrin yüzyıllardır taşıdığı alüvyonlar Aydın ovasını zenginleştirerek Batı Anadolu’nun en geniş düzlüğü haline

getirmiştir. Güneyden Büyük Menderes'e karışan Dandalas Çayı, Akçay ve Çine Çayı'nın vadi tabanlarında da ikinci derecede büyük ova düzlükleri yer almaktadır. Bunlar içinde; Bozdoğan-Nazilli karayolunun doğusunda Çerkez Ovası, Çine Çayı orta yatağında Çine Ovası, Çine Çayı'na dökülen Karpuzlu Çayı çevresinde Karpuzlu Ovası belli başlı ovalarıdır. Akarsu vadileri dışında Samsun Dağları'nın batısında bir ay şeklinde denize doğru açılan Davutlar Platformu Aydın'ın en önemli düzlüğüdür (Anonim 2009f).

Ovaların etrafı dağlarla çevrilidir ve bu yamaçlarda genelde zeytin tarımı yapılmaktadır. Ovada yoğun tarım yapılan alanlarda uygulanan tarım ilaçlarının havada sürüklenerek yamaçlardaki bitkilerde birikim yapabileceği ve bu bitkilerde kalıntı problemlerine neden olabileceği düşünülmektedir. Tarım ilacı uygulaması direkt zeytin ağacına yapılmasa bile, ovada uygulanan tarım ilaçları, buharlaşma yolu ile zeytinlerde birikebilmekte ve kalıntı sorununa yol açabilmektedir. Gerek Aydın ilinde, gerekse ülkemizde bu sorunun düzeyi ile ilgili olarak yapılmış herhangi bir araştırma bulunmamaktadır. Ülkemizde yapılacak diğer araştırmalara model olacağı düşünülerek bu çalışmada, Aydın ilinde zeytin tarımı yapılan alanların organik tarım açısından güvenli olup olmadığı ve güvenli bölgelerin haritada işaretlenmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Pestisitlerin uzun mesafe taşınımı ile ilgili daha önce yapılmış olan çalışmalar incelenmiş; havadan, yağmur suyundan, kardan ve dağlık alanlardan alınan bitki örneklerinde tespit edilen pestisit kalıntıları, kendi içinde gruplandırılarak tarih sırasına göre belirtilmiştir.

2.1. Hava Örneklerinde Tespit Edilen Pestisit Kalıntıları

Davidson ve ark. (2004), Rocky Dağları/Kanada'dan 1999 ve 2000 yıllarının yaz aylarında aldıkları hava örneklerinin analizleri sonucunda örneklerin yüksek konsantrasyonlarda organik klorlu pestisit kalıntısı içerdiğini ve bunun nedeninin pestisitlerin uzun mesafeli taşınımı olduğunu bildirmişlerdir. Qiu ve ark. (2004), Taihu Gölü çevresi/Çin'den 23 Temmuz - 11 Ağustos 2002 tarihleri arasında aldıkları hava örneklerinin analizleri sonucunda örneklerde 74 pg m^{-3} ve 46 pg m^{-3} alfa- ve gama-hexachlorocyclohexane (HCH), 47 pg m^{-3} hexachlorobenzene (HCB), 53 pg m^{-3} heptachlor, 307 pg m^{-3} alfa-endosulfan, 124 pg m^{-3} p,p'-DDT, 212 pg m^{-3} p,p'-DDE, 36 pg m^{-3} p,p'-DDD ve 767 pg m^{-3} konsantrasyonunda o,p'-DDT kalıntısı saptamışlardır. Çin'de DDT kullanımının 1983 yılında yasaklanmış olmasına rağmen, örneklerde hâlâ p,p'-DDT, p,p'-DDE ve o,p'-DDT kalıntısının çıkması, halen DDT'nin kullanıldığını göstermektedir ve kaynağının Yangtze Irmağı'nın kuzeyindeki bölgede bulunan pamuk tarlaları olduğu bildirilmiştir.

Aulagnier ve Poissant (2005), Quebec/Kanada'daki 3 istasyondan, Ocak 1993 - Mart 1996 yılları arasında hava örnekleri toplamışlar ve yaptıkları analizler sonucunda örneklerde alfa-HCH, gama-HCH, HCB, gama-chlordane, DDT, DDE ve mirex kalıntıları tespit etmişlerdir. Alfa-HCH, gama-HCH ve HCB kalıntıları tüm örneklerde yüksek konsantrasyonlarda saptanırken, gama-chlordane, DDT ve DDE daha düşük konsantrasyonlarda bulunmuş, en düşük konsantrasyonda mirex kalıntısının bulunduğu bildirilmiştir. Yüksek konsantrasyonlara yaz aylarında rastlanırken, alfa-HCH'nin kaynağının Mingan/Atlantik Okyanusu'ndaki buharlaşma, gama-chlordane ve DDE'nin kaynağının Güney Quebec topraklarından olan pestisit buharlaşması ve gama-HCH ve DDT'nin kaynağının uzak bölgelerden taşınım olduğunu belirtmişlerdir. Scheyer ve ark. (2005), ise Strasbourg/Fransa'dan (tarım yapılmıyor) 2001'de 6, 2002'de 7 ve 2003 yılında ise 5 hava örneği almışlar ve yapılan analizler sonucunda tüm örneklerde $0.05 - 4 \text{ ng m}^{-3}$ alfa-HCH, $0.01 - 1 \text{ ng m}^{-3}$ gama-HCH, $0.01 - 0.08 \text{ ng m}^{-3}$ aldrin ve $0.02 - 0.09 \text{ ng m}^{-3}$ konsantrasyonunda

dieldrin kalıntısı tespit etmişlerdir. Aynı çalışmada p,p '-DDT, p,p '-DDD, p,p '-DDE, endrin, cis-chlordane, trans-chlordane, alfa-endosulfan, beta-endosulfan, HCB ve heptachlor ise çok düşük konsantrasyonlarda saptanmıştır. Araştırmacılar tarım yapılmamasına rağmen hava örneklerinde pestisit kalıntısına rastlanma nedeninin, pestisitlerin kullanıldıkları bölgeden buharlaşarak havaya karışmaları sonucu atmosferde uzak mesafeli taşınımından kaynaklandığını bildirmişlerdir.

Li ve ark. (2006), Kalıcı organik kirleticilerin global taşınımını araştırmak amacıyla, 2002 yılının yaz aylarında Everest'in deniz seviyesinden 4400 m yüksekliğindeki Dingri Bölgesi'nden ve 4976 m yükseklikteki Rongbuk Valley Bölgesi'nden hava örnekleri almışlardır. Yapılan analizler sonucunda örneklerde organik klorlu pestisitlerden alfa-HCH 19.2 pg m⁻³, beta-HCH 11.2 pg m⁻³, gama-HCH 7.7 pg m⁻³, HCB 8.9 pg m⁻³, heptachlor 10.4 pg m⁻³, alfa-endosulfan 27.6 pg m⁻³, p,p'-DDE 5.1 pg m⁻³, o,p'-DDT 5.1 pg m⁻³ ve p,p'-DDT 3.7 pg m⁻³ konsantrasyonlarında ölçülmüştür. Sun ve ark. (2006), Great Gölü'nün kenarındaki 7 farklı yerleşim bölgesinden hava örnekleri alarak analizlerini yapmışlar ve örneklerde endosulfan kalıntısının yaz aylarında en yüksek konsantrasyonlara ulaştığını ve gama-HCH gibi kullanımı yasaklanan organik klorlu pestisitlerin ise kış aylarında daha yüksek konsantrasyonlarda bulunduğunu bildirmişlerdir. Genellikle en yüksek chlordane, dieldrin ve sigma DDT kalıntılarını Chicago'da rastlanılmıştır. Point Petre'de ise Southern Ontario'da yoğun olarak kullanılmasından dolayı en yüksek seviyede endosulfan kalıntısı olduğu saptanmıştır. Benzer şekilde Yao ve ark. (2006), Kanada'dan hava örnekleri almışlar ve pestisit kalıntısı yönünden araştırmışlardır. Bitkilerin büyüme mevsiminden yaza kadar olan dönemde alınan örneklerin analizleri sonucunda 40 farklı pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda triallate, bromoxynil, MCPA, 2,4-D, dicamba, trifluralin ve ethalfluralin (herbisit) kalıntısı olduğunu, gama-HCH'nin hiç kullanılmamasına rağmen uzun mesafe taşınma eğiliminin yüksek olmasından dolayı, hâlâ yüksek konsantrasyonda bulunduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar chlorothalonil ve metalaxyl (fungisit) ve insektisitlerden endosulfan ve carbofuran kalıntılarını en yüksek seviyelerde Kensington'da ölçmüşlerdir. Chlorpyrifos ve metolachlor kalıntılarının maksimum konsantrasyonuna St. Anicet, QC'de rastlamışlardır. Ontario'da en yüksek seviyedealachlor, Abbotsford'da malathion, British Columbia'da DDT, DDE ve dieldrin kalıntısı bulunduğunu bildirmişlerdir.

Daly ve ark. (2007), Batı Kanada'daki dağlardan 2003 - 2004 yıllarında alınan hava örneklerinin analizleri sonucunda örneklerde en fazla endosulfan, dieldrin ve HCH (alfa-

beta-, gama- ve delta-HCH) kalıntılarına rastlamışlardır. Örneklerde ayrıca HCB, chlorothalonil, dacthal ve pentachloronitrobenzene (PCNB) kalıntıları saptanmıştır. Li ve ark. (2007)'nin yaptıkları çalışmada, Guangzhou ve Hong Kong'dan Aralık 2003 - Aralık 2004 tarihleri arasında alınan hava örneklerinin analizleri sonucunda örneklerde $103 - 1440 \text{ pg m}^{-3}$ konsantrasyonlarında trans-chlordane (t-CHL), cis-chlordane (c-CHL), p,p '-DDT, p,p '-DDE, o,p '-DDT, alfa-endosulfan, alfa- ve gama-HCH kalıntısı saptanmıştır. En yüksek konsantrasyonlara buharlaşmanın fazla olduğu yaz aylarında ulaşıldığı bildirilmiştir. Cheng ve ark. (2007), Kuzeybatı Çin'den 2 Nisan'dan 23 Mayıs 2005'e kadar, günlük olarak alınan hava örneklerinin analizleri sonucunda örneklerde, yüksek konsantrasyonlarda gama-HCH ve DDT kalıntısı tespit etmişlerdir. Rusya ve Kazakistan gibi komşu ülkelerde uygulanan pestisitlerin havada sürüklenerek Çin'e ulaştığı ve bu nedenle konsantrasyonun bu kadar yüksek çıktığını bildirmişlerdir. Moreau-Guigon ve ark. (2007), Toronto/Kanada'da, 2005 yılının Mayıs ayından Eylül ayına kadar, ayda bir, 5 farklı pasif hava örnekleyicisinden alınan örneklerin analizlerini yapmışlar ve organik klorlu pestisit konsantrasyonlarının sezonluk değişimlerini izlemişlerdir. Yapılan analizler sonucunda farklı pestisit grupları farklı konsantrasyonlarda bulunmuştur. İlkbahar ve erken yazda alınan örneklerde $60 - 80 \text{ pg/m}^3$ 'le en yüksek konsantrasyonda alfa- ve gama-HCH tespit edilmiştir. Haziran ve Temmuz aylarında dieldrin konsantrasyonu $750 - 850 \text{ pg m}^{-3}$ olarak saptanmıştır. Kuzey Amerika'da ise Temmuz-Ağustos aylarında havadaki endosulfan kalıntısının $750 - 850 \text{ pg m}^{-3}$ konsantrasyona ulaştığını bildirmişlerdir. Wang ve ark. (2007), da Pearl Irmağı Deltası/Çin'den alınan hava örneklerinin analizleri sonucunda örneklerde total DDT konsantrasyonunu $240 - 3700 \text{ pg m}^{-3}$ ve chlordane konsantrasyonunu $100 - 2600 \text{ pg m}^{-3}$ olarak saptamışlardır. DDT ve chlordane'nin havadaki kalıntısının yaz aylarında, kış aylarına göre daha yüksek konsantrasyonlara ulaştığını bildirmişlerdir.

Brun ve ark. (2008), Atlantik Kanada'da 1980 - 2000 yılları arasında 4 farklı yerleşim yerinden aldıkları hava örneklerinde en fazla alfa-HCH, gama-HCH, chlorothalonil, pentachlorophenol (PCP), atrazine ve endosulfan kalıntılarına rastladıklarını bildirmişlerdir. Kalıntının, bitkilerin yetiştirme mevsiminde daha yüksek miktarlarda olduğu, bunun nedeninin de direkt kullanımdan kaynaklanabileceği ancak kullanımı yasaklanan pestisitlerin kalıntılarının, havada sürüklenme yoluyla kalıntı sorununa neden olduğunu bildirmişlerdir. Bir başka çalışmada ise Kinngait, Alert, Kanada'da bulunan Little Fox Gölü, Amerika'daki Point Barrow, Rusya'daki Valkarkai ve Norveç'teki Zeppelin'i kapsayan 6 farklı istasyondan 2000 - 2003 yılları arasında alınan hava örneklerinin, haftalık yapılan analizleri sonucunda,

endosülfan 3.2 pg/m³, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE, o,p'-DDE, ve sigma 4DDT konsantrasyonlarının sırasıyla; 0.10, 0.18, 0.37, 0.10 ve 0.79 pg m⁻³ ve dieldrin konsantrasyonunun, 0.48 pg m⁻³ olduğu saptanmıştır (Su ve ark. 2008). Wong ve ark. (2008), 2002 - 2003 yılları arasında Chiapas/Meksika'dan ve 2003 - 2004 yılları arasında Veracruz ve Tabasco/Meksika'dan alınan hava örneklerinin analizleri sonucunda örneklerde; 240 - 2400 pg m⁻³ sigma DDT ve 0.45 - 0.84 pg m⁻³ konsantrasyonunda p,p'-DDT/(p,p'-DDT + p,p'-DDE) saptamışlardır. Alegria ve ark. (2008), ise Güney Meksika'dan 2002 - 2004 yılları arasında aldıkları hava örneklerinin analizleri sonucunda örneklerde en fazla 239 - 2360 pg m⁻³ konsantrasyonunda sigma DDT kalıntısı tespit etmişlerdir. Saptanan diğer organik klorlu pestisitler; endosulfan, toxaphene ve gama-HCH olmuştur. Daha düşük konsantrasyonlarda ise chlordane, dieldrin ve heptachlor kalıntısı saptanmıştır. Gouin ve ark. (2008), da Toronto, Ontario/Kanada'dan 2003 - 2004 yıllarının bahar aylarında alınan hava örneklerinin analizleri sonucunda örneklerde en fazla chlorpyrifos, dacthal, trifluralin ve alfa-endosulfan kalıntıları saptamışlardır. Chlorpyrifosun en yüksek konsantrasyona Mayıs ayında, endosulfan ve dacthalın ise Temmuz ve Ağustos aylarında ulaştığını bildirmişlerdir. Bitkilerin büyüme mevsiminde pestisitlerin yoğun kullanılması ve sıcaklık nedeniyle buharlaşmanın fazla olmasından dolayı yaz aylarında konsantrasyonun yükseldiği belirtilmiştir. Batterman ve ark. (2008), ise Durban/Afrika'dan 2004 - 2005 yıllarında aldıkları hava örneklerinin analizleri sonucunda örneklerde; p,p'-DDT, p,p'-DDD, aldrin, chlordane, HCB ve dieldrin kalıntısı tespit etmişlerdir. p,p'-DDT konsantrasyonunun 42 +/- 27 pg m⁻³ ve p,p'-DDD konsantrasyonunun 12 +/- 11 pg m⁻³ olduğunu bildirmişlerdir. Kanada'dan 2005-2006 yılları arasında ilkbahardan yaza kadar olan dönemde alınan hava örneklerinin analizleri sonucunda; havada en yüksek konsantrasyonda bulunan herbisitlerin Bratt's Gölünden alınan örneklerde bulunduğu ve bunların triallate, bromoxynil, MCPA, 2,4D, dicamba, trifluralin ve ethalfluralin olduğu, en yüksek diazinon ve malathion kalıntısının Abbotsford'dan alınan örneklerde bulunduğu, Vineland'dan alınan örneklerin yüksek konsantrasyonlarda chlorpyrifos, endosulfan ve azinphos-methyl içerdiği, St.Anicet'ten alınan örneklerin yüksek konsantrasyonlarda atrazine ve metolachlor içerdiği ve Kensington'dan alınan örneklerde ise yüksek konsantrasyonlarda chlorothalonil, metalaxyl, endosulfan ve carbofuran kalıntısı bulunduğu bildirilmiştir. Triallate, trifluralin ve ethalfluralin'in bahar aylarında 24 gün içerisinde topraktan buharlaşarak havaya karışabildiği, atrazine ve alachlorun mısırdaki yoğun olarak kullanıldığı ve buharlaşma yoluyla havaya karıştığı, gama-HCH'nin de benzer şekilde buharlaşma yoluyla atmosfere karıştığı ve havada taşındığı, chlorothalonil ve metalaxyl kalıntısının patateslerde yoğun kullanımdan kaynaklanabileceği, endosulfan'ın buharlaşarak

havaya karışma eğiliminin yüksek olduğu ve ülkede 1950 yılından beri geniş bir kullanım alanı olduğu, carbofuran, chlorpyrifos ve malathion'un benzer şekilde yoğun kullanımdan dolayı kalıntı sorununa neden olduğu belirtilmiştir (Yao ve ark. 2008). Benzer şekilde Mlilukaite ve ark. (2008), Litvanya'nın 5 farklı bölgesinden 2006 yılının Mart ayından Ağustos ayına kadar, topladıkları hava örneklerinin analizleri sonucunda örneklerin; 0.006-0.360 ng m⁻³ konsantrasyonunda DDT içerdiğini saptamışlardır. Saptanan DDT kalıntısının pestisitlerin uzun mesafeli taşınımından kaynaklandığını bildirmişlerdir. Zhang ve ark. (2008), Hindistan'da 18 farklı noktaya yerleştirilen pasif hava örnekleyicilerinden 30.07.2006 – 26.09.2006 tarihleri arasında hava örnekleri almışlardır. Örneklemeler, kırsal ve kentsel kesimden yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda tüm örneklerin değişen konsantrasyonlarda endosulfan, chlordane, DDT ve DDT'nin parçalanma ürünlerini içerdiğini bildirmişlerdir.

Meksika'da bulunan 11 pasif örnekleme istasyonundan 2005 -2006 yıllarında 3'er aylık periyotlarla hava örnekleri alınmış ve yapılan analizler sonucunda tüm örneklerin, DDT ve metabolitleri, endosulfan ve toxaphene kalıntıları içerdiği tespit edilmiştir. DDT ve türevlerinin atmosferik konsantrasyonun 15-2360 pg m⁻³, endosulfan ve türevlerinin konsantrasyonunun ise 26,800 pg m⁻³ olduğu bildirilmiştir. Kahve yetiştiriciliğinin yaygın olduğu Meksika'da DDT kullanılmamasına rağmen örneklerde kalıntısının saptanmasının nedeninin pestisitlerin uzun mesafeli taşınımı olduğu, kullanıldığı alanlardan hava yoluyla sürüklenerek kalıntıya neden olduğu bildirilmiştir (Wong ve ark. 2009).

2.2. Kar ve Yağmur Suyu Örneklerinde Tespit Edilen Pestisit Kalıntıları

Pestisitlerin California Central Valley'den Sierra Nevada Dağlarına uzun mesafe taşınıp taşınmadıklarını araştırmak amacıyla 533 m yükseklikten alınan yağmur suyu ve kar örneklerinin analizleri sonucunda da, örneklerde chlorothalonil konsantrasyonu < 0.4 - 85 ng l⁻¹, malathion < 0.046 - 24 ng l⁻¹, diazinon < 0.21 -19 ng l⁻¹ ve chlorpyrifos 1.3 - 4.4 ng l⁻¹ olarak saptanmıştır. 1920 m yükseklikten alınan örneklerde ise, chlorothalonil konsantrasyonu < 0.57 - 13 ng l⁻¹, diazinon < 0.057 - 14 ng l⁻¹, chlorpyrifos 1.1 - 13 ng l⁻¹ ve malathion < 0.045 - 6 ng l⁻¹ olarak bulunmuştur. Trifluralin, alfa- ve gama- HCH ve alfa- ve beta-endosulfan ise daha düşük konsantrasyonlarda (0.5 - 2 ng l⁻¹) tespit edilmiştir. 2200 m'den alınan kar örneklerinde ise, malathion konsantrasyonu < 0.046 - 18 ng l⁻¹, diazinon < 0.057 - 7 ng l⁻¹, chlorpyrifos 0.30 - 3.4 ng l⁻¹ ve chlorothalonil 0.66-1.7 ng l⁻¹ olarak belirlenmiştir (McConnell ve ark. 1998).

Charizopoulos ve Papadopoulou-Mourkidou (1999), 1997 - 1998 yılları arasında Aries Nehri Havzası/Yunanistan'ın 8 farklı örnekleme istasyonundan toplam 205 yağmur suyu örneği almışlar ve yapılan analizler sonucunda örneklerin %49'unda alachlor, %44'ünde gama-HCH, %38'inde parathion-methyl, %30'unda atrazine, %28'inde quintozone, %24'ünde metolachlor, %23'ünde prometryne ve %22'sinde molinate kalıntısı tespit etmişlerdir. Örneklerin %14-17'sinde ise diazinon, chlorpyrifos-ethyl, methidathion, ethofumesate ve parathion kalıntısı saptanmıştır. Kalıntı konsantrasyonunun 0.002 - 6.82 $\mu\text{g l}^{-1}$ arasında olduğu bildirilmiştir ve en yüksek kalıntı konsantrasyonuna ilaçlama döneminde rastlanmıştır.

Dubus ve ark.'nın (2000), yaptığı çalışmada ise Avrupa'ya yağın yağmur sularının analizleri yapılmış ve genellikle örneklerdeki pestisit kalıntısı konsantrasyonunun 100 ng l^{-1} 'den fazla olduğu ve örneklerin %90-100'ünde gama-HCH ve izomeri alfa-HCH kalıntısı saptandığı, ayrıca en yüksek konsantrasyonlara ilaçlama dönemlerinde ulaşıldığı bildirilmiştir.

Gryniewicz ve ark. (2003), Polonya'nın güneyindeki 10 farklı bölgeden 1998 - 2000 yılları arasında alınan yağmur suyu ve kar örneklerinin analizleri sonucunda örneklerde 1-58 ng l^{-1} simazine, 1-44 ng l^{-1} atrazine, 1-21 ng l^{-1} propazine, 1-21 ng l^{-1} fenitrothion, 1-13 ng l^{-1} chlorfenvinfos, 1-12 ng l^{-1} alfa-HCH, 1-10 ng l^{-1} p,p'DDT, 1-6 ng l^{-1} o,p'DDE ve 1-6 ng l^{-1} konsantrasyonunda o,p'DDD 1 tespit etmişlerdir. Sakai (2003), Isago/Japonya'nın tarım yapılmayan bölgelerinden 2001 yılının Ağustos ayından 2002 yılının Temmuz ayına kadar elde ettiği toplam 51 adet yağmur suyunda yaptığı analizler sonucunda örneklerin; dichlorvos (0.33-0.05 $\mu\text{g l}^{-1}$), chlorothalonil (0.27-0.05 $\mu\text{g l}^{-1}$), fenitrothion (0.24-0.05 $\mu\text{g l}^{-1}$), molinate (0.12-0.05 $\mu\text{g l}^{-1}$), diazinon (0.07-0.05 $\mu\text{g l}^{-1}$) ve malathion (0.05 $\mu\text{g l}^{-1}$) içerdiğini tespit etmiştir. Araştırmacı örneklerin %65'inin dichlorvos içerdiğini ve en yüksek konsantrasyonun (0.33 $\mu\text{g l}^{-1}$), 7 Mayıs 2002'de alınan örnekte tespit edildiği bildirmiştir. Söz konusu çalışmada en fazla saptanan ikinci pestisit ise örneklerin %33'ünde saptanan chlorothalonil olmuş ve hava sıcaklığının yüksek olduğu 26 Mayıs 2002'de alınan örnekte en yüksek konsantrasyona (0.27 $\mu\text{g l}^{-1}$) ulaşıldığı bildirilmiştir.

Hageman ve ark. (2006), 2003 yılında Amerika'daki 7 doğal parktan alınan kar örneklerinin analizleri sonucunda örneklerde 47 farklı pestisit ve pestisitlerin parçalanma ürünlerini tespit etmişlerdir. Kullanımda olan pestisitlerden en fazla kalıntısı tespit edilenler; dacthal, chlorpyrifos, endosulfan ve gama-HCH iken, kullanımı yasaklanmış olan

pestisitlerden ise dieldrin, alfa-HCH, chlordane ve HCB tespit edilmiştir. Kullanılmamasına rağmen Alaska Parkı'ndan alınan örneklerde pestisit kalıntısının çıkma nedeninin, pestisitlerin uzun mesafeli taşınımından kaynaklandığı bildirilmiştir.

Kumari ve ark. (2007), Hisar/Hindistan'dan 2002 yılı boyunca alınan yağmur suyu örneklerinin analizi sonucunda; örneklerin 13 farklı pestisitle bulaşık olduğunu bildirmişlerdir. En fazla organik klorlu insektisitler, 0.041 - 7.060 ppb konsantrasyonunda tespit edilmiştir. Organik klorlu insektisitlerin içinde en fazla $> 7.060 \text{ mug l}^{-1}$ konsantrasyonlarında p,p'-DDT kalıntısı olduğu saptanmıştır. Sentetik pyretroidler 0.100 - 1.000 mug l^{-1} ve organik fosforular ise 0.050 - 4.000 mug l^{-1} konsantrasyonunda bulunmuştur. Kirilenmenin en fazla cypermethrin (1.000 mug l^{-1}) ve monocrotophos (4.000 mug l^{-1}) ile olduğu saptanmıştır. Tüm örneklerin %80'inin MRL (Maximum Residue Limit-Maksimum kalıntı sınırı) değerinin üzerinde kalıntı içerdiği bildirilmiştir. Everest Dağı'nda yapılan bir çalışmada ise Everest Dağı'nın 6500 m, 6300 m, 6100 m ve 5900 m yüksekliklerinden 2005 yılının Nisan ayında alınan taze kar örneklerinin analizleri sonucunda, örneklerde 44 - 72 pg l^{-1} HCB, 401-1560 pg l^{-1} p, p'-DDT ve 20 - 80 pg l^{-1} konsantrasyonunda p, p'-DDD kalıntısı tespit edilmiştir (Wang ve ark. 2007).

Vogel ve ark. (2008), Maryland, Indiana, Nebraska/USA ve Kaliforniya'dan bitkilerin vejetasyon mevsiminde alınan yağmur suyu örneklerini, 21 insektisit, 18 herbisit, 3 fungusit ve 40 pestisit parçalanma ürünü açısından incelemişlerdir. Yapılan analizler sonucunda, örneklerin %70'inde atrazine ve %83'ünde metolachlor kalıntısı tespit edilmiştir. Örneklerin %50'den fazlasının dacthal, acetochlor, simazine, alachlor ve pendimethalin içerdiği bulunmuştur. En fazla kalıntısı tespit edilen insektisitler ise chlorpyrifos, carbaryl ve diazinon olmuştur. Örneklerin %30'unda 18 farklı pestisit parçalanma ürünü saptanmıştır. En fazla rastlanan parçalanma ürünleri; deethylatrazine (organik fosforlu insektisitlerin oksijen analogu), chlorpyrifos, diazinon ve malathion; ve 1-naphthol'dür (carbaryl'in parçalanma ürünü). Maryland, Indiana ve Nebraska'dan alınan örneklerin yaklaşık %70'inde deethylatrazine saptanırken, Kaliforniya'dan alınan örneklerin sadece 1 tanesinde deethylatrazine bulunmuştur. Chlorpyrifos ve diazinon'un oksijen analogu ise öncelikle Kaliforniya'dan alınan örneklerde saptanmıştır. Sonuç olarak tarımsal arazilerde uygulanan toplam pestisit miktarının %2'sinin yağmurlarla geri döndüğü bildirilmiştir.

2.3. Dağlık Alanlarda Bulunan Bitki Örneklerindeki Pestisit Kalıntıları

Hellstrom ve ark. (2004), 1989'da Güney Almanya'dan Kuzey İskandinavya'ya kadar ve 1990'da Çekoslovakya'dan Estonya'ya kadar olan bölgeden çam yaprağı örnekleri toplamışlar ve yapılan analizler sonucunda alfa-HCH ve HCB kalıntısını tüm örneklerde hemen hemen aynı miktarda bulurlarken, gama-HCH ve DDT kalıntısı Güney Bölgelerden alınan örneklerde daha yüksek konsantrasyonlarda saptanmıştır. Ayrıca yaşlı yaprakların genç yapraklara göre daha yüksek konsantrasyonlarda kalıntı içerdiğini bildirmişlerdir. Bunun nedeni yaşlı yapraklarda birikimin daha fazla olmasıdır. Xu ve ark. (2004), Beijing/Çin'deki 22 yerleşim bölgesinden çam yaprağı örnekleri olarak analizlerini yapmış ve örneklerde organik klorlu pestisitlerden sigma-HCH (sigmaHCH = alfa- + beta- + delta-HCH) 11.7 - 20.8 ng g⁻¹; sigma DDT (p, p'-DDT + p,p'-DDE + p,p'-DDD) 12.5 - 113.3 ng g⁻¹; HCB 1.1 - 5.3 ng g⁻¹; sigma-chlordane (cis-chlordane + trans-chlordane + heptachlor) 1.7 - 9.5 ng g⁻¹ konsantrasyonlarında ölçülmüştür. Romanic ve Krauthacker (2008), Hırvatistan dağlarındaki iğne yapraklı ağaçlardan 1998 yılında alınan yaprak örneklerinin analizleri sonucunda, örneklerde değişen konsantrasyonlarda alfa-HCH, gama-HCH, DDT ve DDE kalıntısı tespit etmişlerdir. Kullanılmamasına rağmen kalıntı çıkma nedeninin pestisitlerin uzun mesafeli taşınımı olduğunu bildirmişlerdir.

Benzer bir çalışma Tibet'te de yapılmıştır. Tibet'te deniz seviyesinden 1520 - 4340 metre yükseklikteki dağlık alanda bulunan 29 kozafflaklı ağaçtan alınan iğne yaprağı örnekleri, organik klorlu pestisitlerden HCH, dichlorodiphenyltrichloroethane (p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDT ve p,p'-DDT) ve HCB kalıntıları yönünden incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda örneklerde 0.69 - 4.3 ng g⁻¹ HCB, 0.39 - 4.9 ng g⁻¹ HCH ve 1.9 - 20.5 ng g⁻¹ konsantrasyonunda DDT kalıntısı tespit edilmiştir (Yang ve ark. 2008).

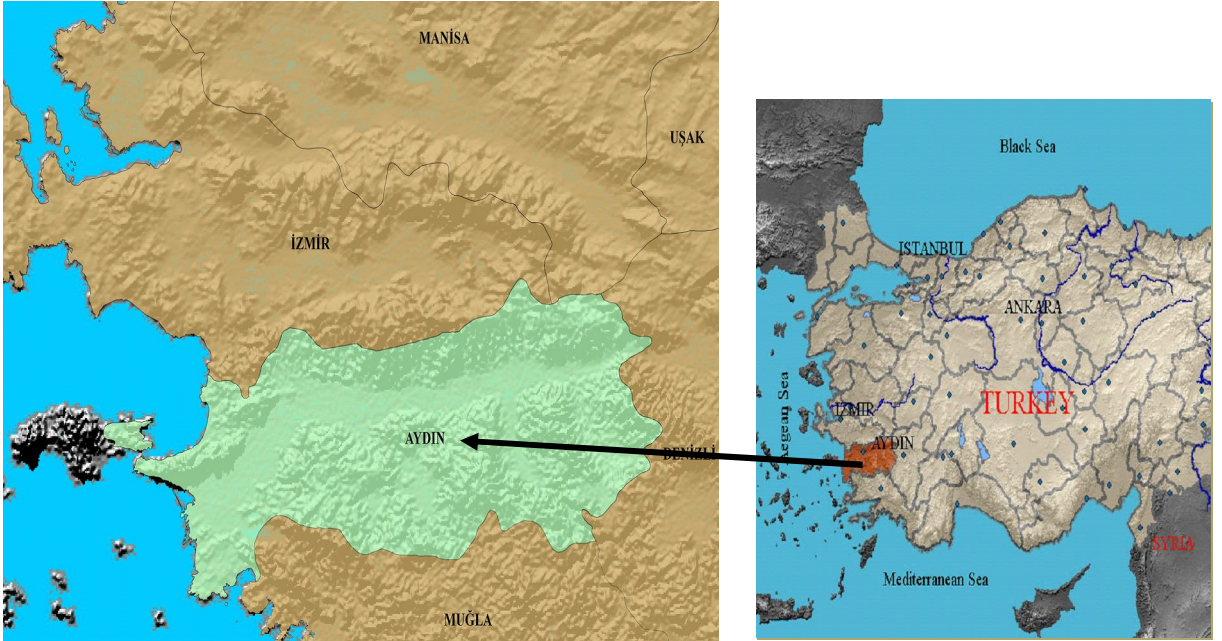
Marco ve Kishimba (2007), Tanzania'da 9 farklı yerleşim bölgesinde bulunan mango ağaçlarının genç yapraklarının organik klorlu pestisitlerle kirlendiğini ispatlamak amacıyla bu ağaçları biyoindikatör olarak kullanmışlar ve yapılan analizler sonucunda yapraklarda 2.7 - 649 ng g⁻¹ p,p'-DDT, 290 ng g⁻¹ o,p'-DDT, 0.4 - 13 ng g⁻¹ p,p'-DDE, 4 ng g⁻¹ o,p'-DDE, 1-231 ng g⁻¹ p,p'-DDD ve 0.5 - 55 ng g⁻¹ o,p'-DDD kalıntısı saptamışlardır. p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD ve o,p'-DDD örneklerin %100'ünde bulunurken, pentachloroanisole, o,p'-DDT ve o,p'-DDE örneklerin %78, %56 ve %67'sinde bulunmuştur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

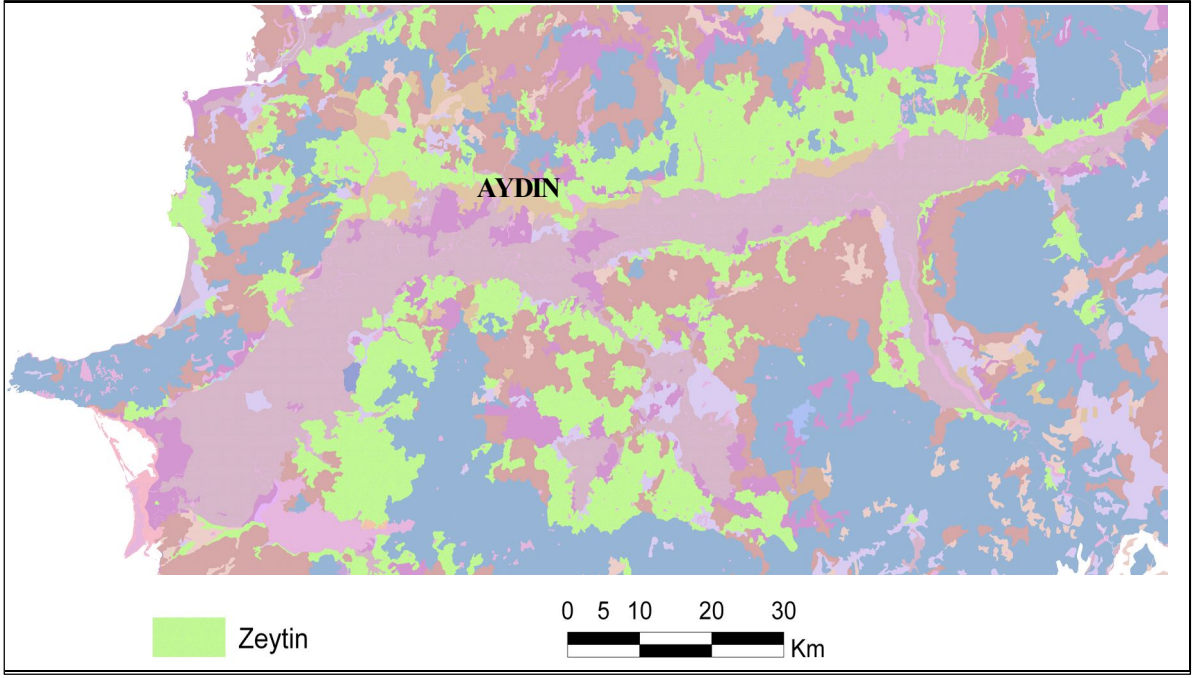
3.1. Çalışma Alanı

Türkiye'nin batısında yer alan Aydın ili, araştırmanın çalışma alanını oluşturmaktadır. İl, Ege Bölgesi'nin güney bölümünde $37^{\circ} 44'$ ve $38^{\circ} 08'$ kuzey enlemleri ile $27^{\circ} 23'$ ve $28^{\circ} 52'$ doğu boylamları arasında olup; doğuda Denizli, batıda Ege Denizi, kuzeyde İzmir, Manisa, güneyde Muğla illeri ile komşudur (Şekil 3.1).

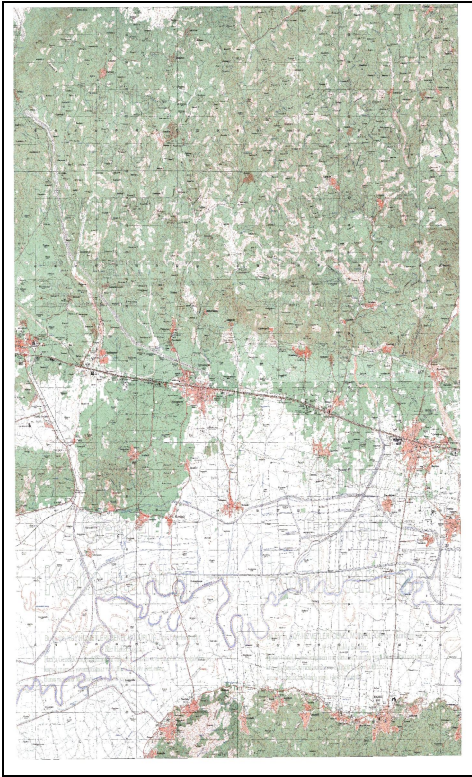
Arazi çalışmaları esnasında sayısal Aydın ili Arazi Varlığı üzerinden şimdiki Arazi Kullanım Şekli (SAK) olarak belirtilen sınıflama içerisinde zeytin tarımının yapıldığı yerler belirlenmiş (Şekil 3.2) ve alana ait coğrafi düzeltmeleri yapılmış, 1/25.000 ölçekli topoğrafik haritalar ve Landsat uydu görüntüsü (Şekil 3.3) ile birlikte altlık materyal olarak kullanılmıştır. Zeytin alanlarının, ilin orta ve batısında uzanan ova kısımlarında kısıtlı alanlarda yer aldığı ve diğer tarımsal ürünlerle birlikte yetiştiriciliğinin yapıldığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.1. Çalışma alanının konumu

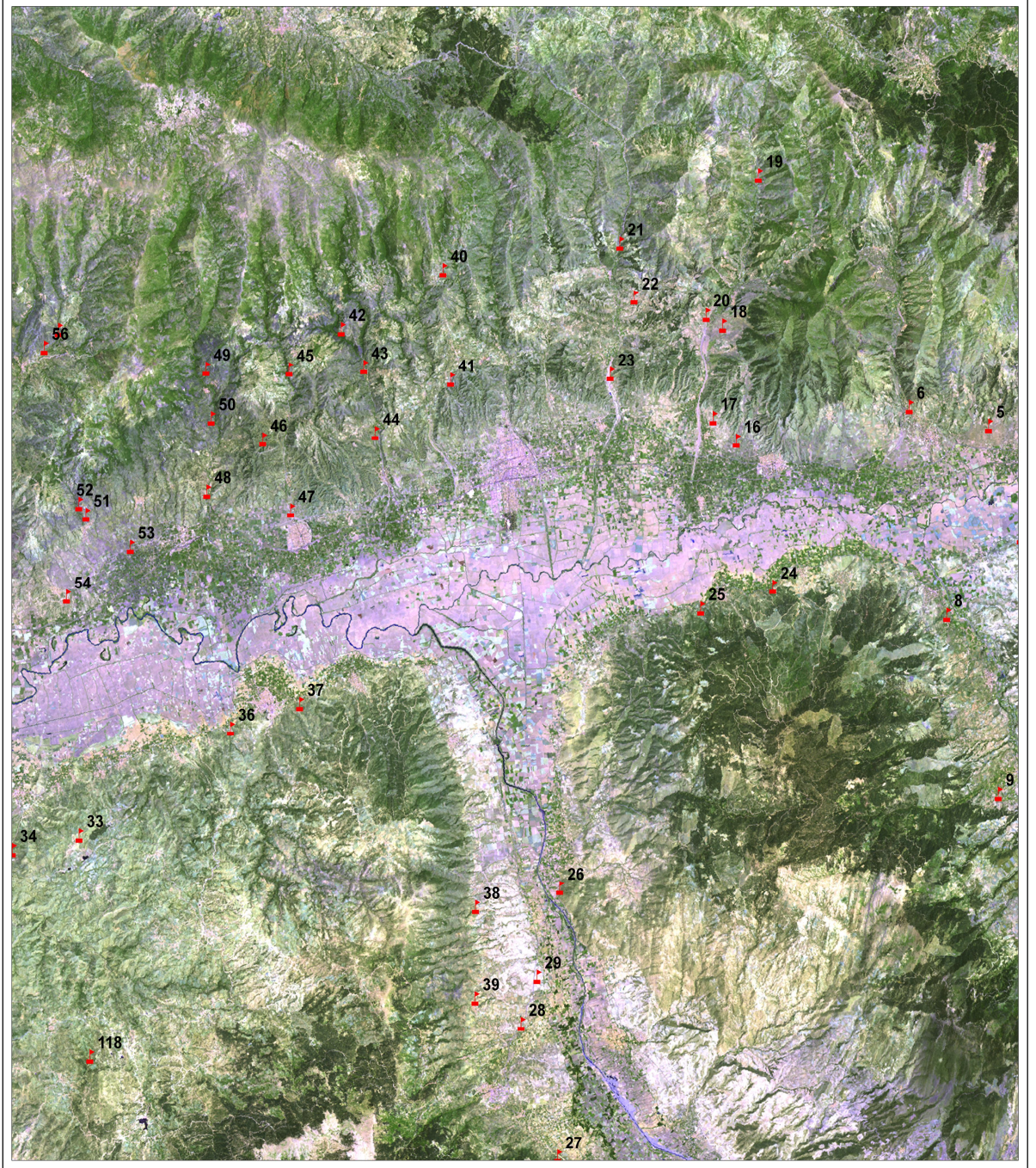


Şekil 3.2. Aydın İli içerisinde zeytin tarımı yapılan alanlar



Şekil 3.3. Altlık olarak kullanılan materyaller

Genellikle engebeli ve yüksek kesimlerde yetiştiriciliği yapılan zeytin alanları altlık materyallerden yararlanılarak tespit edilmiş ve örnekleme yapılan bahçelerin yersel konumları ise GPS (küresel yer belirleme sistemi) ile belirlenerek Landsat uydu görüntüsü üzerine işlenmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Landsat uydu görüntüsü üzerinde GPS noktaları

Örnekleme noktaları seçilirken, özellikle ilin tamamını temsil edecek şekilde olmasına dikkat edilmiştir. Ovaya bakan yamaçlardan, rüzgâr yönü de dikkate alınarak Aydın ili sınırları içerisinde yer alan 150 farklı noktadaki zeytin ağaçlarından yaprak ve meyve örnekleri toplanmıştır. Örnekleme noktalara ait lokasyon noktaları, koordinat bilgileri ve örnekleme yapılan yerlerin yüksekliklerine ait bilgiler bilgisayar ortamında ArcGIS 9.2 programında nitelik tablolarına girilmiştir. Laboratuardan elde edilen analiz sonuçlarının nitelik tablolarına ilave edilmesi ile Aydın iline ait gelecekte yürütülecek çalışmalar için bir veri tabanının oluşturulması sağlanmıştır.

Organik tarıma uygunluk için yapılacak pestisit analizleri için, her bir lokasyon noktasındaki en az 5 farklı bitkiden ve bitkinin her yönünü içerecek şekilde meyve ve yaprak örnekleri alınmıştır. Çizelge 3.1’de yaprak ve meyve örneği alınan noktaların x ve y koordinatları verilmiştir. Meyve örnekleri, her bahçeden yaklaşık 1.5 kg, yaprak örnekleri 100 g olacak şekilde alınmıştır. Alınan örnekler, analiz yapılmaya kadar bozulmaması için derin dondurucuda -20°C’de saklanmıştır.

Çizelge 3.1. Yaprak ve meyve örneği toplanan noktaların x ve y koordinatları

Kod numarası	Koordinatı	Kod numarası	Koordinatı	Kod numarası	Koordinatı
1	X = 649929 Y = 4202210	2	X = 647869 Y = 4205691	3	X = 643538 Y = 4198432
4	X = 641264 Y = 4198773	5	X = 638203 Y = 4198915	6	X = 634593 Y = 4199722
7	X = 639643 Y = 4194116	8	X = 636293 Y = 4190773	9	X = 638643 Y = 4183108
10	X = 642501 Y = 4178873	11	X = 641523 Y = 4175902	12	X = 639184 Y = 4162229
13	X = 637792 Y = 4159316	14	X = 636390 Y = 4159354	15	X = 631484 Y = 4163510
16	X = 626707 Y = 4198275	17	X = 625653 Y = 4199246	18	X=626087 Y=4203204
19	X = 627717 Y = 4209672	20	X = 625341 Y = 4203666	21	X=621407 Y=4206740
22	X=622056 Y=4204411	23	X = 620970 Y = 4201122	24	X = 628376 Y = 4191975
25	X = 625093 Y = 4191043	26	X = 618672 Y = 4179066	27	X = 618575 Y = 4167391
28	X = 616911 Y = 4173206	29	X=617633 Y=4178216	30	X=585347 Y=4184049
31	X=588452 Y=4182622	32	X = 592074 Y = 4183685	33	X=596784 Y=4181314
34	X = 593740 Y = 4180687	35	X=591750 Y=4180280	36	X = 603679 Y = 4186951

Çizelge 3.1. (Devamı)

Kod numarası	Koordinatı	Kod numarası	Koordinatı	Kod numarası	Koordinatı
37	X = 606824 Y = 4186951	38	X=6144838 Y=4178240	39	X=614814 Y=4174294
40	X=613354 Y=4205598	41	X=613702 Y=4200888	42	X=608720 Y=4203050
43	X=609749 Y=4201429	44	X=610263 Y=4198599	45	X=606344 Y=4201332
46	X=600646 Y=4198327	47	X=606415 Y=4195284	48	X=602599 Y=4196099
49	X=602560 Y=4201356	50	X=602800 Y=4199234	51	X=597055 Y=4195100
52	X=596770 Y=4195572	53	X=599195 Y=4193708	54	X=596210 Y=4191557
55	X=592685 Y=4195393	56	X=595193 Y=4202257	57	X=595839 Y=4203020
58	X=590217 Y=4195139	59	X=589405 Y=4198736	60	X=589440 Y=4200078
61	X=590167 Y=4201804	62	X=585771 Y=4198426	63	X=586038 Y=4197346
64	X=585721 Y=4192283	65	X=580778 Y=4193132	66	X=553001 Y=4195121
67	X=552927 Y=4197327	68	X=522349 Y=4199672	69	X=551530 Y=4203026
70	X=547855 Y=4202212	71	X=545419 Y=4197959	72	X=543504 Y=4194671
73	X=547600 Y=4194361	74	X=548260 Y=4193420	75	X= 558561 Y=4195667
76	X=561937 Y=4195173	77	X=560704 Y=4194218	78	X=560244 Y=4192232
79	X=556907 Y=4194344	80	X=556877 Y=4193278	81	X=553885 Y=4194011
82	X=549116 Y=4188924	83	X=546214 Y=4189075	84	X=543315 Y=4186816
85	X=536221 Y=4182427	86	X=537016 Y=4180083	87	X=520923 Y=4165843
88	X=517881 Y=4163985	89	X=514835 Y=4163630	90	X=541791 Y=4194711
91	X=535095 Y=4193236	92	X=531005 Y=4191311	93	X=526232 Y=4189570
94	X=527195 Y=4178750	95	X=528277 Y=4176207	96	X=521705 Y=4147110
97	X=527894 Y=4149968	98	X=540142 Y=4147489	99	X=541985 Y=4147651
100	X=544324 Y=4146156	101	X=547125 Y=4150060	102	X=537663 Y=4147447
103	X=532832 Y=4148210	104	X=572913 Y=4151604	105	X=573985 Y=4150648
106	X=573816 Y=4149770	107	X=579952 Y=4158089	108	X=582662 Y=4157956
109	X=583270 Y=4155073	110	X=586034 Y=4161628	111	X=586418 Y=4158845
112	X=584676 Y=4157061	113	X=592301 Y=4154214	114	X=585509 Y=4153205
115	X=583336 Y=4154652	116	X=592383 Y=4173645	117	X=591911 Y=4171895

Çizelge 3.1. (Devamı)

Kod numarası	Koordinatı	Kod numarası	Koordinatı	Kod numarası	Koordinatı
118	X=587274 Y=4171800	119	X=562809 Y=4178326	120	X=561622 Y=4176443
121	X=557759 Y=4178876	122	X=554266 Y=4173611	123	X=551455 Y=4176102
124	X=549730 Y=4172015	125	X=551807 Y=4171168	126	X=547534 Y=4167492
127	X=550006 Y=4164617	128	X=542144 Y=4158115	129	X=544576 Y=4157210
130	X=548480 Y=4158679	131	X=579373 Y=4193662	132	X=579059 Y=4192251
133	X=577561 Y=4192145	134	X=577989 Y=4192517	135	X=575138 Y=4195111
136	X=573858 Y=4194524	137	X=574280 Y=4195559	138	X=573735 Y=4191712
139	X=585195 Y=4172415	140	X=582876 Y=4174433	141	X=578188 Y=4174452
142	X=575804 Y=4176367	143	X=573440 Y=4176516	144	X=564375 Y=4175670
145	X=554756 Y=4175007	146	X=547260 Y=4169097	147	X=547260 Y=4162285
148	X=550135 Y=4160882	149	X=566361 Y=4175122	150	X=572830 Y=4172623

3.2. Laboratuvar Çalışmaları

3.2.1. Zeytinyağının Sıkılması

Toplanan zeytin örneklerinden yağ çıkarma işlemi Hakkı Usta ve Oğulları Firması tarafından yapılan, laboratuvar tipi yağ sıkma makinesinde yapılmıştır (Şekil 3.5). 1.5 kg'lık zeytin meyve örnekleri, yağ sıkma makinesinin parçalama kısmına atılarak çekirdekleriyle birlikte parçalanmıştır. Her parçalanmış örnekten sonra, örneklerden birbirine herhangi bir bulaşma olmaması için, cihaz açılarak tambur kısmı çıkarılmış ve sırasıyla çeşme suyu, saf su ve metanolle temizlenerek tekrar yerine monte edilmiştir.

Parçalanarak hamur kıvamına gelen örnekler, daha sonra makinenin karıştırıcı kısmına konularak 75 dakika boyunca karışması sağlanmıştır. Karıştırma işlemi sırasında hamurun kıvamına göre (sakız kıvamında olacak şekilde) saf su eklenmiş ve yağın daha iyi ayrışması sağlanmıştır. Karıştırıcı kısmın haznesi de her örnekten sonra sırasıyla çeşme suyu, saf su ve metanolle temizlenmiştir.



Şekil 3.5. Zeytinyağı sıkma makinesi

75 dakikanın sonunda, örnekler cihazdan çıkarılarak kendi halinde sızmaya bırakılmıştır. Bu işlem için örnekler kaşıkla keten kumaş parçasının içine alınmış ve kumaş ipe bağlanarak beher içine yerleştirilmiştir. Bu şekilde yaklaşık 12 saat sızmaya bırakılan örneklerden, zeytinyağı ve karasu karışımı elde edilmiştir. Karışımın üst fazı pipetle çekilerek yağ kısmı ayrılmış ve analiz yapılmaya kadar -20°C 'de derin dondurucuda saklanmıştır.

3.2.2. Zeytin Yaprağına Uygun Pestisit Kalıntısı Ekstraksiyon Metodunun Laboratuara Uygulanması ve Geliştirilmesi

Çalışmada kullanılan QuEChERS metodu, Birleşmiş Milletlerin (United Nations) ve AB'nin (prEN 15662) kabul ettiği referans bir metottur ve pestisit kalıntılarını belirlemek amacıyla Anastassiades ve ark. (2003) tarafından geliştirilmiştir. Bu metotta, analizi yapılacak

örnekler 10 gram olacak şekilde tartılmakta ve üzerlerine 10 ml acetonitrile eklenerek 1 dakika boyunca hızlı bir şekilde çalkalanmaktadır. Daha sonra 4 g magnezyum sülfat ($MgSO_4$), 1 g sodyum klorür ($NaCl$), 1 g tri-sodyum sitrat dihidrat (Na_3 sitrat dihidrat) ve 0.5 g sodyum hidrojen sitrat 3/2 hidrat (Na_2H sitrat 3/2 hidrat) karışımı eklenerek tekrar 1 dakika boyunca hızlı bir şekilde çalkalanmaktadır. Bu işlemden sonra, 3000 devir/dk'da 5 dakika santrifüj yapılır ve üst faz alınarak her mililitresi için (X) $X*25$ mg PSA (Primer Sekonder Amin) ve $X*150$ mg $MgSO_4$ eklenerek 30 saniye çalkalanmaktadır. Daha sonra tekrar 3000 devir/dk'da 5 dakika santrifüj yapılarak üst faz ayrılmakta ve üzerine her mililitre için (Y), $Y*10$ μL %5 formik asit eklenmektedir. Örnekler vakumlu santrifüjde uçurulduktan sonra 1 ml n-hegzanla yıkanarak viallere alınmakta ve Gaz Kromatografi cihazında analizi yapılmaktadır (Anonim 2005).

QuEChERS metodu, bu çalışmada zeytin yaprakları için geliştirilerek laboratuara uygulanmıştır. Bu amaçla zeytin yaprakları parçalanarak 1, 2, 3, 5, 7, 10 g olacak şekilde tüplere konulmuştur ve yapraklar ilave edilen çözücü kimyasal ile parçalanması yönünden testlerden geçirilmiştir. İkinci aşamada ise örneklerin içerisine 1 ml'den başlanıp 20 ml'ye kadar su ilave edilerek en iyi karışım ve faz oluşumu araştırılmıştır. Klorofili ekstraksiyon sırasında uzaklaştırmak için 7 farklı metot geliştirme denemesi yapılmıştır (Çizelge 3.2).

Burada ekstraksiyon sırasında uygulanan kimyasallar farklı miktarda ve çeşitlilikte uygulanmıştır. Deneme 1, 2, 4, 5, 6 ve 7'ye, 4'er gram magnezyum sülfat eklenirken, deneme 3'e, 8 gram magnezyum sülfat eklenmiştir. Deneme 1, 2, 4 ve 5'e 1'er gram tri-sodyum sitrat dihidrat eklenirken, deneme 3'e, 2 gram eklenmiş, deneme 6 ve 7'ye tri-sodyum sitrat dihidrat eklenmemiştir. Sodyum hidrojen sitrat 3/2 hidrat deneme 1, 2 ve 5'e 2.5 gram eklenirken, deneme 3'e 1 gram eklenmiş, deneme 6 ve 7'ye hidrojen sitrat 3/2 hidrat eklenmemiştir. Deneme 1, 2, 4, 5, 6 ve 7'ye 1'er gram sodyum klorür eklenirken, deneme 3'e 2 gram sodyum klorür eklenmiştir. PSA, deneme 1, 3 ve 4'e 0.15 gram eklenirken, deneme 2 ve deneme 5'e 0.3'er gram, deneme 6 ve deneme 7'ye 0.05'er gram PSA eklenmiştir. Deneme 1, 2, 3 ve 5'e 1.2'şer gram magnezyum sülfat eklenirken, deneme 4'e bunun 2 katı, deneme 6 ve 7'ye ise 0.15 gram magnezyum sülfat eklenmiştir. Siyah karbon deneme 1 ve deneme 5'e 0.08'er gram eklenirken, deneme 2, 3 ve 4'e 0.045'er gram, deneme 7'ye 0.05 gram eklenmiş, deneme 6'ya siyah karbon eklenmemiştir. Karbon18 (C18) ise sadece deneme 6 ve 7'ye 0.05'er gram eklenmiş, diğer denemelerde C18 kullanılmamıştır.

Çizelge 3.2. Klorofili Uzaklaştırmak İçin Yapılan Renk ve Kirlilik Denemeleri

DENEME 1	DENEME 2
4 g Magnezyum sülfat	4 g Magnezyum sülfat
1 g Tri-sodyum sitrat dihidrat	1 g Tri-sodyum sitrat dihidrat
2.5 g Sodyum hidrojen sitrat 3/2 hidrat	2.5 g Sodyum hidrojen sitrat 3/2 hidrat
1 g Sodyum klorür	1 g Sodyum klorür
0.15 g PSA	0.3 g PSA
1.2 g Magnezyum sülfat	1.2 g Magnezyum sülfat
0.08 g Siyah karbon	0.045 Siyah karbon
DENEME 3	DENEME 4
8g Magnezyum sülfat	4 g Magnezyum sülfat
2g Tri-sodyum sitrat dihidrat	1 g Tri-sodyum sitrat dihidrat
1g Sodyum hidrojen sitrat 3/2 hidrat	0.5 g Sodyum hidrojen sitrat 3/2 hidrat
2g Sodyum klorür	1 g Sodyum klorür
0.15g PSA	0.15 g PSA
1.2g Magnezyum sülfat	2.4 g Magnezyum sülfat
0.045g Siyah karbon	0.045 g Siyah karbon
DENEME 5	DENEME 6
4 g Magnezyum sülfat	4 g Magnezyum sülfat
1 g Tri-sodyum sitrat dihidrat	1 g Sodyum klorür
2.5 g Sodyum hidrojen sitrat 3/2 hidrat	0.05 g PSA
1 g Sodyum klorür	0.15 g Magnezyum sülfat
0.3 g PSA	0.05 g Karbon18
1.2 g Magnezyum sülfat	
0.08 g Siyah karbon	
DENEME 7	
4 g Magnezyum sülfat	
1 g Sodyum klorür	
0.05 g PSA	
0.15 g Magnezyum sülfat	
0.05 g siyah karbon	
0.05 g Karbon18	

3.2.3. Geri Kazanım Testleri

Analiz edilen bileşiğin bulunan miktarının gerçek değere olan yakınlığı, doğruluk olarak bilinmektedir. Doğruluk, ekstraksiyon verimi ve geri kazanım değerleri, örneğe bilinen miktarda ilave edilen pestisit, analiz sonucunda bulunan miktarının oranlanması olarak verilmektedir. Geri kazanım testlerinde kullanılan metodun, laboratuarda ekstraksiyon ve analiz işlemlerinde iyi uygulanabilmesi, pestisitlerin geri alınımının yüksek olması, kolay, ucuz ve tekrarlanabilir bir yöntem olması gerekmektedir. Geri kazanım testleri için, daha önce yapılan çalışmalar incelenmiş, bu çalışmalarda tespit edilen, kimyasal yapıları nedeniyle kalıcı olan ve buharlaşarak atmosfere karışma ve uzun mesafe taşınma eğilimi olan pestisitler seçilmiştir. Ayrıca zeytinde direkt uygulanabileceği düşünülen ve zeytinde ruhsatlı olan pestisitler de dikkate alınarak, bu pestisitlerin standartları geri kazanım testlerinde kullanılmıştır (Çizelge 3.3). Geri kazanım testleri en iyi metot olarak seçilen 7'nolu metotla yapılmıştır. Bütün ekstraksiyon işlemleri laboratuarda 4 tekerrürlü olarak tamamlanmıştır. Yapılan doz uygulamaları, örnek parçalandıktan sonra, örneğin içerisine 2 veya 3 pestisiti içerecek şekilde karıştırılmıştır. Uygulamalar, yapılan denemeler sonucunda 1-2,5 ppm arasında yapılmıştır.

Çizelge 3.3. Geri kazanım çalışmalarında kullanılan pestisitler ve kullanım yerleri

Geri Kazanım Çalışmalarında Kullanılan Pestisitler	Kullanım Yerleri
4,4-DDD	DDT'nin parçalanma ürünüdür
4,4-DDE	DDT'nin parçalanma ürünüdür
4,4-DDT	DDT'nin parçalanma ürünüdür
Acetamiprid	Geniş spektrumlu insektisit
Aldrin	Kullanımı yasaklanmıştır
Alfa-BHC	Kullanımı yasaklanmıştır
Azinphos ethyl	Azinphos'un parçalanma ürünüdür
Beta-BHC	Kullanımı yasaklanmıştır
Bromophos ethyl	Kullanımı yasaklanmıştır
Bromopropylate	Geniş spektrumlu akarisit
Chlorpyrifos	Geniş spektrumlu insektisit

Çizelge 3.3. (Devamı)

Geri Kazanım Çalışmalarında Kullanılan Pestisitler	Kullanım Yerleri
Chlorpyrifos methyl	Geniş spektrumlu insektisit
Cyfluthrin	Geniş spektrumlu insektisit
Delta-BHC	Kullanımı yasaklanmıştır
Diazinon	Geniş spektrumlu insektisit
Dicofol	Geniş spektrumlu akarisit
Dieldrin	Kullanımı yasaklanmıştır
Dimethoate	Geniş spektrumlu insektisit
Endosulfan alfa	Kullanımı yasaklanmıştır
Endosulfan beta	Kullanımı yasaklanmıştır
Endosulfan sulfat	Kullanımı yasaklanmıştır
Endrin	Kullanımı yasaklanmıştır
Endrin aldehide	Kullanımı yasaklanmıştır
Fenprothrin	Geniş spektrumlu insektisit
Fenthion sulfone	Fenthion'un parçalanma ürünüdür
Gama- BHC	Kullanımı yasaklanmıştır
Isophenphos	Kullanımı yasaklanmıştır
Methidathion	Geniş spektrumlu insektisit
Mevinphos	Kullanımı yasaklanmıştır
Monocrotophos	Geniş spektrumlu insektisit
Parathion ethyl	Parathion'un parçalanma ürünüdür
Parathion methyl	Geniş spektrumlu insektisit
Phosmet	Geniş spektrumlu insektisit
Primiphos ethyl	Pirimiphos'un parçalanma ürünüdür
Primiphos methyl	Geniş spektrumlu insektisit
Quinalphos	Geniş spektrumlu insektisit
Tetradifon	Geniş spektrumlu akarisit
Thea Cypermethrin	Cypermethrin'in parçalanma ürünüdür
Zeta Cypermethrin	Cypermethrin'in parçalanma ürünüdür

3.2.4. Ekstraksiyon İşlemleri

Toplanan yaprak örnekleri ekstraksiyon ve analiz işlemleri başlayıncaya kadar -20 °C buzdolabında muhafaza edilmiştir. Ekstraksiyon işlemine başlamadan önce, o gün işlenecek sayıda örnek derin dondurucudan çıkarılarak oda sıcaklığında birkaç saat bekletilerek çözülmesi sağlanmış ve daha sonra işlemlere başlanmıştır. Çalışmada ekstraksiyon işlemleri 4 tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiştir.

Örnekler laboratuvar tipi blenderde parçalanmış ve parçalanmış örnekler 3'er gram tartılarak 50 ml'lik tüplere konmuştur. Örneklerin üzerlerine 10 ml asetonyitril ve eklenecek olan kimyasalların daha iyi çözünmesini sağlamak amacıyla 10 ml destile su ilave edilmiştir. Bu karışımın içerisinde metodun etkinliğini ve tekrarlanabilirliğini takip edebilmek için 20 ppm'lik triphenilphosphate standart (TPP) konsantrasyonundan (iç standart) 100 µl ilave edilmiştir. Karışım yaklaşık 2 dakika ultra turrax (ultra parçalayıcı) ile tekrar parçalanmıştır. Ardından içerisinde 4 g magnezyum sülfat ve 1 g sodyum klorit karışımı ilave edilerek elde 1 dakika hızlı bir şekilde çalkalanmıştır. Daha sonra 5000 devir / dk'da 5 dk santrifüje konularak faz oluşturması sağlanmıştır. Faz oluşumu gerçekleştikten sonra üst faz temiz 50 ml'lik tüplere aktarılmış ve üzerine tekrar, suyu ekstraksiyondan uzaklaştırmak için 1.2 g magnezyum sülfat ve klorofili uzaklaştırmak için 0.04 g siyah karbon ve 0.04 g karbon18 karışımı ilave edilerek, vortekste 1 dakika çalkalanmıştır. Bu işlemlerin ardından tekrar 5000 devir / dk'da 4 dk santrifüje konularak üst faz tekrar ayrılmış ve ayrılan fazın her mililitresi için 10 µl, %5'lik formik asit eklenerek örnekler vakumlu santrifüje konmuş, çözünenin tamamen uçması sağlanmıştır. Örnekler vakumlu santrifüjden alındıktan sonra, tüpler n-hekzan ile yıkanarak 1 ml'lik viallere alınmıştır.

Örneklerin analiz işlemleri Varian gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC/MS) ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). Örnekler 2 mikro litre miktarında cihazın otomatik enjeksiyon sistemiyle enjekte edildikten sonra sıcaklık programı 40°C ile başlamış ve 2 dakika bu sıcaklıkta bekledikten sonra, dakikada 30°C artışla 220°C'ye ulaşmıştır. Buradan 260°C sıcaklığa dakikada 5°C artacak şekilde programlanmıştır. Son sıcaklık olan 280°C'ye ise dakikada 20°C sıcaklık artışıyla ulaşmıştır. Analizlerde taşıyıcı gaz olarak 2 ml/dk olacak şekilde yüksek saflıkta helyum gazı kullanılmıştır. Çalışmada DB 5 MS crosslinked, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, %5 Ph Me Silikon kolonları kullanılmıştır. GC-MS transfer çizgisi sıcaklığı ise 280 °C olarak seçilmiştir.



Şekil 3.6. Varian gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC/MS)

GC/MS, gaz kromatografi kolonunda ayrılan maddelerin teşhisi, tayini ve yapı aydınlatması için yaygın olarak kullanılmaktadır. MS detektör görevi yapmaktadır. Belli bileşik sınıflarına duyarlık şartı olmayan kütle spektrometresi her tip organik bileşiğin spektrumunu verebilmektedir. GC'den ayrılarak kütle spektrometresine gönderilen bileşiklerin kromatogramları alınmakta ve her bir bileşiğin kütle spektrumu çekilerek kalitatif tayin çok daha kesin olarak yapılabilmektedir. Örneklerin elektronla iyonlama EI modu 70 elektro volt (eV) biriminde özel iyon seçici modu (SIM) kullanılmıştır. Maddelerin hangi molekül ağırlığı gurubunda çıkacağı bilinmediğinden genel bir tarama yaptırmak için genelde bu yöntem tercih edilmektedir. Seçilen iyon modunda 50 - 600 m/z aralığında tam bir tarama yapılmıştır.

Organik tarım sertifikası alınabilmesi için, örneklerin kesinlikle pestisit kalıntısı içermemesi gerekmektedir. Bu nedenle analiz sonuçlarında kalıntısı tespit edilen pestisitlerin miktarları verilmemiştir.

Bölgenin organik tarım güvenlik haritasının hazırlanmasında aşağıda belirtilen 0-3 skalası kullanılmıştır;

- 0: Örnekte kalıntı yok (risk yok)
- 1: Sadece bir pestisit kalıntısı var (Az riskli)
- 2: İki pestisit kalıntısı var (Riskli)
- 3: Üç pestisit kalıntısı var (Çok riskli)

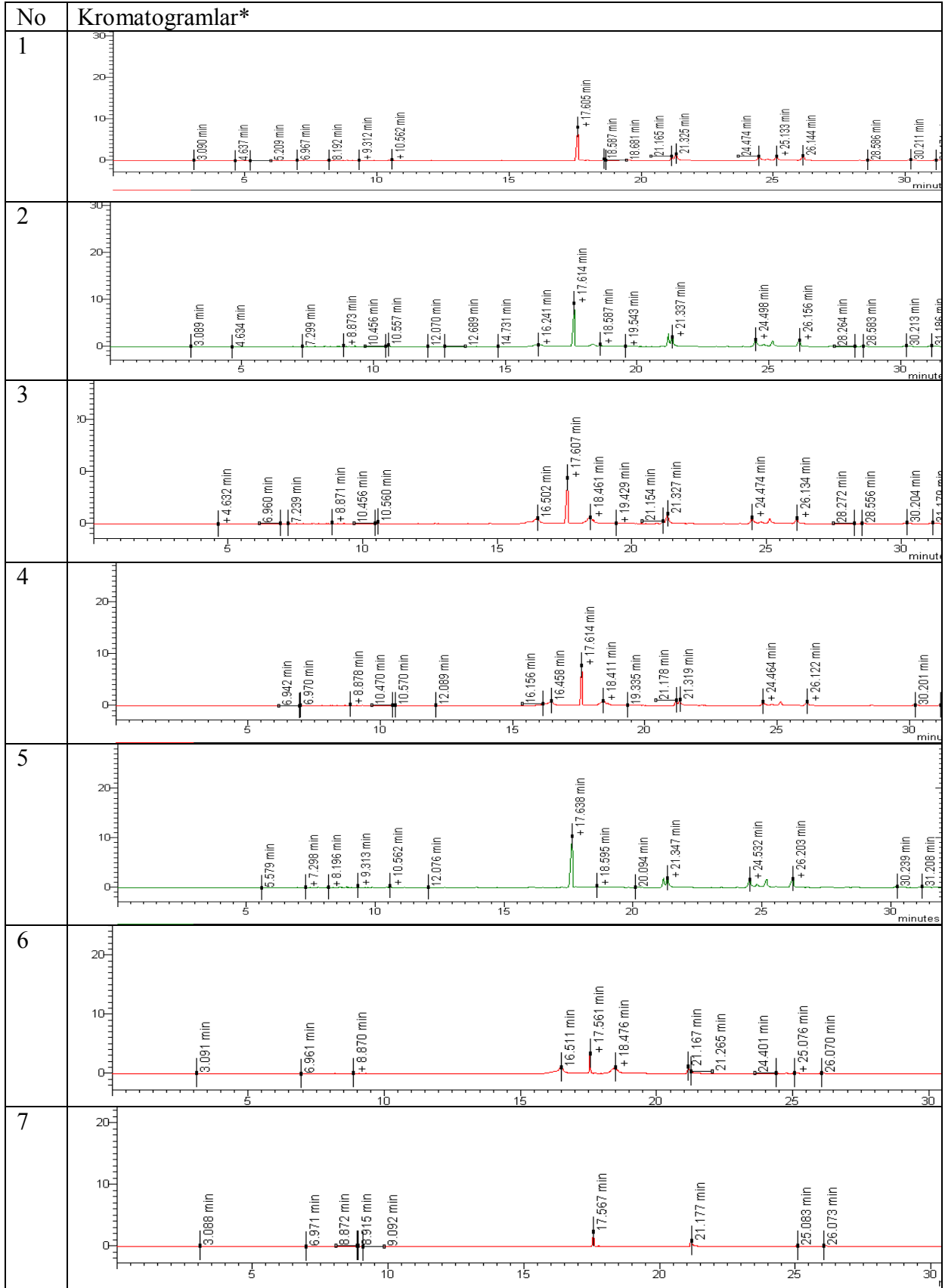
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Zeytin Yaprağına Uygun Pestisit Kalıntısı Ekstraksiyon Metodunun Laboratuara Uygulanması ve Geliştirilmesi

Örnekleri analize hazırlarken kullanılacak miktarın belirlenmesi çalışmalarında zeytin yaprakları için 3 g örneğin kullanılmasının ve bu miktarın üzerine 10 ml su ilavesi yapılmasının uygun olduğu tespit edilmiştir. Ekstraksiyon sırasında klorofili uzaklaştırmak için 7 farklı metot uygulaması yapılmış ve kirlilik pikleri gözlenmiştir (Şekil 4.1).

Yapılan denemeler sonucunda Şekil 4.1’de görüldüğü gibi değişik miktarlarda magnezyum sülfat, tri-sodyum sitrat dihidrat, sodyum hidrojen sitrat 3/2 hidrat, sodyum klorür, PSA, magnezyum sülfat ve siyah karbon uygulanan 2, 3 ve 4 nolu denemelerde çok sayıda kirlilik piki görülmüştür. 1 ve 5 nolu denemelerde ise aynı miktarlarda kimyasal uygulanmış, yalnızca PSA miktarı değiştirilmiş, deneme 1’de 0.15 g kullanılırken, deneme 5’te 0.3 g kullanılmış ancak kromatogramda genelde kirlilik piklerinin büyüklükleri aynı olarak gözlenmiştir. Karbon18 sadece deneme 6 ve 7’de kullanılmıştır ve daha az kirlilik piki bu denemelerde bulunmuştur. En az pik görülen kromatogram, 7 nolu deneme sonucunda elde edilmiştir. Karbon18 ve siyah karbon yalnızca 7 nolu denemede birlikte kullanılmıştır. 7 nolu denemede kullanılan kimyasallar; 4 g magnezyum sülfat, 1 g sodyum klorür, 0.05 g PSA, 0.15 g magnezyum sülfat, 0.05 g siyah karbon ve 0.05 g karbon18’dir. Burada aktif karbon ve karbon18’in birlikte 0,05 g dozunda uygulanması bu sonucu sağlamıştır. Klorofilin maddelerin geri dönüşümünü etkilemeden uzaklaştırılmasında en etkili deneme, 7 nolu deneme olarak tespit edilmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi uzaklaştırma işlemini yapan kimyasallar yalnızca carbon black ve karbon18’dir. Bunların dışında uygulanan kimyasallar istenmeyen kirlilik ya da klorofil miktarına yeterli etki sağlamamıştır.

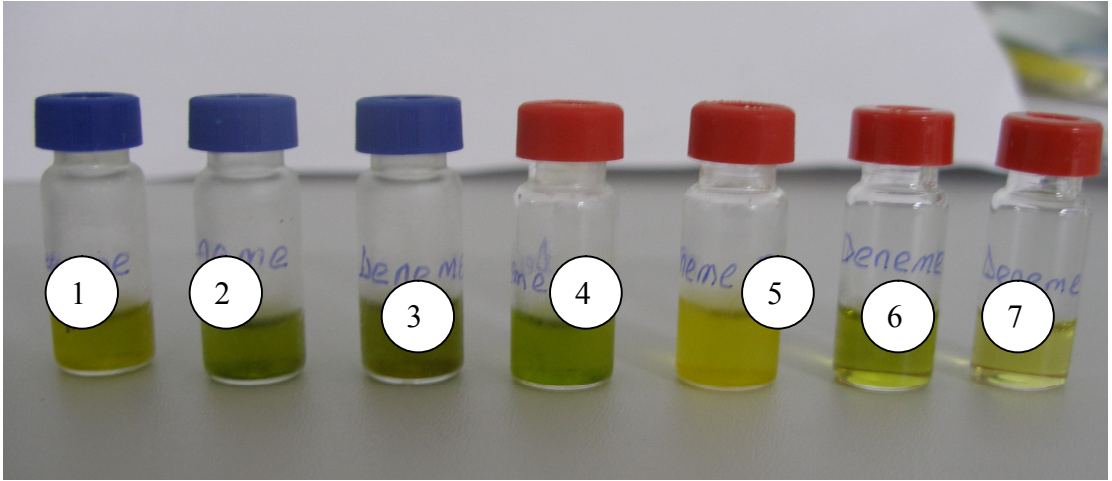
Şekil 4.1. Kirlilik miktarını azaltmak için uygulanmış farklı metotların GC/MS Kromatografileri



*Görülen tüm pikler, kirlilik pikleridir.

Şekil 4.2’de denemeler sonucunda renklerin görünümü verilmiştir. Görsel olarak da en iyi denemenin 7 nolu deneme olduğu tespit edilmiş ancak göz yanılması olabileceği düşünülerek spektrofotometrede 3 farklı dalga boyunda absorbans değerleri ölçülerek, kirlilik miktarı belirlenmiştir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.1’de de görüldüğü gibi en yüksek kirlilik miktarı 470 ve 649 nm dalga boylarında Deneme 2’de, 665 nm’de ise Deneme 3’te belirlenmiştir. En düşük kirlilik miktarı ise 3 dalga boyunda da Deneme 7’de gözlenmiştir. Bu nedenle en iyi metot olarak 7 nolu metot seçildikten sonra geri dönüşüm testlerine ve analizlere bu metotla devam edilmiştir.



Şekil 4.2. Denemeler sonucunda renklerin görünümü

Çizelge 4.1. Farklı dalga boylarında örneklerin absorbans değerleri

Deneme	470 nm	649 nm	665 nm
1	1.62	0.26	1.3
2	3.0	0.65	2.2
3	1.56	0.75	2.4
4	1.81	0.37	1.61
5	1.85	0.19	0.82
6	0.91	0.27	1.51
7	0.45	0.09	0.51

4.2. Geri Kazanım Testleri

Çizelge 4.2’de pestisitlerin geri kazanım yüzdeleri görülmektedir. Geri kazanım oranları % 40 ile % 132 arasında değişen oranlarda tespit edilmiştir. Çalışmada uzun süredir Türkiye’de yasak olan, organik klorlular grubu insektisitler incelenmiştir. Burada yalnızca 4,4-DDT, aldrin, chlorpyrifos, dimethoate ve fenprothrin olmak üzere yalnızca 5 etkili maddenin geri dönüşüm testlerinin %50’nin altında olduğu gözlenmiştir ve hiçbir etkili madde %40 seviyesinin altına düşmemiştir. Çıkan sonuçlarda 13 tane etkili maddenin (4,4-DDE, alfa-BHC, cyfluthrin, dieldrin, endosulfan alfa, endosulfan beta, methidathion, monocrotophos, parathion methyl, phosmet, pirimiphos methyl ve pirimiphos ethyl) geri kazanım oranı %100’ün üstünde sonuç vermiştir.

Çizelge 4.2. Pestisitlerin geri kazanım oranları (%)

Pestisit	Geri kazanım (%)
4,4-DDD	50 ± 8 *
4,4-DDE	132 ± 21
4,4-DDT	42 ± 5
Acetamiprid	84 ± 12
Aldrin	47 ± 7
Alfa-BHC	103 ± 11
Azinphos ethyl	91 ± 8
Beta-BHC	53 ± 4
Bromophos ethyl	71 ± 6
Bromopropylate	56 ± 8
Chlorpyrifos	47 ± 7
Chlorpyrifos methyl	95 ± 11
Cyfluthrin	101 ± 14
Delta-BHC	84 ± 12
Diazinon	78 ± 8
Dicofol	91 ± 14
Dieldrin	121 ± 13
Dimethoate	47 ± 4
Endosulfan alfa	119 ± 12
Endosulfan beta	120 ± 16
Endosulfan sulfate	90 ± 9
Endrin	94 ± 7
Endrin aldehyde	53 ± 5
Fenprothrin	40 ± 3
Fenthion sulfone	74 ± 6
Gama- BHC	96 ± 9
Isophenphos	105 ± 15
Methidathion	101 ± 12
Mevinphos	68 ± 8
Monocrotophos	118 ± 16
Parathion ethyl	86 ± 14
Parathion methyl	133 ± 21
Phosmet	111 ± 12
Primiphos ethyl	128 ± 32
Primiphos methyl	124 ± 21
Quinalphos	75 ± 11
Tetradifon	51 ± 8
Thea Cypermethrin	99 ± 9
Zeta Cypermethrin	83 ± 11

*: Cihazın standart sapması

4.3. Yaprak ve Yağ Analizleri

Yapılan GC analizleri sonucunda zeytin yaprak ve meyve örneklerinde kalıntısı bulunan pestisitler ve bulunduğu noktalar Çizelge 4.3’de verilmiştir. 150 farklı noktadan alınan zeytin meyve ve yaprak örneklerinin 24 tanesinde pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Yapılan analiz sonuçları, bölgenin %16’sının organik tarım açısından riskli olduğunu, %84’ünün ise organik tarım uygulamalarına uygun olduğunu göstermektedir.

Analiz sonuçlarına göre 10 adet pestisit kalıntı sorununa neden olduğu tespit edilmiştir. Tespit edilen pestisitlerden cypermethrin, DDE, o,pDDE, deltamethrin, dimethoate, endosülfan, endosülfan alfa, endosülfan beta ve malathion insektisit ve tetradifon akarisitir. Cypermethrin 43 nolu, DDE 19 nolu, o,pDDE 4, 25 ve 53 nolu, deltamethrin 25, 50, 51 ve 52 nolu, dimethoate 10, 15, 16, 17, 21, 22, 25, 28, 34, 36, 69, 70, 75 ve 107 nolu, endosülfan alfa 7, 41, 58, 69, 83 ve 139 nolu, endosülfan beta 7 nolu, malathion 4 nolu ve tetradifon 87, 89 ve 97 nolu örneklerde tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3. Yaprak ve Yağ Analizlerinin Sonuçları

Kodlar	Koordinatlar	Pestisit Kalıntıları	
		Yaprak Örnekleri	Meyve Örnekleri
1	X=649929 y=4202210	TE*	TE
2	X=647869 Y=4205691	TE	TE
3	X=643538 Y=4198432	TE	TE
4	X=641264 Y=4198773	o,p DDE Malathion	o,p DDE Malathion
5	X=638203 Y=4198915	TE	TE
6	X=634593 Y=4199722	TE	TE
7	X=639643 Y=4194116	Endosülfan alfa Endosülfan beta	Endosülfan alfa Endosülfan beta
8	X=636293 Y=4190773	TE	TE
9	X=638643 Y=4183108	TE	TE
10	X=642501 Y=4178873	Dimethoate	Dimethoate

Çizelge 4.3 (Devamı)

Kodlar	Koordinatlar	Pestisit Kalıntıları	
		Yaprak Örnekleri	Meyve Örnekleri
11	X=641523 Y=4175902	TE	TE
12	X=639184 Y=4162229	TE	TE
13	X=637792 Y=4159316	TE	TE
14	X=636390 Y=4159354	TE	TE
15	X=631484 Y=4163510	Dimethoate	Dimethoate
16	X=626707 Y=4198275	Dimethoate	Dimethoate
17	X=625653 Y=4199246	Dimethoate	Dimethoate
18	X=626087 Y=4203204	TE	TE
19	X=627717 Y=4209672	DDE	DDE
20	X=625341 Y=4203666	TE	TE
21	X=621407 Y=4206740	Dimethoate	Dimethoate
22	X=622056 Y=4204411	Dimethoate	Dimethoate
23	X=620970 Y=4201122	TE	TE
24	X=628376 Y=4191975	TE	TE
25	X=625093 Y=4191043	Dimethoate o,p DDE Deltamethrin	Dimethoate o,p DDE Deltamethrin
26	X=618672 Y=4179066	TE	TE
27	X=618575 Y=4167391	TE	TE
28	X=616911 Y=4173206	Dimethoate	Dimethoate
29	X=617633 Y=4178216	TE	TE
30	X=585347 Y=4184049	TE	TE
31	X=588452 Y=4182622	TE	TE
32	X=592074 Y=4183685	TE	TE
33	X=596784 Y=4181314	TE	TE
34	X=593740 Y=4180687	Dimethoate	Dimethoate
35	X=591750 Y=4180280	TE	TE
36	X=603679 Y=4186951	Dimethoate	Dimethoate
37	X=606824 Y=4186951	TE	TE

Çizelge 4.3 (Devamı)

Kodlar	Koordinatlar	Pestisit Kalıntıları	
		Yaprak Örnekleri	Meyve Örnekleri
38	X=6144838 Y=4178240	TE	TE
39	X=614814 Y=4174294	TE	TE
40	X=613354 Y=4205598	TE	TE
41	X=613702 Y=4200888	Endosülfan alfa	Endosülfan alfa
42	X=608720 Y=4203050	TE	TE
43	X=609749 Y=4201429	Cypermethrin	Cypermethrin
44	X=610263 Y=4198599	TE	TE
45	X=606344 Y=4201332	TE	TE
46	X=600646 Y=4198327	TE	TE
47	X=606415 Y=4195284	TE	TE
48	X=602599 Y=4196099	TE	TE
49	X=602560 Y=4201356	TE	TE
50	X=602800 Y=4199234	Deltamethrin	Deltamethrin
51	X=597055 Y=4195100	Deltamethrin	Deltamethrin
52	X=596770 Y=4195572	Deltamethrin	Deltamethrin
53	X=599195 Y=4193708	o,p DDE	o,p DDE
54	X=596210 Y=4191557	TE	TE
55	X=592685 Y=4195393	TE	TE
56	X=595193 Y=4202257	TE	TE
57	X=595839 Y=4203020	TE	TE
58	X=590217 Y=4195139	Endosülfan alfa	Endosülfan alfa
59	X=589405 Y=4198736	TE	TE
60	X=589440 Y=4200078	TE	TE
61	X=590167 Y=4201804	TE	TE
62	X=585771 Y=4198426	TE	TE
63	X=586038 Y=4197346	TE	TE
64	X=585721 Y=4192283	TE	TE
65	X=580778 Y=4193132	TE	TE

Çizelge 4.3 (Devamı)

Kodlar	Koordinatlar	Pestisit Kalıntıları	
		Yaprak Örnekleri	Meyve Örnekleri
66	X=553001 Y=4195121	TE	TE
67	X=552927 Y=4197327	TE	TE
68	X=522349 Y=4199672	TE	TE
69	X=551530 Y=4203026	Endosülfan alfa Dimethoate	Endosülfan alfa Dimethoate
70	X=547855 Y=4202212	Dimethoate	Dimethoate
71	X=545419 Y=4197959	TE	TE
72	X=543504 Y=4194671	TE	TE
73	X=547600 Y=4194361	TE	TE
74	X=548260 Y=4193420	TE	TE
75	X=558261 Y=4119172	Dimethoate	Dimethoate
76	X=561937 Y=4195173	TE	TE
77	X=560704 Y=4194218	TE	TE
78	X=560244 Y=4192232	TE	TE
79	X=556907 Y=4194344	TE	TE
80	X=556877 Y=4193278	TE	TE
81	X=553885 Y=4194011	TE	TE
82	X=549116 Y=4188924	TE	TE
83	X=546214 Y=4189075	Endosülfan alfa	Endosülfan alfa
84	X=543315 Y=4186816	TE	TE
85	X=536221 Y=4182427	TE	TE
86	X=537016 Y=4180083	TE	TE
87	X=520923 Y=4165843	Tetradifon	Tetradifon
88	X=517881 Y=4163985	TE	TE
89	X=514835 Y=4163630	Tetradifon	Tetradifon
90	X=541791 Y=4194711	TE	TE
91	X=535095 Y=4193236	TE	TE
92	X=531005 Y=4191311	TE	TE
93	X=526232 Y=4189570	TE	TE

Çizelge 4.3 (Devamı)

Kodlar	Koordinatlar	Pestisit Kalıntıları	
		Yaprak Örnekleri	Meyve Örnekleri
94	X=527195 Y=4178750	TE	TE
95	X=528277 Y=4176207	TE	TE
96	X=521705 Y=4147110	TE	TE
97	X=527894 Y=4149968	Tetradifon	Tetradifon
98	X=540142 Y=4147489	TE	TE
99	X=541985 Y=4147651	TE	TE
100	X=544324 Y=4146156	TE	TE
101	X=547125 Y=4150060	TE	TE
102	X=537663 Y=4147447	TE	TE
103	X=532832 Y=4148210	TE	TE
104	X=572913 Y=4151604	TE	TE
105	X=573985 Y=4150648	TE	TE
106	X=573816 Y=4149770	TE	TE
107	X=579952 Y=4158089	Dimethoate (çok yüksek)	Dimethoate (çok yüksek)
108	X=582662 Y=4157956	TE	TE
109	X=583270 Y=4155073	TE	TE
110	X=586034 Y=4161628	TE	TE
111	X=586418 Y=4158845	TE	TE
112	X=584676 Y=4157061	TE	TE
113	X=592301 Y=4154214	TE	TE
114	X=585509 Y=4153205	TE	TE
115	X=583336 Y=4154652	TE	TE
116	X=592383 Y=4173645	TE	TE
117	X=591911 Y=4171895	TE	TE
118	X=587274 Y=4171800	TE	TE
119	X=562809 Y=4178326	TE	TE
120	X=561622 Y=4176443	TE	TE

Çizelge 4.3 (Devamı)

Kodlar	Koordinatlar	Pestisit Kalıntıları	
		Yaprak Örnekleri	Meyve Örnekleri
121	X=557759 Y=4178876	TE	TE
122	X=554266 Y=4173611	TE	TE
123	X=551455 Y=4176102	TE	TE
124	X=549730 Y=4172015	TE	TE
125	X=551807 Y=4171168	TE	TE
126	X=547534 Y=4167492	TE	TE
127	X=550006 Y=4164617	TE	TE
128	X=542144 Y=4158115	TE	TE
129	X=544576 Y=4157210	TE	TE
130	X=548480 Y=4158679	TE	TE
131	X=579373 Y=4193662	TE	TE
132	X=579059 Y=4192251	TE	TE
133	X=577561 Y=4192145	TE	TE
134	X=577989 Y=4192517	TE	TE
135	X=575138 Y=4195111	TE	TE
136	X=573858 Y=4194524	TE	TE
137	X=574280 Y=4195559	TE	TE
138	X=573735 Y=4191712	TE	TE
139	X=585195 Y=4172415	Endosülfan alfa	Endosülfan alfa
140	X=582876 Y=4174433	TE	TE
141	X=578188 Y=4174452	TE	TE
142	X=575804 Y=4176367	TE	TE
143	X=573440 Y=4176516	TE	TE
144	X=564375 Y=4175670	TE	TE
145	X=554756 Y=4175007	TE	TE
146	X=547260 Y=4169097	TE	TE
147	X=547260 Y=4162285	TE	TE

Çizelge 4.3 (Devamı)

Kodlar	Koordinatlar	Pestisit Kalıntıları	
		Yaprak Örnekleri	Meyve Örnekleri
148	X=550135 Y=4160882	TE	TE
149	X=566361 Y=4175122	TE	TE
150	X=572830 Y=4172623	TE	TE

*: Tespit edilemedi

Sonuçlar 0-3 skalasına göre değerlendirilerek bölgenin organik tarım güvenlik haritası çıkartılmıştır (Şekil 4.3). Haritada 10, 15, 16, 17, 19, 21, 22, 28, 34, 36, 41, 43, 50, 51, 52, 53, 58, 70, 75, 83, 87, 89, 97, 107 ve 139 nolu örneklerde yalnızca bir etkili madde tespit edildiği için bu noktalar az riskli, 4, 7 ve 69 nolu örneklerde iki etkili madde tespit edildiği için riskli ve sadece 25 nolu örnekte üç etkili madde tespit edildiğinden çok riskli olarak işaretlenmiştir. Diğer noktalarda ise hiçbir pestisit kalıntısına rastlanmadığı için risksiz olarak değerlendirilmiştir.

5. TARTIŞMA

Aydın ilinde zeytin tarımı yapılan alanların organik tarıma uygunluğunun belirlenmesini amaçlayan bu çalışmada, öncelikle pestisit kalıntısı ekstraksiyon metodu geliştirilmiş, uygun metot belirlendikten sonra yaprak ve meyve örneklerinde pestisit kalıntıları tespit edilerek ilin organik tarım açısından güvenlik haritası çıkarılmıştır.

Yapılan çalışmada QuEChERS metodu temel metot olarak seçilmiştir ve metot, pestisit kalıntılarının tayini için hızlı, kolay, ucuz, etkili, kesin ve güvenlidir ve pestisit kalıntılarını belirlemek amacıyla Anastassiades ve ark. (2003) tarafından geliştirilmiştir. Metot, 2005 yılında 229 farklı pestisitlerin meyve ve sebzelerdeki kalıntısını araştırmak amacıyla Lehotay ve arkadaşları (2005) tarafından tekrar geçerliliği doğrulanmıştır. Ancak metodun çalışılan tüm örneklerde aynı sonucu vermesi, hem işlenen maddenin kimyasal ve fiziksel özellikleri, hem de analizi yapılacak olan pestisitlerin yapısı sebebiyle mümkün olmamaktadır. Bu nedenle yapılan çalışmada zeytin yaprağına uygun pestisit kalıntısı ekstraksiyon metodu laboratuara uygulanmış ve geliştirilmiştir.

QuEChERS metodunda sebze ve meyvelerde genel olarak 10 gr örnek alınmakta ve bu miktar analize hazırlanmaktadır (Wang ve Leung 2009, Hernández-Borges ve ark. 2009). Çalışmamızda aynı uygulamanın zeytin yaprağı için mümkün olmadığı gözlenmiştir. Bunun en önemli sebebi zeytin yaprağının hacim olarak çok fazla olması ve 50 ml'lik tüp içerisine bu miktar konulduğunda örnekleri parçalayıcı ile parçalamanın mümkün olmamasıdır. Çünkü yaprak miktarı fazla olduğunda, çözen direkt olarak yaprak tarafından emilmekte ve karışma sağlanamamaktadır. Bu durumu önlemek için 1, 2, 3, 5, 7 ve 10 g'lık örnekler tüplere konulmuş ve yapraklar ilave edilen çözücü kimyasal ile parçalanması yönünden denenmiştir. Miktar testlerinde 3 gr örnek olan tüplerde istenen parçalanma yapılabilmiş, hem çalışma kolaylığı, hem de diğer kimyasallar için yeterli bir alan kalmasından dolayı, çalışmalara 3 gr örnek üzerinden devam edilmiştir.

İkinci aşamada ise QuEChERS metodunda tavsiye edilen 10 ml çözen 3 g örneğe ilave edildiğinde, zeytin yaprağının yapısında su miktarının az olması sebebiyle, yapraklar kimyasal emmiş ve hiçbir şekilde faz oluşmamıştır. Kmellar ve ark. (2008) da yaptıkları çalışmada aynı sonucu tespit etmişlerdir. Ayrıca eklenen kimyasallar yeterli su

bulunmadığından dolayı çözünemeyerek dibe çökmüş ve beklenen sonuç elde edilememiştir. Sebze ve meyvelerin su içeriğinin fazla olması sebebiyle, bunların analizinde bu tip bir problem görülmemektedir. Bu nedenle örneklere farklı miktarlarda su ilavesi yapılmış ve yapılan denemeler sonucunda en iyi sonuç 10 ml su ilavesinde tespit edilmiş ve çalışmaya 10 ml su ilavesiyle devam edilmiştir.

Bazı araştırmacılar, yoğun temizleme işleminin kolonların kullanım ömrünü ve GC kontaminasyonunu azalttığını belirtirken, bazıları ise temizleme prosedüründe sadece PSA kullanarak hazırlanmış ekstraktların GC'ye 30 defa enjeksiyon yapılması sonucunda, yoğun temizleme prosedürü uygulanmış örneklere göre kirlenme açısından önemli bir fark görülmediğini belirtmişlerdir (Schenck ve ark. 2000, Podhorniak ve ark. 2001, Saito ve ark. 2004, Shimelis ve ark. 2007). Ancak zeytin yaprakları ile yapılan çalışmada, ekstraksiyon işlemleri sonucunda, elde edilen örnekte çok fazla klorofil bulunması ve elde edilen analitin temiz elde edilmemesi analiz yapılmasını engellemiştir. Burada önemli problemlerden biri yüksek klorofil içeriği, bir diğeri ise yağ içeriğidir. Örneklerin bu şekilde analiz edilememesinin nedeni enjeksiyon sırasında klorofilin enjektörü tıkanması, daha sonra kolonu tıkanması ve en önemlisi çok fazla istenmeyen kirlilik içermesidir. Bu amaçla özellikle klorofili ekstraksiyon sırasında uzaklaştırmak için 7 farklı metot geliştirme denemesi yapılmış, ekstraksiyon sırasında kullanılan magnezyum sülfat, tri-sodyum sitrat dihidrat, sodyum hidrojen sitrat 3/2 hidrat, sodyum klorür, PSA, karbon18 ve siyah karbon farklı miktarda ve çeşitlilikte uygulanmıştır. Görsel olarak ve spektrofotometrede yapılan ölçümler sonucunda klorofili uzaklaştırmak için, en az kirlilik piki vermesi nedeniyle, 7 nolu yöntemin (4 g magnezyum sülfat, 1 g sodyum klorür, 0.05 g PSA, 0.15 g magnezyum sülfat, 0.05 g siyah karbon ve 0.05 g karbon18) uygun olduğu, uzaklaştırma işleminde ise kimyasal olarak siyah karbon ve karbon18'in rol oynadığı belirlenmiştir. Bunların dışında uygulanan kimyasallar istenmeyen kirlilik ya da klorofil miktarına yeterli etki sağlamamıştır. Denemede kullanılan aktif karbon miktarının ekstraksiyon sırasında dozunun artırılması daha iyi sonuçlar doğurabilir ancak bu dozun üzerine çıkıldığında bazı pestisitlerin aktif kömürde kaldığı ve geri alınmadığının bilinmesinden dolayı bu miktarın üzerine çıkılmaması gerektiği düşünülmüştür. QuEChERs metodunda ise klorofil ve karotin içeriği fazla olan örneklerin temizleme prosedüründe PSA ve siyah karbon birlikte kullanılmıştır (Anonim 2005).

Geri kazanım testlerinin sonuçları % 40 ile % 132 arasında değişen oranlarda tespit edilmiştir. Çıkan sonuçlarda 13 tane etkili maddenin (4,4-DDE, alfa-BHC, cyfluthrin, dieldrin, endosulfan alfa, endosulfan beta, methidathion, monocrotophos, parathion methyl, phosmet, pirimiphos methyl ve pirimiphos ethyl) geri kazanım oranının %100'ün üstünde sonuç vermesi bu tip çalışmalarda sıklıkla rastlanılan bir durumdur ve bu genelde etkili maddenin matrisle olan girişimleri sonucunda gözlenmektedir. Geri kazanım oranının % 40 olması da yine bu tip pestisit analizlerinde kabul edilebilir bir değerdir.

Aydın İl sınırları içerisindeki 150 farklı noktadan alınan zeytin yaprak ve meyve örneklerinin GC-MS'de yapılan analiz sonuçlarına göre 9 adet pestisit kalıntı sorununa neden olduğu tespit edilmiştir. Kalıntısı bulunan insektisitlerden malathion ve dimethoate organik fosfor grubuna, cypermethrin ve deltamethrin sentetik piretroitler grubuna, DDE, o,pDDE, endosulfan alfa ve endosulfan beta organik klorlular grubuna aittir. Tetradifon ise akarisitlerdendir. Daha önce yapılan çalışmalarda da organik klorlu, organik fosforlu ve sentetik piretroitler grubuna dahil olan pestisitlerin kalıntı sorununa neden olduğu bildirilmektedir (Zabik ve Seiber 1993, Aston ve Seiber 1997, Charizopoulos ve Papadopoulou-Mourkidou 1999, Dubus ve ark. 2000, Xu ve ark. 2004, Hellstrom ve ark. 2004, Davidson ve ark. 2004, Aulagnier ve Poissant 2005, Wang ve ark. 2007, Kumari ve ark. 2007, Cheng ve ark. 2007, Yang ve ark. 2008, Wong ve ark. 2008, Romanic ve Krauthacker 2008, Mlilukaite ve ark. 2008, Batterman ve ark. 2008).

Malathion kalıntısına yalnızca 4 nolu örnekleme noktasında rastlanmıştır. Malathion kontak, mide ve solunum yollarına etkili az zehirli sınıfta, organik fosfor grubuna dahil bir insektisittir. Buhar basıncı 5.3 mPa (30°C), erime noktası 2.85°C, suda çözünürlüğü 145 mg/l (25°C) ve kaynama noktası 156-157°C (0.7 mmHg)'dir. Malathion çok geniş bir kullanım alanına sahiptir ve tüm ürünlerde ilaçlama ile hasat arasında geçmesi gereken süre 7 gündür ancak zeytinde ruhsatlı değildir. Malathion hızlı parçalanma süreci olan bir ilaçtır ve örnekleme yapılan dönem düşünüldüğünde kalıntı problemi yaratmaması gerekmektedir, fakat büyük bir olasılıkla, yakınlarda yetiştirilen kışık sebzelerde, herhangi bir zararlıya karşı uygulanması sonucu ilacın havada sürüklenmesiyle zeytinlerde kalıntı yarattığı tahmin edilmektedir. Yao ve arkadaşlarının (2006 ve 2008) yaptığı çalışmalarda, alınan hava örneklerinin analizleri sonucunda, Sakai'nin (2003) ve Vogel ve arkadaşlarının (2008) yaptığı, yağmur suyu örneklerinin analizleri sonuçlarında da benzer şekilde malathion kalıntısı tespit edilmiştir.

Organik fosforular grubundan olan dimethoate, orta derecede zehirli, kontak ve mide etkili, sistemik bir insektisittir. Dimethoate'nin kaynama noktası 49°C (Teknik 43-45°C), erime noktası 51-52°C, suda çözünürlüğü 25 g l⁻¹ (20°C, pH9) ve buhar basıncı 1.1 mPa'dır (25°C). Kullanım alanı ise oldukça geniştir ve özellikle zeytinde çiçek sapsokanı (*Calocoris trivialis*), zeytin güvesi (*Prays olea*), zeytin kırlangıç böceği (*Hysteropterum grylloides*), zeytin kurdu (*Coneorrhinus cribripennis*), zeytin pamuklubiti (*Euphyllura olivina*) ve zeytin sineğine (*Bactrocera oleae*) karşı ruhsatlıdır. Dimethoate'nin zeytin, süs bitkileri, anason, kavak, pamuk ve susamda bekleme süresi 21 gün, meyve ve antepfıstığında ise 7 gündür. Yapılan çalışmada, yaprak örneği alınan 14 noktada dimethoate kalıntısı tespit edilmiştir. Özellikle örnek alınan 107 nolu noktada, kalıntı miktarı çok yüksek çıkmıştır. Dimethoate'nin özellikle zeytin zararlılarına karşı ruhsatlı ve yoğun olarak kullanılan bir insektisit olmasından dolayı, kalıntısı saptanan bahçelerde zeytin zararlılarına karşı direkt uygulandığı düşünülmektedir.

Sentetik piretroitler grubuna ait insektisitlerden cypermethrin'in kalıntısı, yalnızca 43 nolu örnekte tespit edilmiştir. Cypermethrin kontak ve mide etkili bir insektisittir ve orta derecede zehirlidir. Erime noktası 80.5°C, suda çözünürlüğü 0.004 mg l⁻¹ (pH 7) ve buhar basıncı 2.3x10⁻⁷ Pa'dır (20°C). Cypermethrin'in kullanım alanı da oldukça geniştir ancak zeytinde ruhsatlı değildir. Bekleme süresi ise tüm ürünlerde 7 gün, yalnızca sebzelerde patates böceğine (*Leptinotarsa decemlineata*) karşı kullanıldığında 15 gündür. Kullanım alanının geniş olmasından dolayı, zeytinlerde kullanılsa bile, kullanıldığı yerden buharlaşıp havaya karıştığı ve taşınarak zeytinlerde kalıntıya neden olduğu düşünülmüştür. Kumari ve arkadaşlarının (2007) yaptığı yağmur suyu örneklerinin analizleri sonucunda da benzer şekilde cypermethrin kalıntısı tespit edilmiştir.

Deltamethrin kalıntısı dört farklı noktadan alınan örneklerde (25, 50, 51 ve 52 nolu örneklerde) tespit edilmiştir. Sentetik piretroitler grubuna ait insektisitlerden olan deltamethrin, orta derecede zehirlidir ve kontak ve mide etkilidir. Deltamethrin'in erime noktası 100-102°C, suda çözünürlüğü < 0.2 µg/l (25°C) ve buhar basıncı 1.25x10⁻⁸ dir (25°C). Kullanım alanı yine oldukça geniştir ve zeytinde; zeytin sineği (*Bactrocera oleae*), zeytin güvesi (*Prays olea*) ve zeytin karakoşniline (*Saissetia olea*) karşı ruhsatlıdır. Bekleme süresi ise tüm ürünlerde 3 gündür. Deltamethrinin geniş kullanım alanına sahip olan bir insektisit olması ve özellikle zeytinde ruhsatının bulunması, zeytinlerde bu tip kalıntı durumlarının ortaya çıkmasında rol oynamaktadır.

Yalnızca 9 noktadan alınan örneklerde organik klorlu insektisit kalıntıları tespit edilebilmiştir. Organik klorlu insektisitlerin uzun ve kısa mesafe taşınımı ve birikimi etkili maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri gereğidir. Bu grubun yasaklanma sebeplerinden biri de uzun mesafelere taşınım ile hiçbir tarım faaliyeti yapılmayan, buzullarda bile kalıntılarına rastlanmasıdır (Sun ve ark. 2006).

DDT, kimyevi yapısı “Dikloro Difenil Trikloretan” olan bir insektisittir ve organik klorlular grubuna dahildir. İlk defa 1874’te Othmar Zeidler sentezlemişse de üstün nitelikte bir insektisit olduğu 1939’da Paul Müller tarafından belirlenmiştir. Uzun yıllar tarımsal savaşta kullanılan DDT’nin böceklere etkisi değme ve mide yoluyla olmakta ve lipoitlerde (yağ dokusu) eriyerek sinir sistemini felç etmektedir. Yapılan birçok çalışma DDT’nin, kullanıldıktan sonra bozulmayıp çevrede, toprakta, havada, suda ve hatta canlıların bünyesinde biriktiğini göstermektedir (Gryniewicz ve ark. 2003, Hageman ve ark. 2006, Zhang ve ark. 2008, Su ve ark. 2008, Alegria ve ark. 2008, Wong ve ark. 2009). Bu nedenle dünyanın birçok ülkesinde olduğu gibi, Türkiye’de de Zirai Mücadele Araştırma Konseyinin 1970 yılında aldığı karara göre DDT kullanılması yasaklanmıştır ancak halen bazı ülkelerde sıtmanın yayılmasına neden olan sivrisineklerin yok edilmesinde kullanılmaktadır. Yapılan analizler sonucunda 4, 25 ve 53 nolu örneklerde DDT’nin parçalanma ürünlerinden biri olan o,p DDE ve yalnızca 19 nolu örnekte DDE kalıntısı tespit edilmiştir. Kullanımı yasaklanmış olmasına rağmen, hâlâ kalıntı sorununa neden olan DDE’nin, uzun mesafeli taşınımından dolayı kalıntı sorunu yaratabileceği veya daha yüksek bir olasılıkla, dicofol kullanımı sonucu DDT kalıntısı saptandığı düşünülmektedir. Çünkü daha önce ülkemizde yapılan bir araştırmada, dicofol preparatlarının içinde DDT ve parçalanma ürünlerinin bulunduğu tespit edilmiştir (Turgut 2009).

Organik klorlular grubundan bir diğer insektisit de endosülfandır ve çok zehirli sınıfında yer almaktadır. Etki şekli kontak ve mide zehiridir. Endosülfanın kaynama noktası 121°C, erime noktası 70-100°C, suda çözünürlüğü 0.32 mg l⁻¹ (22°C) ve buhar basıncı 1200 mPa’dır (80°C). Endosülfan alfa ve beta, endosülfanın izomerleridir. Yapılan çalışmada endosülfan alfa 41, 58, 69, 83 ve 139 nolu örneklerde tespit edilmiştir. 7 nolu örnekte ise hem endosülfan alfa hem de endosülfan beta birlikte saptanmıştır. Endosülfan da doğada kalıcılığı uzun olan ve uzun mesafelere taşınma eğilimi yüksek olan bir insektisittir. Bu nedenle yapılan birçok çalışmadaki hava, su ve kar örneklerinin analizinde endosülfan ve izomerlerinin kalıntısına rastlanmıştır (Qiu ve ark. 2004, Scheyer ve ark. 2005, Sun ve ark. 2006, Moreau-

Guigon ve ark. 2007, Li ve ark. 2007, Daly ve ark. 2007, Gouin ve ark. 2008, Brun ve ark. 2008). Yapılan bu çalışmada daha fazla örnekte endosulfan kalıntısına rastlanabileceği tahmin edilmekteydi, fakat son yıllarda endosulfan'ın yasaklanma sürecine girmesi, kullanım miktarını büyük ölçüde etkilemiştir. Bu nedenle tahmin edilenden daha az örnekte endosulfan kalıntısına rastlanmıştır.

Çalışmada yapılan analizler sonucunda tetradifon kalıntısına 87, 89 ve 97 nolu örneklerde rastlanmıştır. Tetradifon akarisitir ve pamuk, turunçgil, meyve, sebze, glayöl ve yer fıstığında kırmızı örümceklere (*Tetranychus spp.*) karşı ruhsatludur. Tetradifonun tüm ürünlerde bekleme süresi 7 gündür. Üç noktada kalıntısının tespit edilmesinin nedeninin, örnekleme noktalarına yakın sebze bahçelerinde, tetradifon uygulamasının yapılması ve ilacın havada sürüklenerek zeytinlerde birikmesi olduğu düşünülmektedir.

Pestisitlerin zararlı etkilerinden korunmak amacıyla geleneksel tarıma alternatif olarak geliştirilen organik tarım yöntemleriyle üretim, tüm dünyada hızla yaygınlaşmaktadır. Doğa dostu organik tarımla toprak ve su kaynakları kirletilmemekte; çevre, bitki, hayvan ve insan sağlığına katkıda bulunmaktadır. Organik tarımın, kimyasal maddelerin insanlar üzerindeki olumsuz etkilerinden korunmak, daha kaliteli ve güvenli ürün elde etmek, çiftçilerin ve tarımsal işletmelerde çalışanların sağlığını korumak, ekonomiyi desteklemek gibi insan sağlığına çok önemli katkıları vardır. Washington Üniversitesi'nde yapılan bir çalışmada 2-5 yaş arası çocuklardan oluşturulan bir grup organik gıdalarla, diğer bir grupsa organik olmayan gıdalarla beslenmiştir. Üçüncü günün sonunda yapılan analizlerde organik olmayan gıdalarla beslenen çocukların idrarında 8.5 kat daha fazla pestisit kalıntısı bulunmuştur (Anonim 2009g). Tarımsal gıdaların geleneksel yöntemlerle üretiminde kullanılan pestisitlerin bilinçsizce ve aşırı miktarda kullanılmasının pek çok sağlık ve çevre sorununu beraberinde getirdiği bilimsel olarak kanıtlanmıştır. Yapılan çalışmada, Aydın iline ait, zeytin yetiştiriciliği açısından, organik tarım güvenlik haritası oluşturulmuş ve organik tarım açısından risk olabilecek bölgeler haritada işaretlenmiştir.

Toplum olarak sağlıklı nesiller yetiştirmek ve gelecek kuşaklara daha yaşanabilir bir çevre bırakmak için pestisit kullanımı konusunda daha duyarlı olunmak zorundadır. Bu amaçla uzun dönemde organik tarım uygulamalarının artırılması ve kısa vadede vazgeçilmesi olanaksız geleneksel tarım uygulamalarında kullanılan pestisitlerin de en az düzeye indirilmesi çok önemlidir. Özellikle en fazla risk altında olan bebeklerin ve çocukların doğal

organik gıdalarla beslenmelerine özen gösterilmesi gerekmektedir. Böylelikle ileriki yaşlarda ortaya çıkması olası birçok sağlık problemi önlenmiş, gelecek nesillere daha yaşanılır bir çevre bırakılmış olacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Alegria H A, Wong F, Jantunen L M, Bidleman T F, Figueroa M S, Bouchot G G, Moreno V C, Waliszewski S M, Infanzon R (2008). Organochlorine pesticides and PCBs in air of southern Mexico (2002-2004). *Atmospheric Environment* 42(38): 8810-8818.
- Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, Schenk F J (2003). Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *Journal Of AOAC International* 86(2): 412-431
- Anonim (2002). Aydın Tarım İl Müdürlüğü, Aydın Master Planı.
- Anonim (2005). QuEChERS - Mini-Multiresidue Method for the Analysis of Pesticides. http://www.quechers.com/docs/quechers_en_oct2005.pdf (Erişim tarihi: 28.07.2009)
- Anonim (2009a). The World of Organic Agriculture, Statistics & Emerging Trends 2007, IFOAM & FiBL
- Anonim (2009b). <http://www.eto.org.tr/tureko.asp> (Erişim tarihi: 21.05.2009)
- Anonim (2009c). <http://www.egelihracatcilar.com> (Erişim tarihi: 25.05.2009)
- Anonim (2009d). Aydın Tarım İl Müdürlüğü Proje ve İstatistik Kayıtları.
- Anonim (2009e). http://www.bahce.biz/organik/organik_tarlabitkileri.htm (Erişim tarihi: 27.07.2009)
- Anonim (2009f). <http://www.uludagsozluk.com> (Erişim tarihi: 28.07.2009)
- Anonim (2009g). <http://www.ehponline.org/docs/2003/5754/abstract.html> (Erişim tarihi: 29.07.2009)
- Aulagnier F and Poissant L (2005). Some pesticides occurrence in air and precipitation in Quebec, Canada. *Environmental Science & Technology* 39(9): 2960-2967.
- Batterman S A, Chernyak S M, Gounder Y, Matooane M, Naidoo R N (2008). Organochlorine pesticides in ambient air in Durban, south Africa. *Science of the Total Environment* 397(1-3): 119-130.
- Brun G L, MacDonald R M, Verge J, Aube J (2008). Long-term atmospheric deposition of current-use and banned pesticides in Atlantic Canada; 1980-2000. *Chemosphere* 71(2): 314-327.
- Charizopoulos E and Papadopoulou-Mourkidou E (1999). Occurrence of pesticides in rain of the Aries River Basin, Greece. *Environmental Science & Technology* 33(14): 2363-2368.
- Cheng H R, Zhang G, Jiang J X, Li X D, Liu X, Li J, Zhao Y C (2007). Organochlorine pesticides, polybrominated biphenyl ethers and lead isotopes during the spring time at the Waliguan Baseline Observatory, northwest China: Implication for long-range atmospheric transport. *Atmospheric Environment* 41(22): 4734-4747.
- Daly G L, Lei Y D, Teixeira C, Muir D C G, Wania F (2007). Pesticides in western Canadian mountain air and soil. *Environmental Science & Technology* 41(17): 6020-6025.
- Davidson D A, Wilkinson A C, Kimpe L E, Blais J M (2004). Persistent organic pollutants in air and vegetation from the Canadian Rocky Mountains. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23(3): 540-549.
- Dubus I G, Hollis J M, Brown C D (2000). Pesticides in rainfall in Europe. *Environmental Pollution* 110(2): 331-344.
- Gouin T, Shoeib M, Harner T (2008). Atmospheric concentrations of current-use pesticides across south-central Ontario using monthly-resolved passive air samplers. *Atmospheric Environment* 42(34): 8096-8104.
- Gryniewicz M, Polkowska Z, Gorecki T, Namiesnik J (2003). Pesticides in precipitation from an urban region in Poland (Gda'nsk-Sopot-Gdynia Tricity) between 1998 and 2000. *Water Air and Soil Pollution* 149(1-4): 3-16.

- Hageman K J, Simonich S L, Campbell D H, Wilson G R, Landers D H (2006). Atmospheric deposition of current-use and historic-use pesticides in snow at national parks in the Western United States. *Environmental Science & Technology* 40(10): 3174-3180.
- Hellstrom A, Kylin H, Strachan W M, Jensen J (2004). Distribution of some organochlorine compounds in pine needles from Central and Northern Europe. *Environmental Pollution* 128(1-2): 29-48.
- Hernández-Borges J, Cabrera Cabrera J, Rodríguez-Delgado M Á, Hernández-Suárez E M, Saúco V G, (2009). Analysis of pesticide residues in bananas harvested in the Canary Islands (Spain). *Food Chemistry* 113:313–319
- Kmellar B, Fodor P, Pareja L, Ferrer C, Martinez-Uroz MA, Valverde A, Fernandez-Alba AR (2008). Validation and uncertainty study of a comprehensive list of 160 pesticide residues in multi-class vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1215(1-2):37-50
- Kumari B, Madan V K, Kathpal T S (2007). Pesticide residues in rain water from Hisar, India. *Environmental Monitoring and Assessment* 133(1-3): 467-471.
- Lehotay S J, de Kok A, Hiemstra M, van Bodegraven P (2005). Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection. *Journal of AOAC International* 88(2):595-614
- Li J, Zhang G, Guo L L, Xu W H, Li X D, Lee C S L, Ding A J, Wang T (2007). Organochlorine pesticides in the atmosphere of Guangzhou and Hong Kong: Regional sources and long-range atmospheric transport. *Atmospheric Environment* 41(18): 3889-3903.
- Li J, Zhu T, Wang F, Qiu X H, Lin W L (2006). Observation of organochlorine pesticides in the air of the Mt. Everest region. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63(1): 33-41.
- Marco J A M and Kishimba M A (2007). Organochlorine pesticides and metabolites in young leaves of *Mangifera indica* from sites near a point source in Coast region, Tanzania. *Chemosphere* 68(5): 832-837.
- McConnell L L, LeNoir J S, Datta S, Seiber J N (1998). Wet deposition of current-use pesticides in the Sierra Nevada mountain range, California, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17(10): 1908-1916.
- Mlilukaite A, Klanova J, Holoubek I, Rimselyte I, Kvietkus K (2008). Persistent Organic Pollutants in Lithuania: Assessment of Air and Soil Contamination. *Lithuanian Journal of Physics* 48(4): 357-366.
- Moreau-Guigon E, Motelay-Massei A, Harner T, Pozo K, Diamond M, Chevreuil M, Blanchoud H (2007). Vertical and temporal distribution of persistent organic pollutants in Toronto. 1. Organochlorine pesticides. *Environmental Science & Technology* 41(7): 2172-2177.
- Podhorniak L V, Negron J F, Griffith F D (2001). Gas chromatography with pulsed flame photometric detection multiresidue method for organophosphate pesticide and metabolite residues at the parts-per-billion level in representative commodities of fruit and vegetable crop groups. *Journal of AOAC International* 84(3): 873-890
- Qiu X H, Zhu T, Jing L, Pan H S, Li Q L, Miao G F, Gong J C (2004). Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China. *Environmental Science & Technology* 38(5): 1368-1374.
- Romanic S H and Krauthacker B (2008). Distribution of organochlorine compounds in pine needles collected on Croatian mountains. *Fresenius Environmental Bulletin* 17(7A): 803-809.

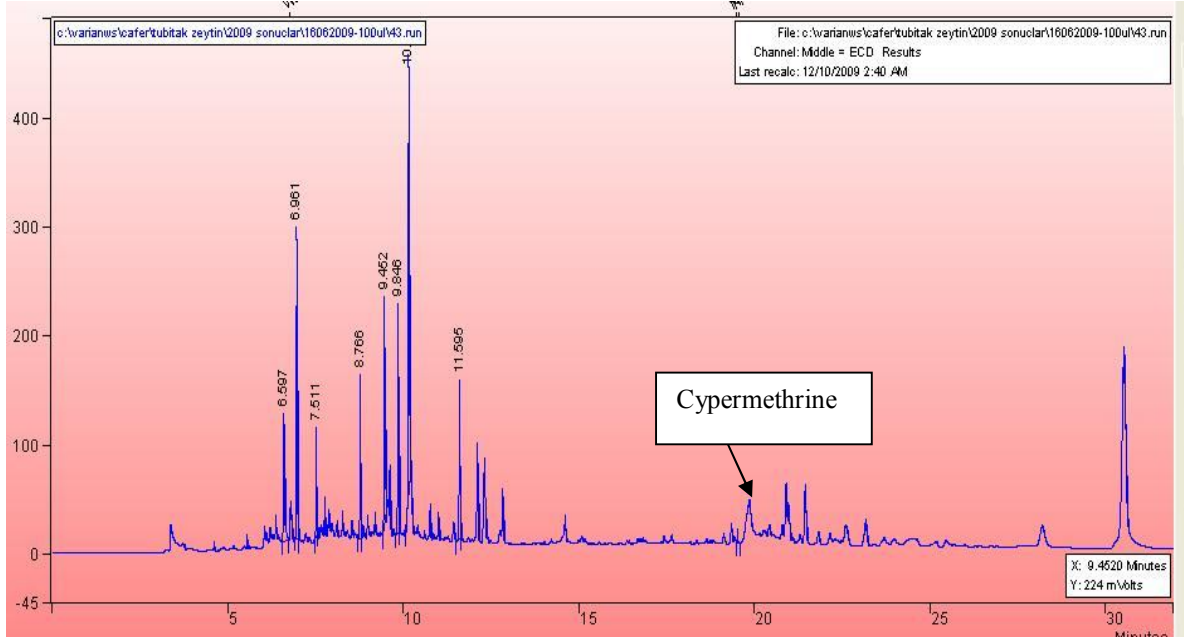
- Saito Y, Kodama S, Matsunaga A, Yamamoto A. (2004). Multiresidue determination of pesticides in agricultural products by gas chromatography/mass spectrometry with large volume injection. *Journal of AOAC International* 87(6):1356-1367
- Sakai M (2003). Investigation of pesticides in rainwater at Isogo Ward of Yokohama. *Journal of Health Science* 49(3): 221-225.
- Schenck F J and Donoghue D J (2000). Determination of organochlorine and organophosphorus pesticide residues in eggs using a solid phase extraction cleanup. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48(12):6412-6415
- Scheyer A, Graeff C, Morville S, Mirabel P, Millet M (2005). Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France). *Chemosphere* 58(11): 1517-1524.
- Shimelis O, Yang Y H, Stenerson K, Kaneko T, Ye M (2007). Evaluation of a solid-phase extraction dual-layer carbon/primary secondary amine for clean-up of fatty acid matrix components from food extracts in multiresidue pesticide analysis. *Journal of Chromatography A* 1165(1-2):18-25
- Su Y S, Hung H L, Blanchard P, Patton G W, Kallenborn R, Konoplev A, Fellin P, Li H, Geen C, Stern G, Rosenberg B, Barrie L A (2008). A circumpolar perspective of atmospheric organochlorine pesticides (OCPs): Results from six Arctic monitoring stations in 2000-2003. *Atmospheric Environment* 42(19): 4682-4698.
- Sun L G, Yin X B, Liu X D, Zhu R B, Pan C P, Zhao Y Z, Liu F M, Jiang S R, Wang Y H (2006). Levels of hexachlorocyclohexanes and dichloro-diphenyl-trichloroethanes in penguin droppings collected from Ardley Island, the maritime Antarctic. *Human and Ecological Risk Assessment* 12(2): 328-338.
- Sun P, Blanchard P, Brice K, Hites R A (2006). Atmospheric organochlorine pesticide concentrations near the Great Lakes: Temporal and spatial trends. *Environmental Science & Technology* 40(21): 6587-6593.
- Turgut C (2006). The growth stability and sensitivity of parrotfeather to a reference toxicant (3,5-Dichlorophenol) throughout a year. *Fresenius Environmental Bulletin*, 15(5).
- Turgut C (2007). The impact of pesticides toward parrotfeather when applied at the predicted environmental concentration. *Chemosphere* 66, 469-473.
- Turgut C, Gökbulut C, Cutright T (2009). Contents and sources of DDT impurities in Dicofol formulations in Turkey. *Environmental Science and Pollution Research*, 16, 214-217.
- Vogel J R, Majewski M S, Capel P D (2008). Pesticides in rain in four agricultural watersheds in the United States. *Journal of Environmental Quality* 37(3): 1101-1115.
- Wang F, Zhu T, Xu B Q, Kang S C (2007). Organochlorine pesticides in fresh-fallen snow on east rongbuk glacier of Mt. Qomolangma (Everest). *Science in China Series D-Earth Sciences* 50(7): 1097-1102.
- Wang J, Guo L L, Li J, Zhang G, Lee C S L, Li X D, Jones K C, Xiang Y R, Zhong L J (2007). Passive air sampling of DDT, chlordane and HCB in the Pearl River Delta, South China: Implications to regional sources. *Journal of Environmental Monitoring* 9(6): 582-588.
- Wang J and Leung D (2009). Applications of Ultra-performance Liquid Chromatography Electrospray Ionization Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry on Analysis of 138 Pesticides in Fruit- and Vegetable-Based Infant Foods. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry* 57(6): 2162-2173
- Wong F, Alegria H A, Bidleman T F, Alvarado V, Angeles F, Galarza A A, Bandala E R, Hinojosa I D, Estrada I G, Reyes G G, Gold-Bouchot G, Zamora J V M, Murguia-Gonzalez J, Espinoza E R (2009). Passive Air Sampling of Organochlorine Pesticides in Mexico. *Environmental Science & Technology* 43(3): 704-710.

- Wong F, Alegria H A, Jantunen L M, Bidleman T F, Salvador-Figueroa M, Gold-Bouchot G, Ceja-Moreno V, Waliszewski S M, Infanzon R (2008). Organochlorine pesticides in soils and air of southern Mexico: Chemical profiles and potential for soil emissions. *Atmospheric Environment* 42(33): 7737-7745.
- Xu D D, Deng L L, Chai Z F, Mao X Y (2004). Organohalogenated compounds in pine needles from Beijing city, China. *Chemosphere* 57(10): 1343-1353.
- Yang R Q, Yao T D, Xu B Q, Jiang G B, Zheng X Y (2008). Distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in conifer needles in the southeast Tibetan Plateau. *Environmental Pollution* 153(1): 92-100.
- Yao Y, Harner T, Blanchard P, Tuduri L, Waite D, Poissant L, Murphy C, Belzer W, Aulagnier F, Sverko E (2008). Pesticides in the atmosphere across Canadian agricultural regions. *Environmental Science & Technology* 42(16): 5931-5937.
- Yao Y, Tuduri L, Harner T, Blanchard P, Waite D, Poissant L, Murphy C, Belzer W, Aulagnier F, Li Y F, Sverko E (2006). Spatial and temporal distribution of pesticide air concentrations in Canadian agricultural regions. *Atmospheric Environment* 40(23): 4339-4351.
- Zhang G, Chakraborty P, Li J, Sampathkumar P, Balasubramanian T, Kathiresan K, Takahashi S, Subramanian A, Tanabe S, Jones K C (2008). Passive Atmospheric Sampling of Organochlorine Pesticides, Polychlorinated Biphenyls, and Polybrominated Diphenyl Ethers in Urban, Rural, and Wetland Sites along the Coastal Length of India. *Environmental Science & Technology* 42(22): 8218-8223.

EKLER

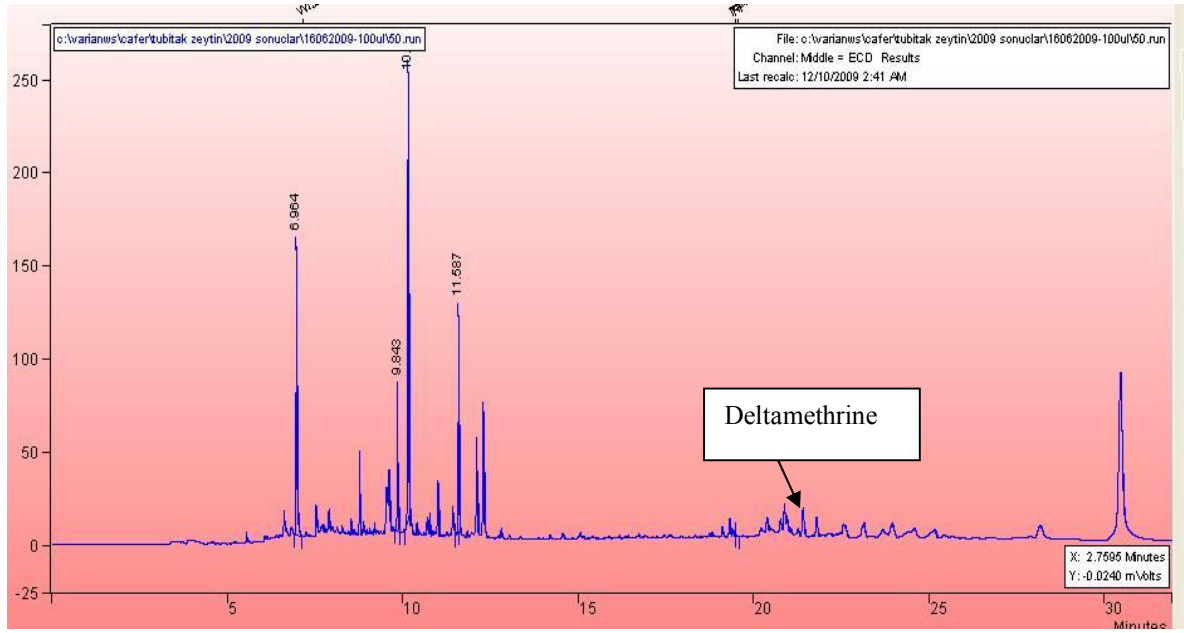
Pestisitlerin Gaz Kromatografisinde Görünümleri

EK 1



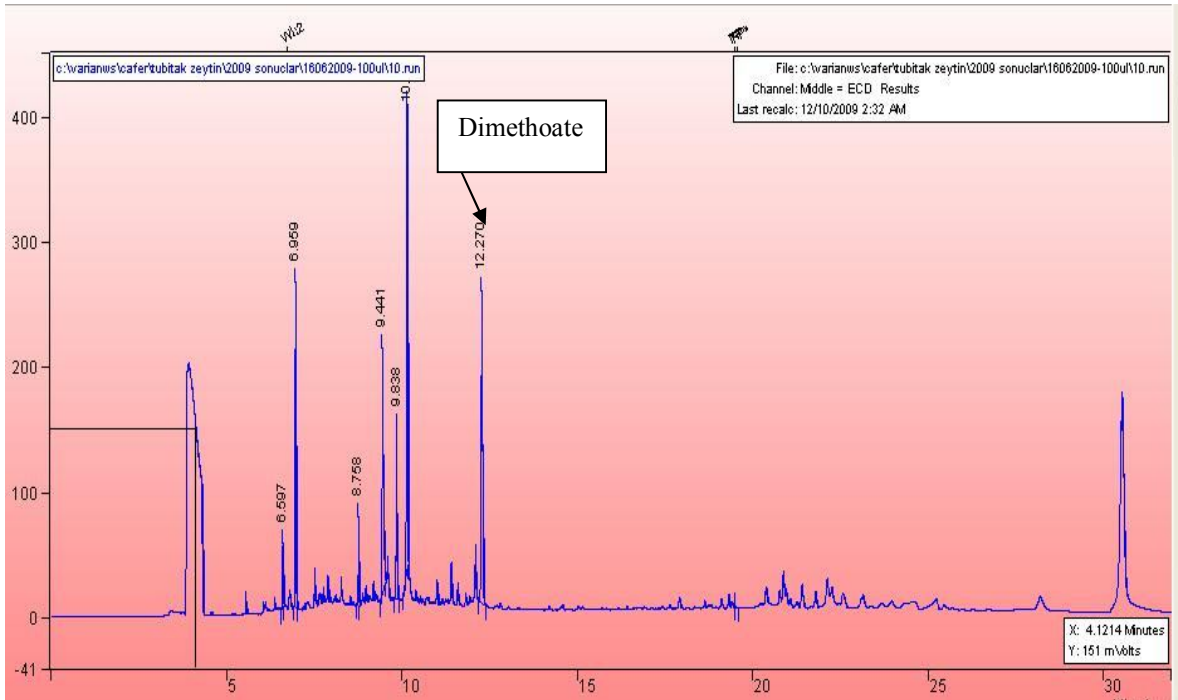
43 nolu örnekte cypermethrine'nin kromatogram görünümü

EK 2



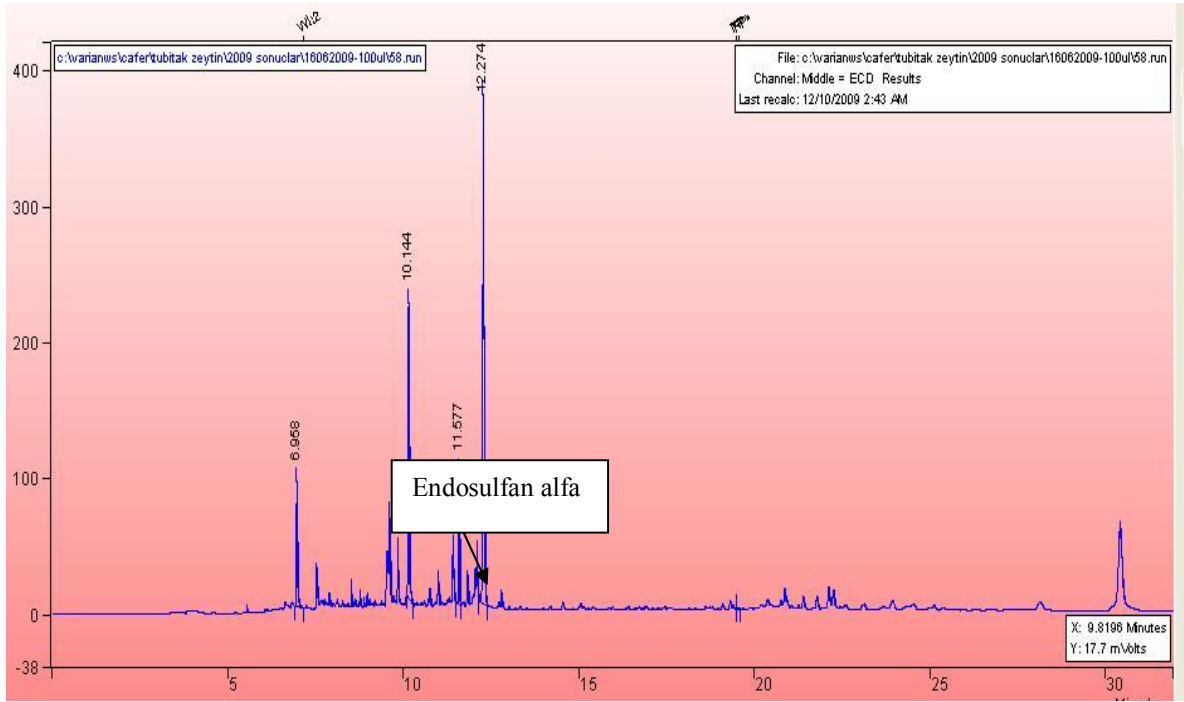
50 nolu örnekte deltamethrine'nin kromatogram görünümü

EK 3



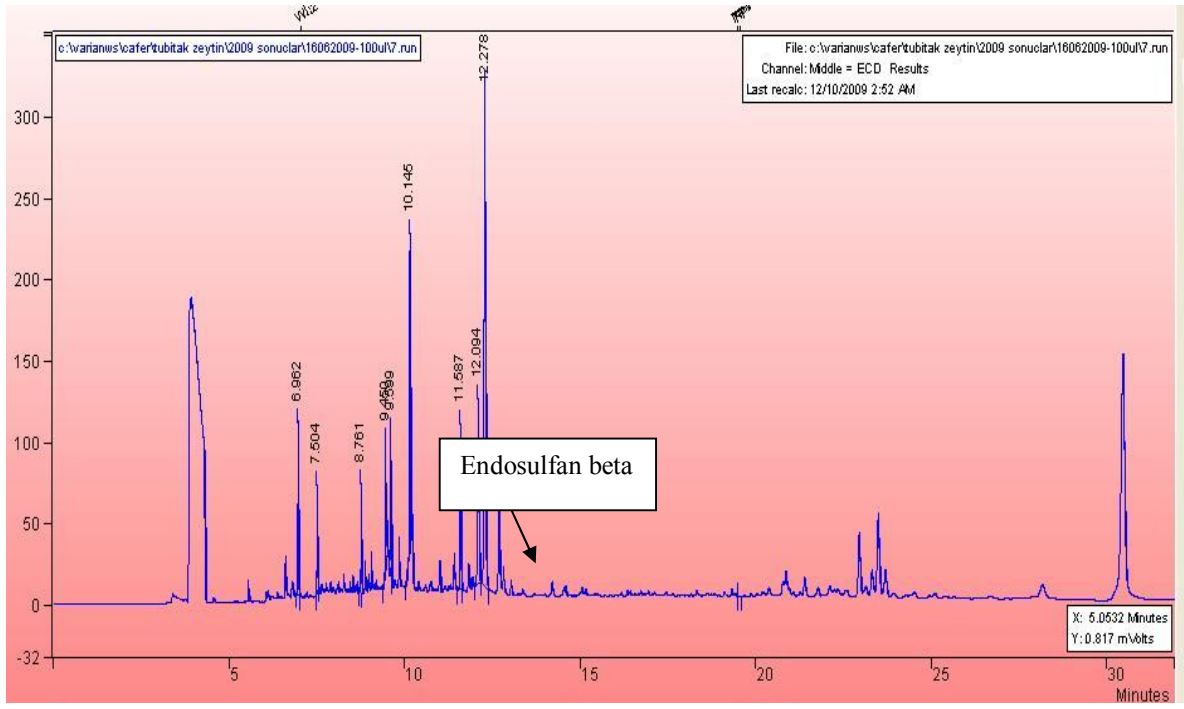
10 nolu örnekte dimethoate'nin kromatogram görünümü

EK 4



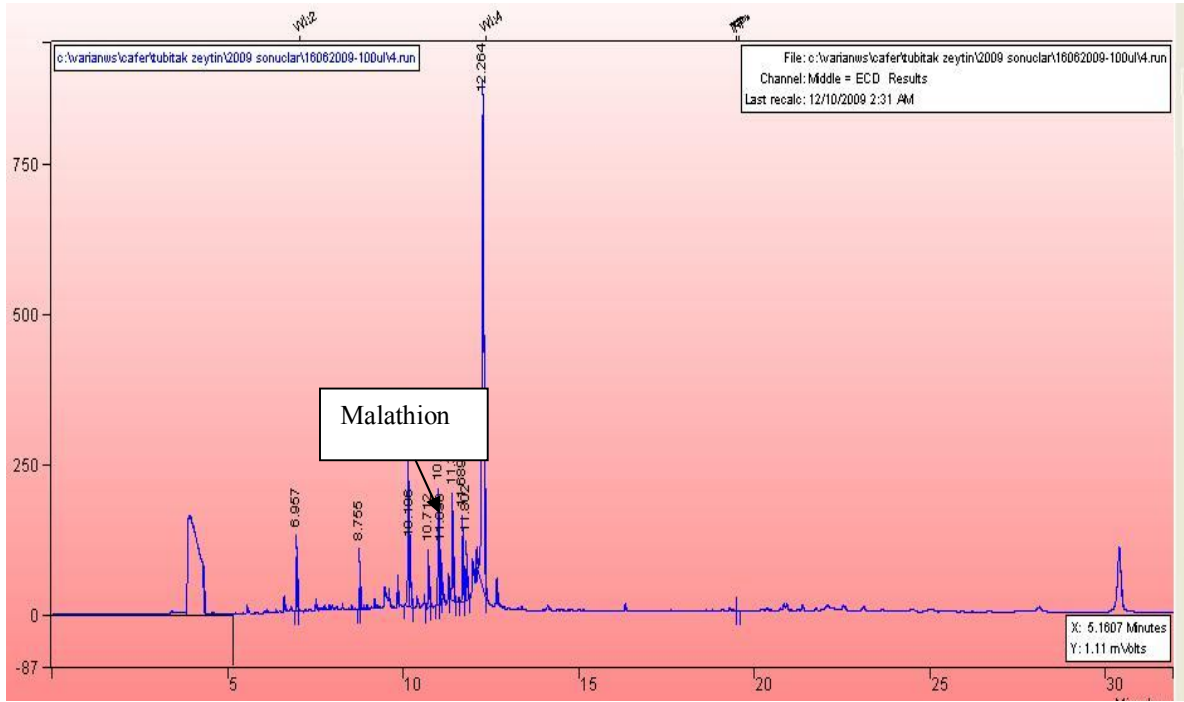
58 nolu örnekte endosulfan alfa'nın kromatogram görünümü

EK 5



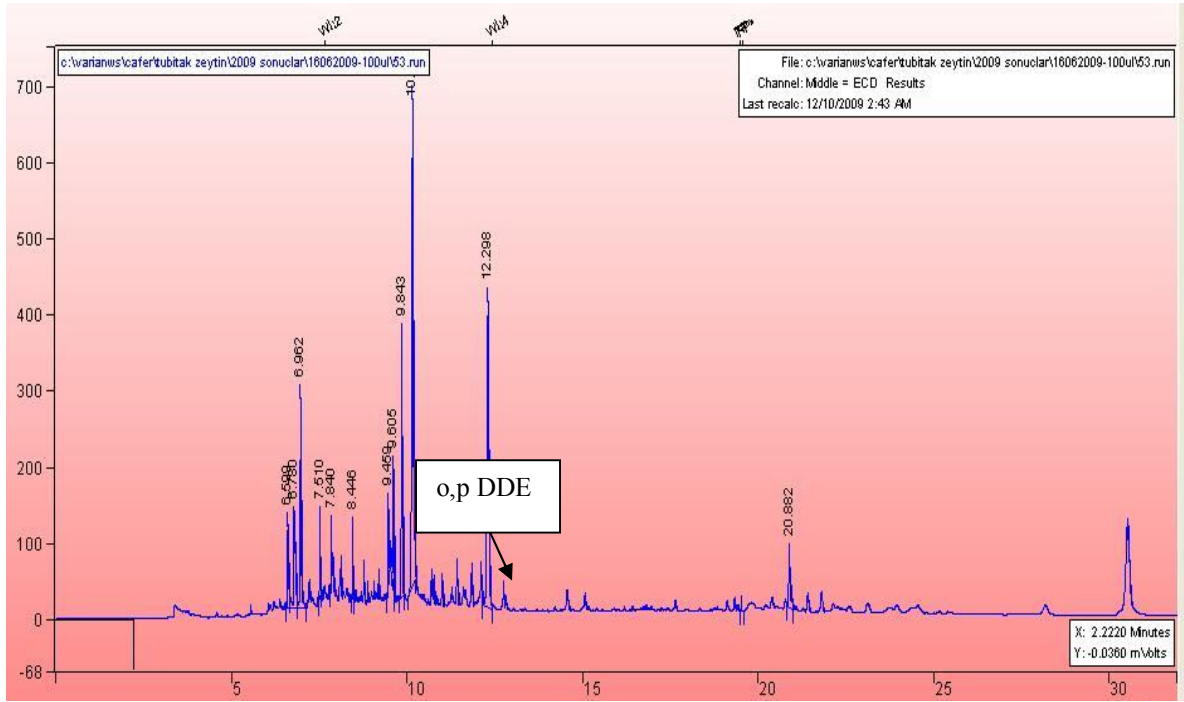
7 nolu örnekte endosulfan beta'nın kromatogram görünümü

EK 6



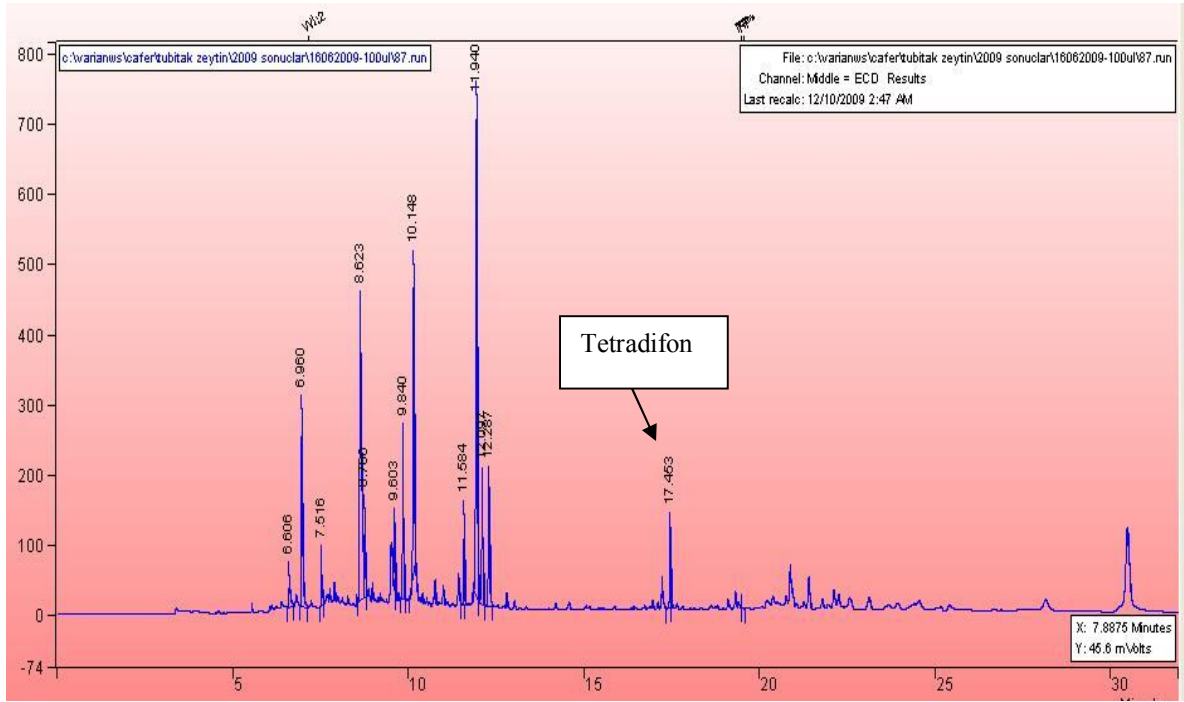
4 nolu örnekte malathion'un kromatogram görünümü

EK 7



53 nolu örnekte o,p DDE'nin kromatogram görünümü

EK 8



87 nolu örnekte tetradifon'un kromatogram görünümü

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Denizli'de doğdum. İlköğrenimimi Denizli Müftü Ahmet Hulusi İlköğretim Okulu, ortaöğrenimimi Denizli Cumhuriyet Ortaokulu ve lise eğitimimi Denizli Anafartalar Lisesi Yabancı Dil Ağırlıklı Bölümünde tamamladım. Pamukkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünden 4. sınıfta ayrıldım. Daha sonra Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümünden mezun olarak ziraat mühendisi ünvanını aldım.