



**GÜMÜŞHANE YÖRESİNDE ÜRETİLEN BALLARDA GC-MS İLE PESTİSİT
TAYİNİ**

MURAT ŞAHİN

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Erol ERÇAĞ

2023

T.C.
TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



GÜMÜŞHANE YÖRESİNDE ÜRETİLEN BALLARDA GC-MS İLE PESTİSİT
TAYİNİ

MURAT ŞAHİN

ORCID: 0000-0003-2471-1555

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Danışman: Prof. Dr. Erol ERÇAĞ

ŞUBAT-2023

Her hakkı saklıdır.

ÖZET

GÜMÜŞHANE YÖRESİNDE ÜRETİLEN BALLARDA GC-MS İLE PESTİSİT TAYİNİ

Murat ŞAHİN

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Erol ERÇAĞ

Bu tez çalışmasında Gümüşhane iline bağlı Kelkit, Şiran ve Köse ilçe köylerinden bal örnekleri alınmıştır. Bal örneklerinin Gümüşhane ilçelerinden yalnız 3 farklı ilçesinden alınmasının nedeni, bu 3 ilçenin gerek coğrafi özellikleri gerek tarımsal faaliyetleri açısından diğer ilçelere göre oldukça zengin ve benzer özellikler göstermelerindedir. Alınan bal örnekleri 2021 yılına ait çiçek ballarından oluşmaktadır. Bal örneklerinin toplanmasında ilçe merkezlerine yakın ve ilçe merkezlerinden uzak lokasyonlar dikkate alınmıştır. Bal örneklerinde pestisit kalıntı analizleri GC-MS cihazı kullanılarak yapılmıştır. Çalışmalarda bölge tarımında kullanılan Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin ve Malathion olmak üzere 4 farklı pestisit bileşeni, 20 farklı süzme çiçek balında analiz edilmiştir. Analizler, grafikler ve şekillerle görsel olarak da gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bal, GC-MS, Pestisit

ABSTRACT

PESTICIDE DETERMINATION BY GC-MS IN HONEY PRODUCED IN GUMUSHANE REGION

Murat ŞAHİN

Department of Chemistry

Master Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Erol ERÇAĞ

In this thesis study, honey samples were taken from the villages of Kelkit, Şiran and Köse districts of Gümüşhane province. The reason why honey samples were taken from only 3 different districts of Gümüşhane districts is that these 3 districts show very rich and similar characteristics compared to other districts in terms of geographical features and agricultural activities. The honey samples taken consist of flower honeys from 2021. In the collection of honey samples, locations close to the district centers and far from the district centers were taken into account. Pesticide residue analyzes in honey samples were made using GC-MS device. In the studies, 4 different pesticide components, namely Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin and Malathion used in regional agriculture, were analyzed in 20 different strained flower honey. Analyzes are also shown visually with graphs and figures.

Keywords: Honey, GC-MS, Pesticide

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER DİZİNİ.....	viii
KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
TEŞEKKÜR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	3
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	7
1.3 Çalışmanın Önemi.....	7
2.KURAMSAL TEMELLER	9
2.1 Bal.....	9
2.1.1 Balın Çeşitleri.....	9
2.1.2 Balın Bileşimi.....	11
2.2 Pestisitler.....	13
2.2.1 Pestisit Türleri	15
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER	22
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	22
3.2 Balda Bulunan Pestisit Analiz Yöntemleri.....	23
3.2.1. Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi (GC-MS) Yöntemi	23
3.3 Kalibrasyon Hesaplama Yöntemleri	31
3.3.1. Standart Ekleme Metodu.....	31
3.3.2. İki Ölçmeyle ve Çok Ölçmeyle Yapılan Hesaplama Yöntemleri.....	32
3.3.3. İç Standart Metodu	36
3.4 Hesaplanan Sonuçların Standart Sapması	37
3.5 Deneyin Yapılışı	38
3.5.1.1 Stok Çözeltisinin Hazırlanması	38
3.5.1.2 Deneyin Yapılışı Aşamaları	38
3.6 Numunelere Ait Alan – Konsantrasyon Grafikleri	42
3.7 Analizler.....	82

4. SONUÇ VE ÖNERİLER	83
KAYNAKLAR	900
EK-1 1-20 Numaralı Örneklerle Ait Yoğunluk Zaman Grafikleri.....	94-173
EK-2 1-20 Numaralı Örneklerle Ait Kromatogram Grafikleri.....	174-253



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1. A.B.D'de, 490 bal örneği ile yapılan analizler sonucu elde edilen ortalamalara göre, balın bileşimini göstermektedir	12
Çizelge 2. 2. Cyfluthrin pestisitinin genel özellikleri	17
Çizelge 2. 3. Cypermethrin pestisitinin genel özellikleri	19
Çizelge 2. 4. Deltamethrin pestisitinin genel özellikleri	20
Çizelge 2. 5. Malathion pestisitinin genel özellikleri	21
Çizelge 3. 1. Shimadzu GC-MS TQ8040 cihazı deneysel parametreleri	28
Çizelge 3. 2. Fırın sıcaklık programı değerleri	28
Çizelge 3. 3. GCMS-TQ8040 cihazı deneysel parametreleri	28
Çizelge 3. 4. Malathion pestisitinin deneysel değerleri	29
Çizelge 3. 5. Cyfluthrin pestisitinin deneysel değerleri	29
Çizelge 3. 6. Cypermethrin pestisitinin deneysel değerleri	29
Çizelge 3. 7. Delthamethrin pestisitinin deneysel değerleri	30
Çizelge 3. 8. Cyfluthrin bileşiğine ait alan – konsantrasyon (ppm) grafiği	40
Çizelge 3. 9. Cypermethrin bileşiğine ait alan – konsantrasyon (ppm) grafiği	40
Çizelge 3. 10. Deltamethrin bileşiğine ait alan – konsantrasyon (ppm) grafiği	41
Çizelge 3. 11. Malathion bileşiğine ait alan – konsantrasyon (ppm) grafiği	41
Çizelge 3. 12. Pestisit analizi yapılan ilçelerin ve köylerin bilgileri	82
Çizelge 4. 1. Balların analizi sonucu bulunan pestisitler, alıkonma süreleri ve iyon geçişi	83
Çizelge 4. 2. Pestisitlerin gözlenebilme ve tayin sınırları (ppm)	83
Çizelge 4. 3. Ballarda tespit edilen Cyfluthrin pestisitinin miktarı (ppm)	84
Çizelge 4. 4. Ballarda tespit edilen Cypermethrin pestisitinin miktarı (ppm)	84
Çizelge 4. 5. Ballarda tespit edilen Deltamethrin pestisitinin miktarı (ppm)	85
Çizelge 4. 6. Ballarda tespit edilen Malathion pestisitinin miktarı (ppm)	86
Çizelge 4. 7. Cyfluthrin bileşiğinin akut toksisite değerleri (ppm) ve ballarda bulunan analiz değerleri (ppm)	87

Çizelge 4. 8. Cypermethrin bileşiminin akut toksisite değerleri (ppm) ve ballarda bulunan analiz değerleri (ppm).....	88
Çizelge 4. 9. Deltamethrin bileşiminin akut toksisite değerleri (ppm) ve ballarda bulunan analiz değerleri (ppm).....	88
Çizelge 4. 10. Malathion bileşiminin akut toksisite değerleri (ppm) ve ballarda bulunan analiz değerleri (ppm)	89



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. Cyfluthrin pestisitinin kimyasal yapısının 3 boyutlu gösterimi	17
Şekil 2. 2. Cypermethrin pestisitinin kimyasal yapısının 3 boyutlu gösterimi.....	18
Şekil 2. 3. Deltamethrin pestisitinin kimyasal yapısının 3 boyutlu gösterimi.....	20
Şekil 2. 4. Malathion pestisitinin kimyasal yapısının 3 boyutlu gösterimi	21
Şekil 3. 1. Pestisit mix karışım sertifikası	22
Şekil 3. 2. GC-MS sisteminin ana bileşenlerinin şematik çizimi	26
Şekil 3. 3. Bir GC ya da GC-MS'den kromatogram çıktısı.....	26
Şekil 3. 4. GC-MS cihazı örnek resimleri	27
Şekil 3. 5. GC-MS cihazı ön ekranı.....	27
Şekil 3. 6. Standart ekleme yöntemi için kalibrasyon grafiği örneği	31
Şekil 3. 7. Deneyin yapılış aşamaları	34
Şekil 3. 8. A'nın Vs fonksiyon grafiği.....	35
Şekil 3. 9. Dedektör sinyali- Zaman grafiği	36
Şekil 3. 10. Matematiksel işlemlerde sonuçların standart sapması	38
Şekil 3. 11. Alınan 20 farklı bal numunesi görseli	39
Şekil 3. 12. Alınan 20 farklı bal numunesi görseli	39

SİMGELER DİZİNİ

°C	Celsius
C _S	Standardın konsantrasyonu
C _X	Alınan örnek içindeki analitin hacmi
DNS-Cl	Dansil klorür
k	Orantı sabiti
NBD-Cl	4-kloro-7-nitrobenzo okza diazol
NBD-F	4-Fluoro-7-nitrobenzofurazan
NPD	Nitrojen fosfor
ppm	Parts per million
R _{X/S}	Response Faktörü
TCNQ	7,8,8-tetrasiyanoquinodimetan
TNBS	Pikril sülfonik asit
V _S	Standardın hacmi
V _T	Balonun toplam hacmi
V _X	Örneğin hacmi

KISALTMALAR DİZİNİ

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AFC	Akış kontrolörü (AFC)
ch	Channel
cm	Santimetre
CI	Chemical İonization
CP	Cypermethrin
dak	Dakika
EAI	Electronic Associates, Inc.
ECD	Elektron Yakalama
EI	Electron İonization
EPA	Environmental Protection Agency
ESI	Electro Sprey İonization
FAO	Food and Agriculture Organization
FID	Flame ionization dedector
FID	Alev iyonizasyon
g	Gram
GC-MS	Gas Chromotografy-Mass Spectrometry
HPLC-MS	Yüksek Basınçlı Likit Kromatografi-Kütle Spektrofotometri
kg	Kilogram
kPa	Kilopaskal
kV	Kilovolt
L	Litre
LC-MS	Liquid Chromotografy-Mass Spectrometry
m/z	Mass number / charge number
mg	Mikrogram
mg	Miligram
MKL	Maksimum Kalıntı Limiti
mL	Mililitre
mm	Milimetre
MRM	Multiple Reaction Monitoring
ng	Nanogram
NPTN	Ulusal Pestisit Telekomünikasyon Ağı Advanced Scan Speed Protocol

s	Saniye
SD	Standart Sapma
SPE	Katı Faz Ekstraksiyon
SPME	Solid-phase microextraction
VOC	Volatile Organic Compounds



TEŞEKKÜR

Lisans mezuniyetimden uzun zaman sonra, hayalim olan yüksek lisans tezimi tamamlamanın gurur, mutluluk ve heyecanını yaşıyorum. Tez çalışmamın tamamlanmasında bilgisi, sabrı, anlayışı ve yol göstericiliği ile bana her türlü yardım ve desteği sağlayan danışman hocam Prof. Dr. Erol ERÇAĞ başta olmak üzere bu noktaya gelmemde emeği olan anneme, babama ve eşime , analiz çalışmalarımda bana her türlü desteği sağlayan Ekoteks Laboratuvar ve Gözetim Hizmetleri A.Ş. Genel Müdürü Nilgün ÖZDEMİR, İşletme Müdürü Sevim ATMACA RAZAK ve Laboratuvar Şefi Ebru ÇAKIR'a en derin duygularıyla teşekkür ederim.

Murat ŞAHİN

Şube Müdürü

1. GİRİŞ

Arıcılık, tüm dünyada yaygın olarak yapılan ve ülkemizde de gelişme gösteren bir sektördür. Arıcılık faaliyetlerinin sonucu olarak üretilen bal, polen, arı sütü ve propolis gibi ticari ürünler gerek iç piyasada gerekse dış piyasada pazar bulabilmekte ve ülke ekonomisine önemli katkılar sağlamaktadır. Çiçek balının; içerdiği vitaminler (B1, B2, C, E, K), flavanoidler, fenolikler ve diğer bileşenleri ile antioksidan özelliği vardır. Ayrıca her yönü ile önemli bir gıda olup koruyucu olarak da kullanılmaktadır (Canbay H.S. ve ark., 2012).

Bal, arılar tarafından farklı kaynaklardan yararlanılarak elde edilen ve dünyada birçok bölgede üretilebilen ortak bir besin maddesidir. Arıcılık ürünleri içerisinde yer alan bal; gerek üretim gerekse de önemli bir girdi kaynağı olmakla beraber, üreticileri için de temel bir geçim kaynağıdır (Bağcı H. vd., 2021).

Bitkilerdeki çiçek özü ya da bitkilerin canlı bölümlerinden yararlanarak çeşitli böcek türlerinin (*Marchalina hellenica*) serbest bıraktığı ürünlerin, bal arıları (*Apis mellifera* L.) tarafından toplanarak vücutlarında değiştirip petek gözlerine aktardığı ve bu gözlerde olgunlaşım oluşan bir üründür. Bu ürün (bal), insanların sağlığı ve beslenmesi açısından son derece önemlidir (Bağcı H. vd., 2021).

Bal, insan beslenmesinde enerji kaynağı olup özel tat ve kokusu ile de önemli bir gıda maddesidir. Balın bileşiminde vitaminler, mineraller, organik asitler ve enzimler bulunmaktadır. Bal; sindirimi kolay, besleyici ve birçok hastalığa karşı koruyucu ve tedavi edici özelliği nedeniyle fonksiyoneldir. Balın antioksidan potansiyeli, bağırsak hareketlerini geliştirmesi ve prebiyotik etkisinin olduğu belirtilmektedir. (Özmen ve Aklın 2006)

Kimyasal açıdan balın yaklaşık %80'i farklı şeker gruplarından (%35 glukoz, %40 fruktoz, %5 sukroz), %17'si sudan, %3'ü enzimler başta olmak üzere, glukonik asit, amino asitler, lakton, fenol bileşikleri, mineraller ve çeşitli vitaminler gibi 180 civarında farklı maddeden oluşmaktadır (Bağcı H. vd., 2021).

Arı ürünlerinin uzun yıllardır ilgi görmesinin nedeni içerdiği vitamin ve minerallerin insan sağlığı ve gelişimi üzerine olan etkisidir. Arı ürünleri içerisinde en çok bilinen ve tüketilen bal, insan beslenmesindeki faydalarının dışında, hastalıklardan koruyucu ve iyileştirici özelliklere de sahiptir. Balın kimyasal özelliklerine bağlı olan tedavi edici

özellikleri arıların bulunduğu bölgedeki bitki çeşitliliğine göre değişiklik göstermektedir (Bağcı H. vd., 2021).

Arıların ürettiği bal ve türevleri toplumda birçok hastalığın iyileştirilmesi için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Bağcı H. vd., 2021).

Arıcılık, insanın bitki kaynaklarını, arıyı ve emeğini kullanarak, var oluşundan bu yana beslenme ve sağlığı koruma amacıyla kullanılmaktan vazgeçemediği bal, polen, arı sütü, arı zehiri, balmumu gibi ürünler yanında, bugün arıcılığın önemli gelir unsurlarından olan ana arı, oğul, paket arı gibi canlı materyal üretme faaliyetidir. Arıların tozlaşmadaki etkin rolü de düşünülürse arıcılığın tarım sektörü içerisinde asla küçümsenmemesi gerçeği ortaya çıkar (Bağçe A., 2009).

Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliği'nde (2005/49) katkısız bir balda bulunması gereken nitelikleri ve sınırları belirtilmiştir. Maksimum Kalıntı Limiti (MKL) bir gıda maddesinde, ilaçlardan kaynaklanan bulunabilecek en yüksek kalıntı konsantrasyonudur (mg/kg). Hayvansal Kökenli Gıdalarda Veteriner İlaçları MKL Tebliği'ne göre bazı ilaçlar için MKL belirlenmiştir. Maksimum Kalıntı Limiti belirlenmemiş ilaçlar için; Su Ürünleri, Kanatlı Hayvan ve Etleri, Bal ve Çiğ Sütte Kalıntı İzleme Genelgesi (Genelge No: 2006/05) uygulanmaktadır. Analizlerin tespit limiti Avrupa Birliği tarafından 10 ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$) olarak kabul edilmektedir (Bağcı H. vd., 2021).

Tarımsal üretimde, bitkilere zarar veren pek çok hastalık etmeni ve zararlı vardır. Bu zararlılardan korunmak ve tarımsal verimi arttırmak amacıyla kimyasal mücadele yapılmakta yani zirai ilaç kullanılmaktadır. Pestisit adı verilen bu maddeler zararlıları ve hastalık etmenlerini yok eder. Bu gıdaların tüketilmesi halinde, zamanla insanların vücudunda birikerek kansere yol açmaktadır. Bu nedenle pestisit analizi çok önemlidir. Bitkisel ürünlerde bir tarım ilacının bulunabileceği en yüksek miktar "maksimum kalıntı düzeyi" (Maximum Residue Limit, MRL) belirlenmiştir. Maksimum kalıntı düzeyinin altındaki miktarlarda insanlar tarafından alındığında o tarım ilacının insan sağlığı açısından zararsız olduğu varsayılmaktadır (Tarım ve Orman Bakanlığı Ankara Gıda Kontrol Laboratuvarı., 2018).

Bugün, arı hastalıkları için kullanılan ve balda kalıntı bırakan ilaçların kullanılması önlenmelidir. Çünkü ihraç edilen ballar geri dönmekte ve maddi kayba neden olmaktadır, aynı zamanda kendi insanlarımızda bu balları tüketmektedir. Bu durum ihracatın yaklaşık 5 kat düştüğünü göstermektedir. Balda temel kirlilik kaynakları ne yazık ki arıcılık

uygulamalarından kaynaklanmaktadır. Bunlar Varroa'ya (arı biti olarak bilinen parazitsel hastalık oluşturuucu), karşı kullanılan pestisitler, yavru çürüklüğü hastalıklarına karşı kullanılan antibiyotikler ve büyük mum güvesine (*Galleria mellonella*) karşı kullanılan naftalindir. Balda, pestisit, antibiyotik ve özellikle polisiklik aromatik hidrokarbonlar üzerine yapılan araştırmaların oldukça az olduğu anlaşılmaktadır (Toptancı İ., 2013).

Son yıllarda bal çevre kirliliğinin bir biyo-belirteci olarak kullanılması nedeniyle çalışma konusu olarak tercih edilmiştir. Bu çalışmada, Gümüşhane yöresinde, kent merkezlerine yakın ve kent merkezlerinden uzak ayrı lokasyonlardan, alınan bal örnekleri, cam numune kaplarında, analiz yapılıncaya kadar steril kaplarda kapalı bir yerde ve 20 °C ortamda muhafaza edilmiştir. Bal örneklerinde, pestisit analizi gaz kromatografi - kütle spektrofotometresi (GC/MS) cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Bu örnekler üzerinde yapılan analizlerle pestisitlerin varlığı belirlenmeye çalışılmıştır (Mutlu C. ve ark, 2017).

1.1 Literatür Özeti

Polat vd. (2019), yaptıkları çalışmalarda, pestisit kullanımının bal arısı sağlığına ve ürünlerine etkisini şu şekilde özetlemişlerdir; "Küresel pestisit kullanımının, hayvanlar ve insanların hastalık vektörlerini kontrol altına almak ayrıca hayvansal ve bitkisel üretimini artırma amacıyla son senelerde etkileyici bir biçimde artmış olduğunu dile getirmişlerdir. Bu artışla toprakta, suda, hayvansal veya bitkisel ürünlerde pestisit kalıntılarına, hedef dışı canlılar üstünde kötü etkilere, çevre kirliliklerine ve zararlılarda ise direncin gelişmesine sebep olduğunu yazmışlardır. Bu atılımlar doğrultusunda öncelikle bal arıları olmak kaydıyla polinatörlerin, çoğu bakımdan ekosistem için bilakis kilit taşı tür konumunda olduğunu anlatmışlardır. Fakat son dönemlerde kullanımı ivmeyle artış gösteren pestisitler, bal arıları ve diğer polinatör canlılar için bir tehdit niteliğinde oluşturduklarını da es geçmemişlerdir. (Polat vd.,2019)

Ünal vd. (2010), yaptıkları araştırmada, Türkiye'deki 2006-2010 yılları arasında, bal arılarında görülen ölümler sonrasında tespit edilen pestisitleri araştırmışlardır. Bu araştırmalarında Pendik Veteriner Kontrol ve Araştırma Enstitüsü, Farmakoloji-Toksikoloji Bölümü Laboratuvarı'nda, şüpheli arı ölümleri sonucunda yapılan pestisit analiz sonuçlarını değerlendirmişler ve arıcıların bilgilendirilmesini amaçlamışlardır. Başvurusu yapılan arı ölümleri İstanbul, Edirne, Kırklareli, Tekirdağ, Bilecik, Afyonkarahisar ve Samsun'da görülmüştür. 16 olası zehirlenme vakasında, arı, petek, ayçiçeği, ot ve ağaç yaprağı gibi

maddelerde pestisit analizlerini yapmışlardır. Analizler doğrultusunda, Gaz Kromatografi (GC), ECD, NPD ve FID dedektörleri, Gaz Kromatografi- Kütle Spektrometre GC-MS; Likit Kromatografi (LC) ve Likit Kromatografi - Kütle Spektrometre (LC-MS) detektörüyle LC/MS/MS cihazlarını kullanarak kalitatif şekilde yapmışlardır. Analizlerin ışığında 15 insektisit, 6 naftalin, 3 herbisit, 1 fungusit, 1 antiseptik/dezenfektan ve 1 adet büyüme hormonunu tespit etmişlerdir. Tüm bu bilgiler doğrultusunda, arı yetiştiricilerinden alınan bilgiler ve laboratuvar analizlerine göre, arılarda, peteklerde ve diğer numunelerde görülen pestisitlerin , bal arılarının ölüm sebeplerinde çok mühim bir rol oynayabilecekleri çıkarımına varmışlardır. (Ünal vd.,2010)

Canbay vd. (2012), çalışmalarında Isparta ilindeki bazı pestisitlerin bal üzerindeki analizlerini yapmışlardır. Pestisit analizlerini, katı faz ekstraksiyon (SPE) aşamasından sonra, gaz kromatografi/azot fosfor dedektörünü (GC/NPD) kullanarak gerçekleştirmişlerdir. 10 tane pestisit kalıntısının analizini, 20 tane örnekle yapmışlardır. Çalışılan pestisitlerin, GC/NPD yöntemiyle elde ettikleri dedeksiyon limitlerini 0.5-3.50 ng/g arasında olduğunu gözlemlemişlerdir. Elde ettikleri geri kazanım değerleri ise %84,4 ile %90,8 aralığında olduğunu tespit etmişlerdir. Chlorpyrifos (0,024 ng/g), Diazinon (0,021 ng/g), Ethion (0,046 ng/g), Cypermethrin (0,021 ng/g), Deltamethrin (0,019 ng/g) ve Malathion (0,020 ng/g) kalıntılarını bal numunelerinde tespit etmişlerdir. (Canbay vd.,2012)

Yrd. Doç. Dr. Özdemir (2016), T.C. Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Biriminin yürütücüsü tarafından Tekirdağ İli Çevresinde Toplanan Bal Örneklerinde Neonikotinoid Pestisit Kalıntılarının Araştırılması Projesi Sonuç Raporuna göre Tekirdağ ili çevresinde toplanan bal örneklerinde neonikotinoid pestisit kalıntılarının araştırılmasını amaçlamışlardır. Tekirdağ ve bağlı ilçe merkezlerinde bulunan bal üreticilerinden 33 adet bal numunesi almışlardır. Alınan bal numuneleri, likit-likit ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte edilip daha sonra, analizler Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezindeki Yüksek Basıncılı Likit Kromatografi-Kütle Spektrofotometri (HPLC-MS/MS) cihaz yardımıyla gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen çıkarımlara göre, analiz edilen ballarda, en fazla kalıntı limiti üstünde herhangi bir neonikotinoid pestisit kalıntısı görememişlerdir. (Özdemir, 2016)

Seğmenoğlu vd. (2012), yazdıkları yazılarında ballarda rastlanabilen ilaç kalıntıları ve bulaşanları araştırdıklarını anlatmışlar ve özet olarak şöyle geçmişlerdir; “ Arıcılıkta ilaç kullanımı gerek tüketicilerin gerekse gıda kontrol otoritelerinin giderek daha fazla üzerinde

durmaya başladıkları kritik bir konudur. Balın imajı doğal, temiz ve sağlıklı olmasıdır. Ancak, son yıllarda üretilen ballarda yoğun bir şekilde kalıntı sorunu yaşanmaktadır. Arı ürünleri, bakım esnasında antibiyotik, akarisit gibi ilaç kalıntı kaynaklarından ve çevresel neden olarak da ağır metaller, radyoaktif maddeler, pestisitler, organik kirleticiler, patojenik bakteriler ile genetiği değiştirilmiş mikroorganizmalardan kaynaklanan bulaşanlar ile kontamine olmaktadır. Bal üretiminde standardizasyonu sağlama ve organik bal üretimine teşvik ile üretici kaliteli bal üretimine yönlendirilmelidir.” (Seğmenoğlu vd., 2012)

Çakar vd. (2019), yaptıkları çalışmada süzme ve petekli ballarını pestisit, naftalin ve antibiyotik kalıntıları bakımından karşılaştırmışlar ve bazı çıkarımlara varmışlardır. Bu çalışmada bal örnekleri içindeki pestisit, naftalin ve antibiyotik kalıntılarını belirleme ve süzme ve petekli bal örneklerini kalıntı içeriği açısından karşılaştırmayı amaçlamışlardır. Antalya ili Akseki ve İbradı ilçelerinde arı yetiştiricilerinden toplam 60 adet bal örneği almışlardır. 330 adet pestisit bileşeni, 25 adet antibiyotik bileşeni ve naftalin kalıntı analizi sıvı kromatografi tandem kütle spektrometre (LC-MS/MS) ve gaz kromatografi kütle spektrometre (GC-MS) cihazlarını kullanılarak yapmışlardır. Tek tek arıcılardan bir tanesi eski bir tanesi yeni olmak kaydıyla toplam 30 dolu çerçeve petekli bal almışlar ve her çerçeve petekli balı ikiye ayırarak yarısını süzmüşler, yarısını da petekli olarak etiketlemişler ve analiz etmişlerdir. Analizleri neticesinde, alına 330 tane pestisit ve 25 adet antibiyotik bileşeni kalıntısını hiçbir numunede bulamamışlardır. Fakat üç adet petekli bal örneğinde 3.0, 3.9 ve 8.9 µg kg-1 dozunda naftalin kalıntısını tespit etmişlerdir. Ama bu üç örnekte de naftalin kalıntı dozu, Türk Gıda Kodeksi Bal Tebliğinde naftalin için belirlenen 10 µg kg-1 dozunun altında olduğunu görmüşlerdir. Naftalinli üç çerçeve petekli balın yarısı üzerinden alınmış süzme bal numunelerinde, naftalin kalıntısına rastlanmamasını petekli balların süzme ballara nazaran naftalin kalıntısı açısından daha çok risk taşıdığını göstermekte olduğunu anlamışlardır. Analizleri sonucunda, ülkemizin ballarında bulunan kalıntı probleminin çözümüne arıcıların eğitilmesi, hızlı ve daha az maliyetli kalıntı analiz ve izleme yöntemlerinin geliştirilmesi gibi bazı uygulamaların önemli fayda sağlayacağını gözlemlemişlerdir. (Çakar vd. ,2019)

Johnson vd. (2010), Pesticides and honey bee toxicity – USA isimli çalışmalarında 1985 yılına kadar ABD'deki pestisit ve bal arısı toksisitesi tartışmaları, ekinlere uygulanan pestisitlere ve onlarda yiyecek arayan arıların kasıtsız olarak maruz kalmasına odaklanmışlardır. Bal arılarının, eklem bacaklı zararlıları olan *Acarapis Woodi* (1984), *Varroa*

Destructor (1987) ve Aethina Tumida'nın (1997) yakın zamanda ABD'ye girişi, bu zararlıları bastırmak için kasıtlı olarak arı kovanlarına pestisitlerin sokulmasıyla sonuçlandığını söylemişlerdir. Bal arılarının pestisitlere hem kasıtlı hem de kasıtsız olarak maruz kalması, kovan ürünlerinde, özellikle balmumunda kalıntılara neden olduğunu görmüşlerdir. Bu derlemeyle, ekinlere uygulanan pestisitleri, arıcılıkta kullanılan pestisitleri ve kovan ürünlerindeki pestisit kalıntılarını incelemişlerdir. Kovan ürünlerindeki pestisitlerin ve kalıntılarının koloni çöküş bozukluğu ve diğer koloni problemlerinde oynayabileceği rolü tartışmışlardır. Tek bir pestisit koloni çöküş bozukluğuna neden olduğu gösterilmemiş olsa da birden fazla pestisit maruziyetinin ek ve sinerjik etkileri bal arısı sağlığının azalmasına katkıda bulunabileceğini düşünmüşlerdir. (Johnson vd.,2010)

Ostiguy vd. (2018), Honey Bee Exposure to Pesticides: A Four-Year Nationwide Study adlı araştırmalarında bal arılarının pestisitlere maruz kalmasını ABD'de 4 senelik bir çalışmayla şöyle özetlemişlerdir; “ Bal arıları da dahil olmak üzere tozlayıcılar, çiçekli bitki türlerinin %87'sinden fazlasının başarılı bir şekilde çoğaltılmasından sorumludur: bu nedenle, dünya çapında ekosistem sağlığı ve tarım hizmetleri için hayati öneme sahiptirler. Bal arısının pestisitlere maruz kalmasını araştırmak için, altı ABD eyaletindeki 6 sabit arı kovanındaki kolonilerden 168 polen numunesi ve 142 mum peteği numunesi toplanmıştır. Bu numuneler, pestisit kanıtları için analiz edilmiştir. Her koloni aktif olduğunda iki haftada bir numuneler alınmıştır. Her bir kovandan rastgele seçilen 5 koloninin polen için örneklendiği 30 koloni içermiştir. Polen örnekleri arı kovanı tarafından ayrı bir havuzda toplanmıştır. Toplanan polende toplam 714 tespit ve toplanan mumda 1008 tespit yapılmıştır. Toplam 91 farklı bileşik tespit edilmiştir: bunlardan 79 farklı pestisit ve metabolit polende, 56'sı mumda gözlemlenmiştir. Tüm çalışma yıllarında, pestisitler, fungusitler ve herbisitler bal ve bal ürünlerinde daha sık tespit edilmiştir. Pestisitler; fungusitler ve herbisitlere göre daha sık tespit edilmiştir. Tespit edilen pestisitlerin üçte biri sadece polende bulunmuştur. Çalışma yapılan dört yılın tamamında 10 farklı çalışma grubunda bulunmuş ve bir yılda numunelerde 9 adet pestisit bulunmuştur. Yapılan çalışmada toksikolojik tepkideki sinerji, birden fazla etki grubunun aynı anda ortaya çıkmasının bir fonksiyonuysa, polen ve mum-tarak numunelerinde yüksek bir potansiyel sinerji etkisi bulunmuştur. Her bir arı kovanında yalnızca karıştırılmış polen örnekleri alındığından ve bunlar yılda yalnızca 5 koloniden elde edildiğinden, aynı arı kovanındaki koloniler arasında bal arılarına yönelik pestisit maruziyet riskindeki farklılıkları yıl ve yere göre yeterli bir şekilde değerlendirmek için daha fazla veriye ihtiyaç vardır.” (Johnson vd., 2018)

Tette vd. (2016), Pesticides in honey: A review on chromatographic analytical methods adlı makalelerinde baldaki pestisitleri kromatografik yöntemlerle inceleme yapmışlar ve şöyle aktarmışlardır; “ Bal, besleyici ve antimikrobiyal özelliklerinden dolayı yüksek tüketimi olan bir üründür. Bununla birlikte, kovanlarda veya mahallelerdeki ekin alanlarında veba tedavisinde kullanılan pestisit kalıntıları, kalitesini bozabilir. Bu nedenle, gıda üretimine yönelik artan talep nedeniyle pestisitlerin kullanımı son yıllarda önemli ölçüde arttığından, baldaki bu kirleticilerin belirlenmesi esastır. Ayrıca baldaki pestisitler çevresel kontaminasyonun bir göstergesi olabilir. Bu bileşiklerin baldaki konsantrasyonu genellikle eser seviyelerde olduğundan ve aynı anda birkaç pestisit bulunabildiğinden, oldukça hassas ve seçici tekniklerin kullanılması gerekir. Bu bağlamda, minyatürleştirilmiş numune hazırlama yaklaşımları ve kütle spektrometrisine bağlı sıvı veya gaz kromatografisi en önemli analitik teknikler haline gelmiştir. Bu çalışmada, balda pestisit tayini ile ilgili, numune hazırlama ve ayırma/tespit yöntemlerine ve ayrıca geliştirilen yöntemlerin dünya çapındaki uygulamalarına odaklanan son çalışmaları sunulmuştur. (Tette vd. 2016)

1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu tez çalışmasında GC-MS yöntemi ile Gümüşhane yöresinde kullanılan pestisitlerin, Gümüşhane yöresinde farklı lokasyonlarda arıcılık yapan arıcılardan alınan bal numunelerinde pestisit olup olmadığını incelenmiştir. Bulunacak pestisitlerin bal üzerindeki miktarlarının gözlemlenmesi amaçlanmıştır.

1.3 Çalışmanın Önemi

GC-MS analizleri, analitik ayırma teknikleri amacı ile yaygın olarak kullanılmaktadır. GC-MS tekniği çeşitli maddelerin saflaştırma, ayırma ve tayinlerinde vazgeçilmez cihaz olmuştur. Yaygın kullanıma sebepleri duyarlılığı, kantitatif tayinlere kolaylıkla uyarlanabilir olması, uçucu olmayan veya sıcaklıkla kolayca bozunabilen bileşiklerin ayrılmasına uygunluğudur. En önemlisi ise sanayinin birçok bilim dalının ve toplumun birinci derecede ilgilendiği maddelere geniş bir şekilde uygulanabilirliğidir. Bu tip bileşiklere örnek olarak amino asitler, proteinler, nükleik asitler, karbonhidratlar, ilaçlar ve pestisitler verilebilir.

GC-MS ile geliştirilen yöntemler birçok ilaç etken madde analizi için yaygın olarak kullanılmaktadır. GC-MS cihazlarının, maddenin yapısına göre ve analiz hassasiyetine göre birçok dedektör çeşidi bulunmaktadır. Bu dedektörlerden ilaç etken madde analizi için kullanılan en yaygını fluorimetrik dedektördür. Fluorimetrik dedektörle maddelerin fluoresans

ölçümlerine dayanılarak ölçüm yapılmaktadır. Amin grubu içeren ilaç etken maddelerinin analizleri için geliştirilen yöntemler genellikle türevlendirme belirteci olarak isimlendirilen ajanlar ile etken madde reaksiyonuna dayanmaktadır.

Amin grubu içeren ilaç etken maddelerinin türevlendirilmesine dayanan spektrofotometrik, spektroflorimetrik ve kromatografik yöntemlerle yapılan miktar tayini analizlerinde 5-dimetilamino-naftalen-1-sülfonil klorür (dansil klorür (DNS-Cl)), 4-kloro-7-nitrobenzo okza diazol (NBD-Cl), 4-Fluoro-7-nitrobenzofurazan (NBD-F), pikril sülfonik asit (TNBS), 7,7,8,8-tetrasiyanoquinodimetan (TCNQ) gibi spesifik belirteçler kullanılmaktadır. NBD-Cl belirteci primer ve sekonder aminlerle türev reaksiyonlarında sarı renkli şiddetli floresans özellik gösteren türevler oluştururken DNS-Cl belirteci şeffaf renkli türevler oluşturur. Reaksiyonların sulu ortamlarda yürümesi, belirteçlerin aşırısının tayinine zarar vermemesi ve çok az miktarlarda aminlerle yürümesi önemli avantajlarındandır. Yapılan literatür çalışmalarında NBD-Cl aminlerle alkali pH'larda ve sıcakta reaksiyon verdiği ve oluşan ürünün reaksiyon ortamından organik bir çözücü ile ekstre edildiği görülmektedir. DNS-Cl belirteci de NBD-Cl gibi primer, sekonder aminlerin ve hidroksil grubu içeren bileşiklerin reaksiyonlarında kullanılan ve ilaç etken madde ile oluşan ürünün reaksiyon ortamından organik bir çözücü ile ekstre edildiği spesifik bir belirteçtir. DNS-Cl belirteci ile türev reaksiyonları daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Bal

Bal arıları ve diğer bazı arılar tarafından yapılan tatlı, kıvamlı bir besin maddesidir. Arılar, bitkilerin şekerli salgılarından (çiçek nektarı) veya diğer böceklerin salgılarından (örneğin özsu) yetersizlik, enzimatik aktivite ve suyun buharlaşması yoluyla bal üretirler (Vinç E, 1990; Christoph, 2020).

Bal arıları balı petek denilen balmumu yapılarında depolarken, iğnesiz arılar balı balmumu ve reçineden yapılmış kaplarda depolar (Vinç E, 1990; Christoph., 2020; Crane ve ark. 1984). Bal arıları (*Apis cinsi*) tarafından üretilen bal çeşidi, dünya çapında ticari üretimi ve insan tüketimi nedeniyle en iyi bilinen bal çeşididir. Bal, yabani arı kolonilerinden veya evcilleştirilmiş arıların kovanlarından toplanır; bu, arıcılık veya arıcılık olarak bilinen bir uygulamadır (acımasız arılar durumunda meliponikültür) (Grüter vd., 2020).

Bal, tatlılığını monosakkaritler fruktoz ve glikozdan alır ve sükroz (sofra şekeri) ile yaklaşık olarak aynı nispi tatlılığa sahiptir (Crane vd., 1999; Ulusal Bal Kurulu, 2012). On beş mililitre (1 ABD yemek kaşığı) bal, yaklaşık 190 kilojul (46 kilokalori) gıda enerjisi sağlar (Oregon Eyalet Üniversitesi, 2012). Tatlandırıcı olarak kullanıldığında pişirme için çekici kimyasal özelliklere ve ayırt edici bir tada sahiptir (Crane, 1999). Çoğu mikroorganizma balda üremez, bu nedenle mühürlü bal binlerce yıl sonra bile bozulmaz (Ulusal Besin Veritabanı, 2015; Geiling vd., 2013).

Bal kullanımı ve üretimi, eski bir faaliyet olarak uzun ve çeşitli bir tarihe sahiptir. İspanya'daki Cuevas de la Araña'daki birkaç mağara resmi, en az 8.000 yıl önce bal arayan insanları tasvir ediyor (Prescot vd., 1999; Quezada-Euan vd., 2018). Büyük ölçekli meliponikültür Mayalar tarafından Kolomb öncesi zamanlardan beri uygulanmaktadır (Christoph, 2020; Quezada-Euan vd., 2018).

2.1.1. Balın Çeşitleri

Türkiye'nin uygun ekolojisi ve zengin florası arıcılık için ideal bir ortam yaratır. Çünkü tüm Avrupa'da 12.000 civarında bitki türü varken, sadece Türkiye'de 10.000 dolayında bitki türü bulunmaktadır. Türkiye'de yabani olarak veya kültüre alınan yaklaşık 300 türün nektarlı bitki olduğu ve arıcılık açısından önem taşıdığı bilinmektedir. Dünyada

belirlenmiş ballı bitki türlerinin %75'i ülkemizde bulunmaktadır. Bunların içinde birçok türün doğal olarak yayılış göstermesi arıcılık için önemli bir özelliktir (Toptancı, 2013).

Arıcılık, çeşitli tarım kolları ile uyumlu bir şekilde yürütülebilen ve toprağa bağlı kalınmaksızın yapılabilen bir yetiştiricilik koludur. Birçok bitki üretimi, arıcılık ile birlikte ve karşılıklı yarar sağlayarak sürdürülebilir. Deniz seviyesinden binlerce metre yüksekte, yani bitki ve çiçeğin bulunduğu her yerde arıcılık yapılabilir. Ülkemizde çiçeklenme zamanlarının hemen hemen bütün yıla yayılmış olması, kovan üretimi için gerekli malzemenin bulunması, arıya ve bala önem verilmesi, iş gücünün bulunması, önemli bir yatırım gerektirmemesi ve toprağa bağlı kalınmaksızın yapılabilmesi, arıcılığın önemini gittikçe artırmaktadır. Türkiye kovan sayısı, bal üretimi bakımından birçok ülkeden ileri durumdadır. Ayrıca üretilen ballar dünyanın kaliteli balları arasındadır. Ancak kovan başına üretim miktarı oldukça düşük ve dünya ortalamasının gerisindedir (Toptancı, 2013).

Çam balı diğer bal çeşitleri içinde özel bir yeri olup, kızılçam (*Pinus brutia*) üzerinde yaşayan çam pamuklu koşnili (*Marchalina hellenica*) tarafından üretilmektedir. Koşnil çamdan emdiği özsudaki proteini alıp, şekerli salgı halinde dışarı atar. Bu salgı bal arıları tarafından toplanarak çam balına dönüştürülür. Çamın iletim demetlerindeki öz suyun %80'i şekerdir ve az miktarda protein bulunmaktadır. Çam balı karbonhidratları, aminoasitleri, enzimleri, suyu, mineral maddeleri, polenleri ve vitaminleri içermektedir. Dünya çam balı ihtiyacının %90'ı Türkiye'de üretilmektedir. Kalitesi, aroması ve içerdiği zengin besin maddeleri nedeniyle çam balına yurt dışından büyük talep vardır (Toptancı, 2013).

Çam balının en önemli özelliği kıvamı bozulmadan veya donmadan yıllarca saklanabilir olmasıdır, dolayısıyla pazarlanmasını da kolaydır. Rengi çiçek ballarının tümünden daha koyudur. Çam balı, kolay kristalize olmayan özelliği nedeniyle, kristalizasyonu önleyici olarak tıpta ve gıda sektöründe çeşitli ürünlerde (dondurmalarda) bir doğal katkı maddesi olarak kullanılır. Çam balı diğer balların aksine çiçeklerden toplanan nektarlardan değil, arıların çam ağaçları üzerinde oluşan reçineleri işleyerek elde ettikleri salgı balıdır, kısaca orman bölgelerinin doğal bir ürünüdür. Öncelikle Ege ve Akdeniz bölgelerinde ilkbahar-sonbaharda işlenir ve üretilir (Toptancı, 2013). Koyu bulanık kahverenginde, keskin tadı ve çam ağacına özgü aroması vardır. Artık (2007), çam balında tanımlayıcı ve hâkim bileşiklerin protokatesik asit, metil sirinjik asit olduğunu bildirmiştir. Çam balının solunum yollarına, sindirim sistemine olan olumlu etkisi tıpta kabul görmüştür (Toptancı, 2013).

Kestane, Fagaceae familyasının üç türünden biridir. Koyu kahve renkli, buruk, biraz acı ve kendine özgü tadı ve kokusu olan bu bal, antiseptik özelliğiyle bilinmektedir. Yaklaşık 30 metre yükseklikte olan dalların çiçeklenme zamanı Haziran ve Temmuz aylarıdır. Bal arıları kestaneden hem polen hem nektar hem de salgı toplarlar. Arılar kestaneden nektar toplarken tozlaşmayı da sağlayarak kestane üretimine katkı da bulunurlar. Bitkinin balı koyu kahve renkli olup, kristalize olmaya dirençlidir, kristalleştiği zaman çok ince granüller oluşturur. B ve C vitaminleri açısından zengin olan kestane balı kas kuvvetlendirici, kan dolaşımını düzenleyici, mide ve karaciğer yorgunluğunu giderici, bağışıklık sistemini güçlendirici etki yapmaktadır (Toptancı, 2013).

Turunçgil balı Akdeniz yöresine özgü bir baldır. Turunçgil ağaçları Nisan ayında çiçeklenir, meyve kabuklarında uçucu yağ bulunur. Turunçgil ağaçlarında nektar oluşumu üç hafta kadar sürer ve bol miktarda olur. Turunçgil balının yüksek düzeyde kalsiyum fosfat ve demir fosfat içerdiği saptanmıştır (Öztürk 2001, Beyoğlu 2006). Turunçgil balı açık sarı renkte, akışkan olup, kendine özgü ve seçkin lezzeti vardır, bol miktarda C vitamini içerir. Akdeniz Bölgesinin diğer önemli meyvesi limon olup, balı açık sarı renkte ve hoştur. Limon balının bitkiye has bir kokusu vardır ve bu bitki yörede portakaldan sonra önemli bir bal kaynağıdır (Toptancı, 2013).

Kekiğin beş türü nektarlı bitki olarak bilinir ve yaygın olarak kırsal bölgelerde yetişir. Türkiye’de özellikle Ankara, Çankırı, Kastamonu, Bolu, Amasya, Trabzon ve Kütahya’da doğal ve yabani olarak yetişir. Kekik uçucu yağının bileşiminde timol ve karvakrol olarak bilinen iki bileşen vardır ki bunlar balı da kekik gibi karakterize eder. Kekik balı enzim içeriği bakımından çok zengin olup, antiparaziter etkisi ile bilinir. Bu etki muhtemelen timol ve karvakrol bileşenlerinden ileri gelir (Toptancı, 2013).

2.1.2. Balın Bileşimi

Bal, içeriğindeki maddelerin çeşitliliği nedeniyle, oldukça karmaşık yapıya sahiptir. Çeşitli yörelere ve elde edilmiş zamanlarına göre de oldukça farklı yapılar gösterebilmektedir. Bu nedenle balın, bileşimi ile ilgili analizler, oldukça geniş sayıda örnek içermektedir (Kargıoğlu , 2018).

Balın bileşimi, üretimin yapıldığı yöredeki bitki türlerine ve üretimin yapıldığı zamana göre değişmektedir. Ancak genel olarak; balın, %80’i değişik şekerlerden; %17’si sudan meydana gelir. Geri kalan %3’lük kısım, başta enzimler olmak üzere; balı bal yapan ve balı

değerli kılan maddelerden oluşur. (Çizelge 2.1.) Arı, çiçeklerden nektar denilen bal özünü emdiği zaman; sakaroz, glikoz, früktoz, çok miktarda su, enzimler, vitaminler, bazı azotlu maddeler ve asitlerden meydana gelen bir sıvıyı, kursağında toplamış olur. Ancak, enzimlerden, vitaminlerden, asitlerden ve bazı azotlu maddelerden, hangilerinin nektardan geldiği, hangilerinin, arı tarafından eklenmiş olduğu, kesinlikle bilinmemektedir (Kargıoğlu , 2018).

Asitler ve vitaminler gibi, balın bileşiminde bulunan diğer maddelerin, kaynakları hakkında pek az şey bilinmekle beraber; balın amino asitlerinin ve vitaminlerin bir kısmının, polenden geldiği sanılmaktadır. Arı, kovana doğru yola çıktığı andan itibaren bal kesesi, yani kursakta toplanan bal özü, bala dönüşmeye başlar. Arının kursağında bulunan en önemli enzim olan sakkaroz, bal özündeki sakkarozu, fruktoz ve glukozu çevirir. Sakkarozun parçalanmasıyla; maltoz, ızo maltoz ve erloz gibi diğer bazı şekerler de meydana gelmektedir. Bu da baldaki şeker miktarının artmasına yol açar. Kovana gelen arı, kursağındaki bal özünü ya bir petek gözüne ya da bir arkadaşının ağzına boşaltır. Arkadaşı, bunu, buharlaşmayı sağlayacak bir sıcaklıkta tutulan peteğin üst gözlerine taşır. Petek gözünde, zamanla bal, koyulaşacak ve olgunlaşacaktır. Olgunlaşmış bal; kokuludur, lezzetlidir ve uzun süre bozulmadan saklanabilir. Olgunlaşmamış bal ise, çabuk ekşir (Kargıoğlu , 2018).

Çizelge 2. 1. A.B.D'de, 490 bal örneği ile yapılan analizler sonucu elde edilen ortalamalara göre, balın bileşimini göstermektedir.

Bileşimi Oluşturan Maddeler	Oranlar (%)
Su	17.20
Şekerler	79.59
Fruktoz	38.19
Glikoz	31.28
Sakkaroz	1.31
Maltoz ve indirgenmiş şekerler	7.31
Yüksek şekerler	1.50
Asitler	0.57
Ham protein	0.26
Kül	0.17
İz elementler	2.21

2.2 Pestisitler

Bir pestisit, zararlı olarak kabul edilen belirli bitki veya hayvan yaşam biçimlerini öldürmek, uzaklaştırmak veya kontrol etmek için kullanılan herhangi bir maddedir. Pestisitler, haşereleri kontrol etmek için kullanılan maddelerdir. Buna herbisit (bitki öldürücü), insektisit (böcek öldürücü), nematisit (toprak kurdu ilacı), mollusisit (yumuşakça sümüklü böcek ilacı), piscisit (balık öldürücü kimyasal madde), avisit (zararlı kuşları kaçırmak için), rodentisit (Fare gibi kemirici ilacı), bakterisit (bakteri öldürücü), kovucular (böcek kovucu, hayvan kovucu), mikrobisit (mikrop öldürücü), fungusitler (mantar öldürücü), biyositler (mikroorganizma öldürücü), larvasit (larva öldürücü) ve algisitler (yosun öldürücü) dahildir. Bunların en yaygını, tüm pestisit kullanımının yaklaşık %80'ini oluşturan herbisitlerdir. Çoğu pestisit, genel olarak bitkileri yabancı otlardan, mantarlardan veya böceklerden koruyan bitki koruma ürünleri (ayrıca bitki koruma ürünleri olarak da bilinir) olarak hizmet etmeyi amaçlar. Örnek olarak, Alternaria solani mantarı, su otu Salvinia ile savaşmak için kullanılır (Bal tebliği, 2018).

Genel olarak, bir pestisit, zararlıları caydıran, etkisiz hale getiren, öldüren veya başka bir şekilde caydıran bir kimyasal (karbamat gibi) veya biyolojik bir ajandır (bir virüs, bakteri veya mantar gibi). Hedef zararlılar böcekleri, bitki patojenlerini, yabancı otları, yumuşakçaları, kuşları, memelileri, balıkları, nematodları (yuvarlak solucanlar) ve mülkü yok eden, rahatsızlığa neden olan veya hastalık yayan veya hastalık vektörleri olan mikropları içerebilir. Bu faydaların yanı sıra, pestisitlerin insanlar ve diğer türler için potansiyel toksisite gibi dezavantajları da vardır (Tarım ve Orman Bakanlığı Ankara Gıda Kontrol Laboratuvarı , 2018).

Pestisitlerin Tarihçesi

MÖ 2000'den beri insanlar ekinlerini korumak için pestisitleri kullandılar. Bilinen ilk pestisit, yaklaşık 4500 yıl önce eski Mezopotamya'da eski Sümer'de kullanılan elementel kükürt tozuydu. Yaklaşık 4.000 yıllık olan Rigveda, haşere kontrolü için zehirli bitkilerin kullanılmasından bahseder. 15. yüzyılda, haşereleri öldürmek için arsenik, cıva ve kurşun gibi zehirli kimyasallar ekinlere uygulanıyordu. 17. yüzyılda, nikotin sülfat, böcek ilacı olarak kullanılmak üzere tütün yapraklarından ekstrakte edildi. 19. yüzyılda, krizantemlerden elde edilen piretrum ve tropik sebzelerin köklerinden elde edilen rotenon olmak üzere iki doğal pestisit daha tanıtıldı. 1950'lere kadar arsenik bazlı pestisitler baskındı. Paul Müller, DDT'nin

çok etkili bir insektisit olduğunu keşfetti. DDT gibi klorinatlar baskındı, ancak 1975'te ABD'de bunların yerini organofosfatlar ve karbamatlar aldı. O zamandan beri piretrin bileşikleri baskın insektisit haline geldi. 1960'larda "triazin ve diğer nitrojen bazlı bileşikler, 2,4-diklorofenoksiasetik asit gibi karboksilik asitler ve glifosat" öncülüğünde herbisitler yaygınlaştı (Tarım ve Orman Bakanlığı Ankara Gıda Kontrol Laboratuvarı , 2018).

Pestisitlerin düzenlenmesi için federal yetki sağlayan ilk mevzuat 1910'da çıkarılmıştır. 1940'larda üreticiler büyük miktarlarda sentetik pestisit ürettiler ve kullanımları yaygınlaştı. Birinci Dünya Savaşı'ndan önce Almanya dünyanın önde gelen kimya endüstrisiydi ve Amerika Birleşik Devletleri'nde kullanılan boyaların ve diğer kimyasalların çoğunu ihraç ediyordu. Savaş, ABD'deki kimya endüstrisinin büyümesini teşvik eden ve bu endüstri genişledikçe ve kârlı hale geldikçe kimyayı prestijli bir meslek haline getiren tarifeler uyguladı. ABD Birinci Dünya Savaşı'na girdikten sonra Avrupa'dan para ve fikirler geri aktı, Amerikalıların kendileri ve doğa ile etkileşim biçimini değiştirdi ve savaşın sanayileşmesi haşere kontrolünün sanayileşmesini hızlandırdı. Bazı kaynaklar 1940'ları ve 1950'leri "pestisit çağının" başlangıcı olarak kabul etmektedir. ABD Çevre Koruma Ajansı 1970'te kurulmuş ve 1972'de pestisit yasasında yapılan değişikliklere rağmen, pestisit kullanımı %50 artmıştır. 1950'den beri kat kat ve 2,3 milyon ton (2,5 milyon kısa ton) endüstriyel pestisit artık her yıl[ne zaman?] kullanılıyor. Dünyadaki tüm pestisitlerin yüzde yetmiş beşi gelişmiş ülkelerde kullanılıyor, ancak gelişmekte olan ülkelerde kullanım artıyor. 1997 yılına kadar ABD pestisit kullanım eğilimlerine ilişkin bir araştırma, Ulusal Bilim Vakfı'nın Entegre Zararlı Yönetimi Merkezi tarafından 2003 yılında yayınlandı (Tarım ve Orman Bakanlığı Ankara Gıda Kontrol Laboratuvarı , 2018).

1960'larda, DDT'nin, biyolojik çeşitlilik için ciddi bir tehdit oluşturan birçok balık yiyen kuşun üremesini engellediği keşfedildi. Rachel Carson biyolojik büyütme hakkında en çok satan kitabı Silent Spring'i yazdı. DDT'nin tarımsal kullanımını artık Kalıcı Organik Kirleticilere İlişkin Stockholm Sözleşmesi kapsamında yasaklanmıştır, ancak bazı gelişmekte olan ülkelerde sivrisinekleri öldürmek veya kovmak için iç duvarlara püskürterek sıtma ve diğer tropikal hastalıkları önlemek için hala kullanılmaktadır (Tarım ve Orman Bakanlığı Ankara Gıda Kontrol Laboratuvarı , 2018).

Pestisit Kullanımının Faydaları ve Zararları

Günümüzde hızla artan dünya nüfusunun en önemli problemlerinden biri beslenme problemidir. Hızlı nüfus artışına rağmen günümüzde tarım topraklarının kısıtlı olması sonucunda, birim alandan en yüksek yerimin alınması şart olarak ortaya çıkmaktadır. Öte yandan FAO verilerine göre mevcut dünya nüfusunun %40'ı yeterli seviyede beslenememekte, bunun sonucunda da açlık ve sefaletten dolayı her yıl binlerce kişi ölmektedir. Bugün tarımsal ilaçların kullanılmaması durumunda, bazı ürünlerde ortalama %65 civarında kayıpların meydana gelebileceği tahmin edilmektedir. Örneğin, buğday üretiminde, yabancı ot, sürme, süne, kıvılcık gibi zararlılarla zirai mücadele yapılmadığı takdirde ürün kaybının değeri trilyonlarla ifade edilmektedir. Halbuki bu kayıp birkaç milyarlık ilaçlama masrafı ile asgari düzeye indirilebilmektedir. Yine FAO verilerine göre, bütün dünyada ürünün %20-40'ının böceklere bağlı olarak yitirilmekte ve bunun gelişmekte olan ülkelerde daha yüksek olduğunu belirtilmektedir. Kayıplar hasat, kurutma, depolama, öğütme, pişirme dahil hemen her evrede söz konusu olmaktadır. Tahıl ve taneliler için ortalama kayıp %10; kök, bitki ve sebzeler için ise %20 olarak hesaplanmaktadır (Açar Ö.Ç., 2015).

2.2.1. Pestisit Türleri

Pestisitler, öldürdükleri haşere türlerine göre gruplandırılmıştır:

Öldürdükleri Zararlı Türlerine Göre Gruplandırılmış: (BYJUS, 2018)

1. İnsektisitler – Böcekler
2. Herbisitler – Bitkiler
3. Rodentisitler – Kemirgenler (sıçanlar ve fareler)
4. Bakterisitler – Bakteriler
5. Fungusitler - Mantarlar
6. Larvisitler – Larvalar

Ne Kadar Biyolojik Olarak Parçalanabilir Olduklarına Bağlı Olarak:

Pestisitler ayrıca şu şekilde düşünülebilir:

- **Biyobozunur:** Biyobozunur tür, mikroplar ve diğer canlılar tarafından zararsız bileşiklere parçalanabilen türlerdir. (BYJUS, 2018)
- **Kalıcı:** Kalıcı olanlar, parçalanması aylar veya yıllar alabilenlerdir.

Bunları sınıflandırmanın bir başka yolu, kimyasal formları olan veya ortak bir kaynaktan veya üretim yönteminden türetilenleri dikkate almaktır. (BYJUS, 2018)

Kimyasal Olarak İlgili Pestisitler:

- **Organofosfat:**

Organofosfatların çoğu insektisittir, bir nörotransmitteri düzenleyen enzimi bozarak sinir sistemini etkilerler (BYJUS, 2018).

- **Karbamat:**

Organofosforlu pestisitlere benzer şekilde, karbamat pestisitleri de nörotransmitteri düzenleyen bir enzimi bozarak sinir sistemini etkiler. Bununla birlikte, enzim etkileri genellikle geri dönüşümlüdür (BYJUS, 2018).

- **Organoklorlu insektisitler:**

Daha önce yaygın olarak kullanılıyorlardı, ancak şimdi birçok ülke sağlık ve çevresel etkileri ve kalıcılıkları (örneğin DDT, klordan ve toksafen) nedeniyle Organoklorlu insektisitler pazarlarından kaldırılmıştır (BYJUS, 2018).

- **Piretroid:**

Bunlar, krizantemlerde (Çiçek) bulunan doğal olarak oluşan bir pestisit olan piretrin sentetik bir versiyonudur. Çevredeki kararlılıklarını en üst düzeye çıkaracak şekilde geliştirildiler (BYJUS, 2018)

- **Sülfonilüre herbisitler:**

Sülfonilüreler herbisitler, piritiyobak-sodyum, siklosülfamuron, bispiribak-sodyum, terbasil, sülfometuron-metil Sülfosülfuron, rimsülfuron, pirazosülfuron-etil, imazosülfuron, nikosülfuron-sülfuron, metil-sülfuron, oksisülfuron-nikosülfuron, metil, flupirsülfuron-metil-sodyum, etoksisülfuron, klorimuron-etil, bensülfuron-metil, azimsülfuron ve amidosülfuron (BYJUS, 2018)

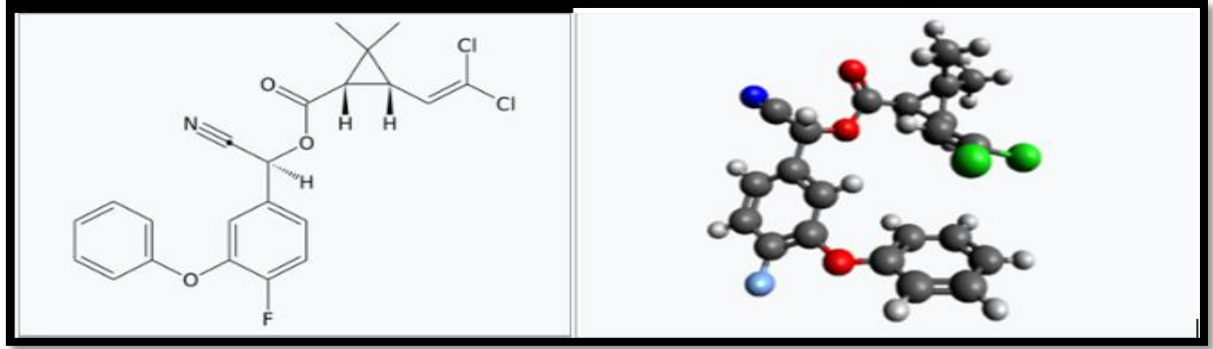
- **Biyopestisitler:**

Biyopestisitler, hayvanlar, bitkiler, bakteriler ve belirli mineraller gibi doğal malzemelerden elde edilen belirli pestisit türleridir (BYJUS, 2018)

Cyfluthrin

Cyfluthrin bir piretroid insektisit ve yaygın ev pestisitidir. Karmaşık bir organik bileşiktir ve ticari ürün, izomerlerin bir karışımı olarak satılmaktadır. Çoğu piretroid gibi (MoA 3a) (IRAC, 2020). Balıklar ve omurgasızlar için oldukça zehirlidir, ancak insanlar için çok daha az zehirlidir. Genellikle ticari kullanım için %10-25 sıvı konsantre olarak sağlanır ve tarımsal ürünlere ve müştemillatlara püskürtülmeden önce seyreltilir (Metcalf, 2002).

Şekil 2.1'de Cyfluthrin bileşiğinin kimyasal yapısı gösterilmiştir. Çizelge 2.2'de ise genel özelliklerinden bahsedilmiştir.



Şekil 2. 1. Cyfluthrin pestisitinin kimyasal yapısının 3 boyutlu gösterimi

Çizelge 2. 2. Cyfluthrin pestisitinin genel özellikleri

CYFLUTHRİN	
Kimyasal Formül	$C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$
Iupac Numarası	(R)-Siyano(4-floro-3-fenoksifenil)metil (1R , 3R)-3-(2,2-dikloroeten-1 -il)-2,2-dimetilsiklopropan-1-karboksilat
Molar Kütlesi	434.29 g·mol ⁻¹
Cas Numarası	68359-37-5

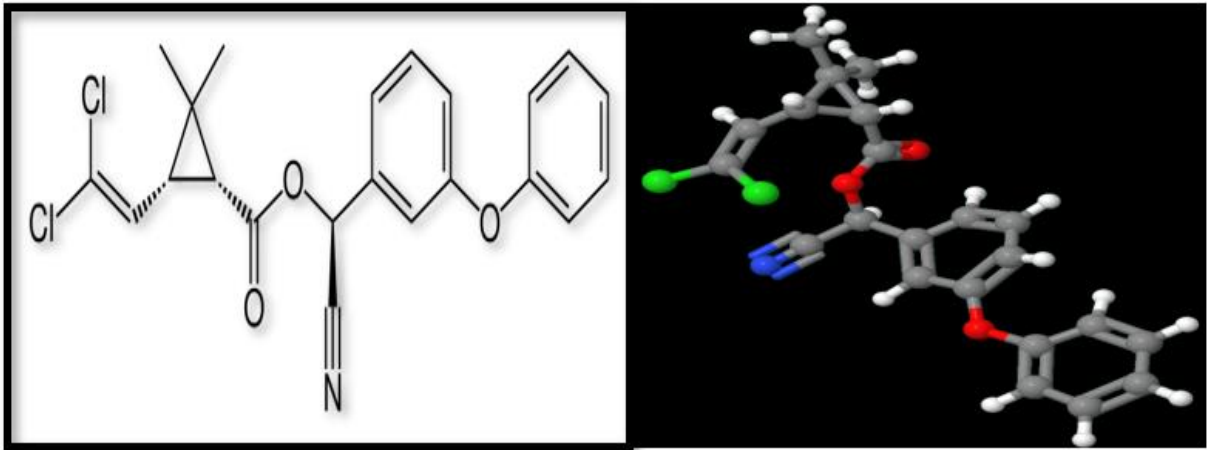
Çizelge 2. 2. Cyfluthrin pestisitinin genel özellikleri (devamı)

Erime Noktası	60 °C (140 °F; 333 K)
Uçuculuk	Evet
Çözünürlük	Suda: 2 µg/L

Cypermethrin

Cypermethrin (CP), büyük ölçekli ticari tarımsal uygulamalarda ve evsel amaçlı tüketici ürünlerinde insektisit olarak kullanılan sentetik bir piretroiddir. Böceklerde hızlı etkili bir nörotoksin gibi davranır. Toprakta ve bitkilerde kolayca bozunur, ancak iç mekân inert yüzeylere uygulandığında haftalarca etkili olabilir. Güneş ışığına, suya ve oksijene maruz kalması ayrışmasını hızlandıracaktır. Ulusal Pestisit Telekomünikasyon Ağı'na (NPTN) göre sipermetrin balıklar, arılar ve suda yaşayan böcekler için oldukça zehirlidir. Raid, Ortho, Combat, karınca tebeşiri ve Güneydoğu Asya'daki Baygon'un bazı ürünleri dahil olmak üzere birçok ev karınca ve hamamböceği katilinde bulunur (FAO, 2008).

Şekil 2.2'de Cypermethrin bileşiğinin kimyasal yapısı gösterilmiştir. Çizelge 2.3'te ise genel özelliklerinden bahsedilmiştir.



Şekil 2. 2. Cypermethrin pestisitinin kimyasal yapısının 3 boyutlu gösterimi

Çizelge 2. 3. Cypermethrin pestisitinin genel özellikleri

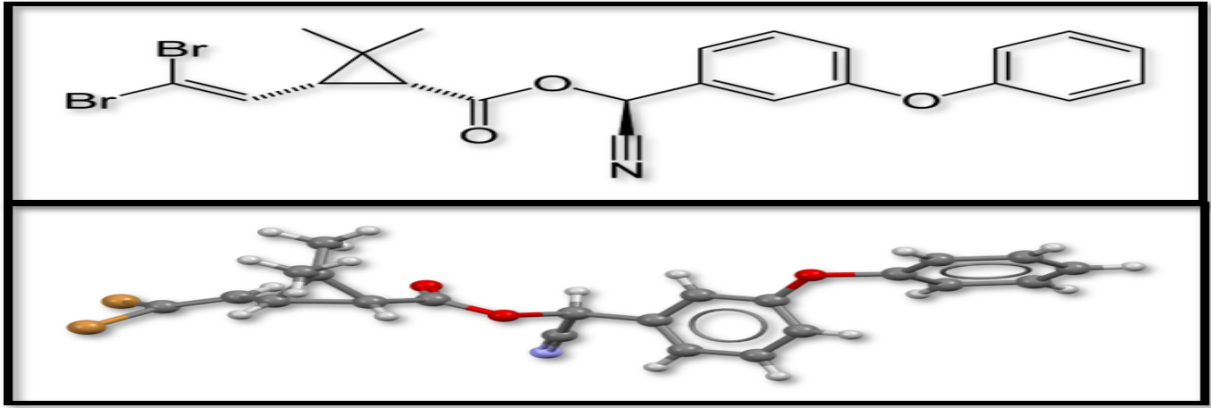
CYPERMETHRİN	
Kimyasal Formül	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$
İupac Numarası	[Siyano-(3-fenoksifenil)metil]3-(2,2-dikloroetenil)-2,2-dimetilsiklopropan-1-karboksilat
Molar Kütlesi	416,30 gr/mol
Cas Numarası	52315-07-8
Erime Noktası	60 °C (140 °F; 333 K)
Uçuculuk	Evet
Çözünürlük	Sudaki Çözünürlüğü: 7.6 ppb (25°C) Diğer Çözücülerdeki Çözünürlüğü: Metanol, aseton ve ksilende iyi çözünür.

Deltamethrin

Deltamethrin bir piretroid ester insektisittir. Deltamethrin, sıtma vektörlerinin kontrolünde kilit bir rol oynar ve uzun ömürlü böcek öldürücü sivrisinek ağlarının üretiminde kullanılır; bununla birlikte sivrisineklerin ve tahtakurularının deltamethrine karşı direncinde yaygın bir artış görülmüştür (FAO, 2017).

Deltamethrin sudaki yaşam, özellikle balıklar için toksiktir. Genel olarak insanlarda kullanımı güvenli kabul edilse de yine de nörotoksiktir. Bir alerjendir ve bazı insanlarda astıma neden olur (FAO, 2017).

Şekil 2.3'te Deltamethrin bileşiğinin kimyasal yapısı gösterilmiştir. Çizelge 2.4'te ise genel özelliklerinden bahsedilmiştir.



Şekil 2. 3. Deltamethrin pestisitinin kimyasal yapısının 3 boyutlu gösterimi

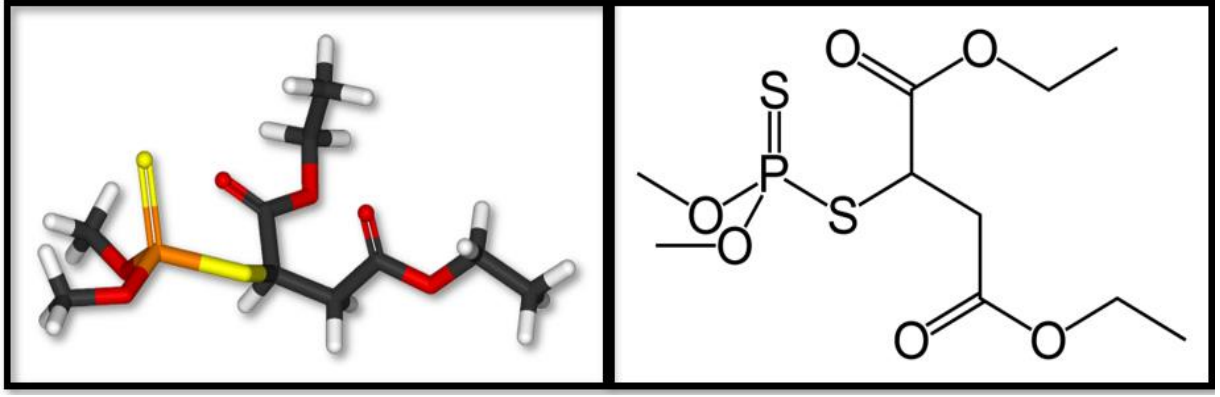
Çizelge 2. 4. Deltamethrin pestisitinin genel özellikleri

DELTAMETHRİN	
Kimyasal Formül	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$
İupac Adı	S)-Siyano(3-fenoksifenil)metil (1R , 3R)-3-(2,2-dibromoeten-1 -il)-2,2-dimetilsiklopropan-1-karboksilat
Molar Kütlesi	505,206 gr / mol
Cas Numarası	52918-63-5
Erime Noktası	98 °C (208 °F; 371 K)
Uçuculuk	Yüksek
Çözünürlük	Su ile her oranda karışabilir.

Malathion

Malathion, bir asetilkolinesteraz inhibitörü olarak işlev gören bir organofosfat insektisittir. SSCB'de karbofos, Yeni Zelanda ve Avustralya'da maldison ve Güney Afrika'da merkaptothion olarak biliniyordu (Alanwood.net, 2017).

Şekil 2.4'te Malathion bileşiğinin kimyasal yapısı gösterilmiştir. Çizelge 2.5'te ise genel özelliklerinden bahsedilmiştir.



Şekil 2. 4. Malathion pestisitinin kimyasal yapısının 3 boyutlu gösterimi

Çizelge 2. 5. Malathion pestisitinin genel özellikleri

MALATHION	
Kimyasal Formül	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$
İupac Adı	Dietil 2- [(dimetoksifosforotiyoi)sülfanil]bütandioat
Molar Kütlesi	330.358021 gr / mol
Cas Numarası	121-75-5
Erime Noktası	2,9 °C (37,2 °F; 276,0 K)
Uçuculuk	Evet
Çözünürlük	Suda: 20 °C'de 145 mg/L Etil alkol ve asetonunda çözünür; etil eterde çok iyi çözünür

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

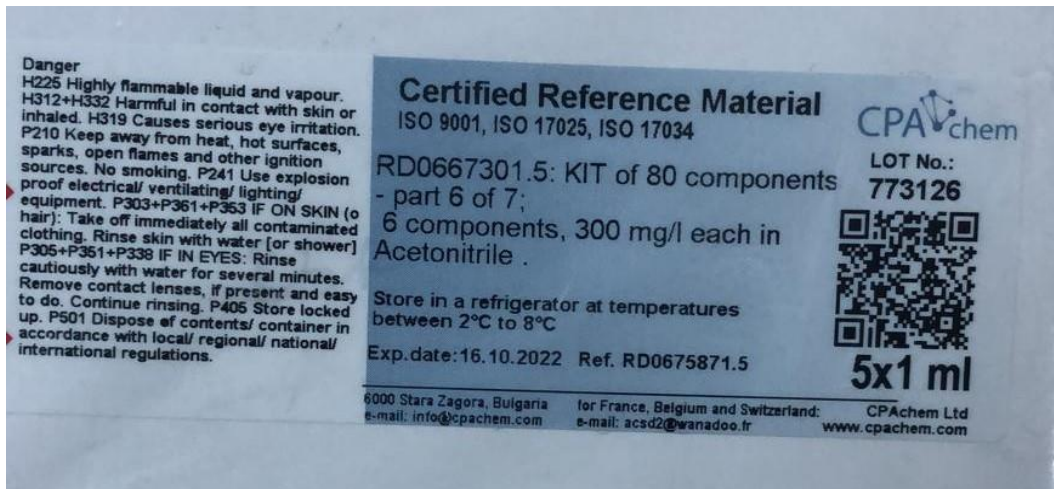
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deney çalışmalarında kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Çalışmada kullanılan kimyasallar;

- **Pestisit Mix Karışımı**

Tehlikeleri

- H225 / Son derece yanıcı sıvı ve buhar,
- H312-H332 / Cilt ile temasında veya solunduğunda zararlıdır,
- H319 / Ciddi göz tahrişine neden olur.
- P210 / Isıdan, sıcak yüzeylerden, kıvılcımlardan, açık alevlerden ve diğer tutuşturuculardan uzak tutulmalıdır. Sigara içilmemelidir.
- P241 / Patlamaya dayanıklı elektrik & aydınlatma & ekipman kullanılmalıdır.
- P303-P361-P363 / Saç derisi ile temas halinde kontamine olmuş tüm giysiler çıkarılmalıdır. Cilt bol su ile durulanmalıdır veya su ile duş alınmalıdır.
- P305-P351-P338 / Göz ile teması halinde su ile birkaç dakika dikkatlice durulanmalıdır. Varsa ve yapması kolaysa kontakt lensler çıkarılmalıdır ve durulamaya devam edilmelidir.
- P405 / Ambalaj kapalı tutulmalıdır.
- P501 / Ambalajı yerel, bölgesel, ulusal, uluslararası düzenlemelere uygun olarak imha edilmelidir.



Şekil 3. 1. Pestisit mix karışım sertifikası

- **Sigma Aldric Methanol (%99)**

Sıvı kromatografisi için uygundur.

3.2 Balda Bulunan Pestisit Analiz Yöntemleri

Balda bulunan pestisitlerin neler olduklarını anlamak için birçok yöntem kullanılmaktadır. Aşağıda bulunan yazımızda Türkiye’de ve dünyada en çok kullanılan 3 yöntem tanıtılmış, tarihçelerinden ve kullanım alanlarından bahsedilmiştir.

3.2.1. Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi (GC-MS) Yöntemi

Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS), bir test numunesi içindeki farklı maddeleri tanımlamak için gaz kromatografisi ve kütle spektrometresinin özelliklerini birleştiren analitik bir yöntemdir. GC ile gaz fazında bulunabilen veya gaz hale getirilebilen numunelerin içerikleri, kütleli olarak ayrıştırılarak ileri seviyede moleküler tayinle aydınlatılabilir. GC-MS uygulamaları, 1970'lerin başlarında sondaj çalışmaları sırasında Mars gezegeninden alınan malzeme numuneleri dahil olmak üzere, uyuşturucu tespiti, yangın araştırması, çevresel analiz, patlayıcıların araştırılması ve bilinmeyen numunelerin tanımlanmasını içerir. Ek olarak, daha önce tanımlanmadan öte parçalanmış olduğu düşünülen malzemelerde eser bileşenleri tanımlayabilir. Kütle spektrometresi de kromatografik ayırım sonrasında numune içeriğinin niceliksel (kantitatif) olarak aydınlatılması için metodu bir üst seviyeye taşır. Aynı sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi gibi, bir maddenin küçük miktarlarında bile analiz ve tespit sağlar. Bu yüzden GC-MS, adli madde tanımlama için bir "altın standart" olarak kabul edilmiştir, çünkü belirli bir maddenin varlığını pozitif olarak tanımlayan %100 spesifik bir test yapmak için kullanılır.

Mevcut Gaz kromatografisi (GC) sistemi kütle spektrometresi (MS), alev iyonlaştırma dedektörü (flame ionization dedector, FID), SPME, headspace ve sıvı enjeksiyon ünitelerini bir arada bulunduran çoklu oto örnekleyici ile farklı numunelerin (organik, inorganik, biyolojik) farklı uygulamaları için çok hassas moleküler yapı tayinlerini, kalitatif ve kantitatif olarak gerçekleştirebilmektedir.

GC-MS Yöntemi Tarihçesi

Gaz kromatografisinin bir kütle spektrometresine ilk çevrimiçi bağlanması 1959'da rapor edildi. Uygun fiyatlı ve minyatür bilgisayarların geliştirilmesi, bu cihazın kullanımının

basitleştirilmesine yardımcı oldu ve bir numuneyi analiz etmek için gereken sürede büyük gelişmeler gerçekleşmiştir. 1964 yılında, önde gelen bir analog bilgisayar tedarikçisi olan Electronic Associates, Inc. (EAI), Robert E. Finnigan'ın yönetimi altında bilgisayar kontrollü bir dört kutuplu kütle spektrometresi geliştirmeye başladı. 1966'da Finnigan ve işbirlikçisi Mike Uthe'nin EAI bölümü 500'den fazla dört kutuplu artık gaz analiz cihazı satmıştı. 1967'de Finnigan, Roger Sant, T. Z. Chou, Michael Story, Lloyd Friedman ve William Fies ile birlikte Finnigan Instrument Corporation'ı kurmak için EAI'den ayrıldı. 1968'in başlarında, ilk prototip dört kutuplu GC/MS cihazlarını Stanford ve Purdue Üniversitesi'ne teslim ettiler. Finnigan Instrument Corporation, 1990 yılında Thermo Instrument Systems (daha sonra Thermo Fisher Scientific) tarafından satın alındığında, "dünyanın lider kütle spektrometresi üreticisi" olarak kabul edildi.

Çalışma prensibi

Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi(GC-MS), iki güçlü analitik tekniğin kombinasyonudur. Gaz kromatografisi, karışımdaki bileşenleri ayırır. Kütle spektroskopisi, her bir bileşenin yapısal olarak tanımlanmasında yardımcı olur. Çok düşük miktarlardaki örneklerin tanımlanması, güçlü yapısal analiz, hızlı analiz süresi gibi önemli avantajları bulunmaktadır.

GC-MS sistemi çok bileşenli karışımlardaki bileşenlerin belirlenmesinde, gaz fazında bulunan ya da gazlaştırılabilen organik numunelerin kütle kromatografik yöntemle ayırımını sağlar. Elde edilen spektrumlar yardımıyla ileri seviye (organik, inorganik ve biyolojik) moleküler yapı tayinlerinde, kalitatif ve kantitatif çalışmalar için kullanılan yüksek performanslı ve yüksek hızlı bir gaz kromatografisi kütle spektrometresi sistemidir. GC-MS cihazı ile ppm (milyonda bir) ve ppb (milyarda bir) hassasiyette uçucu organik bileşik içeren her türlü madde analiz edilebilmektedir.

Kullanım Alanları

- Uçucu ya da yarı uçucu maddeler
- Gıda örnekleri
- Yağ örnekleri
- Petrol/petrol türevi maddeler
- İlaç ve uyuşturucu maddeler
- Kozmetikler

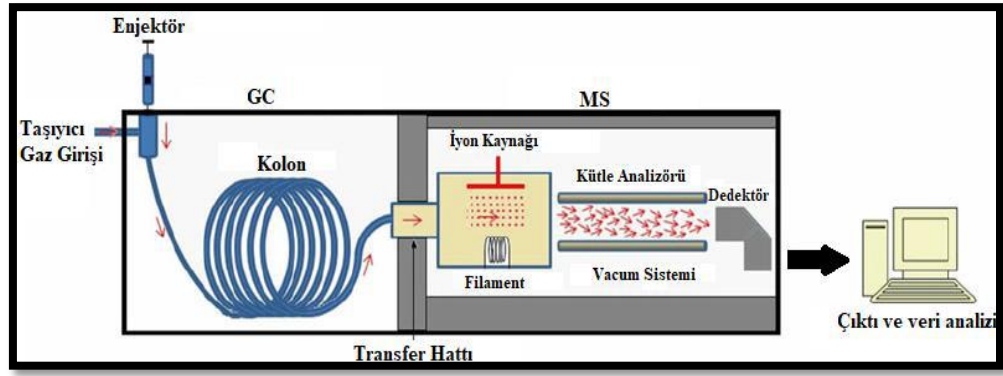
- Doping maddeleri (OGÜ, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi, 2018)

GC-MS Cihaz Tanıtımı

GC/MS buharlaşabilir ve yüksek sıcaklığa dayanıklı numunelerin analizinde kullanılan üstün özellikli bir cihazdır. Gaz kromatografi kolonunda ayrılan maddelerin teşhisi, tayini ve yapı analizi için yaygın olarak kullanılır. Dedektör olarak M S (kütle spektrometresi) kullanması sayesinde tayin limitleri oldukça düşük seviyelere inebilmektedir. Bu sistemde PAH (poliaromatik hidrokarbon), FAME (yağ asidi metil esteri), pestisit ve aroma analizleri yapılabilmektedir. GC'den ayrılarak kütle spektrometresine gönderilen bileşiklerin kromatogramları alınmakta ve her bir bileşiğin kütle spektrumu çekilerek kalitatif tayin çok daha kesin olarak yapılabilmektedir. Hızlı oluşu, ayırma gücünün yüksekliği, nitel- nicel analiz yapabilmesi ve hassasiyetin yüksekliği gibi önemli avantajları vardır.

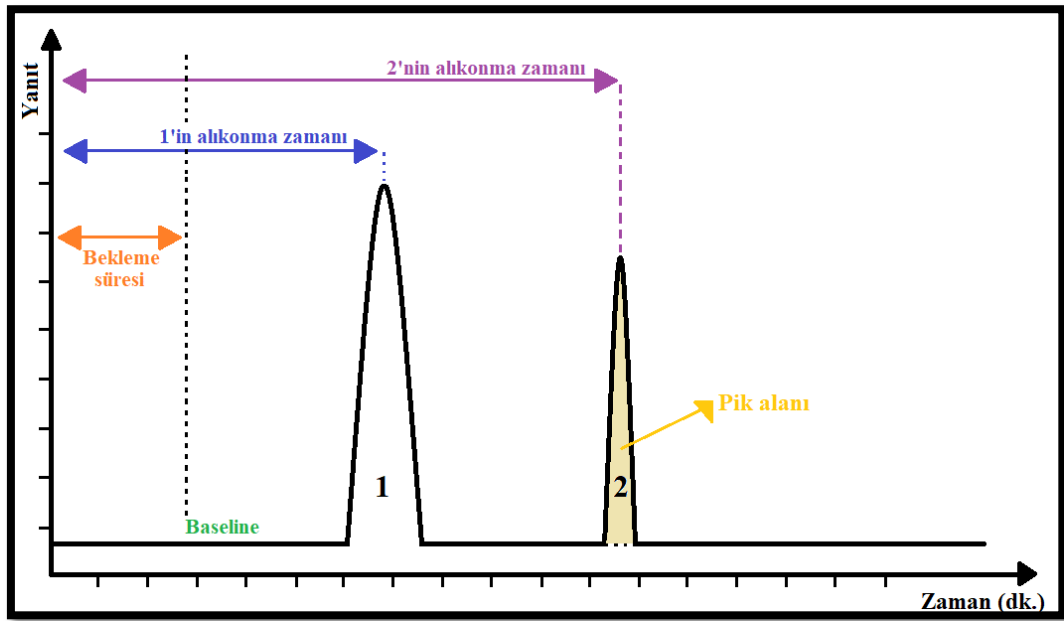
Gaz kromatografisinde hareketli fazın görevi sadece maddeleri taşımaktır. Ayrılması istenen maddelerle hareketli faz arasında hiçbir etkileşme olmaz. Kütle spektrometresi, analiz örneğini buharlaştırır, iyonlaştırır ve oluşan iyonları kütle/yük değerlerine göre ayırır. Kütle spektrometresinin amacı elektron bombardımanı ile oluşan + yüklü parçacıkları kütle/yük değerinin bağıl bolluklarına göre grafiğe geçirip Kütle Spektrumu 'nu oluşturmaktır. Kütle Spektrumu maddenin elektronlarla bombardımanı sonucu oluşan + yüklü iyonlara (katyonlar ve radikal katyonlar) ait piklerin kütle/yük değerlerine karşı bağıl bolluklarının grafiğe geçirilmesidir (Okuyan N., 2018).

MS sisteminin GC sistemi ile kullanılması sonucu GC-MS sistemi oluşmaktadır. Şekil 3.2'de GC-MS sisteminin ana bileşenlerinin şematik bir çizimi verilmektedir. Her iki sistemde gaz fazında kullanılmakta, çalışma sıcaklık aralığı karşılaştırılabilmekte ve düşük madde miktarları çalıştırılabilmektedir. Analitlerin yapıları hakkında elde edilen mevcut bilgiler, GC-MS sisteminin sağlayabileceği en büyük kazanımlardan biridir (Arslan Z., 2022).



Şekil 3. 2. GC-MS sisteminin ana bileşenlerinin şematik çizimi

Analizi yapılacak olan numune GC bölümünde, bileşenlerine ayrılmaktadır. Kolondan farklı zaman aralıklarında ayrılan bileşenler MS sisteminin girişine gelerek iyonlarına ayrıştırılmaktadır. İyonlar kütle analizine girerek kütle yük oranlarına göre ayırmakta ve veri sistemine gönderdiği elektronik bir sinyalleri bir grafiğe dönüştürmektedir, buna kromatogram denilmektedir. MS, analiz edilen piklerin adlandırılmasını ve nicel analizlerinin yapılmasını mümkün kılmaktadır. Düşük konsantrasyondaki analitler daha küçük pikler, yüksek konsantrasyondaki analitlerse daha yüksek pikler göstermektedir. Şekil 3.3.'te iki farklı bileşen için varsayımsal gaz kromatogramı verilmektedir, pikler tipik bir Gauss şekline sahiptir. Enjeksiyon hızı, maddenin akış hızı ve kolon sıcaklığı gibi özellikler pik boyutunu etkileyebilmektedir (Arslan Z., 2022).



Şekil 3. 3. Bir GC ya da GC-MS'den kromatogram çıktısı

Şekil 3.4'te örnek Shimadzu GC-MS cihazı gösterilmiştir.



Şekil 3. 4. GC-MS cihazı örnek resimleri

GC-MS ön ekranında rahatça deney yapılıns diye tuşlar ve diyagram bulunur. (Şekil 3.5.)



Şekil 3. 5. GC-MS cihazı ön ekranı

Çizelge 3. 1. Shimadzu GC-MS TQ8040 cihazı deneysel parametreleri

MARKA/MODEL-CİHAZ	SHİMADZU/GC-MS TQ8040-GC-MS-MS
Kolon	HP-5MS, 30mX250mmX0,25mm
Kolon Fırın Sıcaklığı	120 °C
Enjeksiyon Sıcaklığı	250 °C
Enjeksiyon Modu	Bölünmez
Örnekleme Zamanı	1 dakika
Akış Kontrol Modu	Çizgisel Hız
Basınç	121.9 kPa
Toplam Akış	19,5 mL/dak.
Kolon Akışı	1,50 mL/dak.
Çizgisel Hız	46,0 cm/saniye
Boşaltma Akışı	3,0 mL/dak
Bölünme Oranı	-1.0
Yüksek Basınçlı Enjeksiyon	Kapalı
Taşıyıcı Gaz Tasarrufu	Kapalı

Çizelge 3. 2. Fırın sıcaklık programı değerleri

ORAN	SICAKLIK (°C)	TUTULAN ZAMAN (dak.)
-	120,0	2,0
20,0	200,0	0,0
15,0	230,0	0,0
30,0	300,0	8,0

Çizelge 3. 3. GCMS-TQ8040 cihazı deneysel parametreleri

İyon Kaynak Sıcaklığı	250°C
Arayüz Sıcaklığı	270°C
Solvent Kesme Zamanı	4 dak.
Dedektör Kazanç Modu	Ayar Sonucuna Göre
Dedektör Kazanç	+0,60kV
Eşik	0
CID Gazı Kullanmadan Veri Alma [Q3 SCAN]	Kapalı

Çizelge 3. 4. Malathion pestisitinin deneysel değerleri

BİLEŞİK ADI	MALATHİON
Başlangıç Zamanı	8.40 dak.
Bitiş Zamanı	9.40 dak.
Alma Modu	MRM
Etkinlik Zamanı	0.023 s.
Q1 Çözümü	Birim
Q3 Çözümü	Birim

Çizelge 3. 5. Cyfluthrin pestisitinin deneysel değerleri

BİLEŞİK ADI	CYFLUTHRİN
Başlangıç Zamanı	8.40 dak.
Bitiş Zamanı	9.40 dak.
Alma Modu	MRM
Etkinlik Zamanı	0.060 s.
Q1 Çözümü	Birim
Q3 Çözümü	Birim

Çizelge 3. 6. Cypermethrin pestisitinin deneysel değerleri

BİLEŞİK ADI	CYPERMETHRİN
Başlangıç Zamanı	8.40 dak.
Bitiş Zamanı	9.40 dak.
Alma Modu	MRM

Çizelge 3. 6. Cypermethrin pestisitinin deneysel değerleri (devamı)

Etkinlik Zamanı	0.060 s.
Q1 Çözümü	Birim
Q3 Çözümü	Birim

Çizelge 3. 7. Delthamethrin pestisitinin deneysel değerleri

BİLEŞİK ADI	DELTAMETHRİN
Başlangıç Zamanı	12.40 dak.
Bitiş Zamanı	13.40 dak.
Alma Modu	MRM
Etkinlik Zamanı	0.150 s.
Q1 Çözümü	Birim
Q3 Çözümü	Birim

Bu tez çalışmasının GC MS cihazının yöntemi aşağıdaki özellikler göz önünde bulundurulmakta kullanılmakta tercih edilmiştir.

1. Hız:

Oldukça kısa sürelerde ayırım gerçekleşebilmektedir.

2. Hassasiyet:

Oldukça kompleks karışımları ayırabilme ve çok küçük miktarları tespit edebilme yeteneğine sahiptir.

3. Doğruluk:

Gaz Kromatografisi doğru ve tekrarlanabilir analiz sonuçları veren analitik cihazlardan bir tanesidir.

3.3 Kalibrasyon Hesaplama Yöntemleri

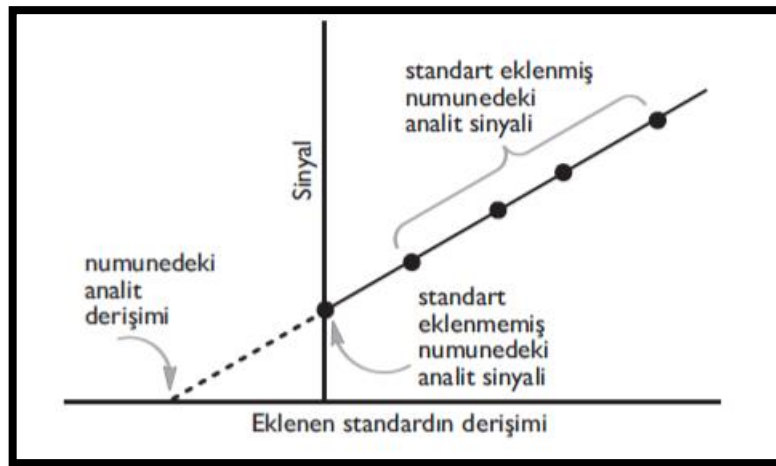
Birçok analitik yöntem için kalibrasyon gerekir. Yöntemin kalibrasyonu, cihazdan ölçülen sinyal ile analit derişimi arasındaki ilişkinin belirlenmesidir. Bu sayede numunede bulunan herhangi bir türün miktarı tayin edilebilir. En çok kullanılan üç yöntem:

1. Standart ekleme yöntemi
2. İki ölçmeyle ve çok ölçmeyle yapılan hesaplama yöntemi
3. İç standart ekleme (Skoog vd. , 2004)

Yapılan hesaplamalarda standart ekleme metodu ve iç standart ekleme metodu kullanılmıştır.

3.3.1. Standart Ekleme Metodu

Ortam (matris) etkisinin olduğu karmaşık numunelerdeki matris hatalarını azaltmak için tercih edilen bir yöntemdir. Aynı miktarda ayrı kaplara alınan numunelere, analitin artan derişimlerde standart çözeltisi ilave edilir. İlk numune çözeltisine ilave yapılmaz. Bu çözeltilerin sinyalleri cihazla ölçülür. Numune çözeltisi hepsinde bulunduğu ortam yaklaşık olarak aynıdır. Cihazdan alınan sinyal eklenen standart hacmine (veya seyrelme dikkate alınarak derişime) karşı grafiğe geçirilir. Doğrunun X eksenini kesim noktasından numunede analit derişimi hesaplanır. Şekil 3.6'da Standart ekleme yöntemi için kalibrasyon grafiği örneği verilmiştir (Skoog vd. , 2004)



Şekil 3. 6. Standart ekleme yöntemi için kalibrasyon grafiği örneği

En ideal durum kalibrasyon standartlarının örnek matrisindeki hem analit hem de diğer maddelerin konsantrasyonlarına yakın miktarlarda bileşen içermesidir; böylece, örnekteki diğer maddelerin, ölçülen analit absorbansına etkisi en aza indirilmiş olur. Örneğin, renkli pek çok metal iyonu komplekslerinin absorbansı ortamda sülfat veya fosfat iyonlarının varlığında azalır; çünkü bu iyonlar metal iyonlarıyla renksiz kompleksler oluştururlar. Böyle bir durumda elde edilen absorbans değeri gerçek değerinden düşük olur. Sülfat veya fosfatın matris etkisi standartlara, bu iyonlardan örnekte buldukları miktara yakın miktarlarda ilavesiyle yenilir. Ancak, topraklar, mineraller ve fabrika külleri gibi örneklerin analizinde, örneğe benzer bileşimde standartların hazırlanması olanaksız veya çok zordur. Bu gibi durumlarda matris etkisini yok edebilmek için "standart ilavesi yöntemi" uygulanır (Beşergil, 2008).

Standart katma birkaç şekilde yapılabilir (Beşergil, 2008).

- Zaman kazanmak veya az miktarda örnekle çalışılması gerektiğinde standart ilavesi örneğin sadece iki versiyonu ile yapılabilir. Örneklerde birine V_S mL standart konulur, diğerine konulmaz. Her iki balon da seyreltilerek sabit hacme tamamlanır. Bu yöntem voltametik ve potansiyometrik ölçmelerde çok kullanılır (Beşergil, 2008).
- Fotometrik ve spektrofotometrik çalışmalarda en çok uygulanan yöntem ise, aynı miktardaki örneklere standart bir çözeltilen artan miktarlarda ilaveler yapılmasıdır. İlavelerden sonra çözelti sabit bir hacme tamamlanır ve absorbanları saptanır (Beşergil, 2008).

3.3.2. İki Ölçmeyle ve Çok Ölçmeyle Yapılan Hesaplama Yöntemleri

İki Ölçmeyle Yapılan Hesaplama Yöntemi

Örnekten volumetrik bir balona bir miktar (V_X) alınır ve gerekli maddeler (pH tampon, kompleks yapıcı, v.s. gibi) ilave edilir, seyreltilerek sabit hacme (V_T) tamamlanır. Buna (1) denir (Beşergil, 2008).

Diğer bir volumetrik balona aynı şekilde örnek ve gerekli maddeler konulur; ilave olarak 5.00 mL analit standart çözelti ilave edildikten sonra seyreltilerek sabit hacme (V_T) tamamlanır. Buna (2) denir (Beşergil, 2008).

- (1) ve (2)'nin sinyalleri ölçülür; A_1 ve

- Sinyaller analit konsantrasyonuyla orantılıdır.
- k orantı sabitini, C_X örnekteki analit konsantrasyonunu gösterdiğine göre:

$$A_1 = k \frac{V_X}{V_T} C_X \quad (3.1)$$

$$A_2 = k \left[\frac{V_X}{V_T} C_X + \frac{V_S}{V_T} C_S \right] \quad (3.2)$$

Bu iki eşitlikten örnekteki analit konsantrasyonu hesaplanır.

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{k(V_X + C_X + V_S C_S)}{T} \times \frac{V_T}{k V_X C_X} = 1 + \frac{V_S C_S}{V_X C_X} \quad (3.3)$$

$$\frac{V_S C_S}{V_X C_X} = \frac{A_2 - A_1}{A_1} \quad (3.4)$$

$$C_X = \frac{A_1 V_S C_S}{V_X (A_2 - A_1)} \quad (3.5)$$

Çok Sayıda Ölçmeyle Yapılan Hesaplama Yöntemi

Çok sayıda ölçmeyle yapılan standart ilavesi kalibrasyon metoduyla daha hassas sonuçlar alınır (Beşergil, 2008).

- Örnekten volumetrik bir balona bir miktar (V_X) alınır ve gerekli maddeler (pH tampon, kompleks yapıcı, v.s. gibi) ilave edilir, seyreltilerek sabit hacme (V_T) tamamlanır (Beşergil, 2008).

- Diğer bir seri volumetrik balona aynı şekilde örnek ve gerekli maddeler konulur; ilave olarak sırasıyla 5.00, 10.00, 15.00, 20.00, 25.00 mL analit standart çözelti ilave edildikten sonra her biri seyreltilerek sabit hacme (V_T) tamamlanır. Standardın konsantrasyonu 8.7 ppm'dir (Şekil 3.7.) (Beşergil, 2008).

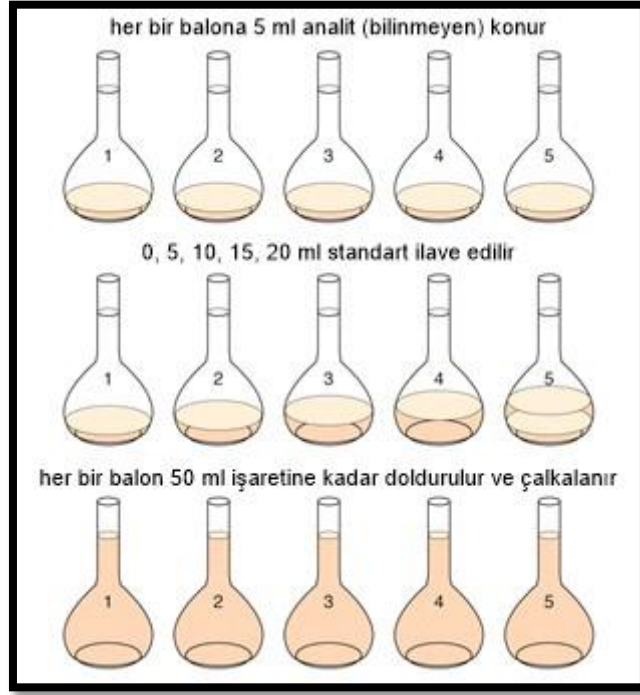
- Hazırlanan beş standardın ölçümü yapılır; her biri kendine özgü sinyal değeri verir (S_i) (Beşergil, 2008).

- Sinyal değerleri, ilave edilen standardın hacimlerine karşı grafiğe alınır; grafik bir doğrudur (Beşergil, 2008).

- Elde edilen grafiğin eğimi ve y eksenini kestiği noktadaki sinyal değeri saptanır; bu değerler numunedeki analit miktarını hesaplamada kullanılır (Beşergil, 2008).

- Hazırlanan çözeltilerin her birindeki analit konsantrasyonu enstrümantal yöntemle ölçülür (Beşergil, 2008).

- Deneyin yapılış aşamaları Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3. 7. Deneyin yapılış aşamaları

Enstrümanın responsu (A) analit konsantrasyonu ile orantılı ise aşağıdaki eşitlik yazılabilir (Beşergil, 2008).

$$A = \frac{k V_S C_S}{V_T} + \frac{k V_X C_X}{V_T} \quad (3.6)$$

V_X =örneğin hacmi, = 25 mL. olduğu varsayalım

V_S = standardın hacmi = değişken (5, 10, 15, 20 mL., gibi)

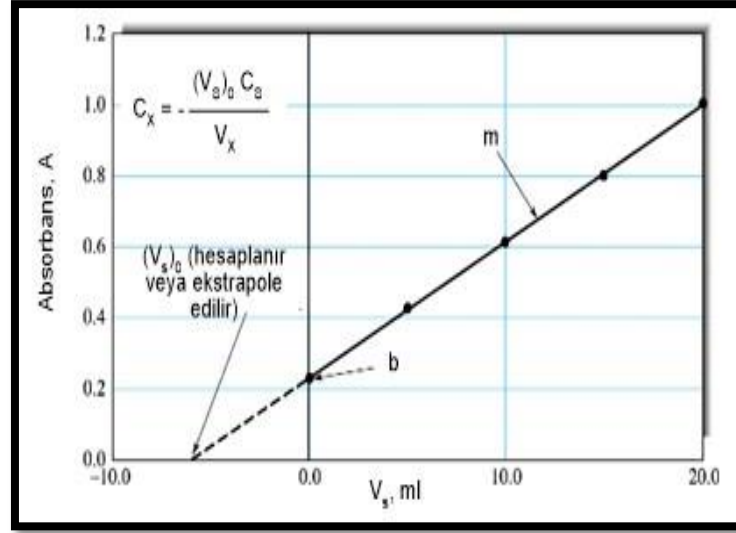
V_T = balonun toplam hacmi = 50 mL.

C_S = standardın konsantrasyonu

C_X = alınan örnek içindeki analitin hacmi (burada 25 mL.)

k = orantı sabiti

A'nın V_S 'nin fonksiyonu olarak çizilen grafiği düz bir doğrudur (Şekil 3.8).



Şekil 3. 8. A'nın Vs fonksiyon grafiği

Elde edilen grafik kullanılarak örnekteki analit konsantrasyonunun (C_X) saptanması için iki yol izlenebilir (Beşergil, 2008).

C_X 'in Tayini İçin Birinci Yol:

Doğrunun eğimi m , y eksenin kestiği nokta b ile gösterildiğinde, (Beşergil, 2008)

$$A = m V_S + b \quad \text{eğim, } m = \frac{k C_S}{V_T} \quad (3.7)$$

$$\text{kesim noktası, } b: \frac{k V_X C_X}{V_T} \quad (3.8)$$

$$\frac{b}{m} = \frac{k V_X C_X}{V_T} \times \frac{V_T}{k C_S} \quad C_X = \frac{b C_S}{m V_X} \quad (3.9)$$

C_X 'in Tayini İçin İkinci Yol:

C_X 'in tayini için başka bir yol da izlenebilir (Beşergil, 2008).

- Ölçme sonuçlarıyla çizilen doğru ekstrapole edilerek X eksenini kestiği nokta saptanır.
- $V_S = 0$ noktası $\frac{3}{4}$ ® enstrüman responsudur.
- Doğrunun X eksenini kestiği nokta $\frac{3}{4}$ ® ilave edilen analit miktarı bilinir (içsel).

• Veya bu noktada $A = 0$ olduğundan (enstrüman responsu yok) ^{3/4}® örnekte analit bulunmaz.

$A = 0$ olduğunda,

$$A = \frac{k(V_X C_X)}{V_T} + \frac{k(V_S C_S)}{V_T} = 0 \quad (3.10)$$

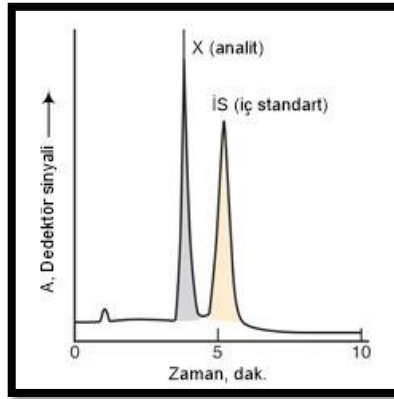
$$V_X = -\frac{(V_S)_0 C_S}{V_X} \quad (3.11)$$

3.3.3. İç Standart Metodu

Bir iç standart, bilinmeyen örneğe ilave edilen ve analitten farklı olan, miktarı bilinen bir bileşiktir. İç standartlar çeşitli rastgele ve sistematik hataları dengeler (Beşergil, 2008).

- Bir iç standart, örnek, şahit ve kalibrasyon standartlarına aynı miktarda ilave edilen bir maddedir (Beşergil, 2008).
- Standartlardan alınan ölçme sonuçları, ‘analit sinyali / iç standart sinyali’ değerleri standartlardaki analit konsantrasyonlarına göre grafiğe alınır (Beşergil, 2008).
- Örnek için elde edilen ‘analit sinyali / iç standart sinyali’ oranından, kalibrasyon eğrisi kullanılarak analitin konsantrasyonu bulunur (Beşergil, 2008).

Analit sinyalinin iç standart sinyaline oranı analitik parametre olarak kullanılır. Yöntemin başarılı olabilmesi için iç standart sinyalinin örnekteki diğer maddelerin piklerinden uzakta ($R_S > 1.25$), analit pikinin yakınında olması tercih edilir. Uygun bir iç standart kullanıldığında relatif hata %0,5-1 civarlarındadır (Şekil 3.9.) (Beşergil, 2008).



Şekil 3. 9. Dedektör sinyali- Zaman grafiği

Respons faktörü, $R_{X/S}$: Bilinen miktarlarda analit ve standart içeren bir karışım hazırlanır. Dedektör, genellikle, karışımdaki her bir madde için farklı responslar verir; böylece analit için bir respons faktörü saptanır (Beşergil, 2008).

$$R_{X/S} = \frac{A_X/m_X}{A_{IS}/m_{IS}} \quad R = \frac{A_X/C_X}{A_{IS}/C_{IS}} \quad (3.12)$$

Hacim sabit olduğundan,

$$\frac{m_X}{m_{IS}} = \frac{C_X}{C_{IS}} \quad (3.13)$$

$$R_{X/S} = \frac{A_X/C_X}{A_{IS}/C_{IS}} \quad (3.14)$$

A_X , A_{IS} analit ve iç standart için responslar, m_X , m_{IS} injekte edilen analit ve iç standardın kütleleri ve C_X , C_{IS} injekte edilen analit ve iç standardın konsantrasyonlarıdır (Beşergil, 2008).

Çok noktalı standardizasyondan farkı her bir derişim seviyesindeki standart çözeltilere aynı derişimde iç standart eklenmesidir. Standart analit sinyalinin (S_{analit}) iç standart sinyaline ($S_{iç\ standart}$) oranı ($S_{analit} / S_{iç\ standart}$), analitin bilinen derişimine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği elde edilir. Numuneye de aynı miktarda iç standart eklenerek cihazdan alınan analit ve iç standart sinyal oranları ($S_{analit} / S_{iç\ standart}$) okunur. Grafikten bu noktaya karşılık gelen analit derişiminden numunedeki analit miktarı belirlenir (Skoog vd. , 2004).

İç standart uygun seçilmişse, bu yolla çizilen kalibrasyon sayesinde hem sistematik hem de belirsiz hatalar giderilebilir. İç standart olarak; numunede bulunmadığı bilinen, analiz ortamına bozucu etki yapmayan, analit ile aynı yerde sinyal vermeyen, güçlü sinyaller veren ve kimyasal özellikleriyle analite benzeyen maddeler seçilir (Skoog vd. , 2004).

3.4 Hesaplanan Sonuçların Standart Sapması

Standart sapmalar, bilinen birden fazla deneysel veriden matematiksel işlem yapılarak sonucun elde edildiği durumlarda sonucun standart sapması, matematiksel işlem tipine göre verilerin standart sapmasından hesaplanabilir. Sonuçların standart sapmalarıyla ilgili kurallar Şekil 3.10'te görülmektedir (Skoog vd. , 2004).

İşlem tipi	Örnek	Sonucun standart sapması
Toplama ve çıkarma	$Y = A - B + C$	$s_Y = \sqrt{s_A^2 + s_B^2 + s_C^2}$
Çarpma ve bölme	$Y = A \times B / C$	$\frac{s_Y}{Y} = \sqrt{\left(\frac{s_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{s_B}{B}\right)^2 + \left(\frac{s_C}{C}\right)^2}$
Logaritma	$Y = \log A$	$s_Y = \frac{1}{2,303} \frac{s_A}{A}$
Doğal logaritma	$Y = \ln A$	$s_Y = \frac{s_A}{A}$
Antilogaritma	$Y = \text{antilog } A$	$\frac{s_Y}{Y} = 2,303 s_A$
Üs alma	$Y = A^R$	$\frac{s_Y}{Y} = R \frac{s_A}{A}$

Şekil 3. 10. Matematiksel işlemlerde sonuçların standart sapması

Burada, A, B ve C rakamlarının standart sapmaları sırasıyla S_A , S_B ve S_C 'dir. Y negatif sayı ise, S_Y/Y değerleri mutlak değerlerdir (Skoog vd. , 2004).

3.5 Deneyin Yapılışı

3.5.1.1 Stok Çözeltisinin Hazırlanması:

Pestisit mix standardından 0,0100 gram alınarak metil alkolde çözündürüldü ve metil alkol ile 10.00 mL'ye tamamlandı. Sonra hazırlanan bu stok çözeltisinden 1.00 mL alınarak metil alkol ile 100.00 mL'ye tamamlandı.

3.5.1.2 Deneyin Yapılış Aşamaları:

Öncelikle almış olduğumuz 20 tane numune cam kavanozlara konularak analiz safhasına kadar 20 °C olan ortamda muhafaza edildi.

Bu 20 tane bal numunenin her birinden hassas terazide cam şişelere 2'şer gram bal numunesi tartılarak alındı ve üzerine 10.00 mL metil alkol ilave edildi. Cam şişelerin ağızları sıkıca kapatıldı. Sonra cam şişelerdeki numuneler vibrasyonlu su banyosunda 1 saat boyunca çözündürüldü. Daha sonra çözünen bu numuneler filtre kağıtları yardımıyla iyice süzdürülerek başka bir numune şişesine alındı.

Her bir numune için 5 ayrı vial hazırlandı. Bu viallere 0.90'ar mL çözdürülerek süzülen numunelerden ilave edildi. Her bir vial sırası ile 10.0 µL 0.100 ppm, 30.0 µL 0.300 ppm, 50.0 µL 0.500 ppm, 70.0 µL 0.700 ppm ve 90.0 µL 0.900 ppm stok çözeltisi eklendi. Her bir vial, son hacim 1.00 mL olacak şekilde metil alkol ilave edilerek tamamlandı.

Her bir pestisit analizi için hazırlamış olduğumuz stok çözeltilerinden sırası ile 1.00'er mL 0.100 ppm, 0.300 ppm, 0.500 ppm, 0.700 ppm ve 0.900 ppm alınıp viallere konularak GC-MS cihazında okutulup kalibrasyon grafikleri çizildi.

Son olarak hazırlanan numuneler GC-MS cihazına yerleştirilerek okutulup alınan değerler kaydedildi.



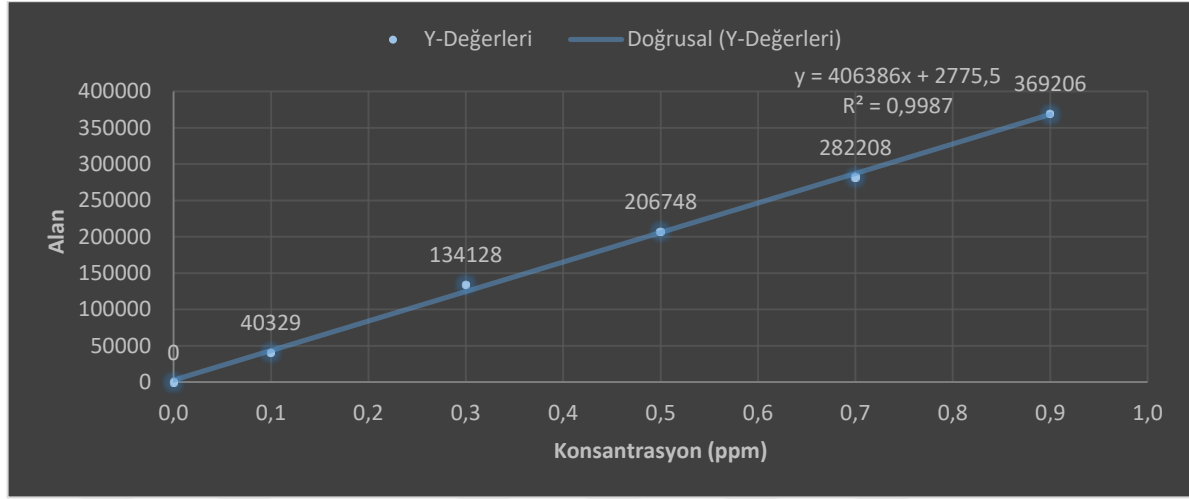
Şekil 3. 11. Alınan 20 farklı bal numunesi görseli



Şekil 3. 12. Alınan 20 farklı bal numunesi görseli

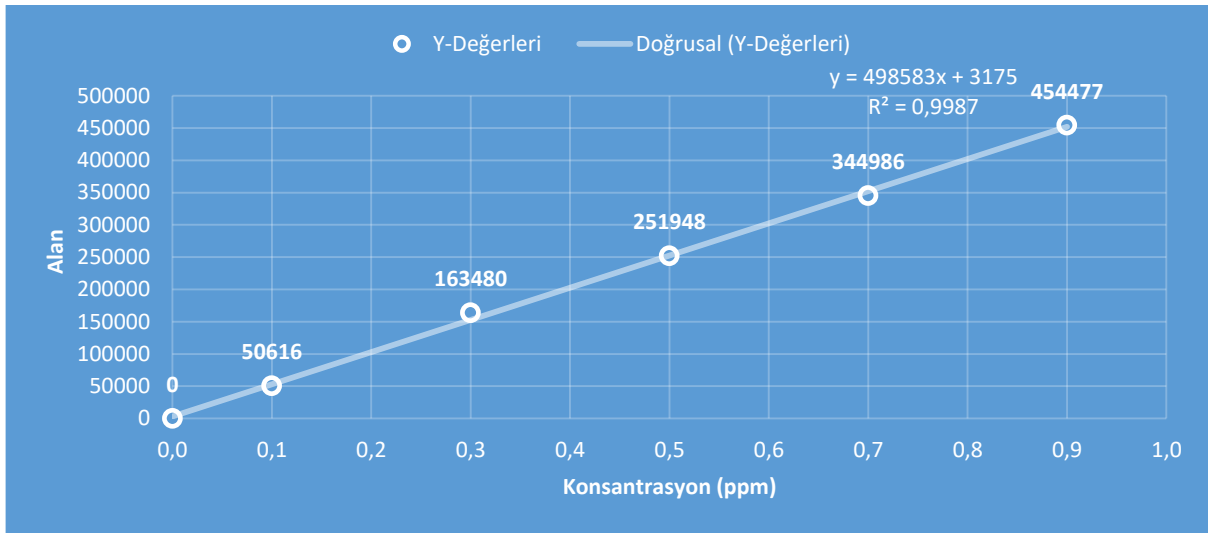
Stok Çözeltilerine Ait Kalibrasyon Grafikleri

Çizelge 3. 8. Cyfluthrin bileşiğine ait alan – konsantrasyon (ppm) grafiği



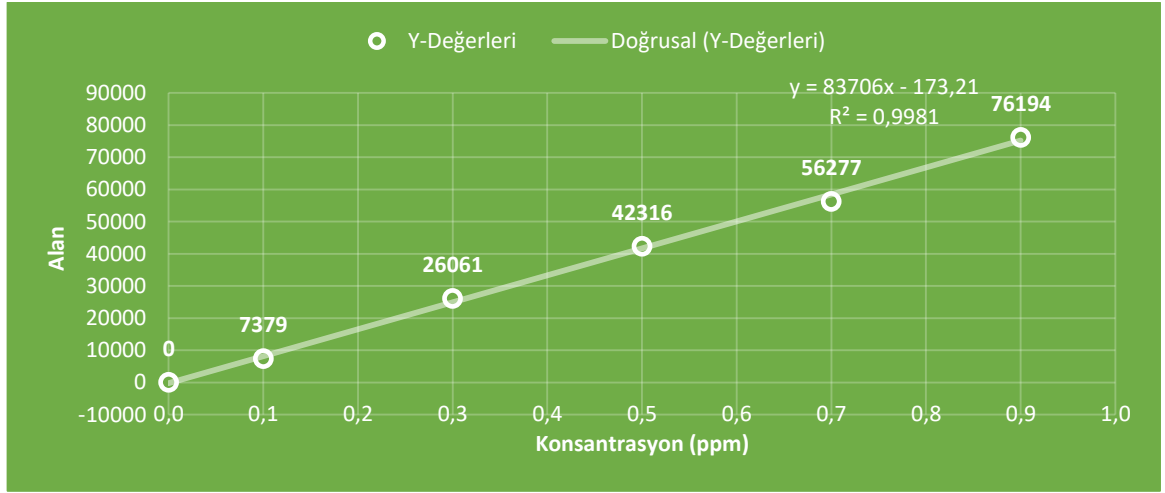
Çizelge 3. 8.'de Cyfluthrin bileşiğinde 0,1 ppm konsantrasyonuna karşılık gelen alan 40329, 0,3 ppm konsantrasyonuna karşılık gelen alan 134128, 0,5 ppm konsantrasyonuna karşılık gelen alan 206748, 0,7 ppm konsantrasyonuna karşılık gelen alan 282208, 0,9 ppm konsantrasyonuna karşılık gelen alan ise 369206 olarak gözlemlenmektedir.

Çizelge 3. 9. Cypermethrin bileşiğine ait alan – konsantrasyon (ppm) grafiği



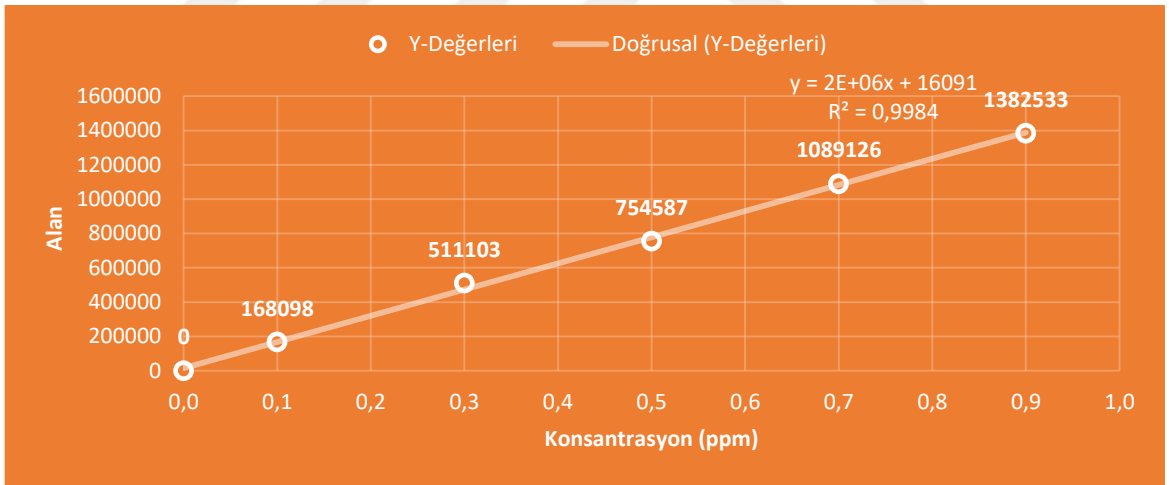
Çizelge 3. 9.'da Cypermethrin bileşiğinde 0,1 ppm konsantrasyonuna karşılık gelen alan 50616, 0,3 ppm konsantrasyonuna karşılık gelen alan 163480, 0,5 ppm konsantrasyonuna karşılık gelen alan 251948, 0,7 ppm konsantrasyonuna karşılık gelen alan 344986, 0,9 ppm konsantrasyonuna karşılık gelen alan ise 454477 olarak gözlemlenmektedir.

Çizelge 3. 10. Deltamethrin bileşiğine ait alan – konsantrasyon (ppm) grafiği



Çizelge 3.10.'da Deltamethrin bileşiğinde 0,1 ppm konsantrasyonuna karşılık gelen alan 7379, 0,3 ppm konsantrasyonuna karşılık gelen alan 26061,0,5 ppm konsantrasyonuna karşılık gelen alan 42316,0,7 ppm konsantrasyonuna karşılık gelen alan 56277, 0,9 ppm konsantrasyonuna karşılık gelen alan ise 76194 olarak gözlemlenmektedir.

Çizelge 3.11. Malathion bileşiğine ait alan – konsantrasyon (ppm) grafiği



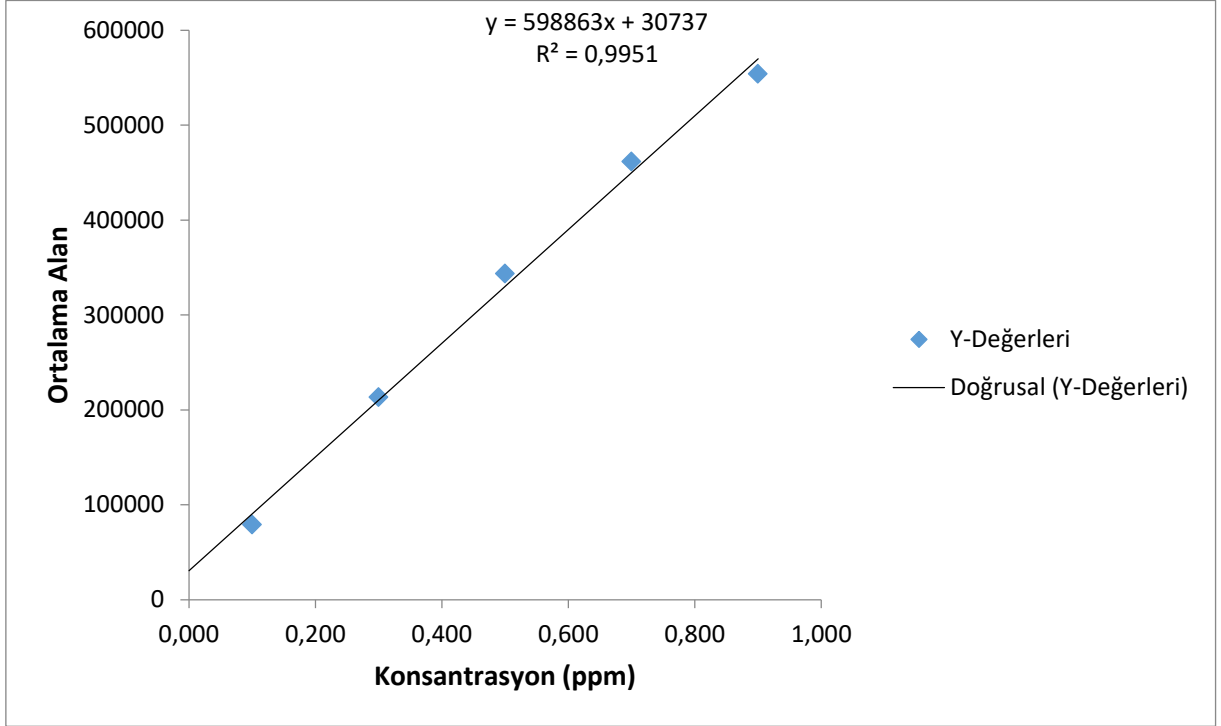
Çizelge 3.11.'de Malathion bileşiğinde 0,1 ppm konsantrasyonuna karşılık gelen alan 168098, 0,3 ppm konsantrasyonuna karşılık gelen alan 511103, 0,5 ppm konsantrasyonuna karşılık gelen alan 754587, 0,7 ppm konsantrasyonuna karşılık gelen alan 1089126, 0,9 ppm konsantrasyonuna karşılık gelen alan ise 1382533 olarak gözlemlenmektedir.

Alan – Konsantrasyon grafikleri göz önünde bulundurularak numunelerden alınan örneklerde belirlenen konsantrasyonlarda en çok bulunan (alan) bileşik Malathion, en az bulunan (alan) bileşik ise Deltamethrin bileşiği olduğu gözlemlenmiştir.

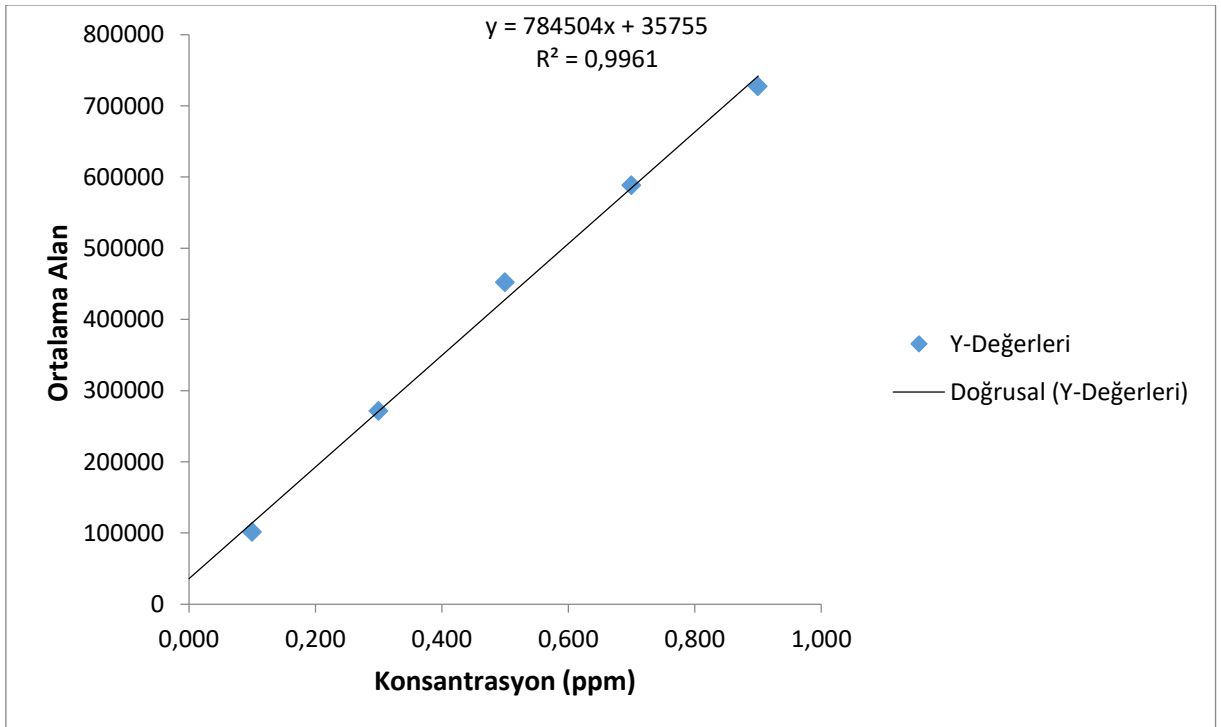
3.6 Numunelere Ait Alan – Konsantrasyon Grafikleri

1 Numaralı Numuneye Ait Ortalama Alan-Konsantrasyon Grafiği

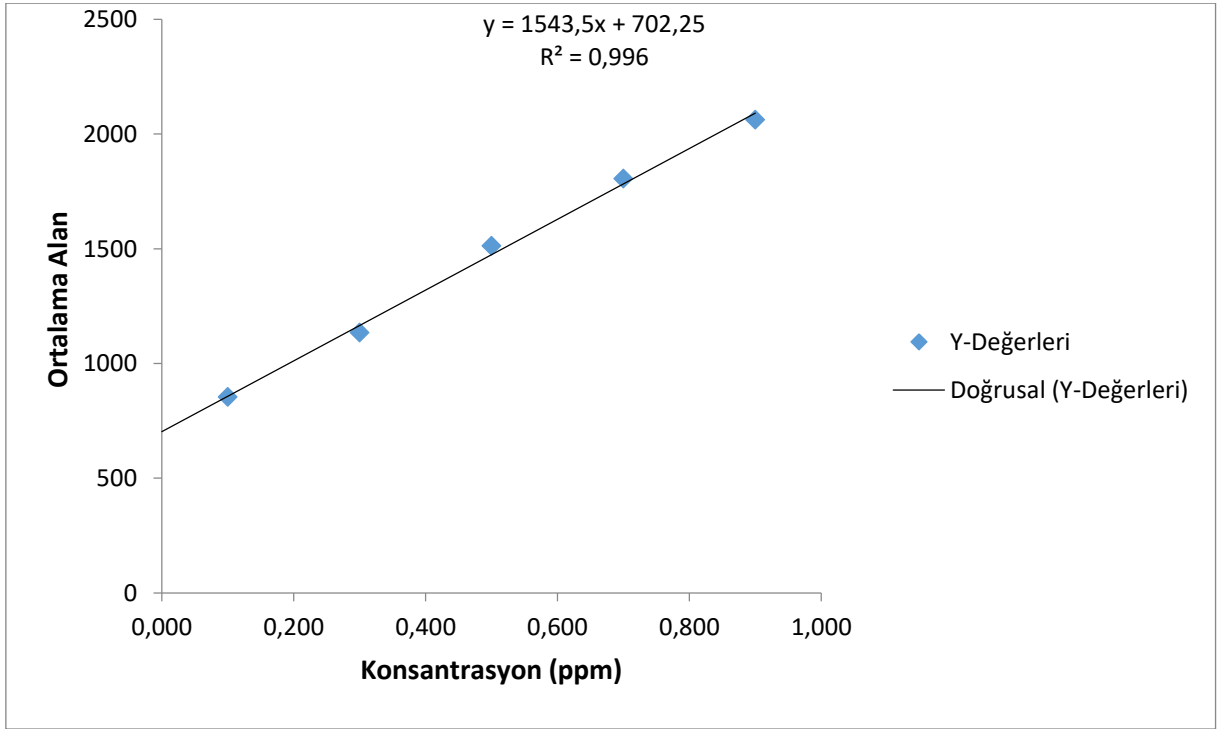
A. CYFLUTHRİN



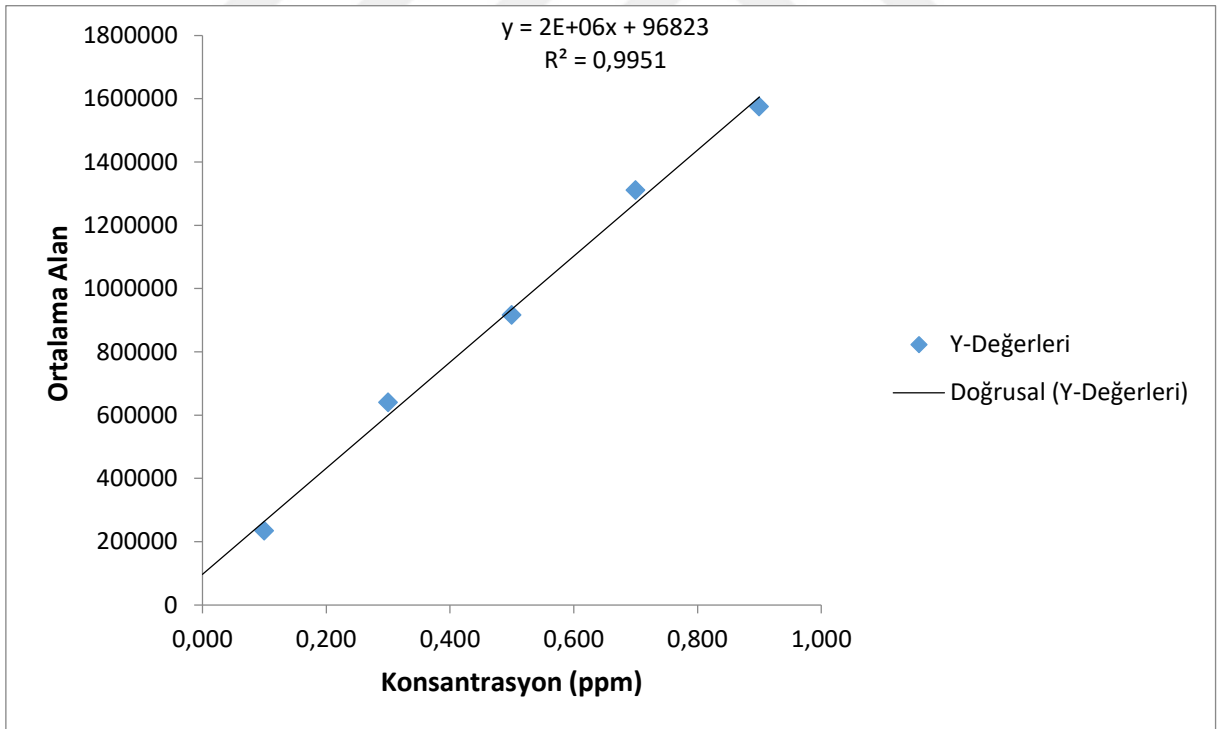
B. CYPERMETHRİN



C. DELTAMETHRİN

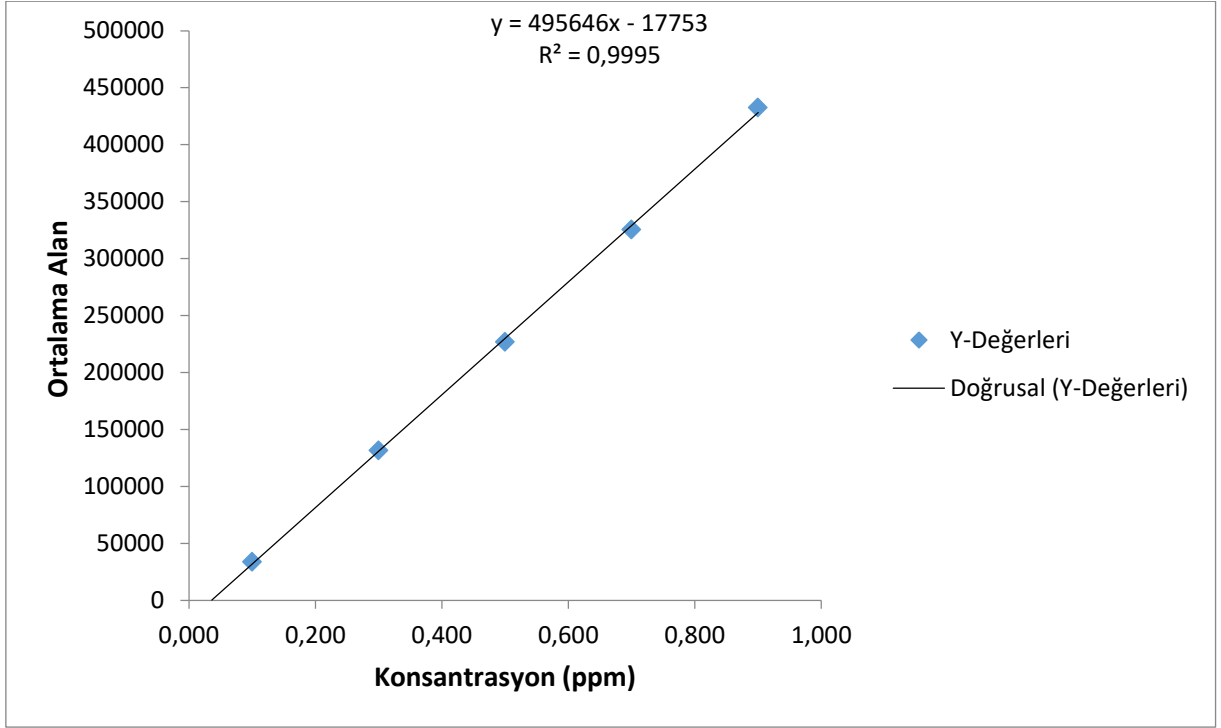


D. MALATHİON

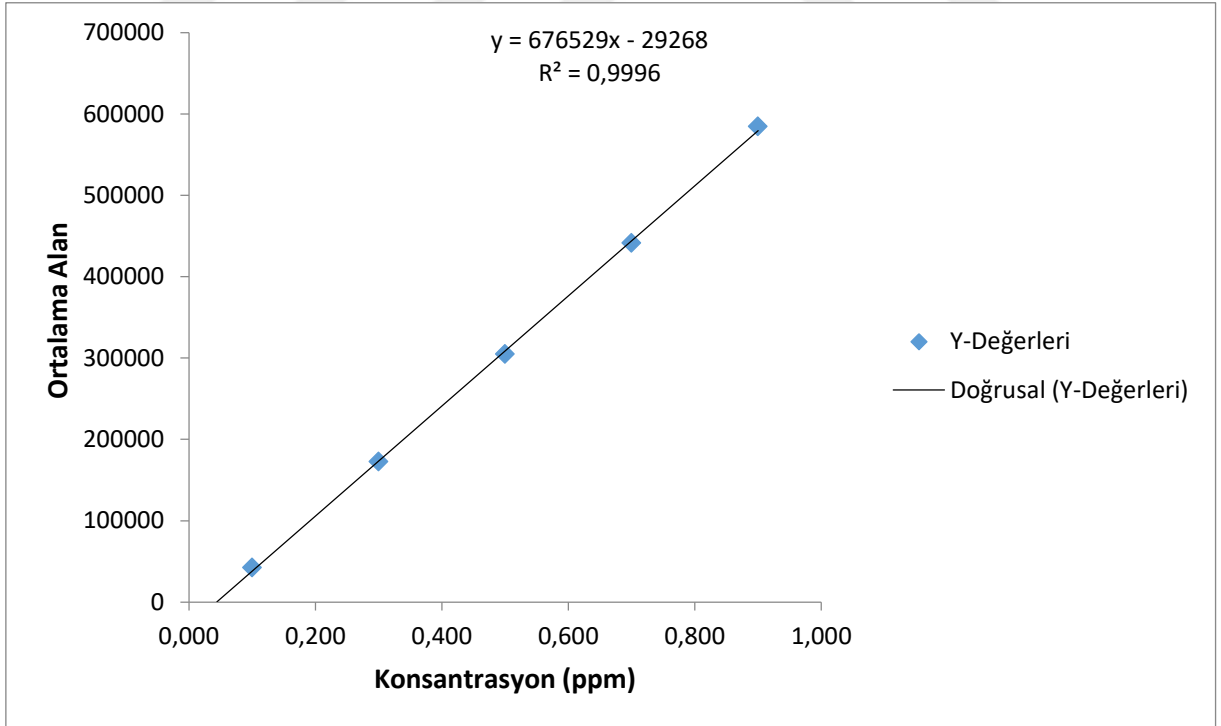


2 Numaralı Numuneye Ait Ortalama Alan-Konsantrasyon Grafiği

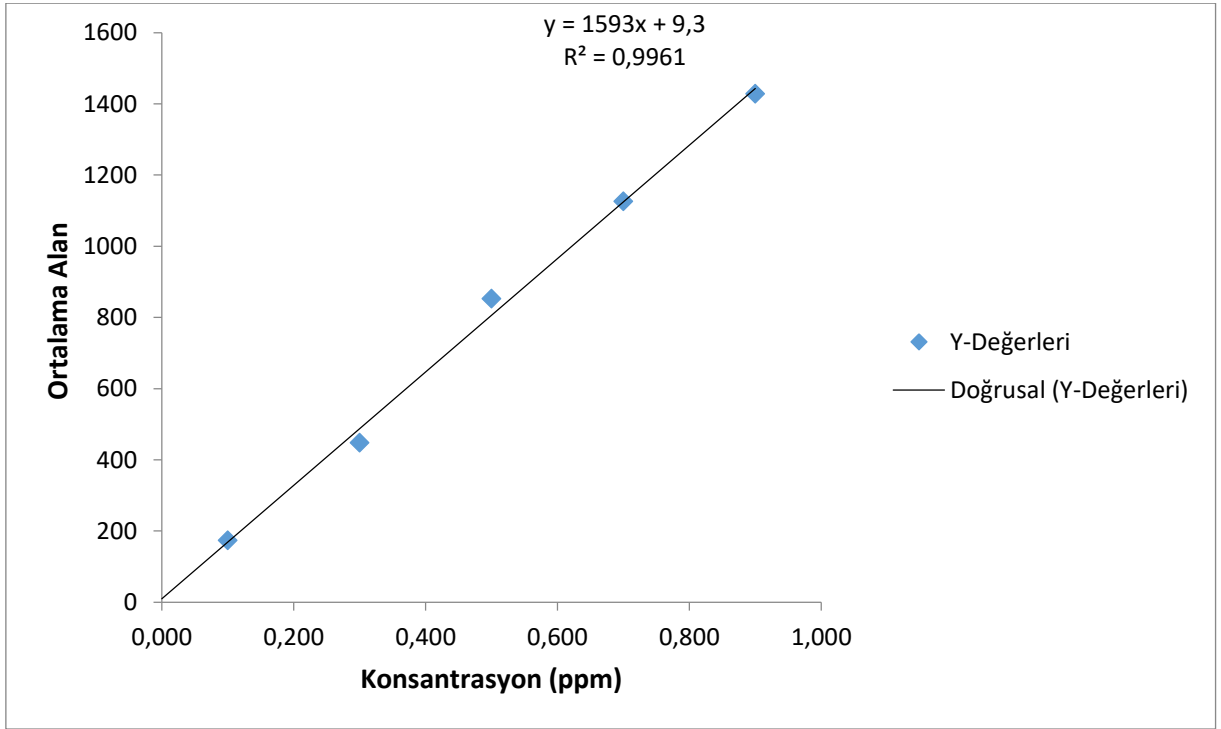
A. CYFLUTHRİN



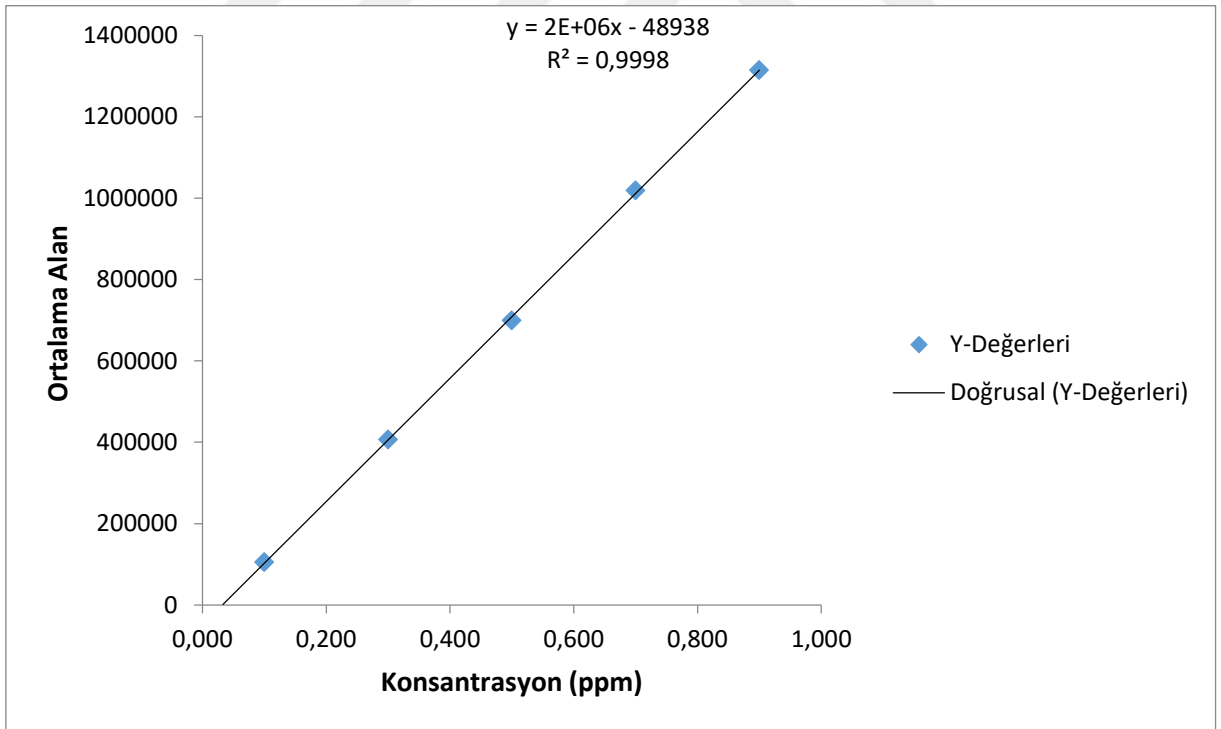
B. CYPERMETHRİN



C. DELTAMETHRİN

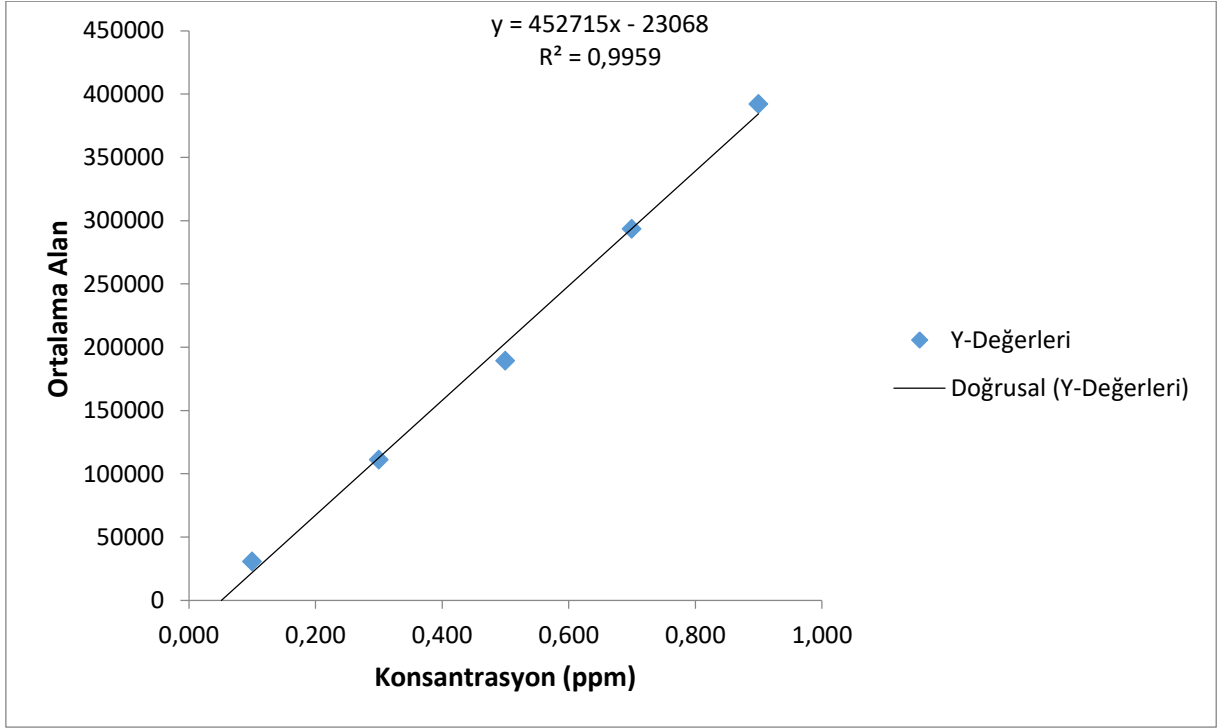


D. MALATHİON

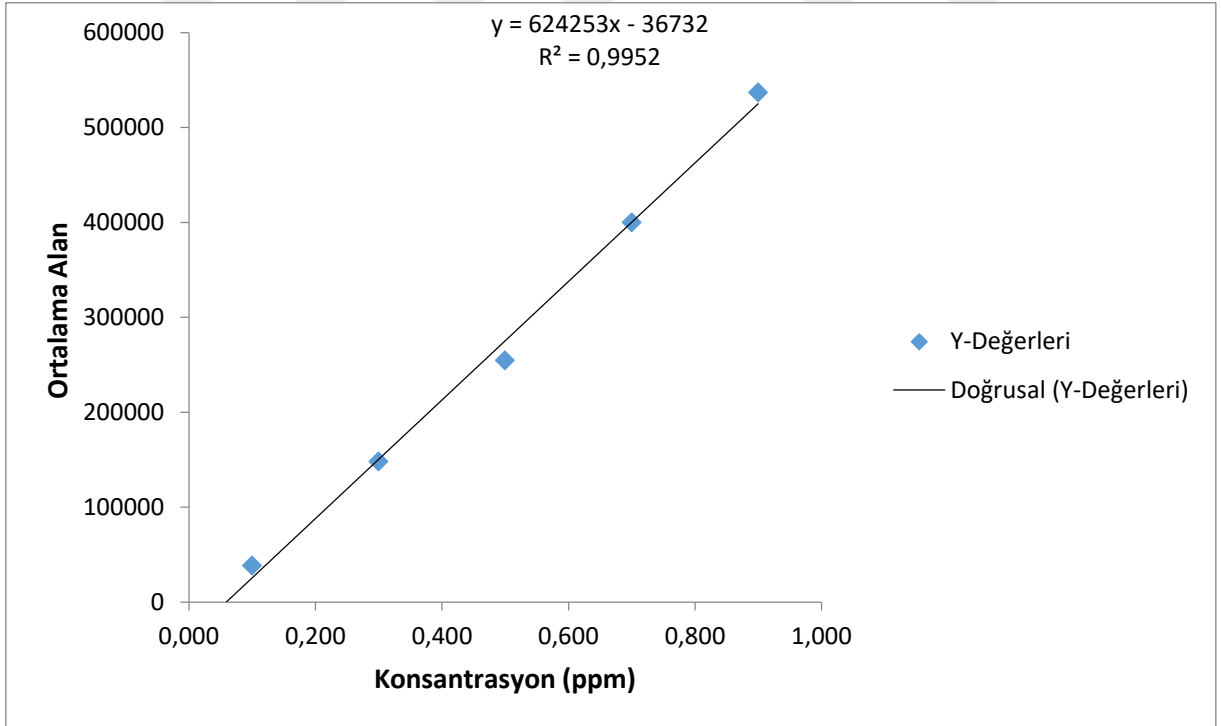


3 Numaralı Numuneye Ait Ortalama Alan-Konsantrasyon Grafiği

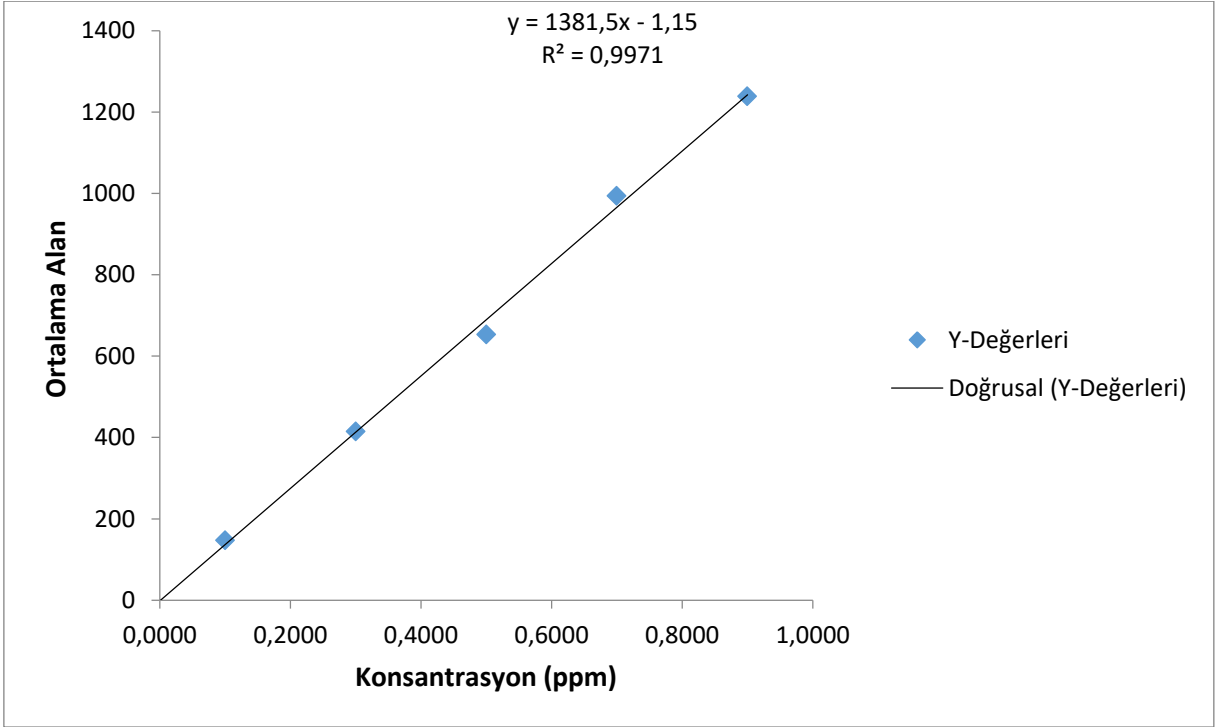
A. CYFLUTHRİN



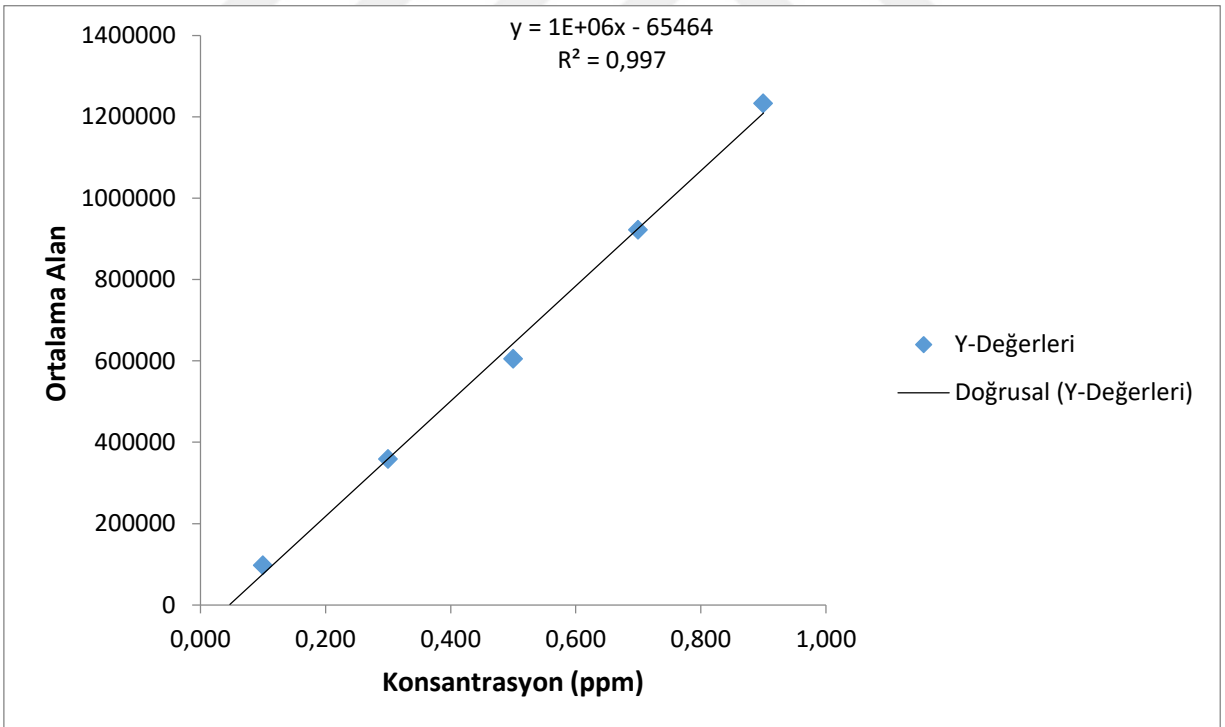
B. CYPERMETHRİN



C. DELTAMETHRİN

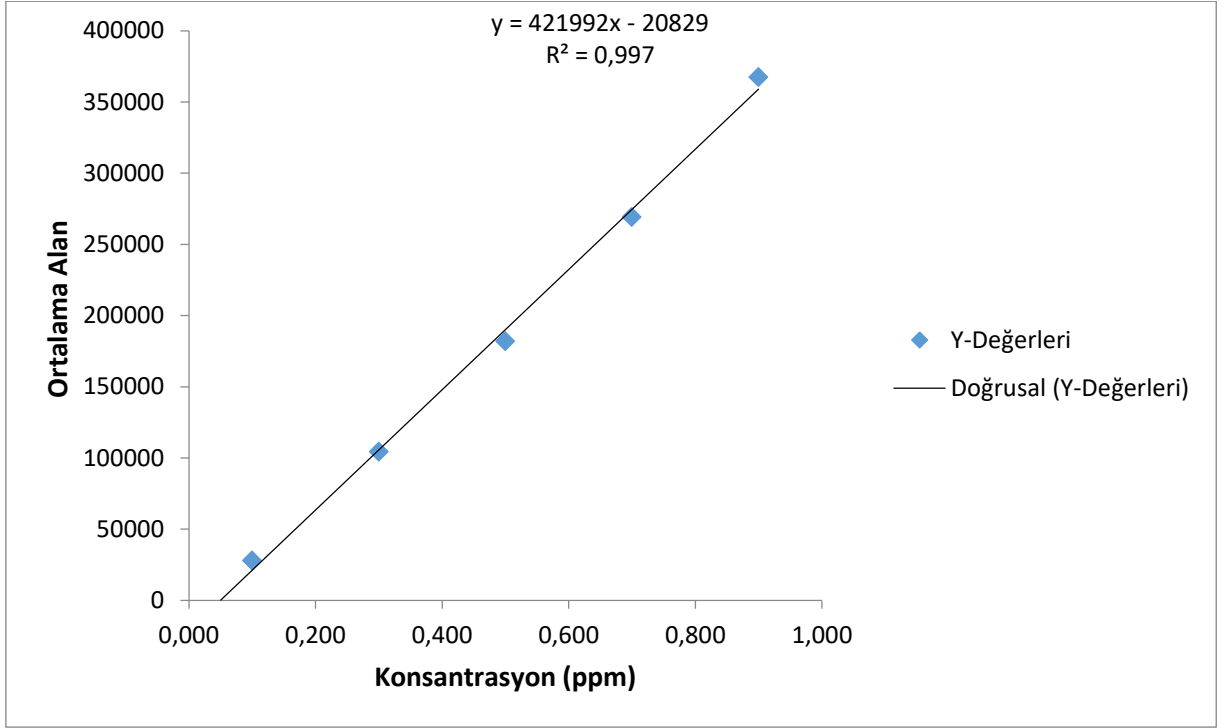


D. MALATHİON

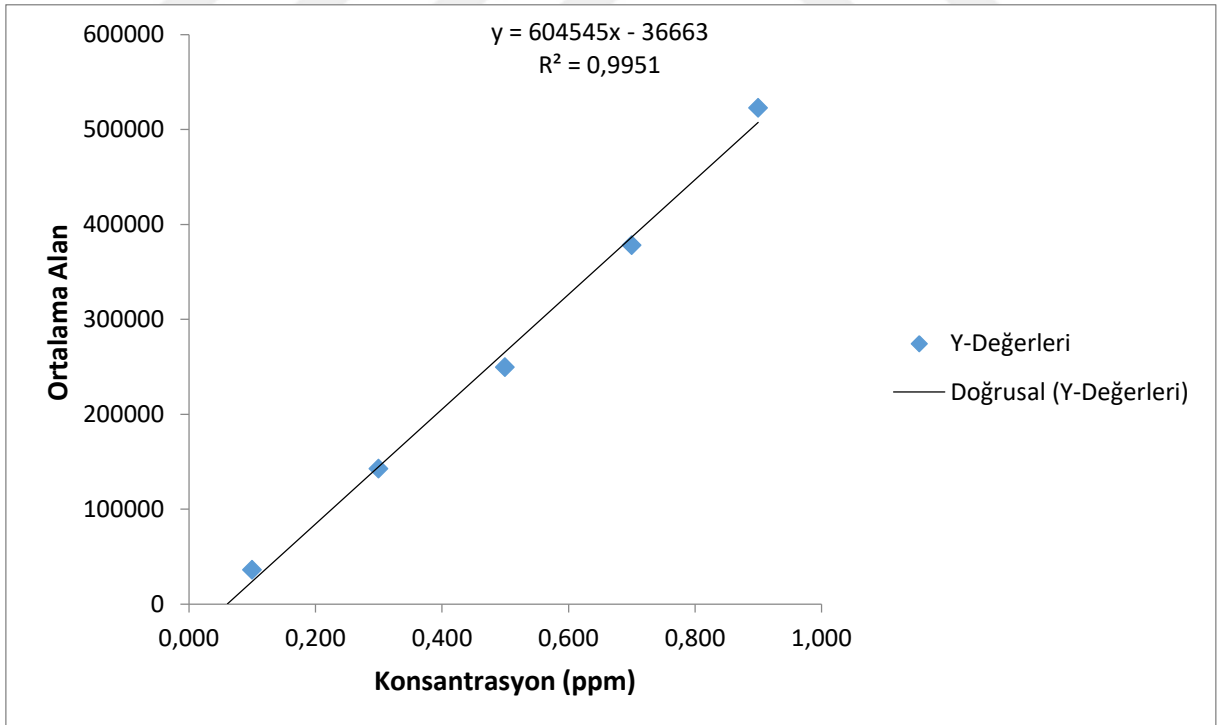


4 Numaralı Numuneye Ait Ortalama Alan-Konsantrasyon Grafiği

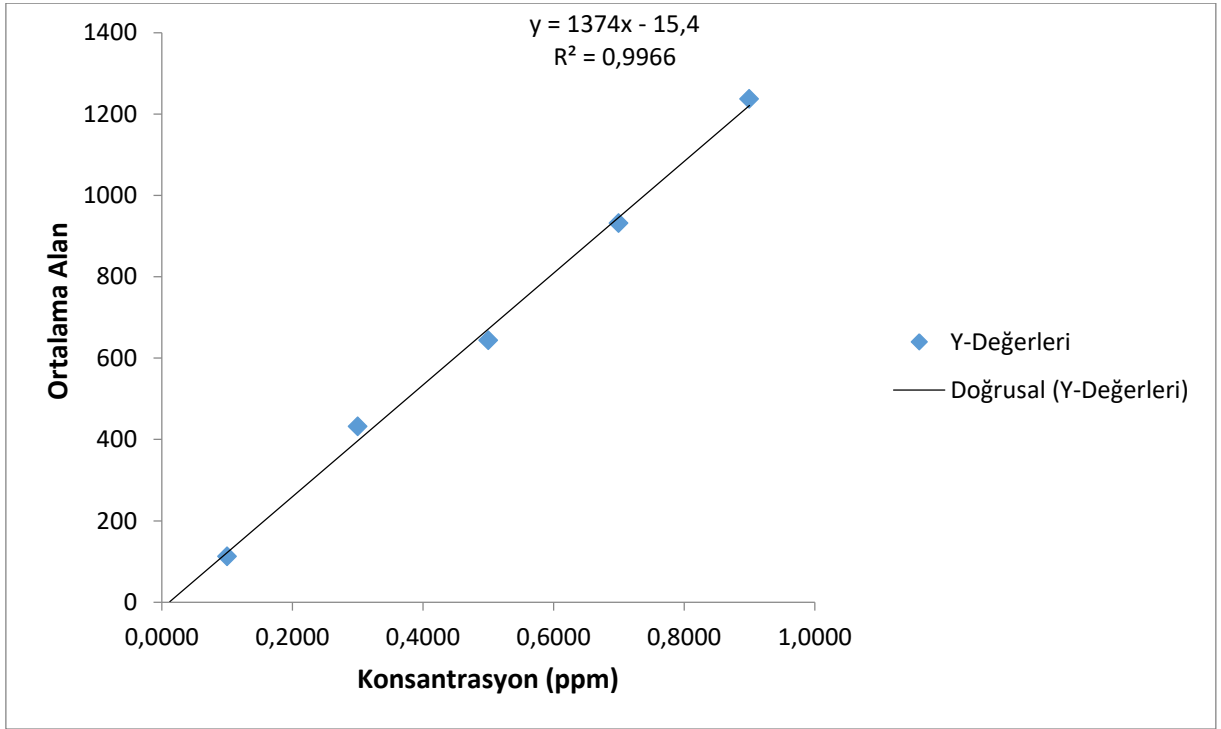
A. CYFLUTHRİN



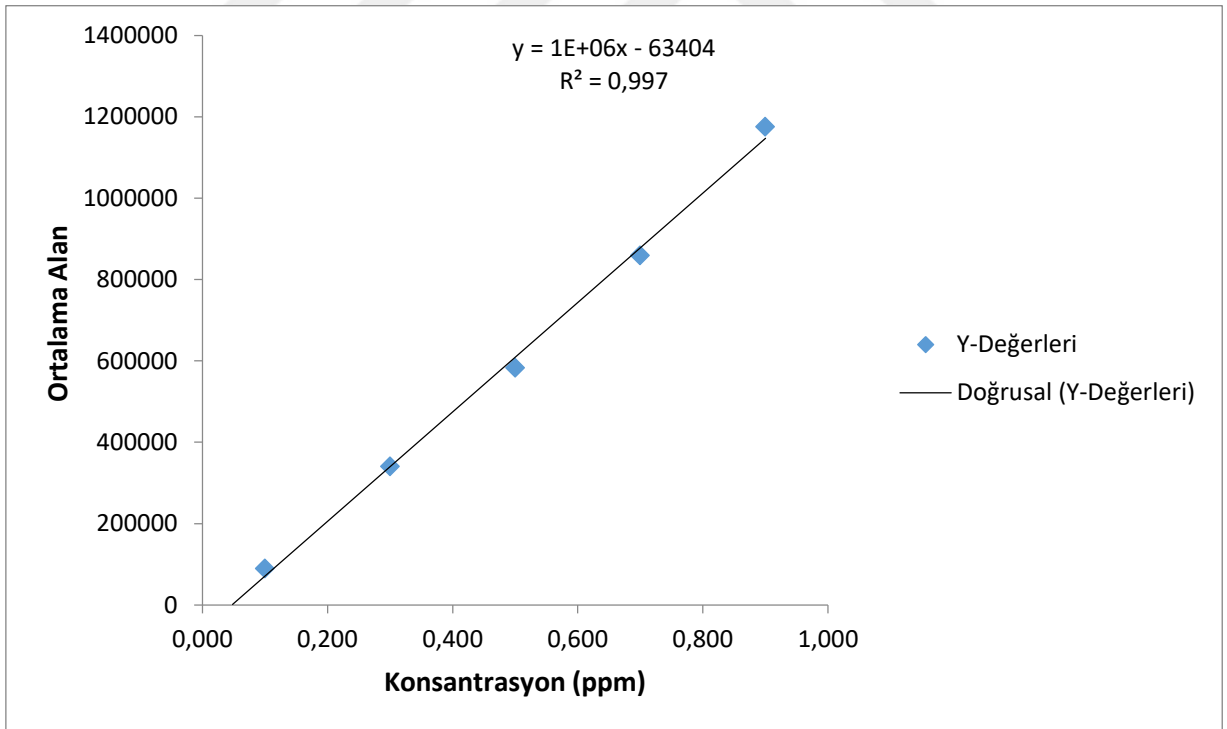
B. CYPERMETHRİN



C. DELTAMETHRİN

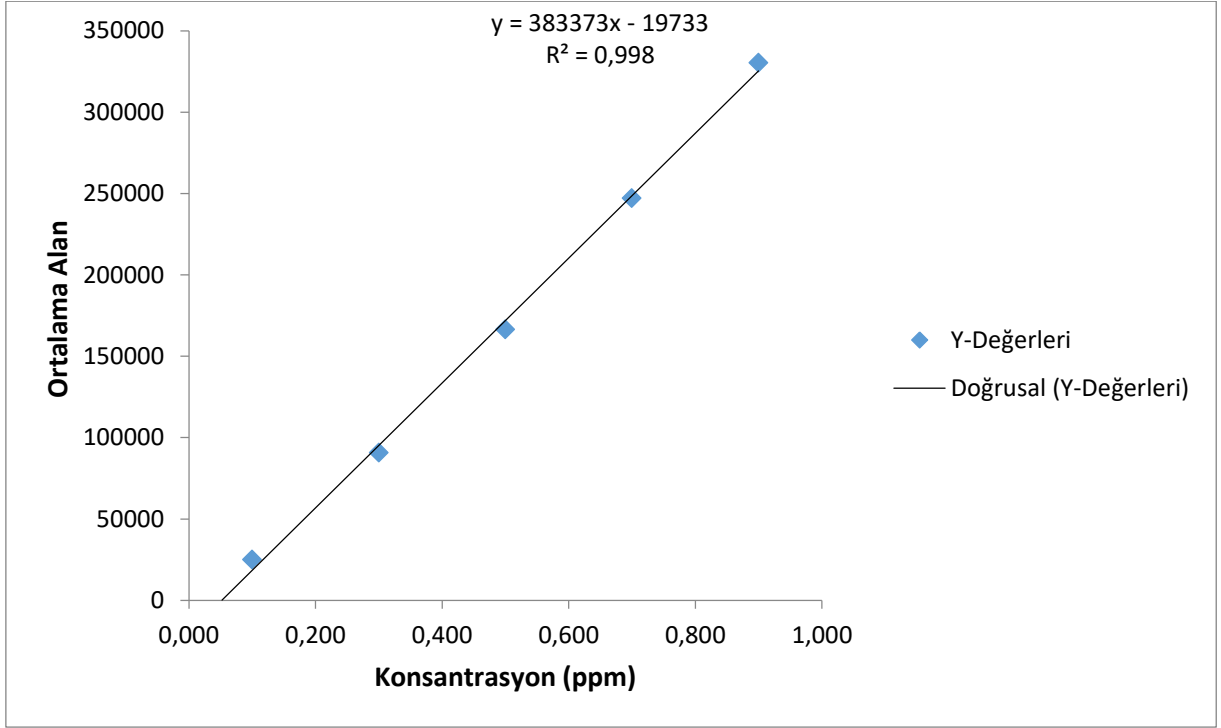


D. MALATHİON

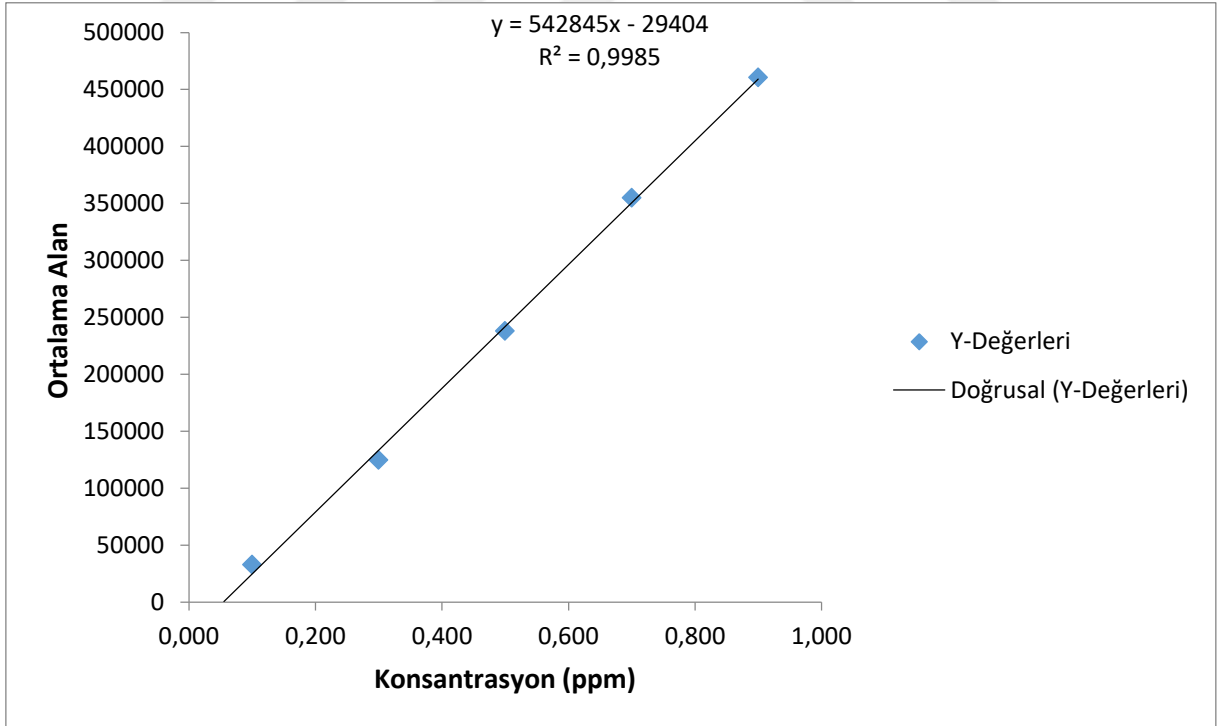


5 Numaralı Numuneye Ait Ortalama Alan-Konsantrasyon Grafiği

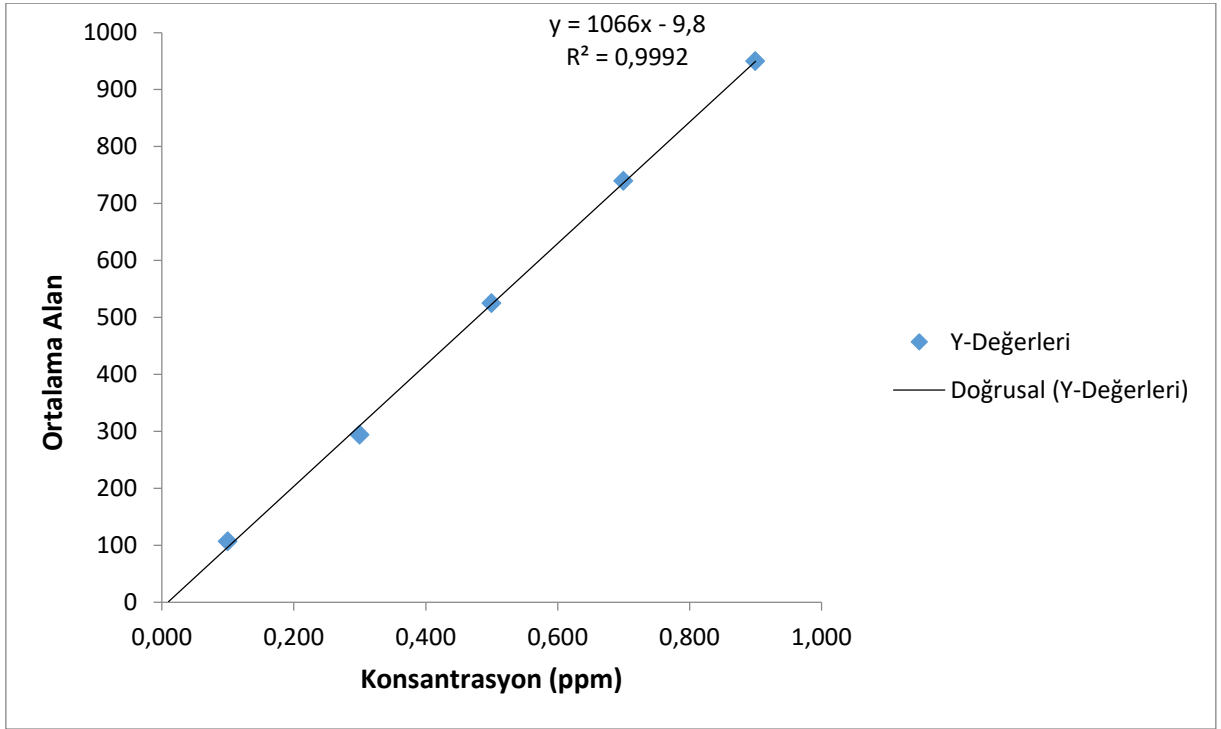
A. CYFLUTHRİN



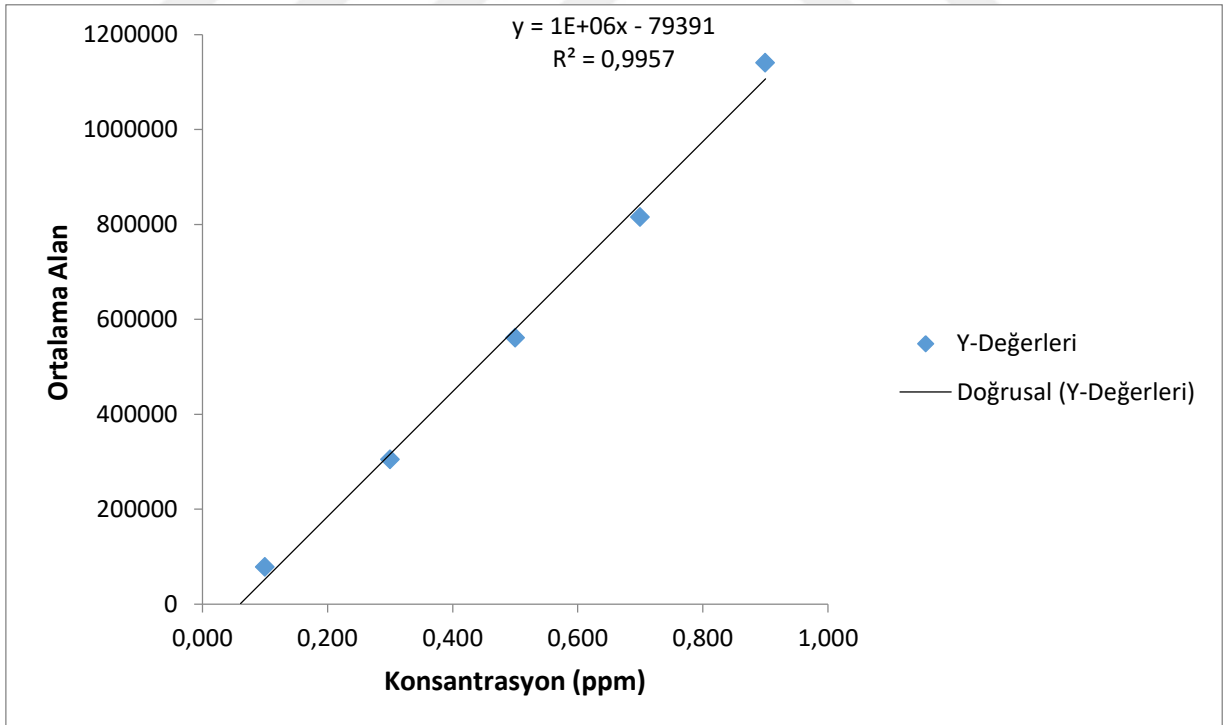
B. CYPERMETHRİN



C. DELTAMETHRİN

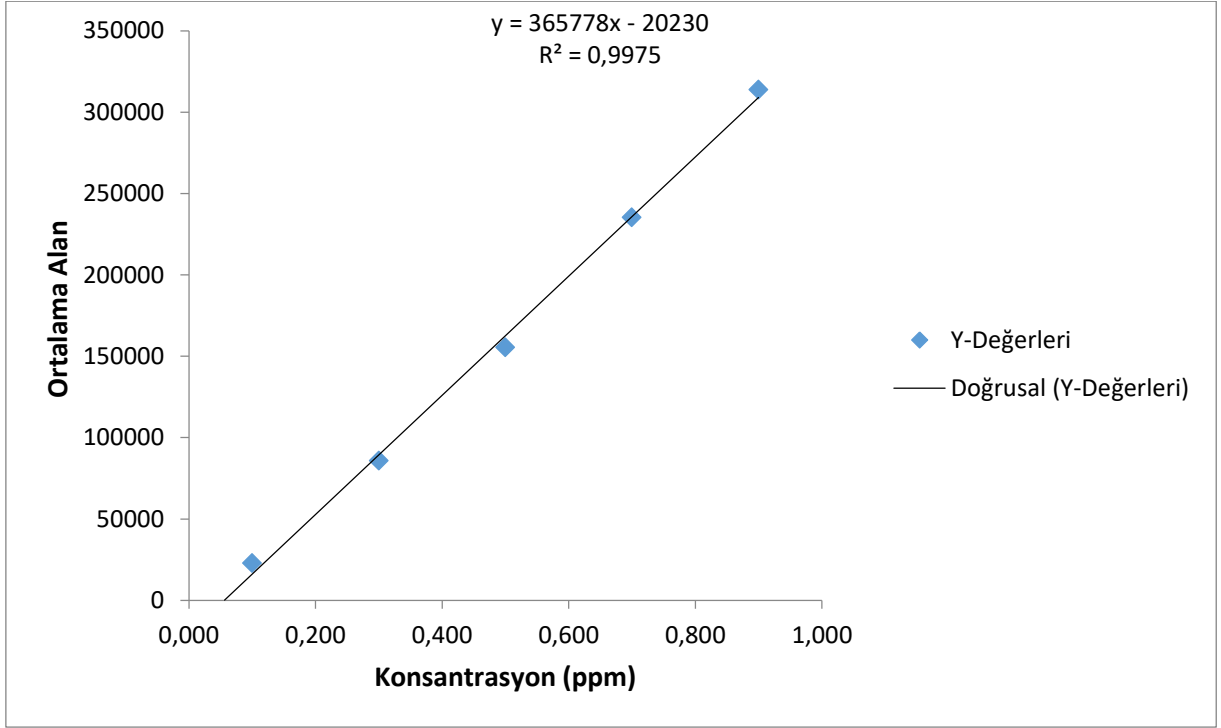


D. MALATHİON

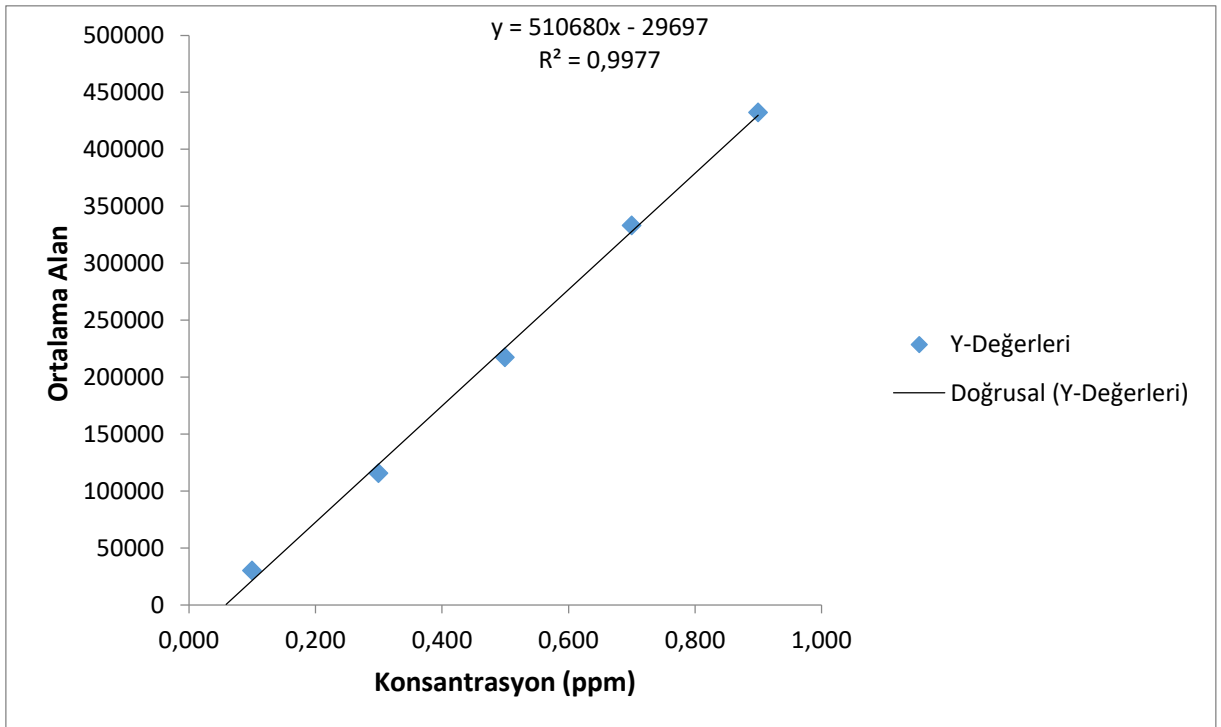


6 Numaralı Numuneye Ait Ortalama Alan-Konsantrasyon Grafiği

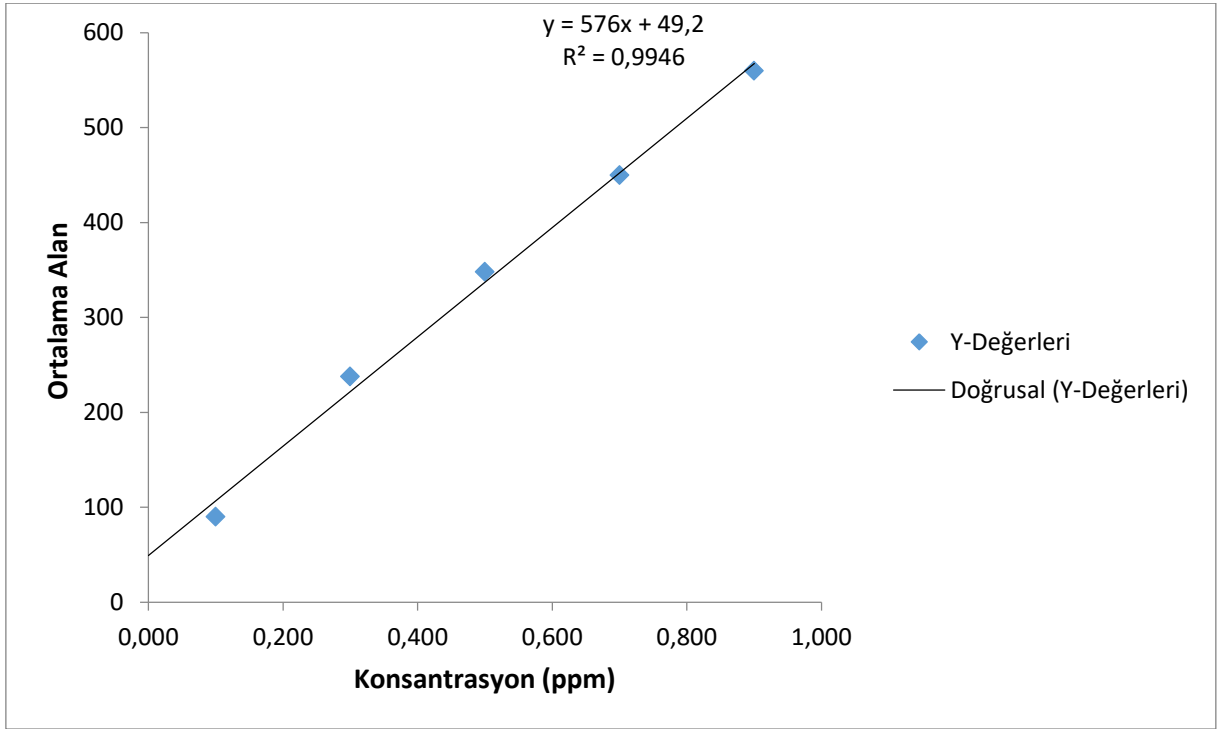
A. CYFLUTHRİN



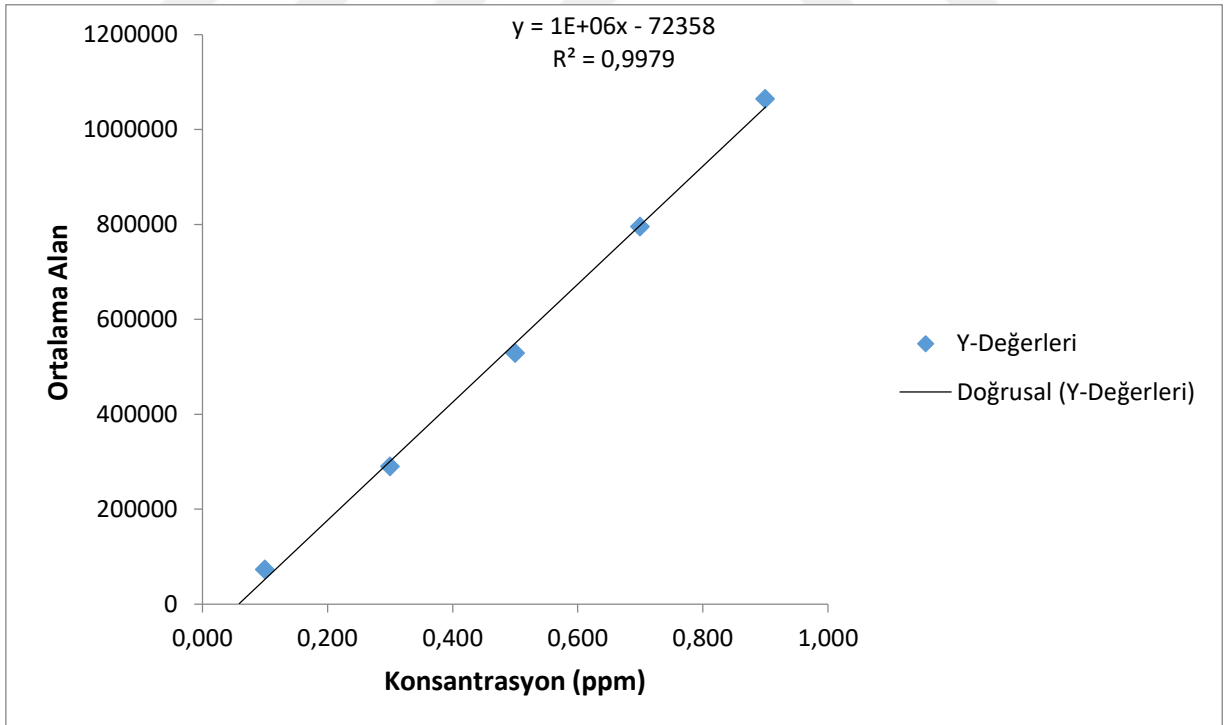
B. CYPERMETHRİN



C. DELTAMETHRİN

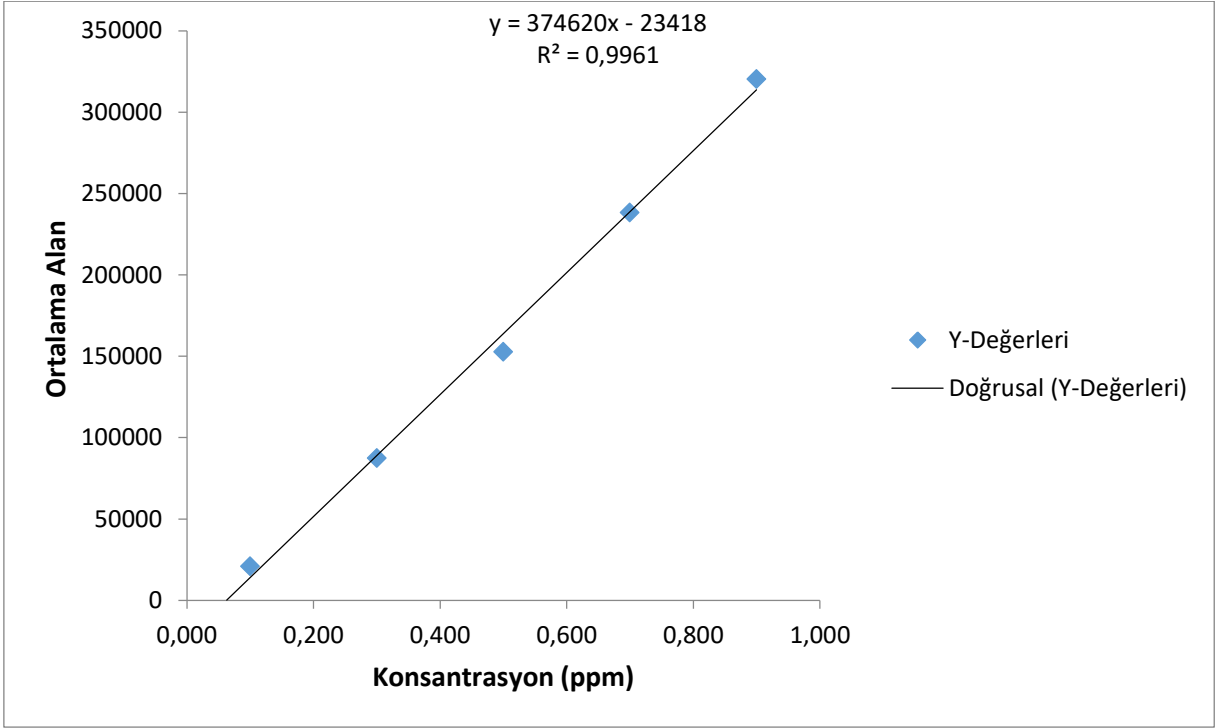


D. MALATHİON

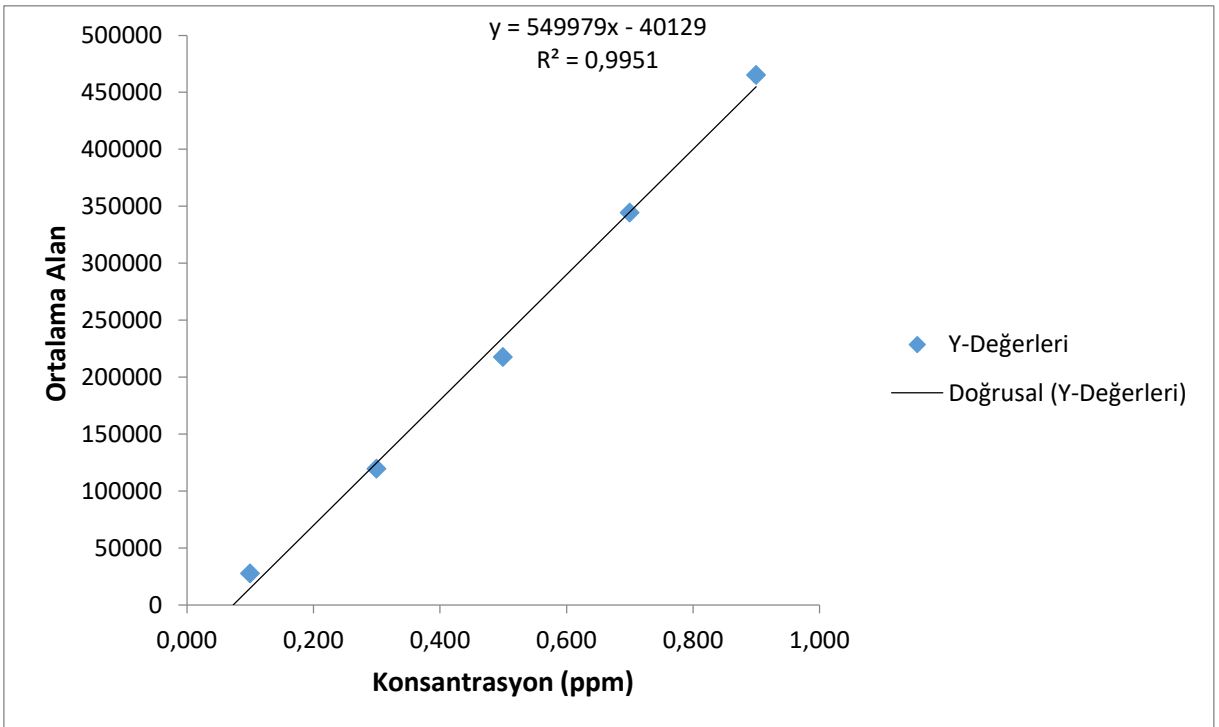


7 Numaralı Numuneye Ait Ortalama Alan-Konsantrasyon Grafiği

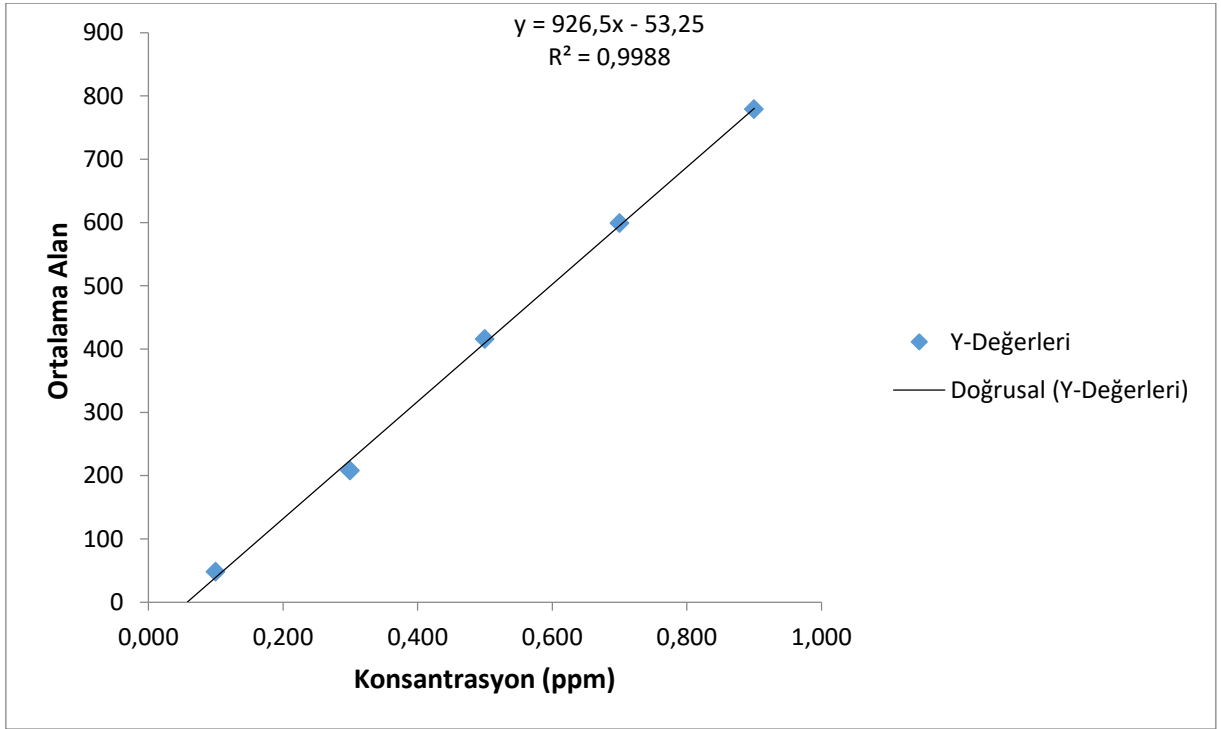
A. CYFLUTHRİN



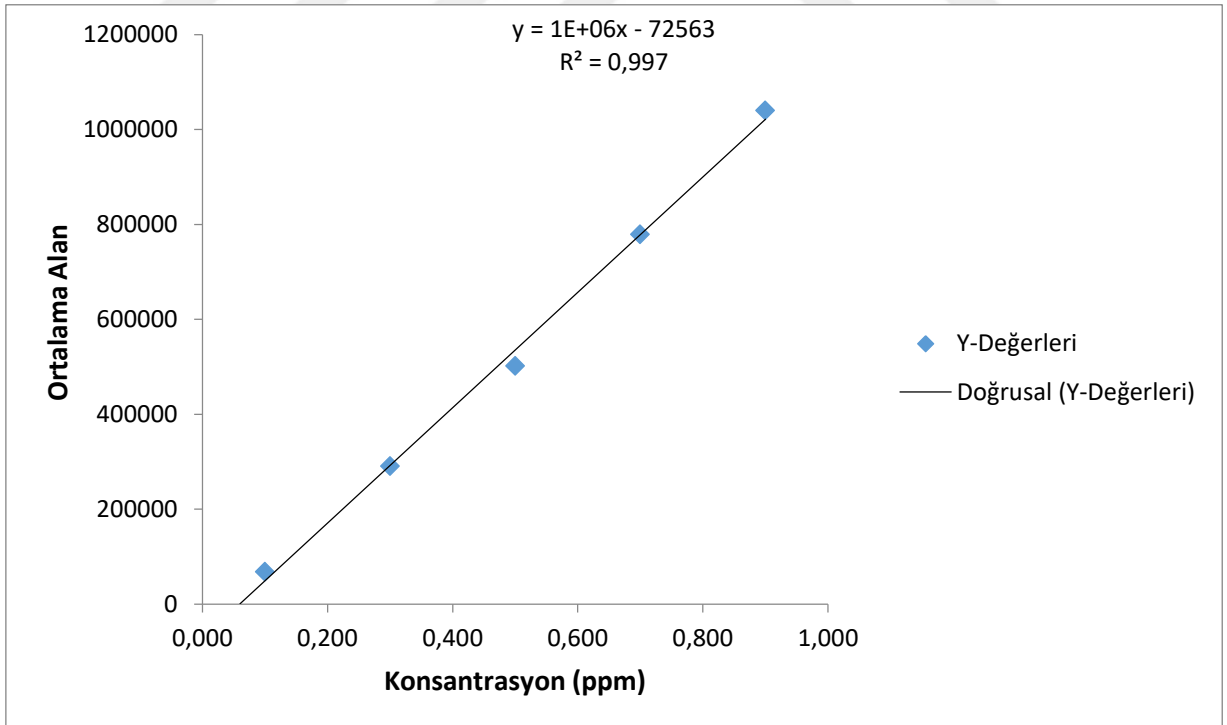
B. CYPERMETHRİN



C. DELTAMETHRİN

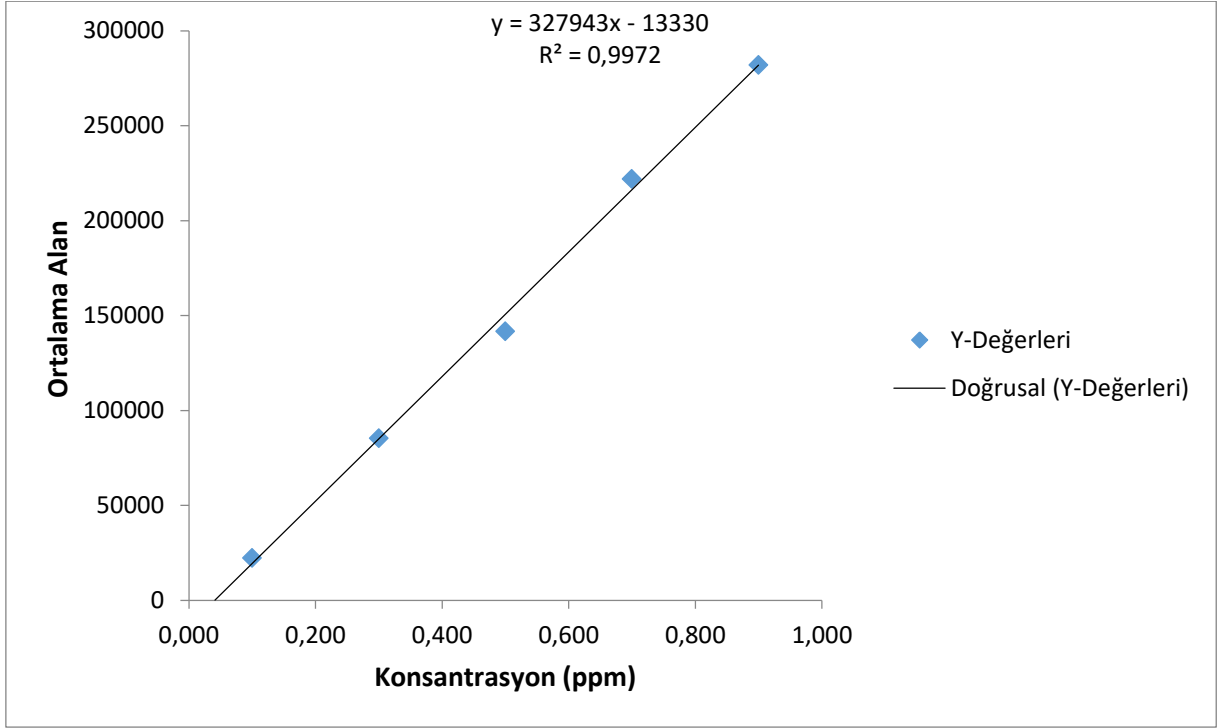


D. MALATHİON

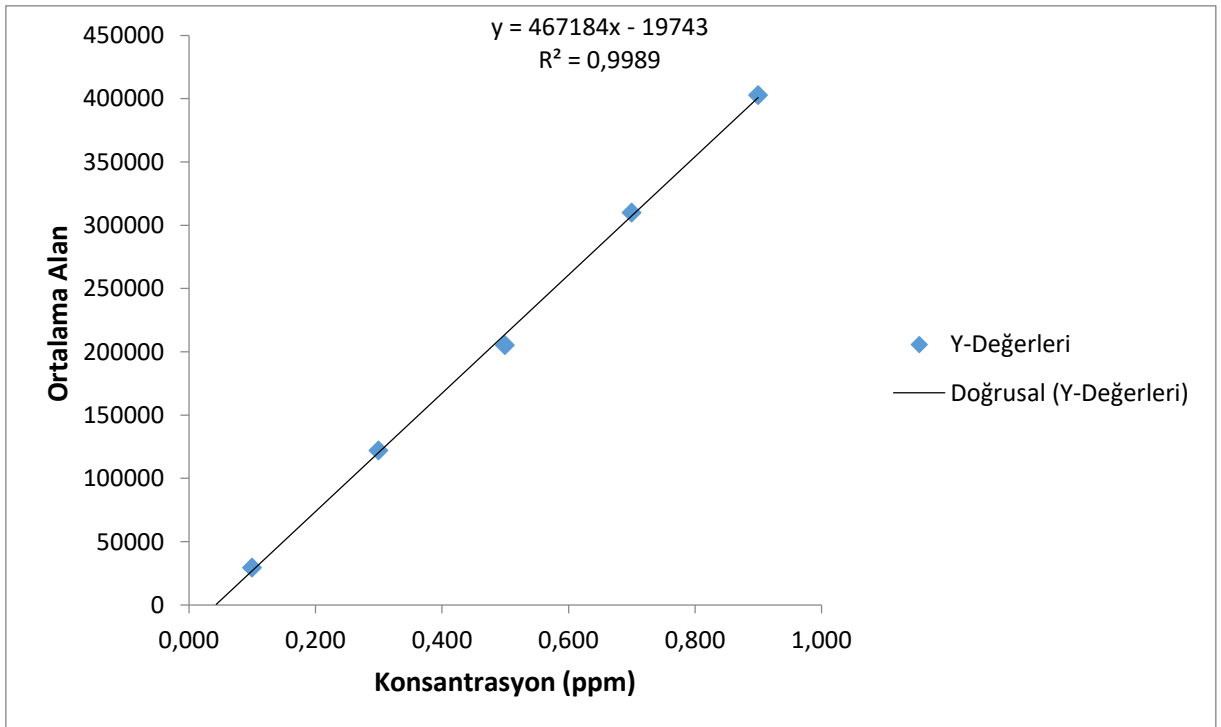


8 Numaralı Numuneye Ait Ortalama Alan-Konsantrasyon Grafiği

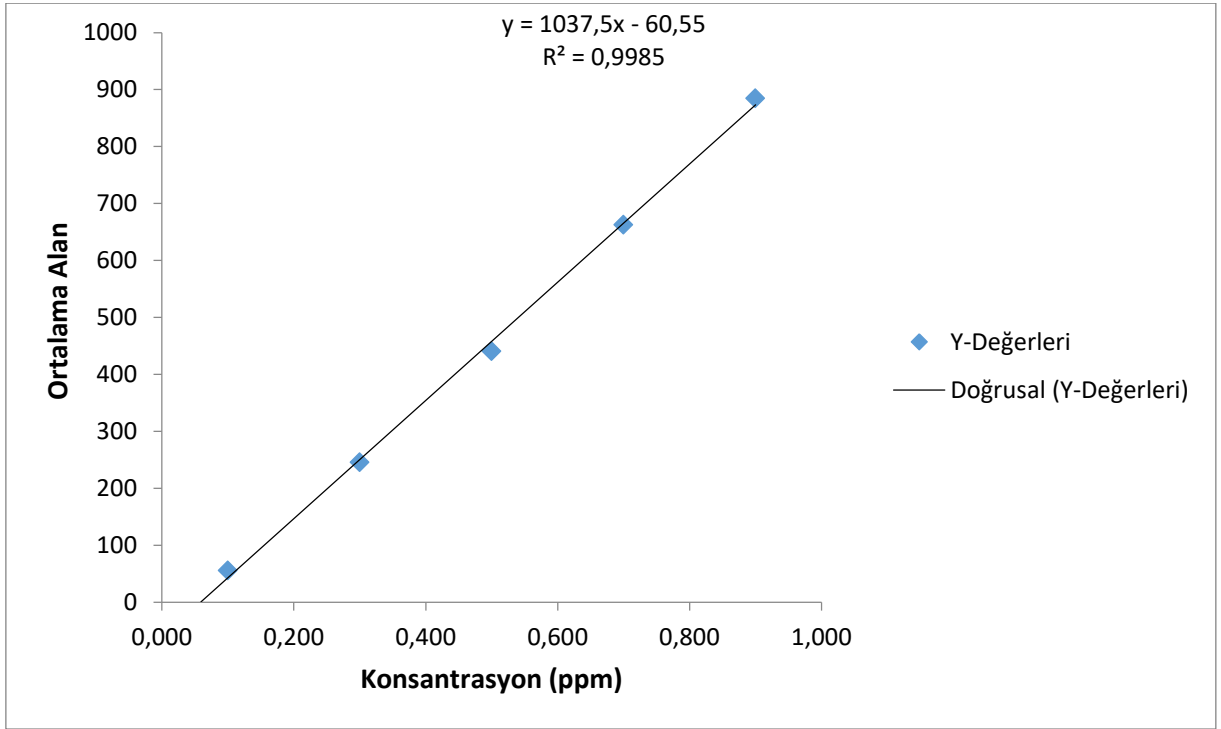
A. CYFLUTHRİN



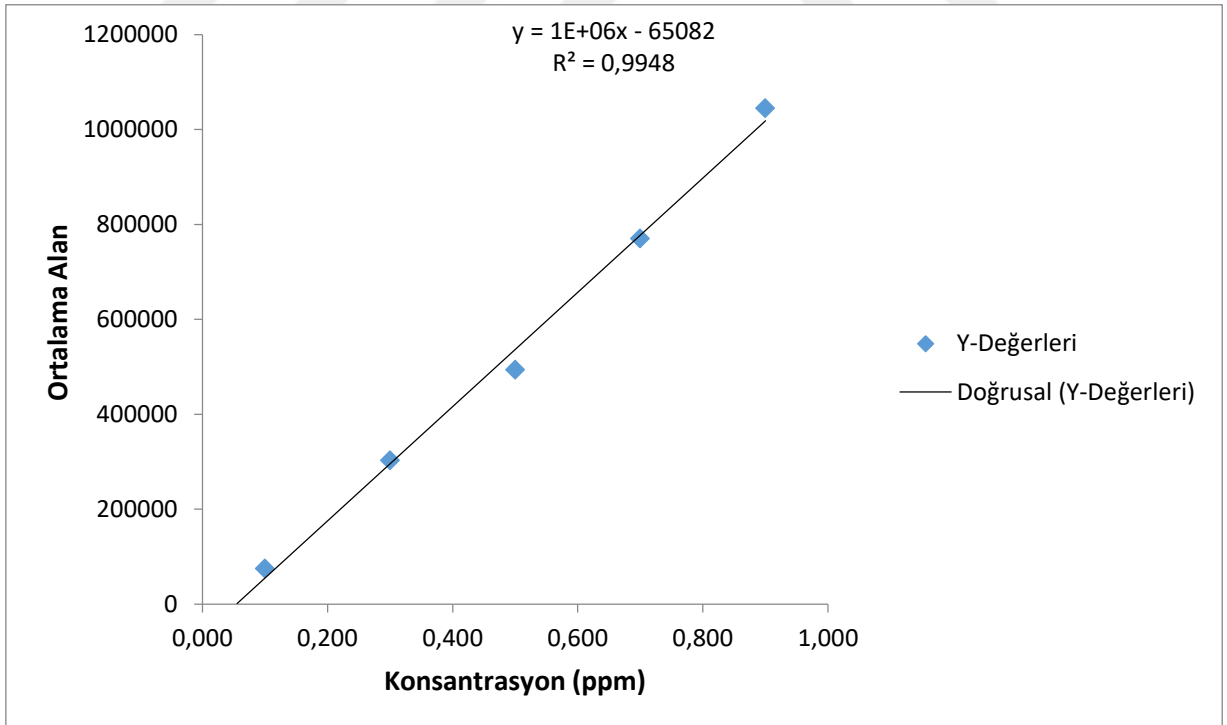
B. CYPERMETHRİN



C. DELTAMETHRİN

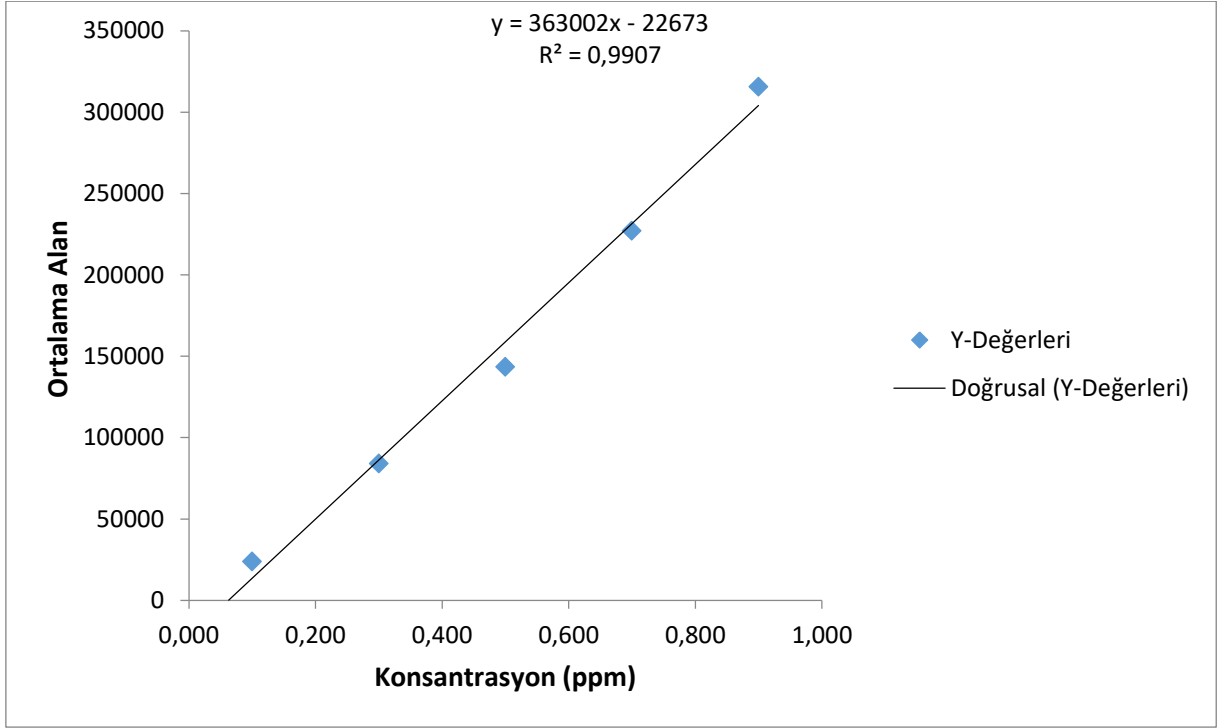


D. MALATHİON

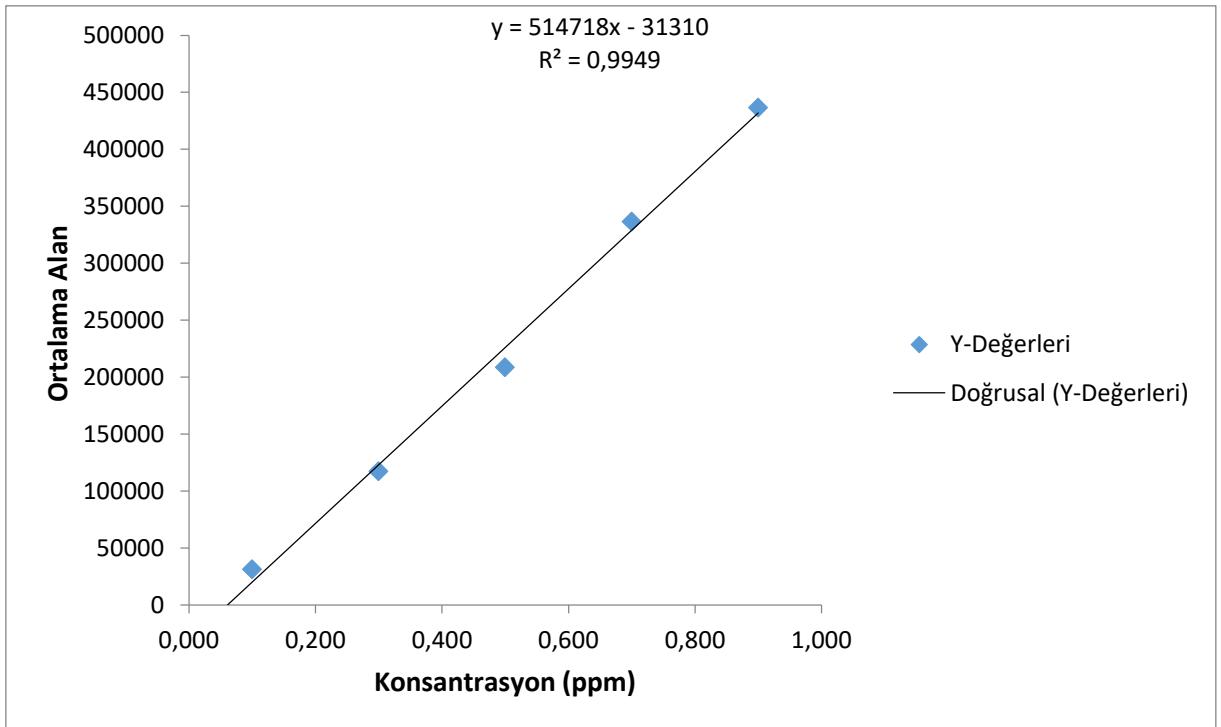


9 Numaralı Numuneye Ait Ortalama Alan-Konsantrasyon Grafiği

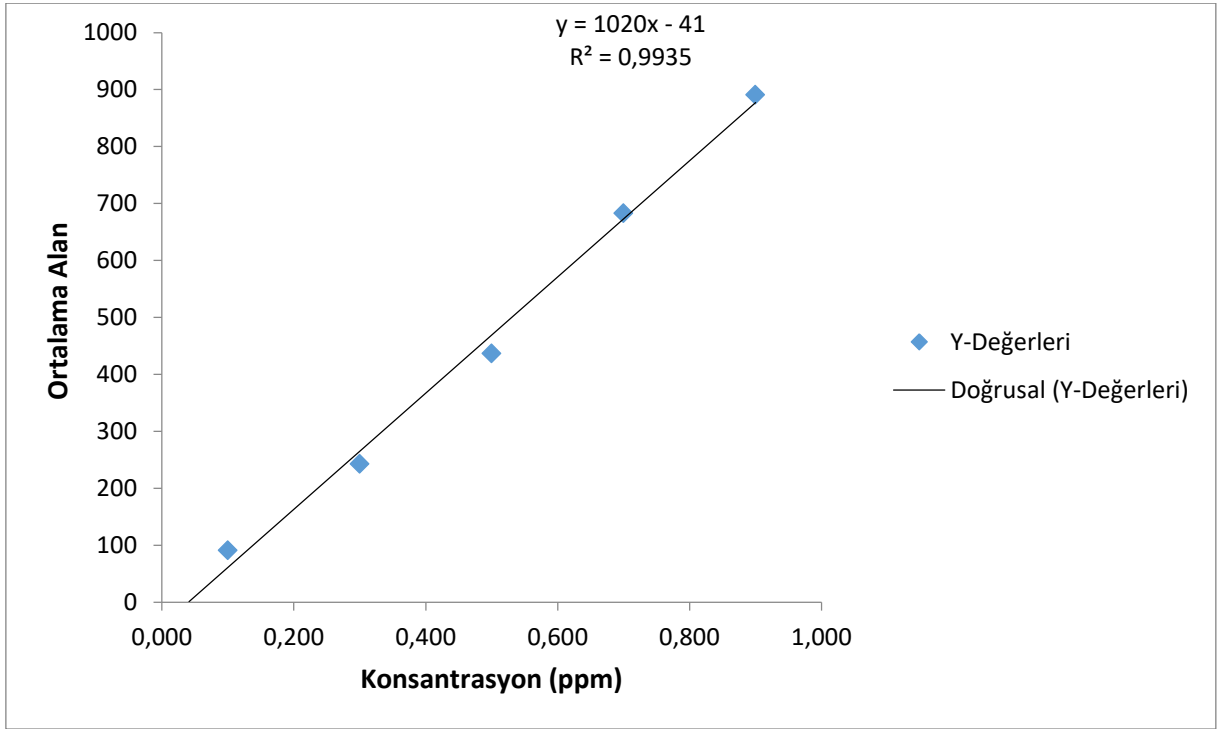
A. CYFLUTHRİN



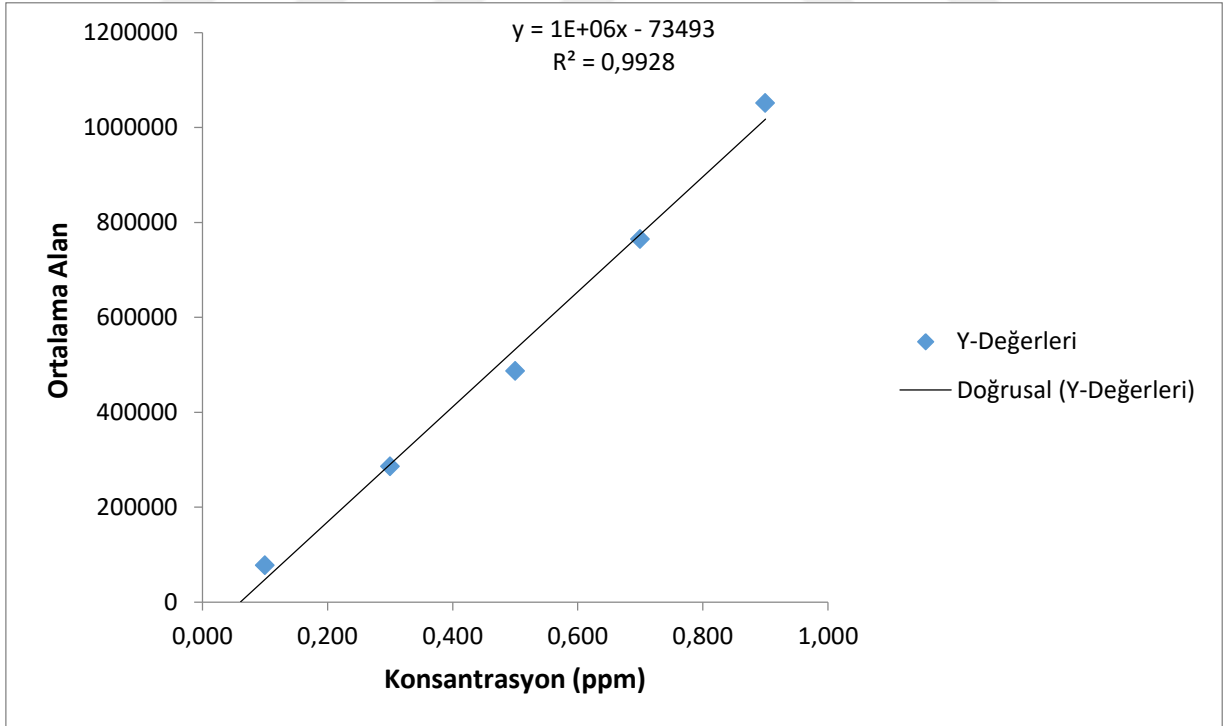
B. CYPERMETHRİN



C. DELTAMETHRİN

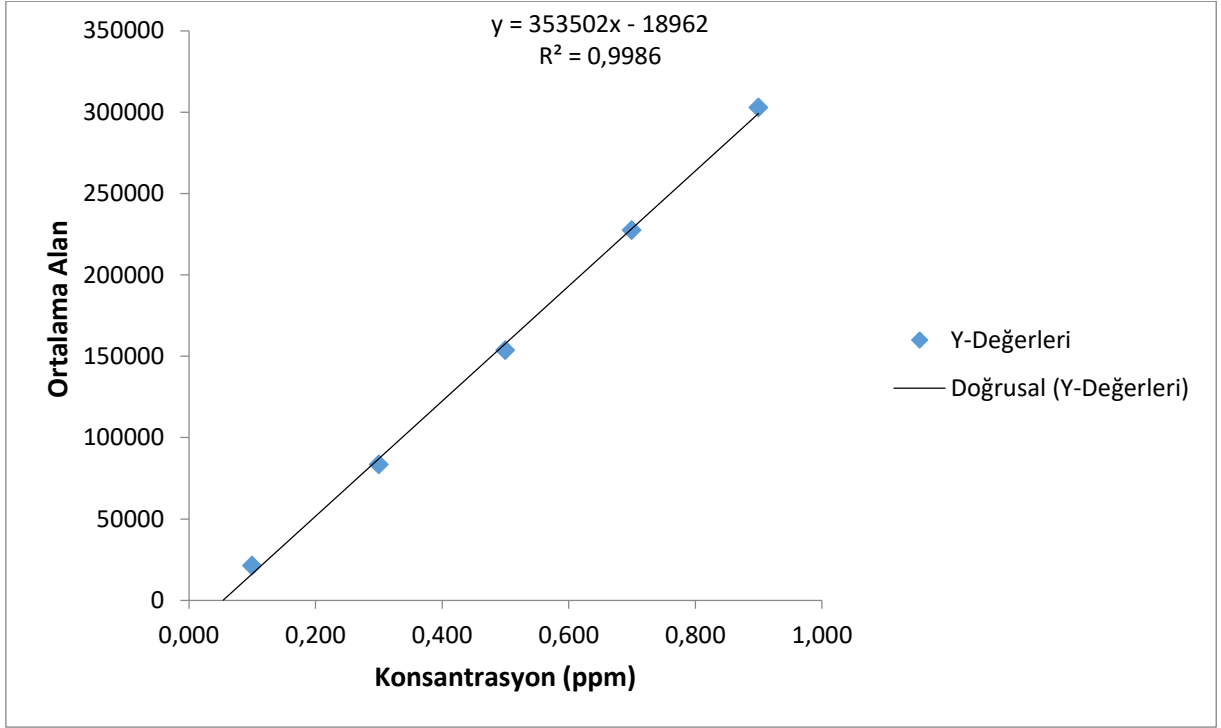


D. MALATHİON

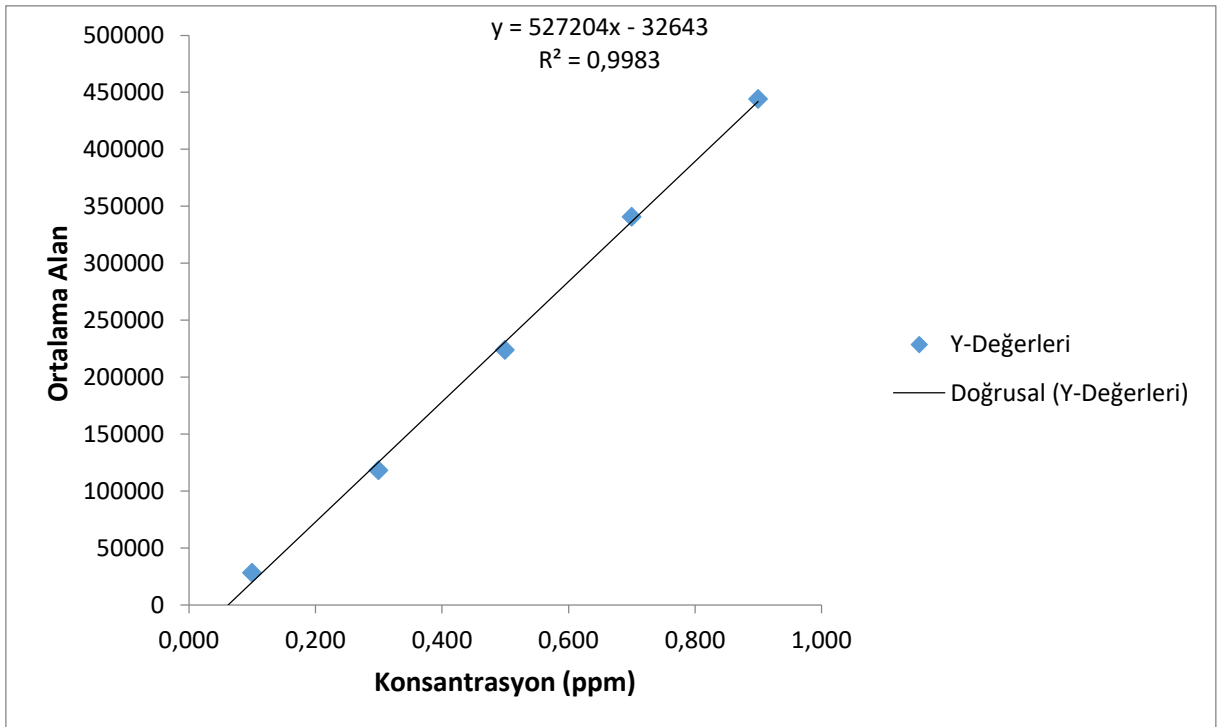


10 Numaralı Numuneye Ait Ortalama Alan-Konsantrasyon Grafiği

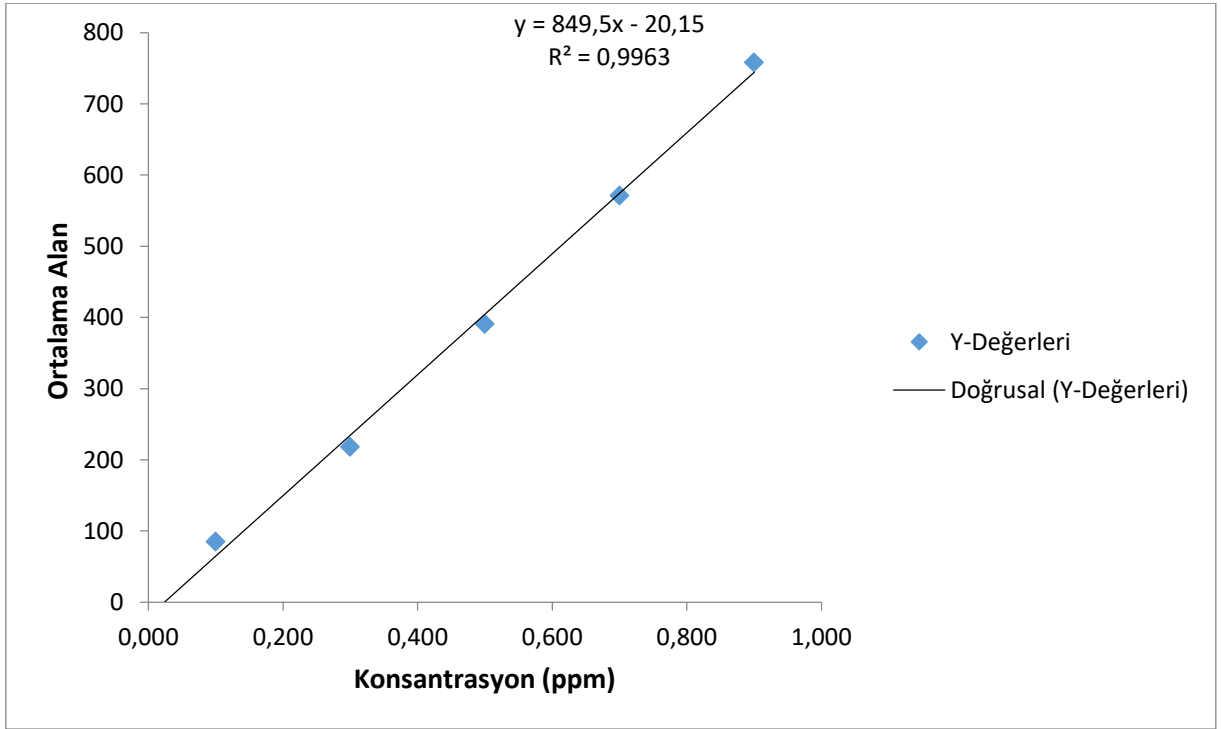
A. CYFLUTHRİN



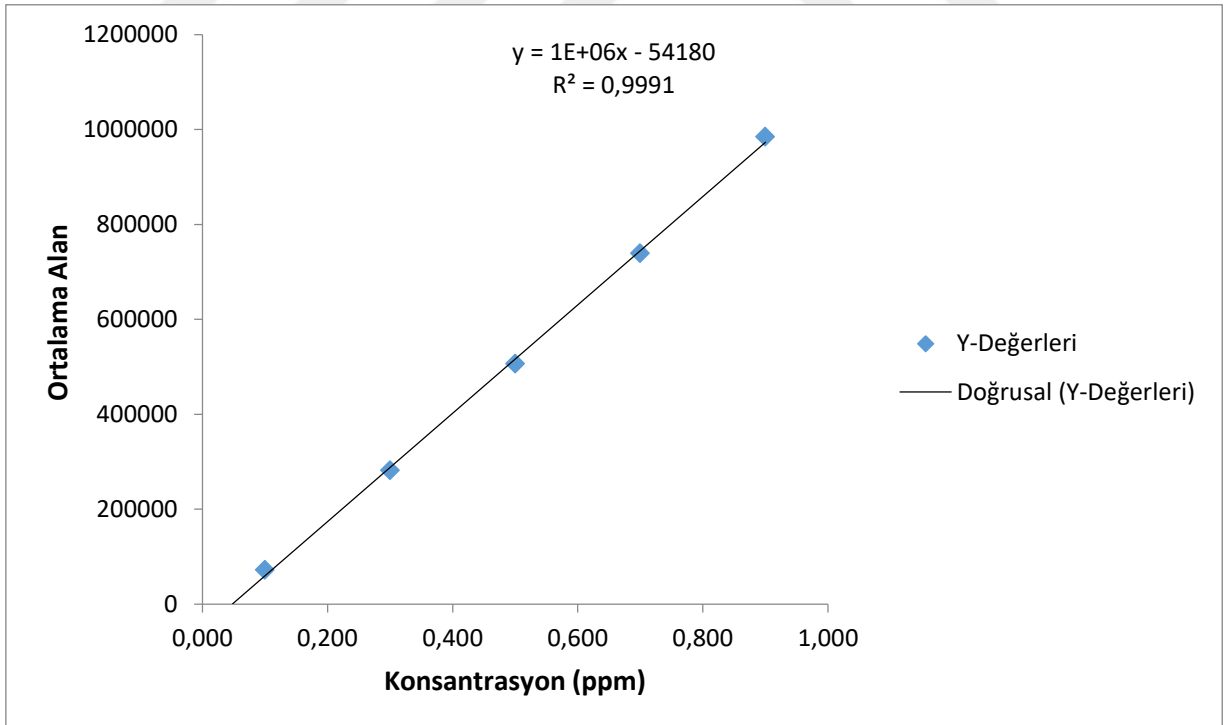
B. CYPERMETHRİN



C. DELTAMETHRİN

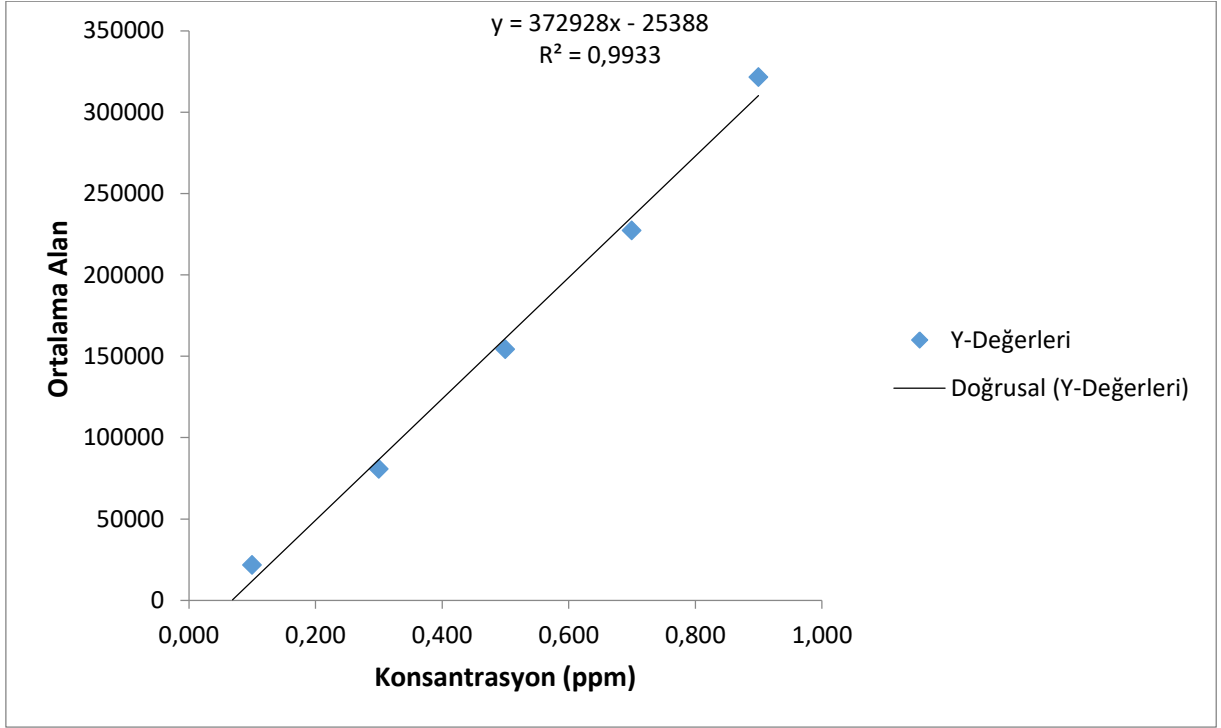


D. MALATHİON

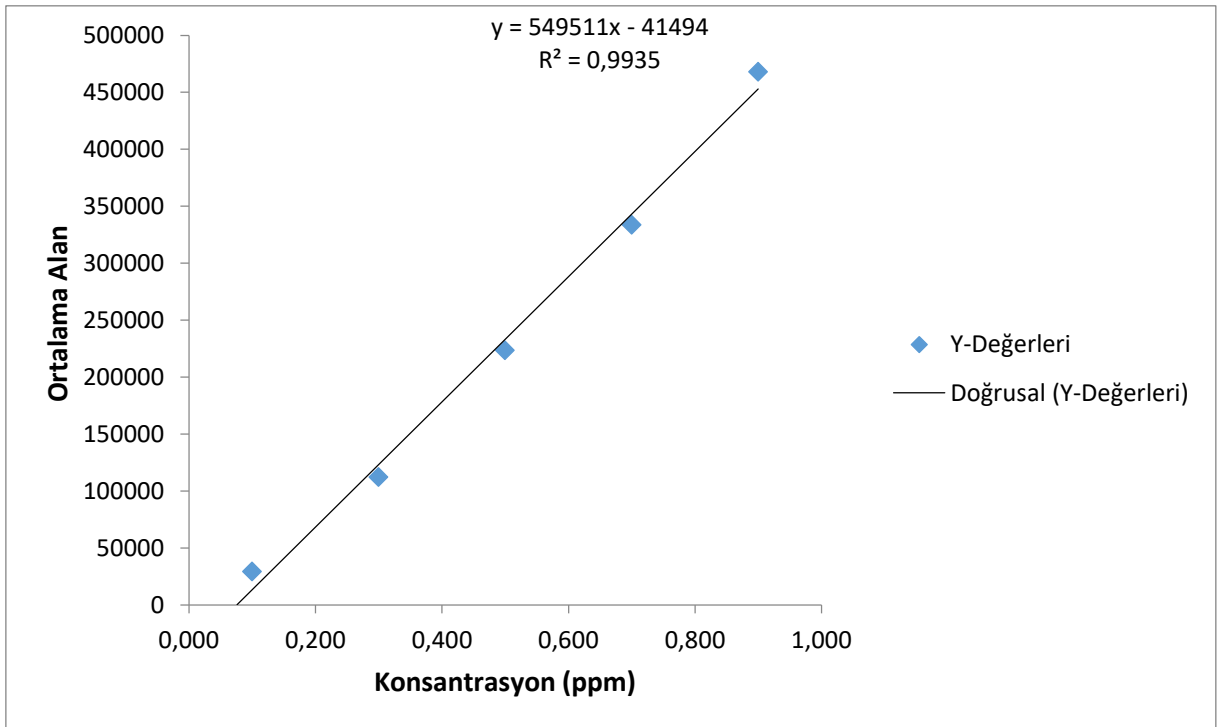


11 Numaralı Numuneye Ait Ortalama Alan-Konsantrasyon Grafiği

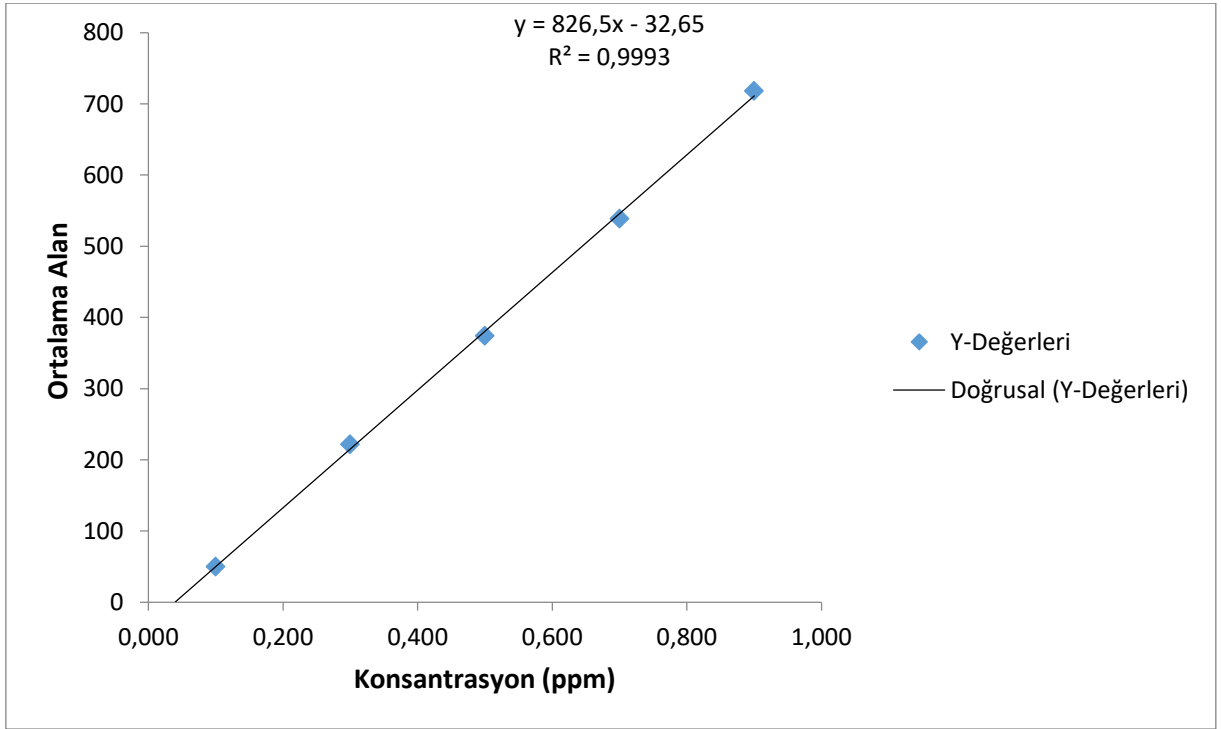
A. CYFLUTHRİN



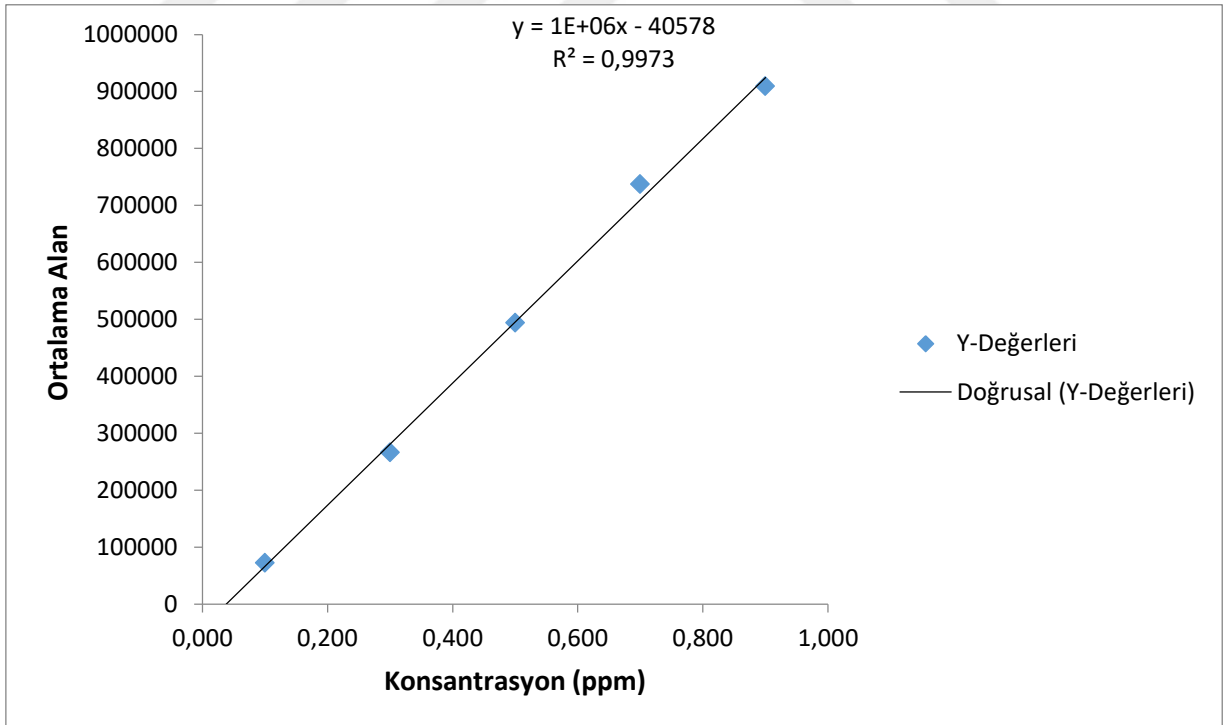
B. CYPERMETHRİN



C. DELTAMETHRİN

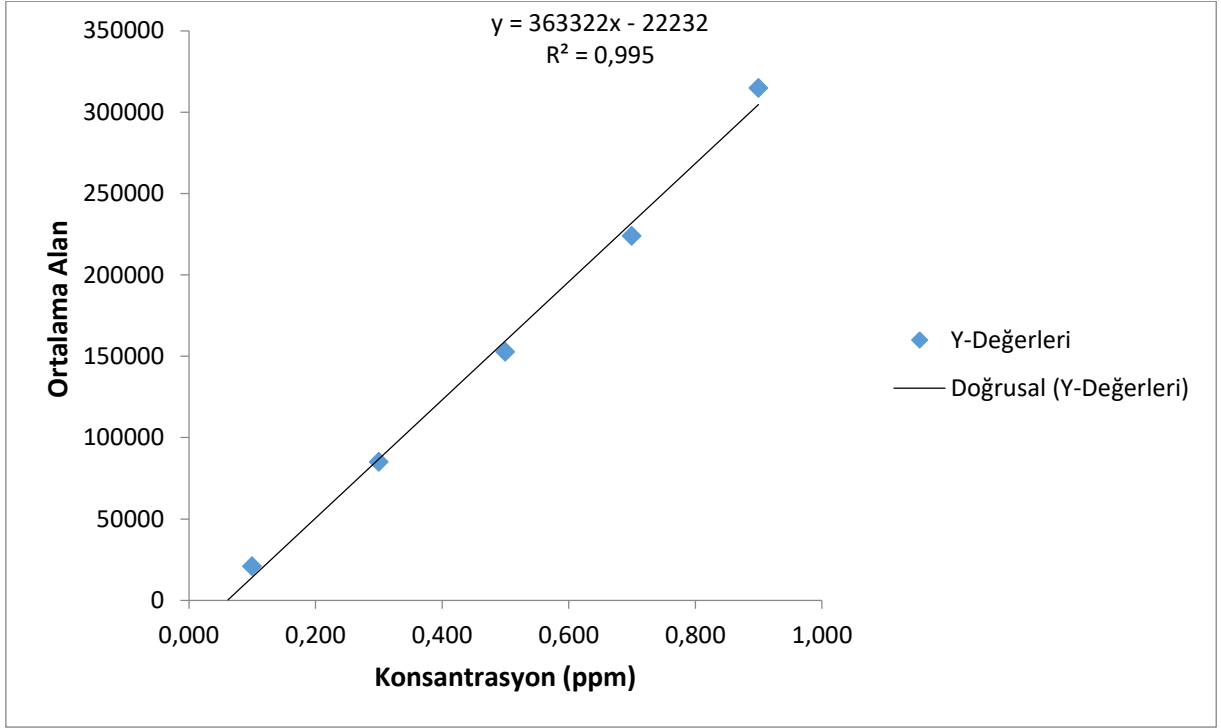


D. MALATHİON

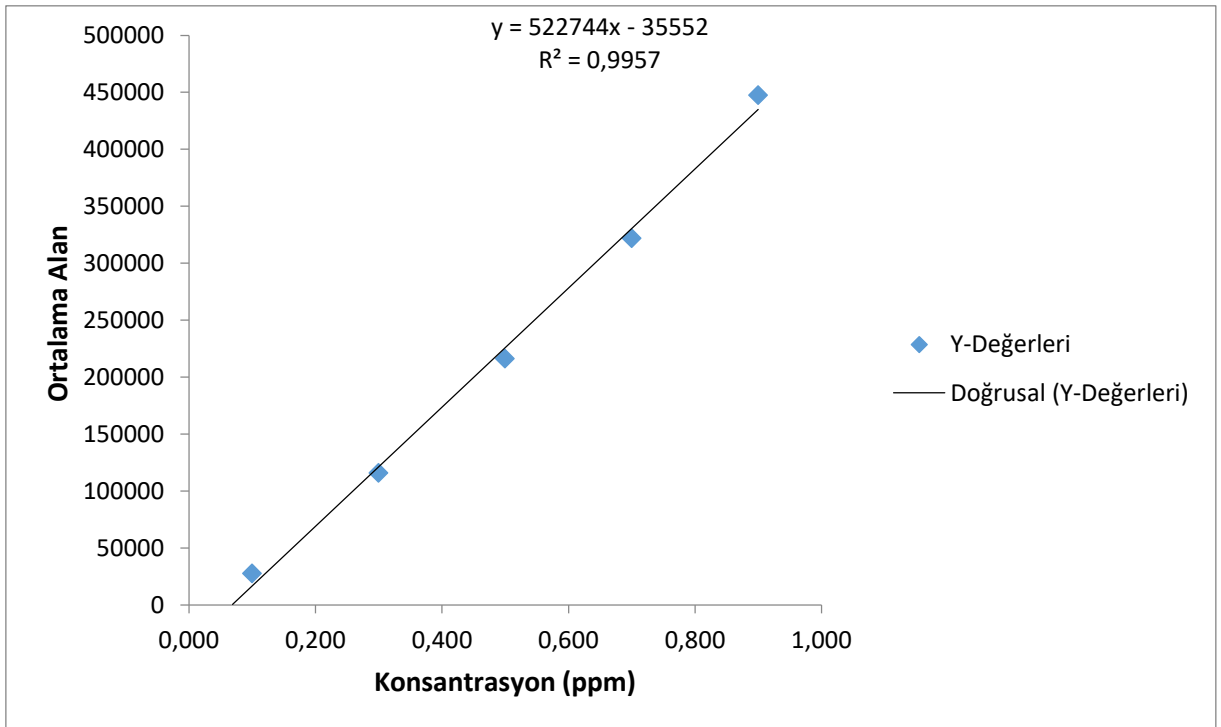


12 Numaralı Numuneye Ait Ortalama Alan-Konsantrasyon Grafiği

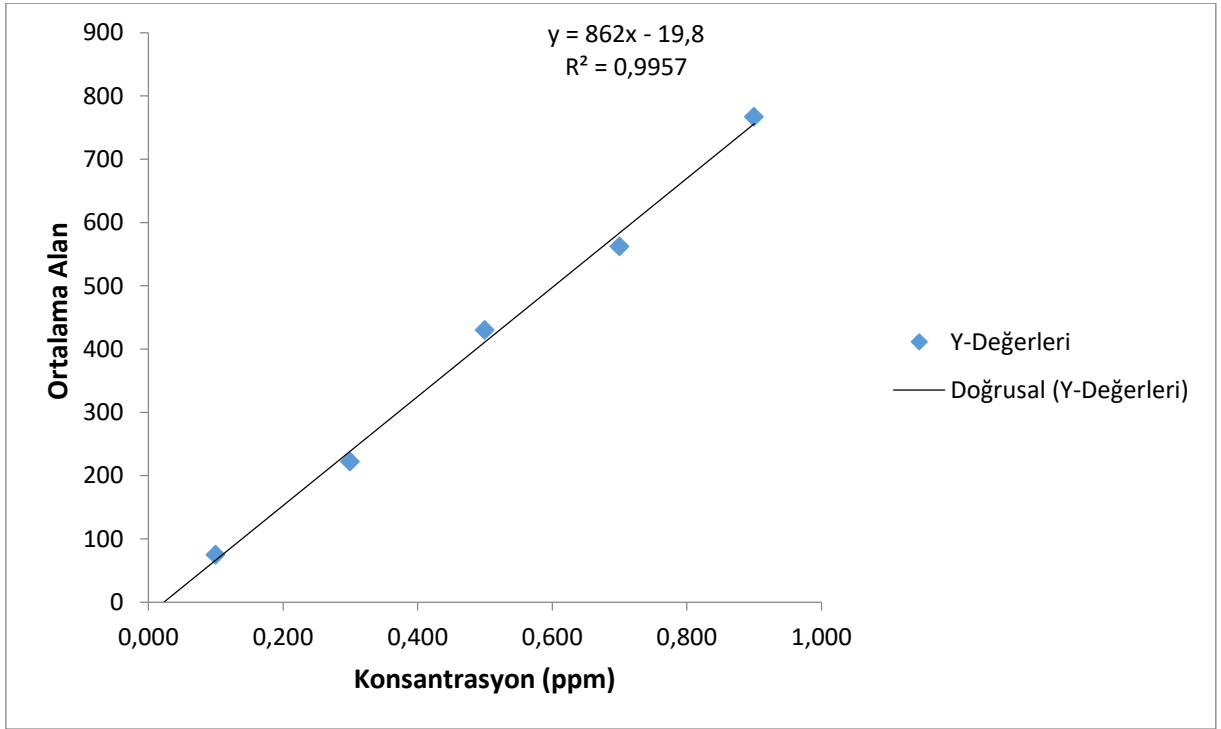
A. CYFLUTHRİN



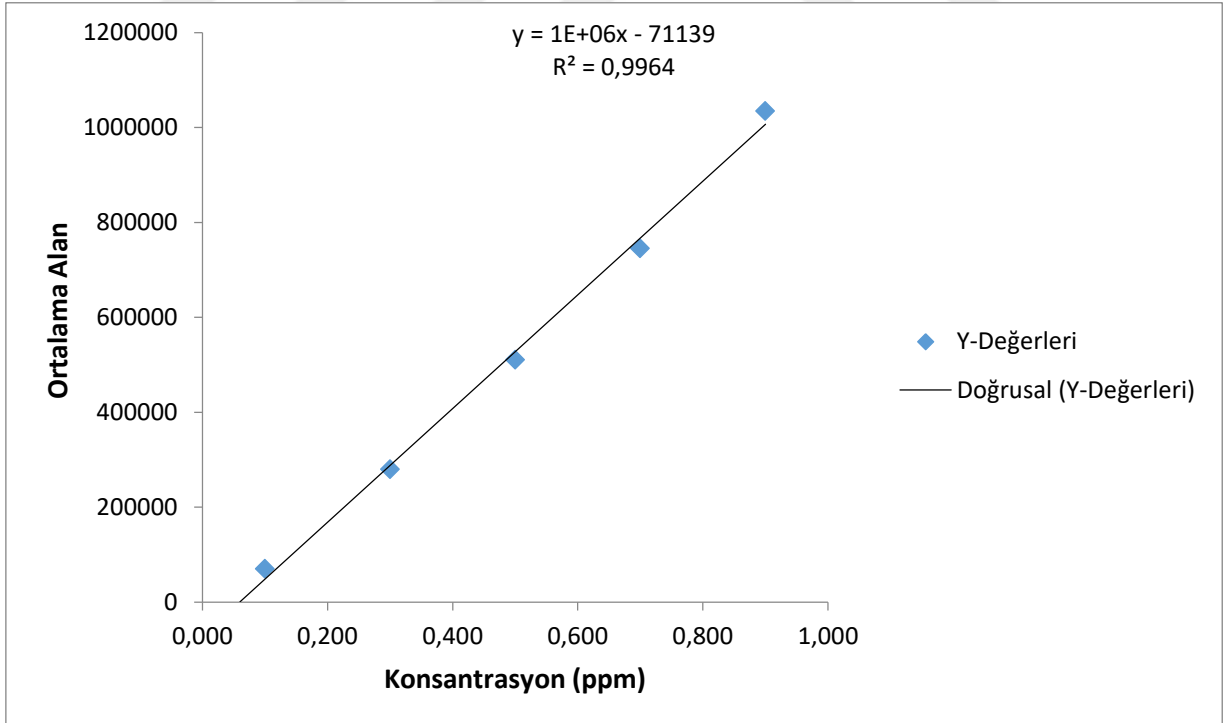
B. CYPERMETHRİN



C. DELTAMETHRİN

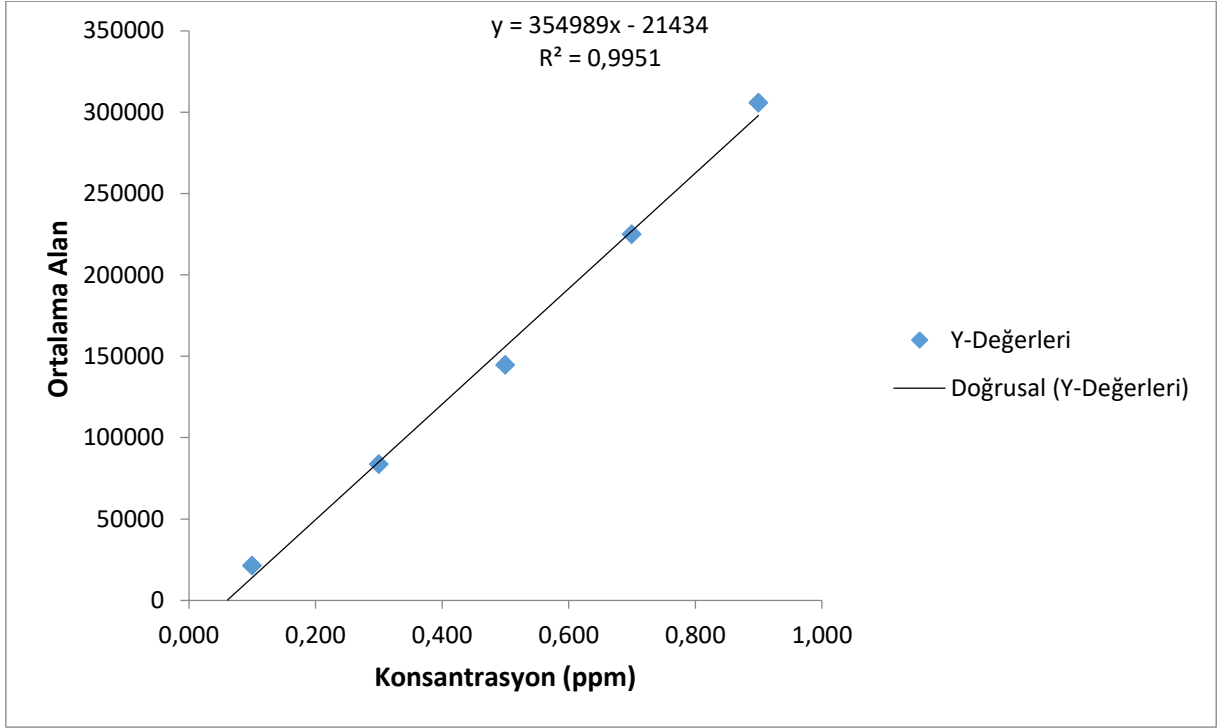


D. MALATHİON

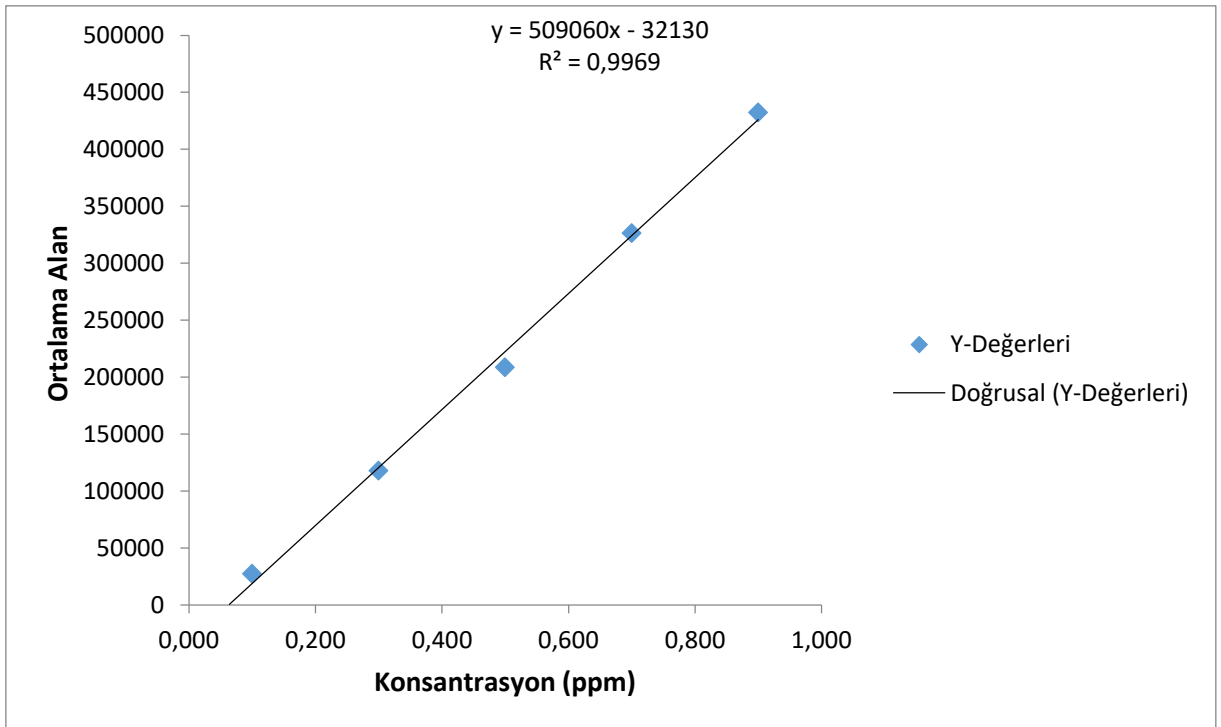


13 Numaralı Numuneye Ait Ortalama Alan-Konsantrasyon Grafiği

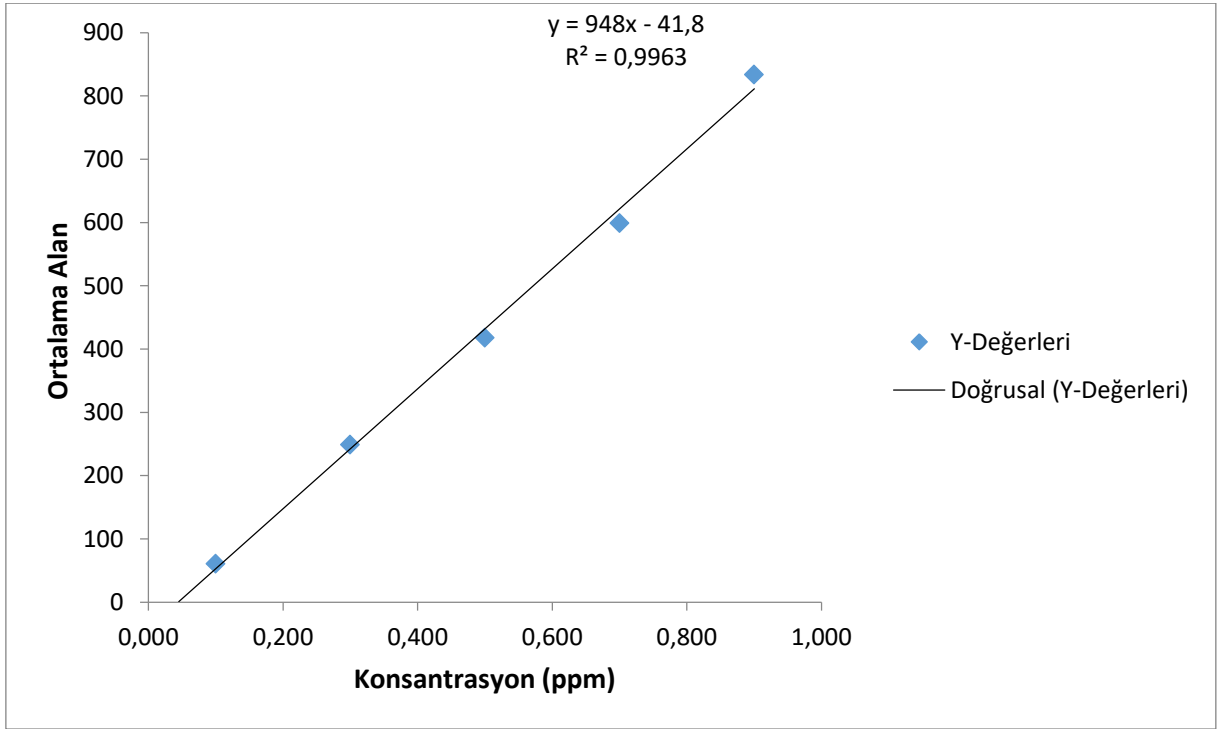
A. CYFLUTHRİN



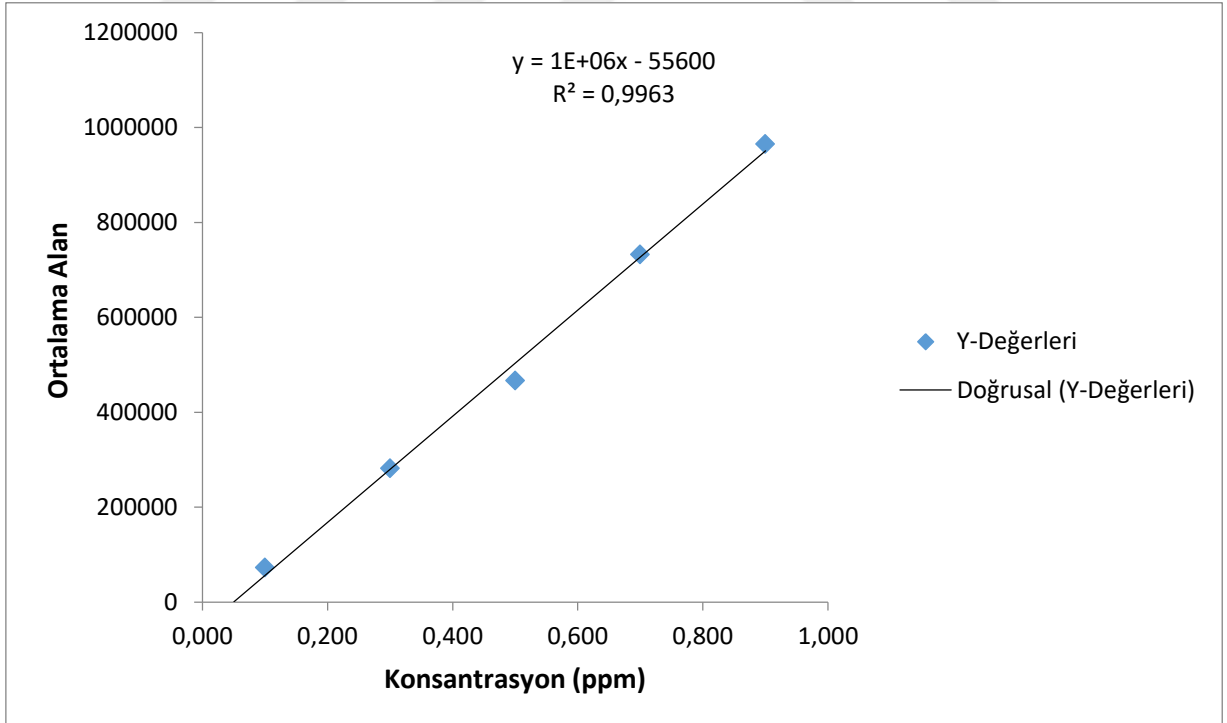
B. CYPERMETHRİN



C. DELTAMETHRİN

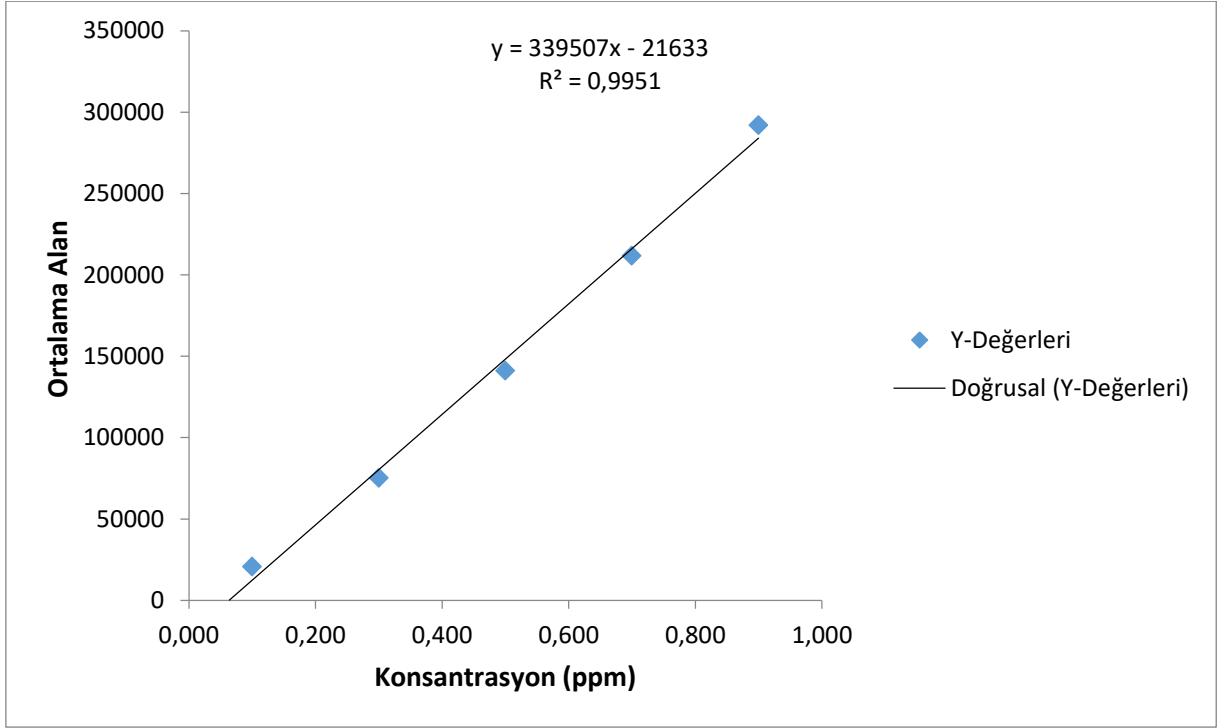


D. MALATHİON

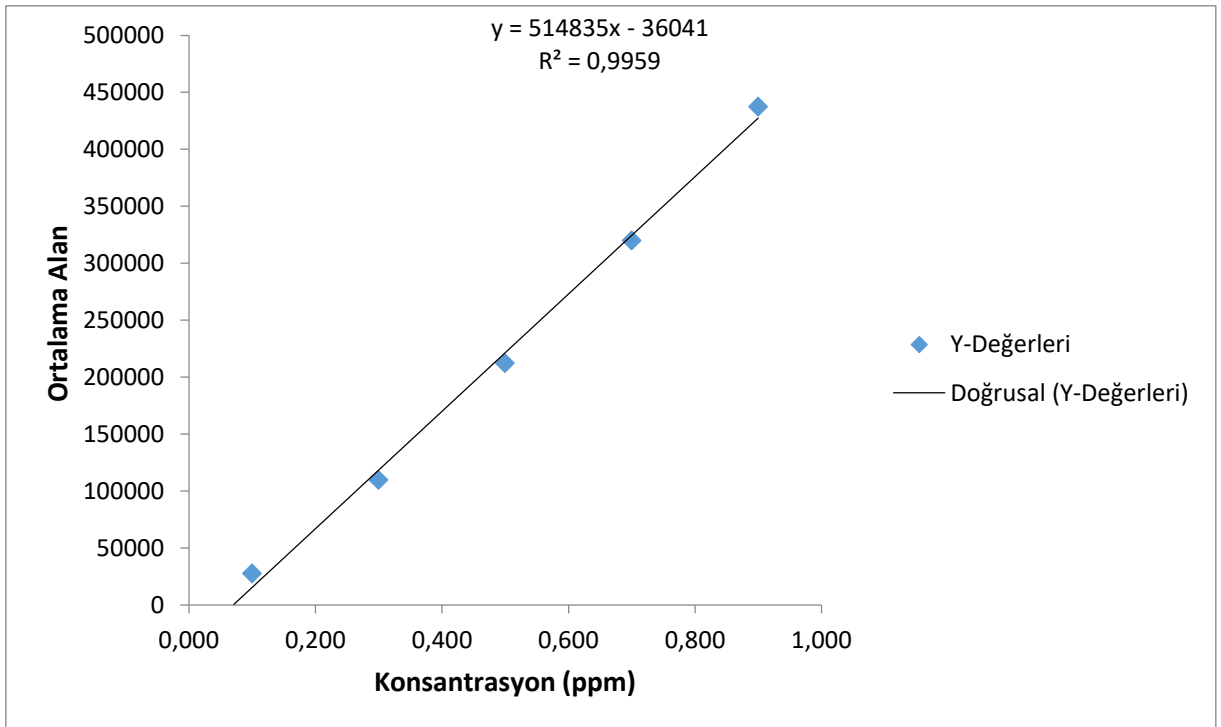


14 Numaralı Numuneye Ait Ortalama Alan-Konsantrasyon Grafiği

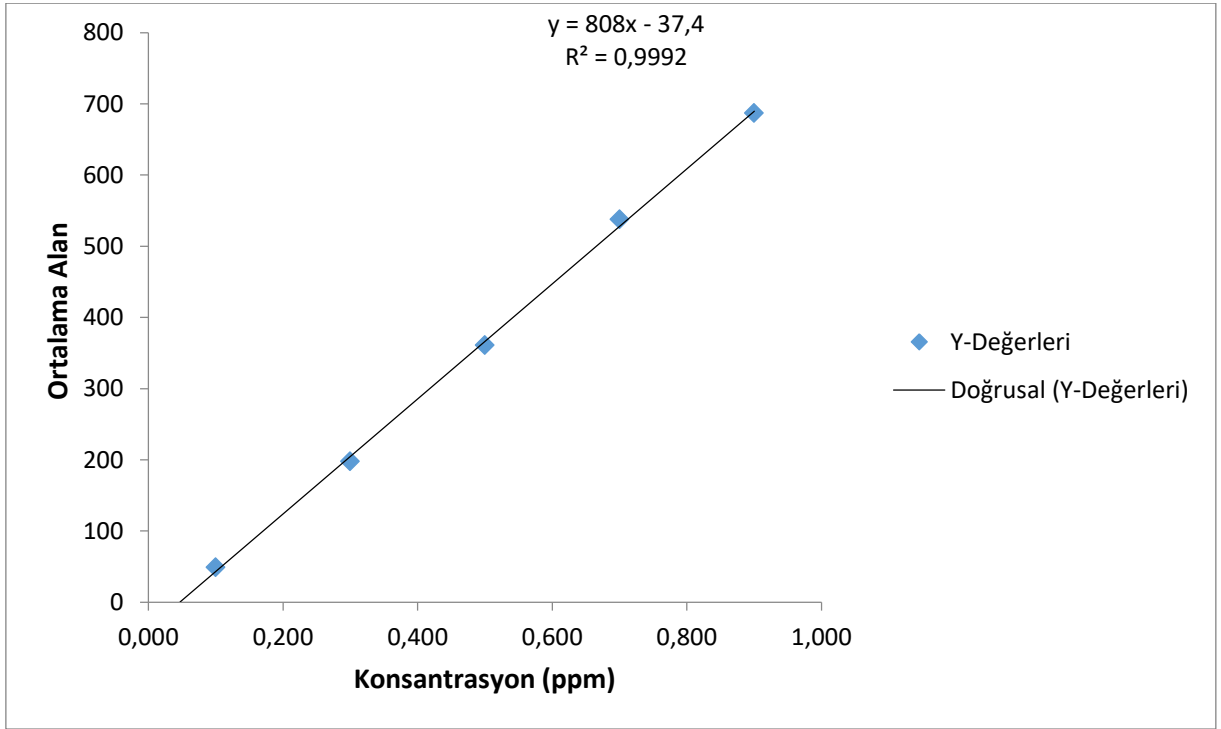
A. CYFLUTHRİN



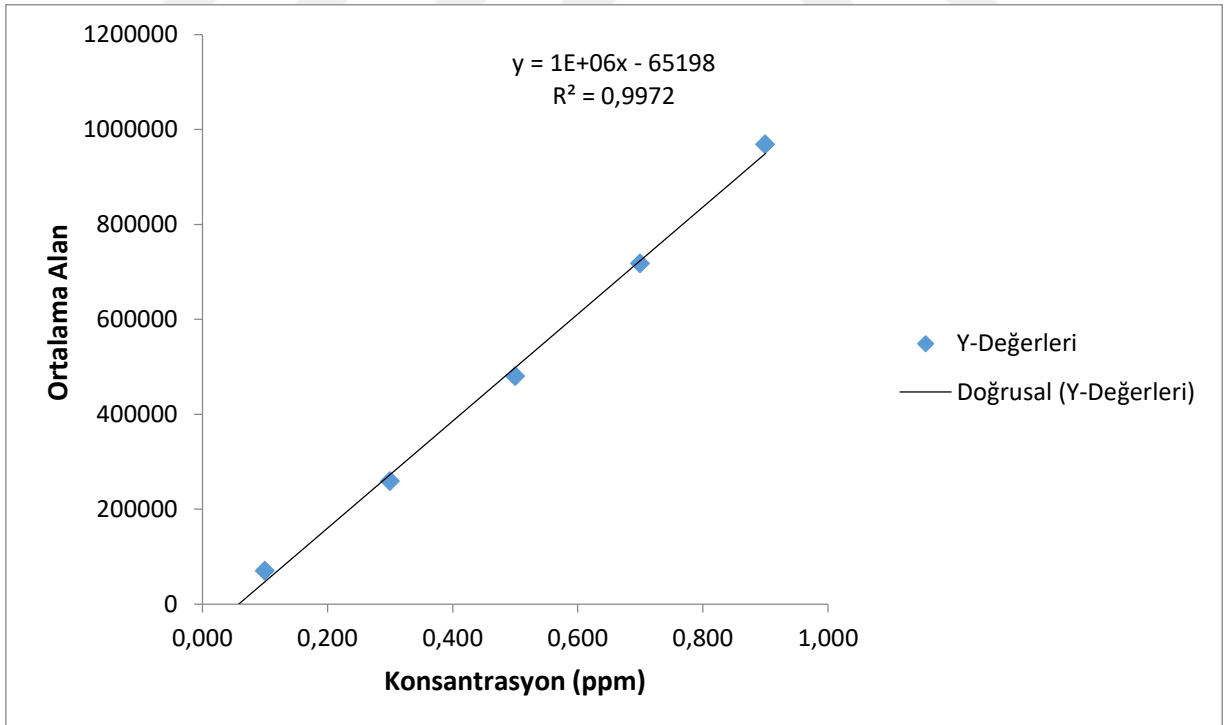
B. CYPERMETHRİN



C. DELTAMETHRİN

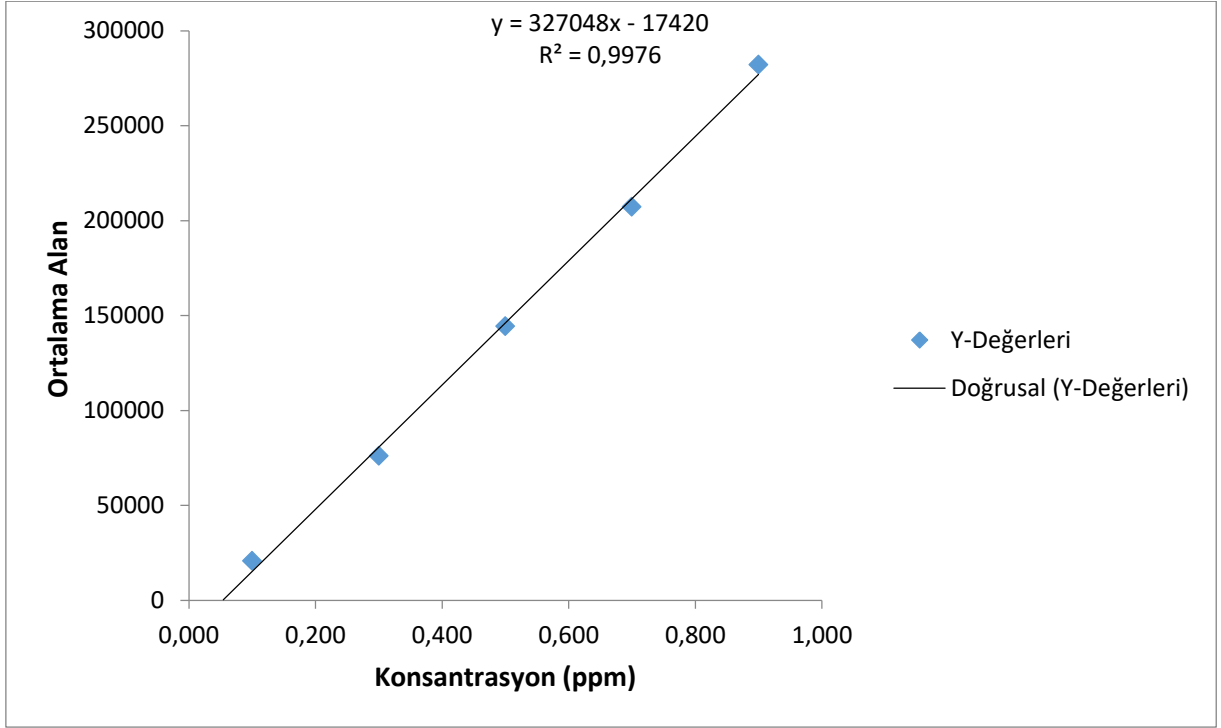


D. MALATHİON

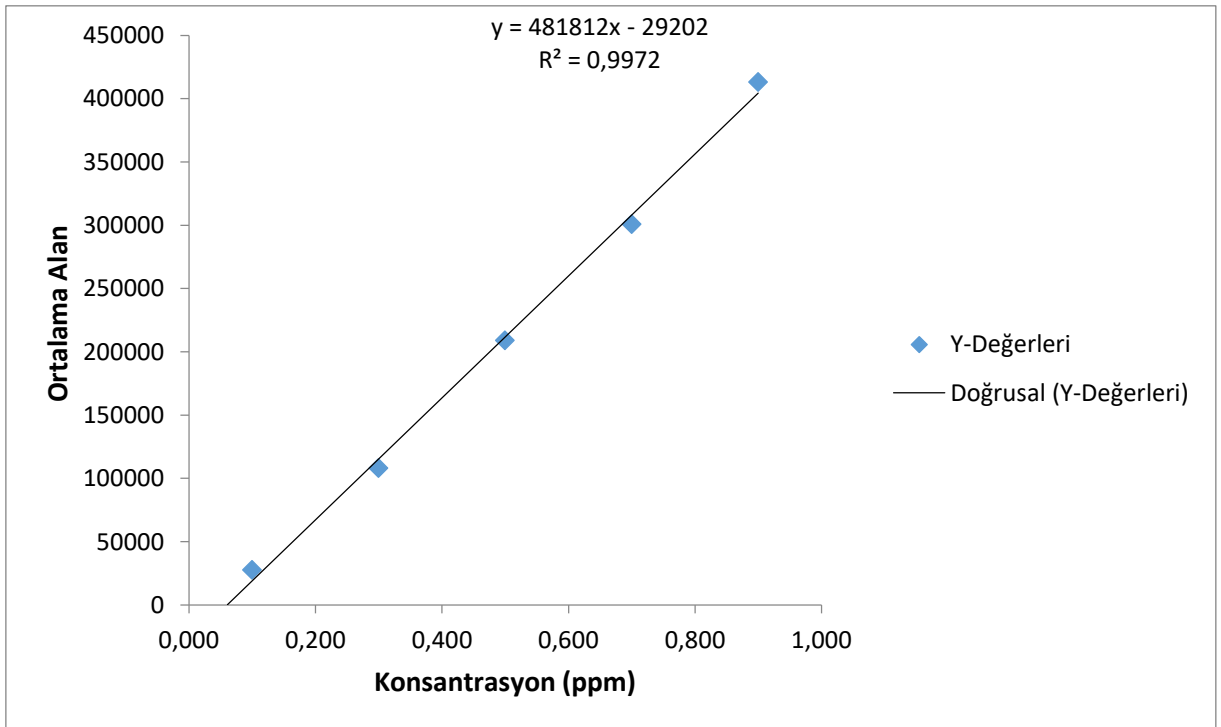


15 Numaralı Numuneye Ait Ortalama Alan-Konsantrasyon Grafiği

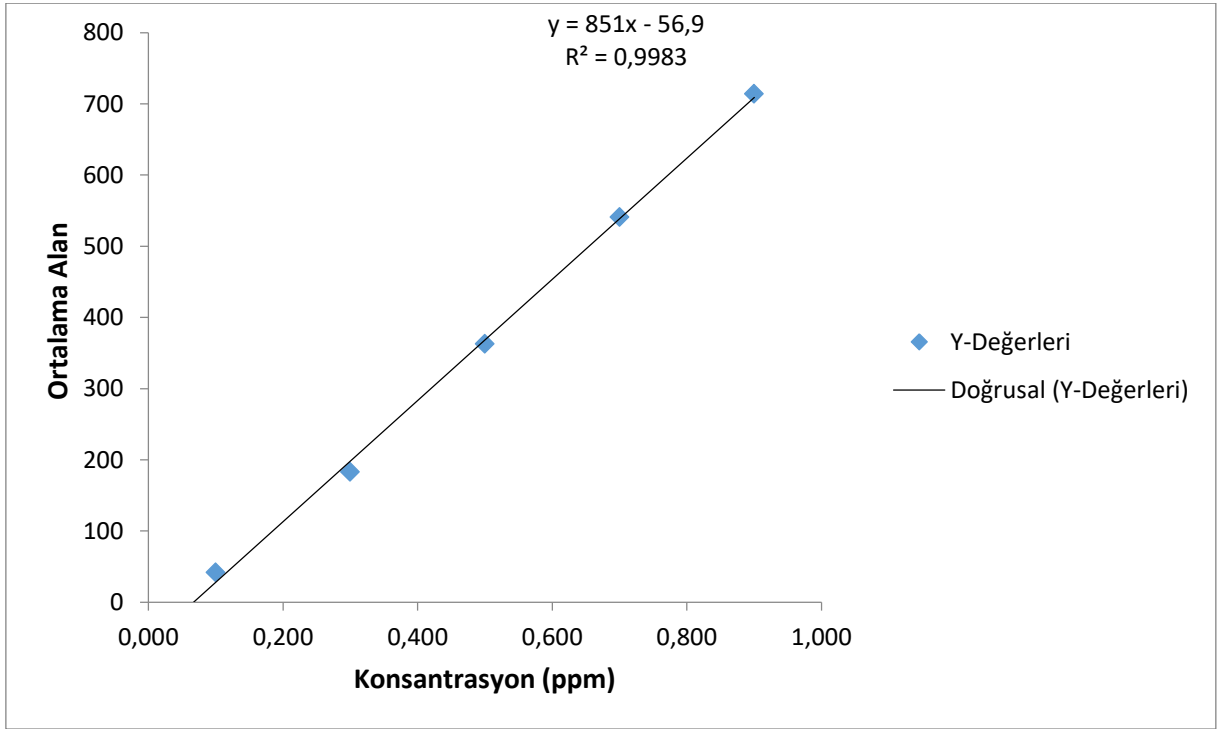
A. CYFLUTHRİN



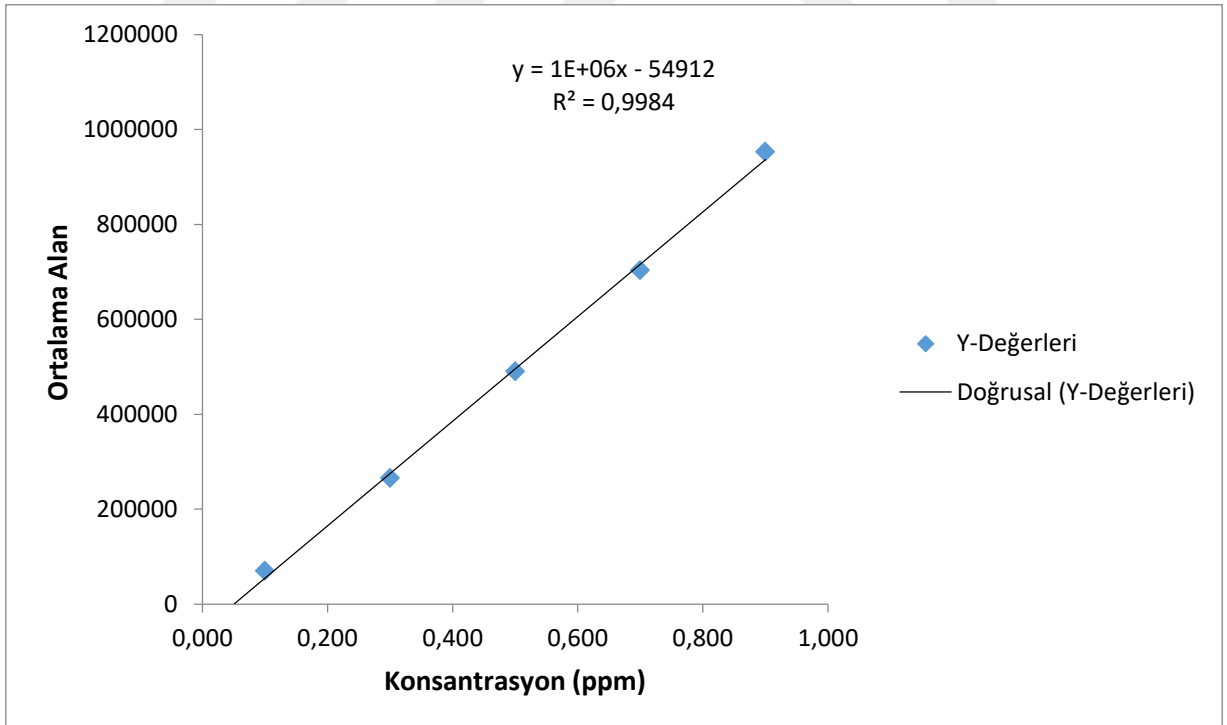
B. CYPERMETHRİN



C. DELTAMETHRİN

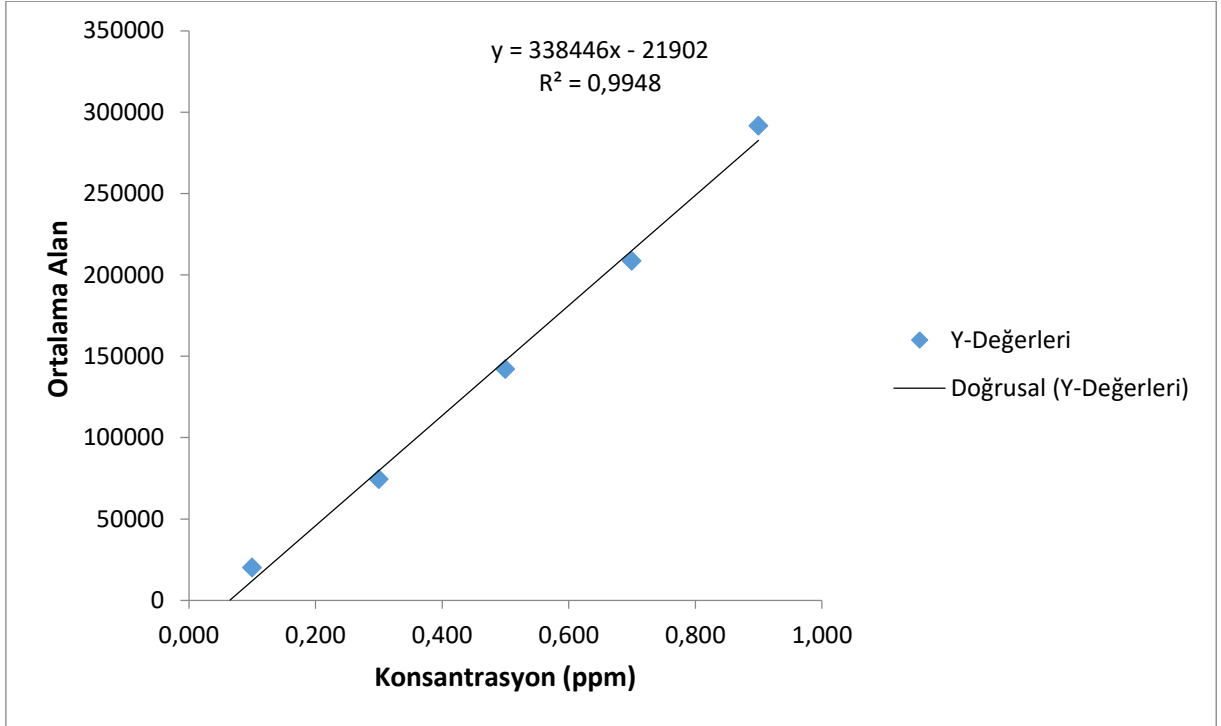


D. MALATHİON

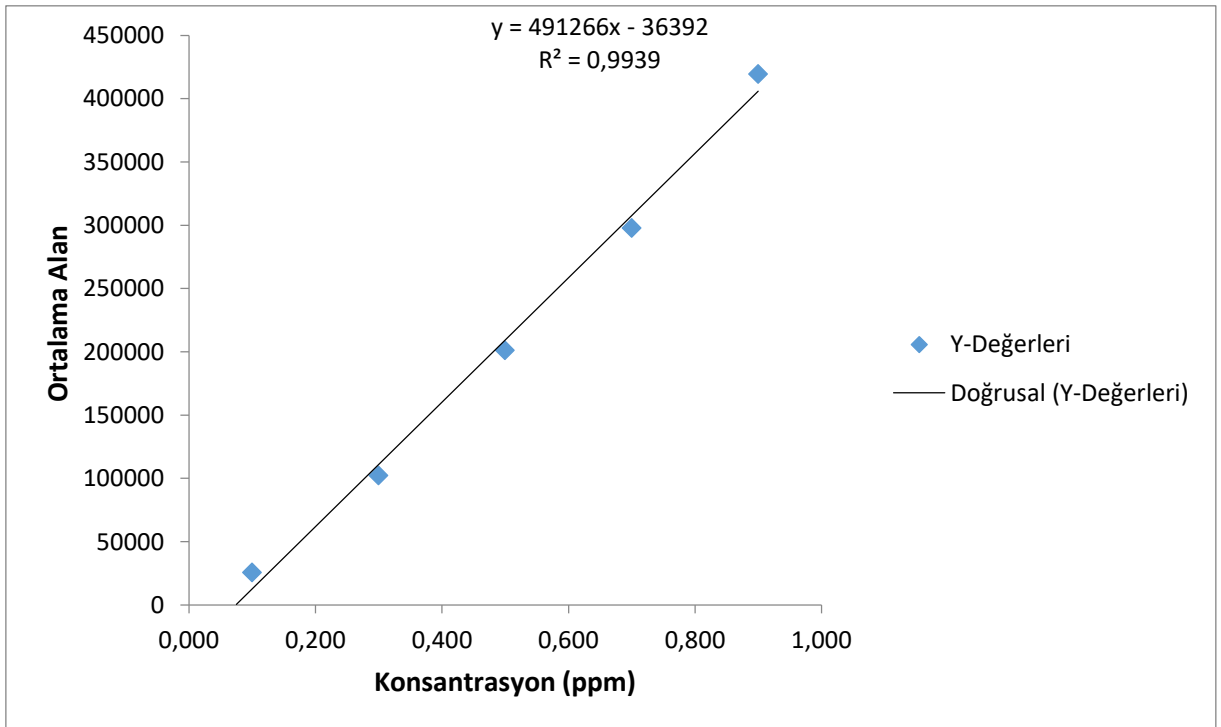


16 Numaralı Numuneye Ait Ortalama Alan-Konsantrasyon Grafiği

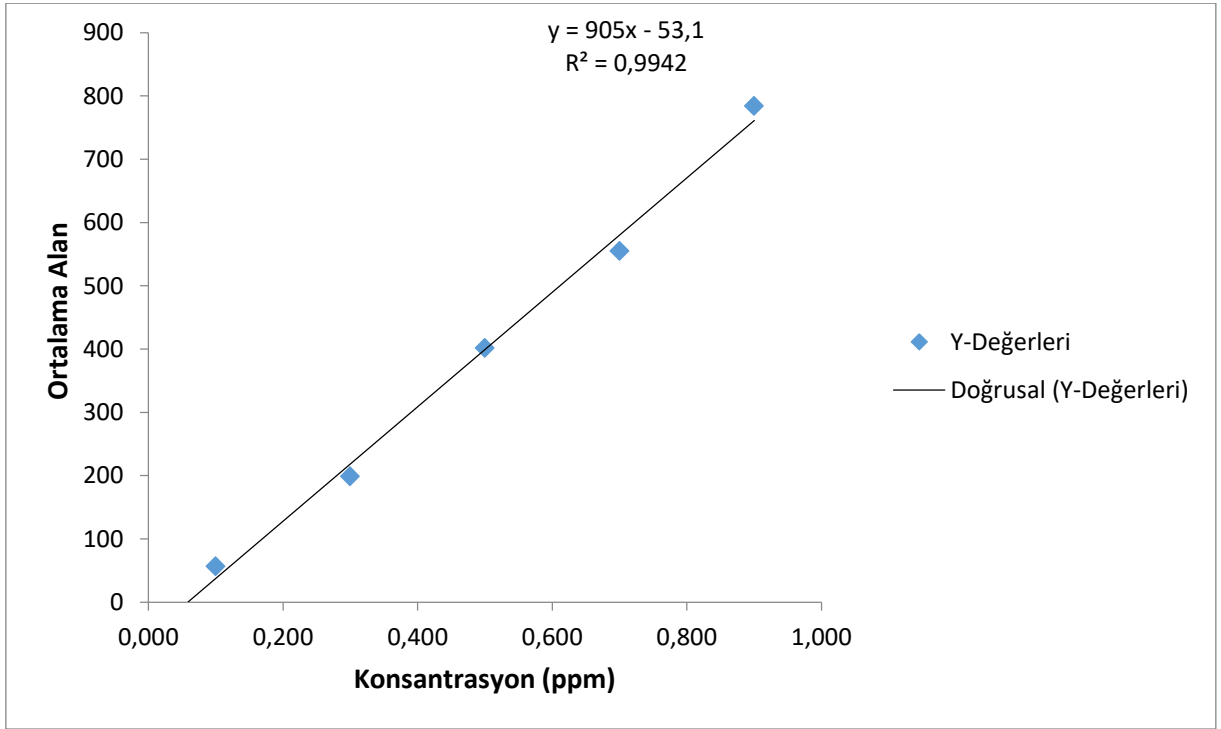
A. CYFLUTHRİN



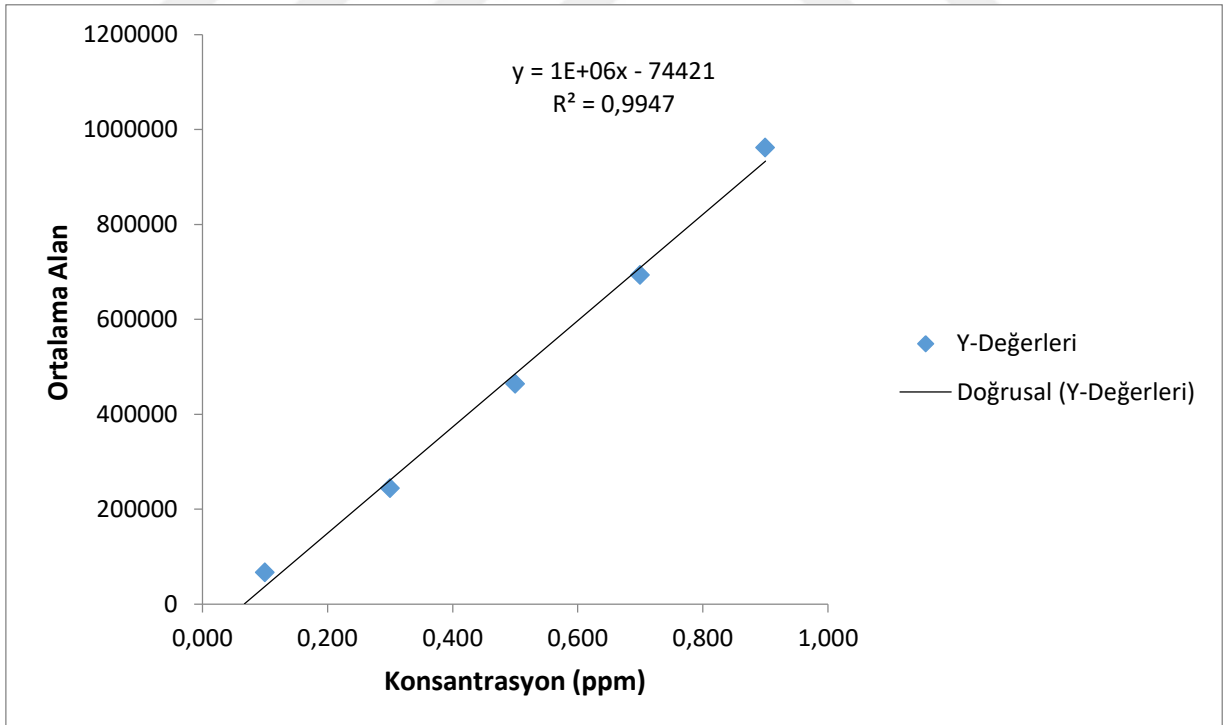
B. CYPERMETHRİN



C. DELTAMETHRİN

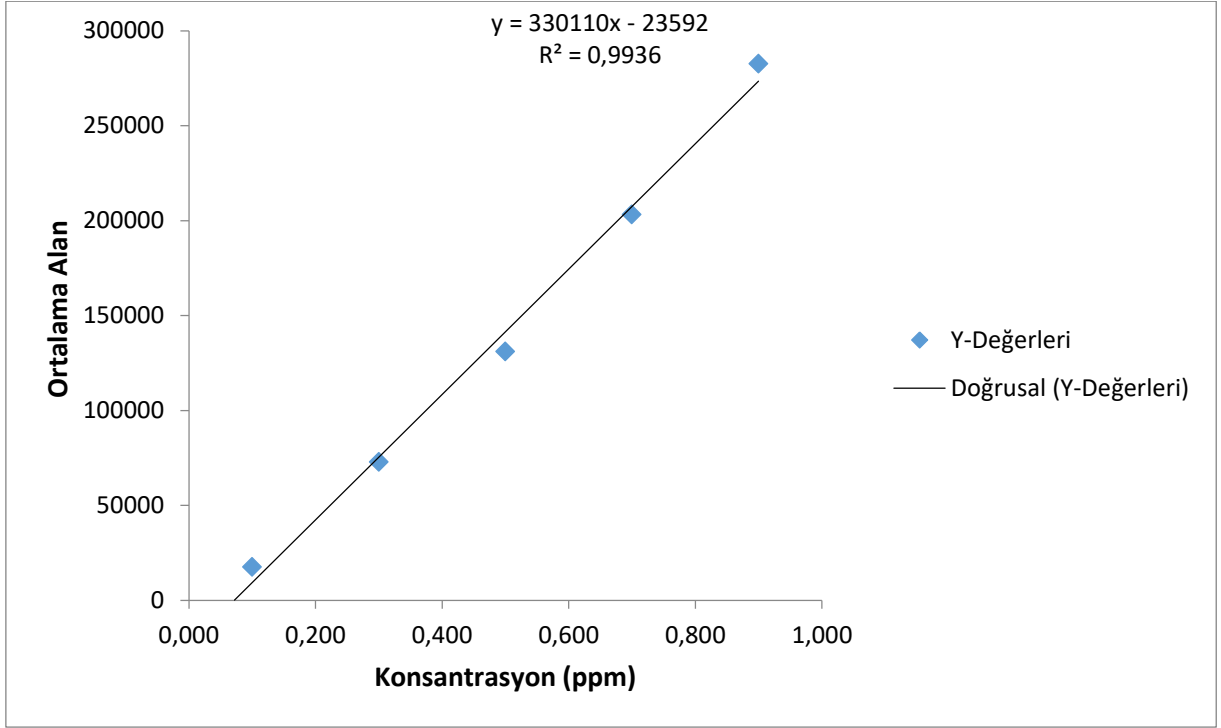


D. MALATHİON

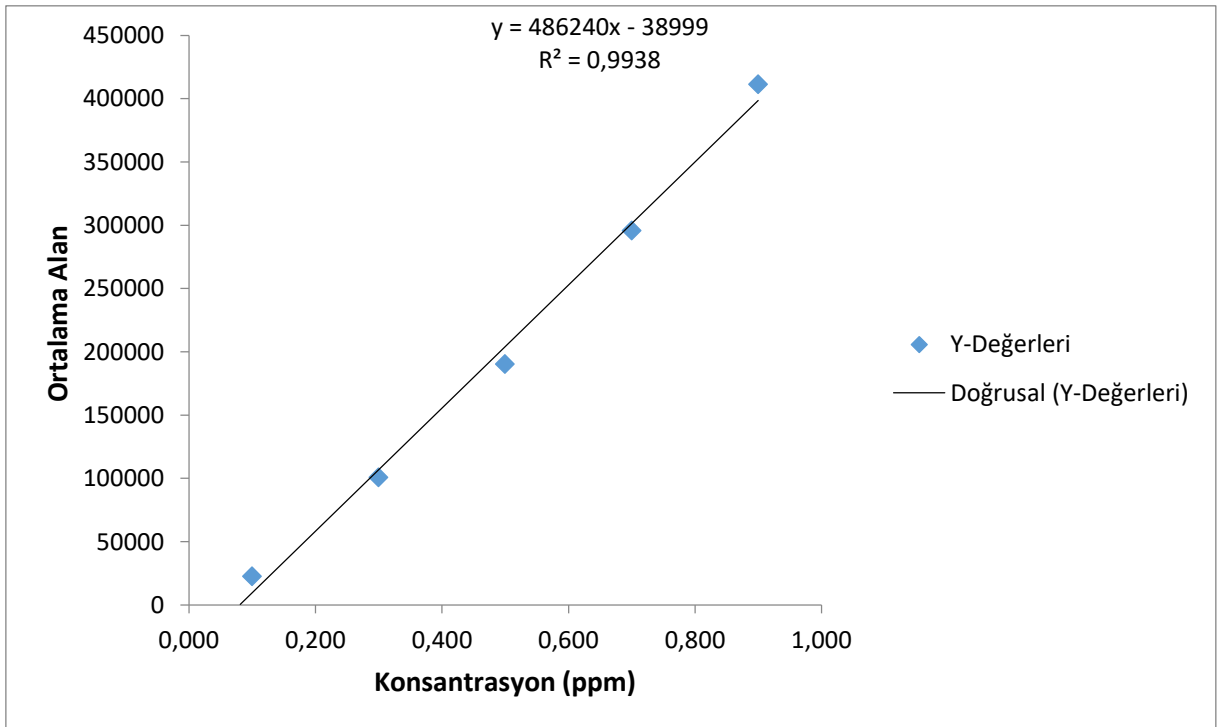


17 Numaralı Numuneye Ait Ortalama Alan-Konsantrasyon Grafiği

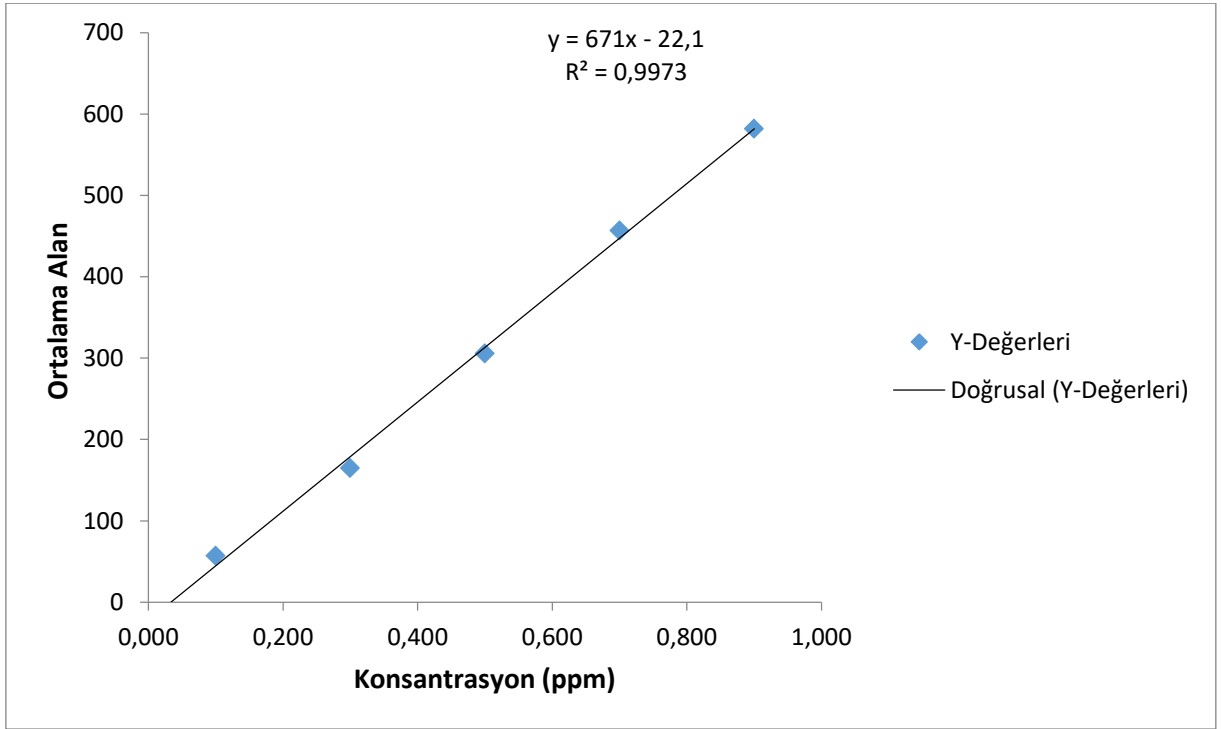
A. CYFLUTHRİN



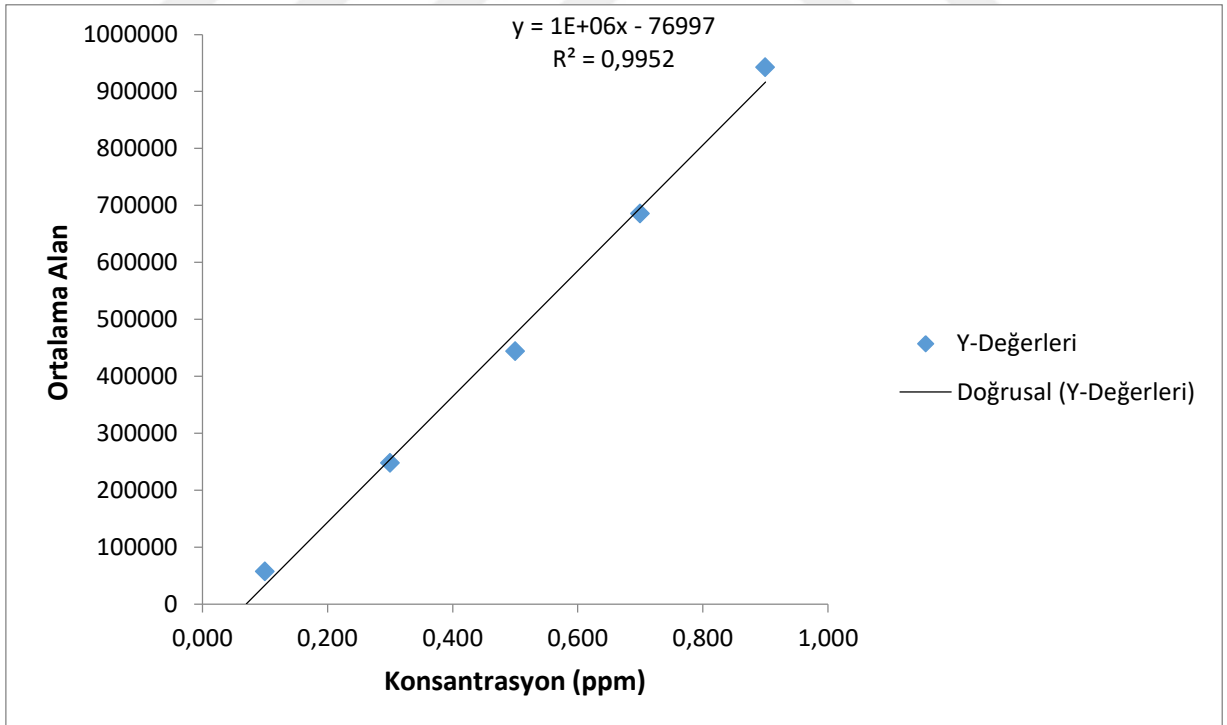
B. CYPERMETHRİN



C. DELTAMETHRİN

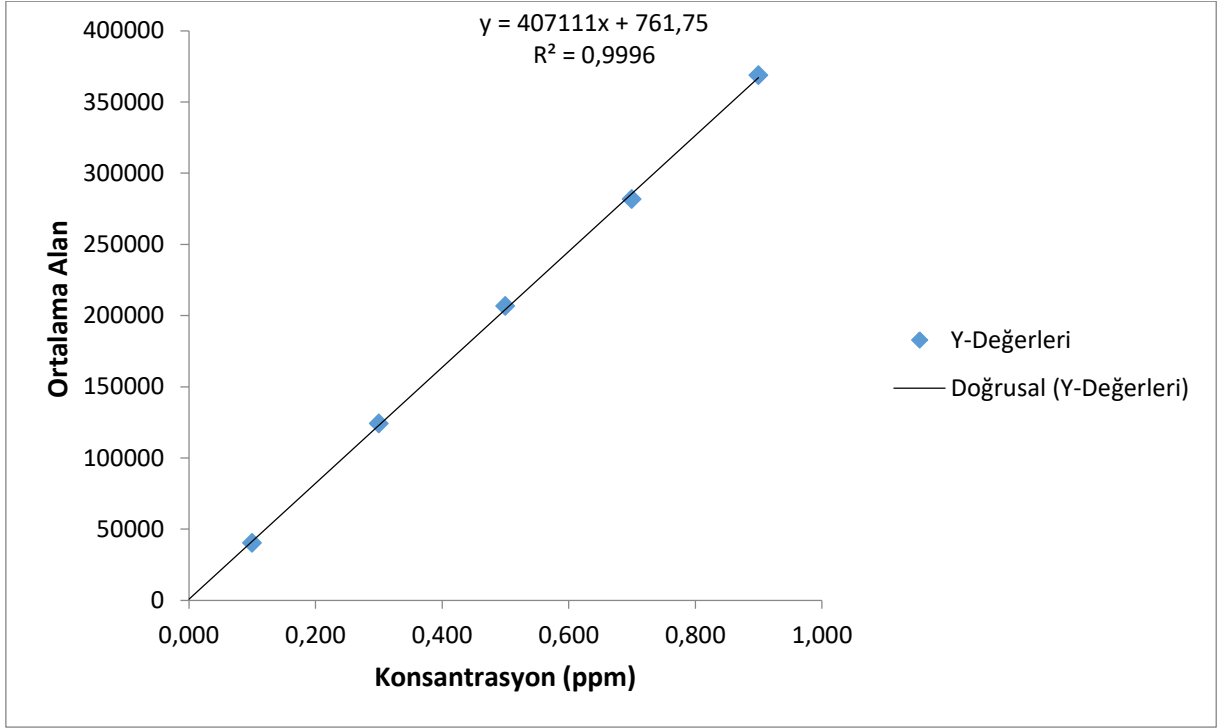


D. MALATHİON

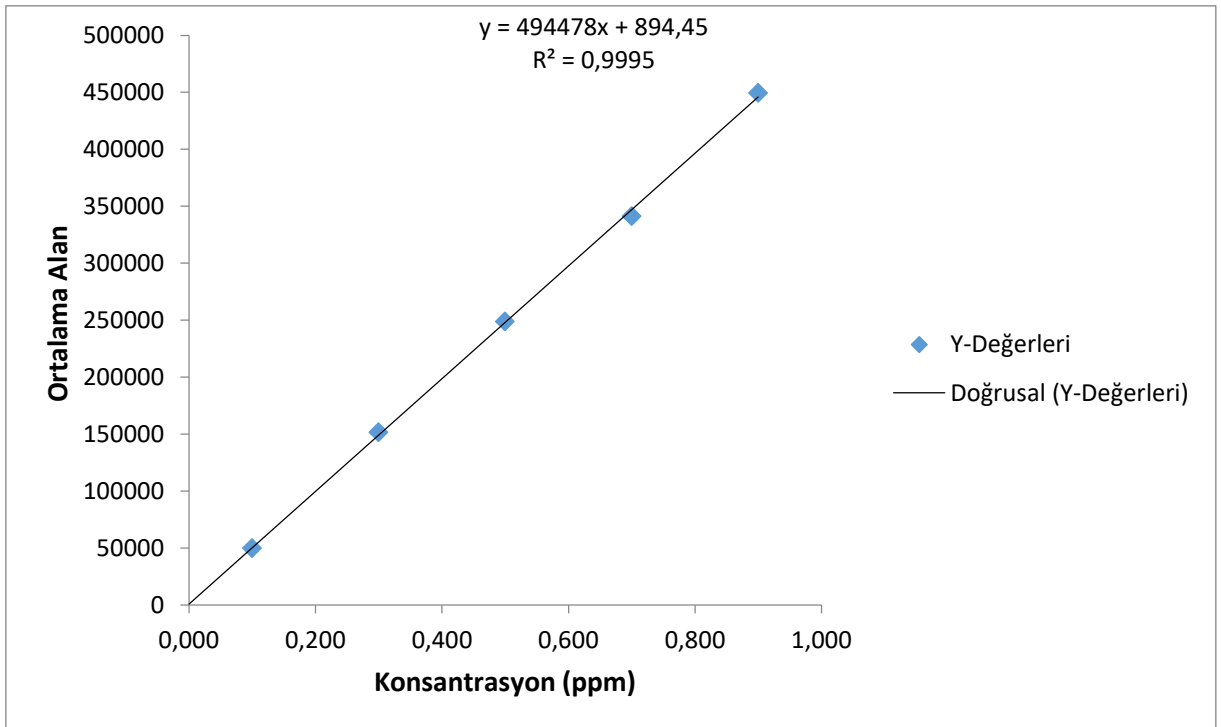


18 Numaralı Numuneye Ait Ortalama Alan-Konsantrasyon Grafiği

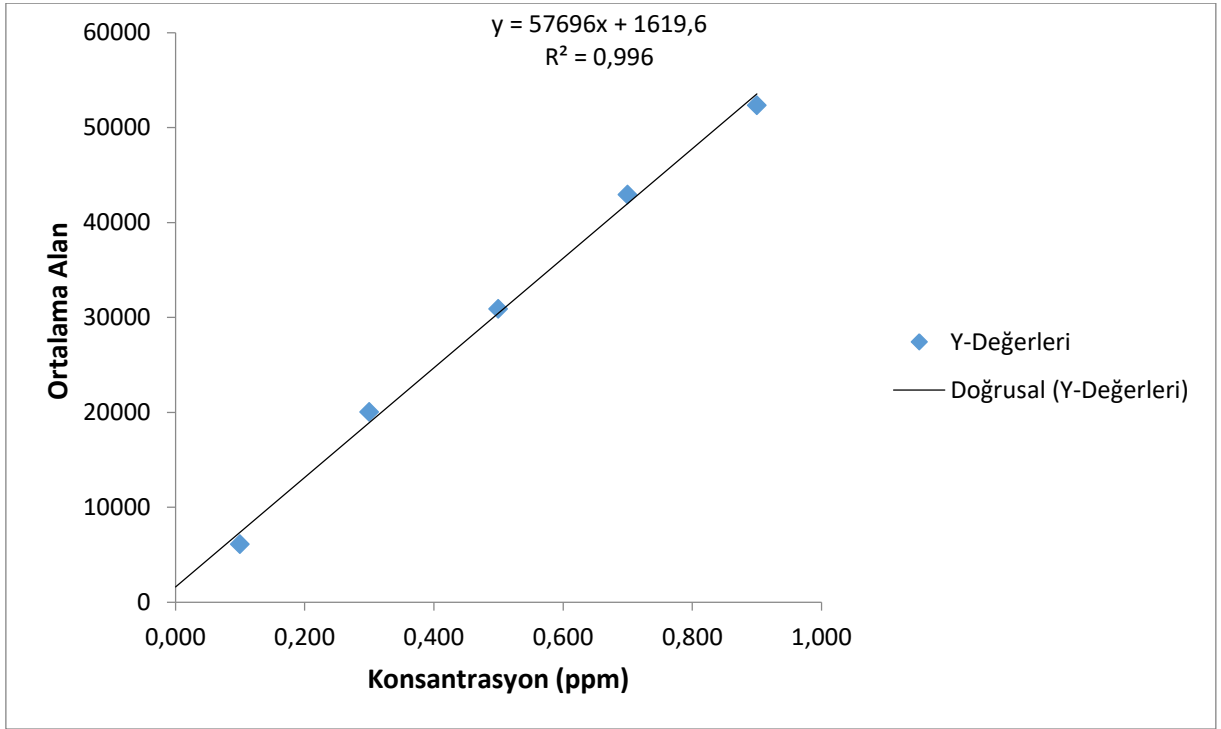
A. CYFLUTHRİN



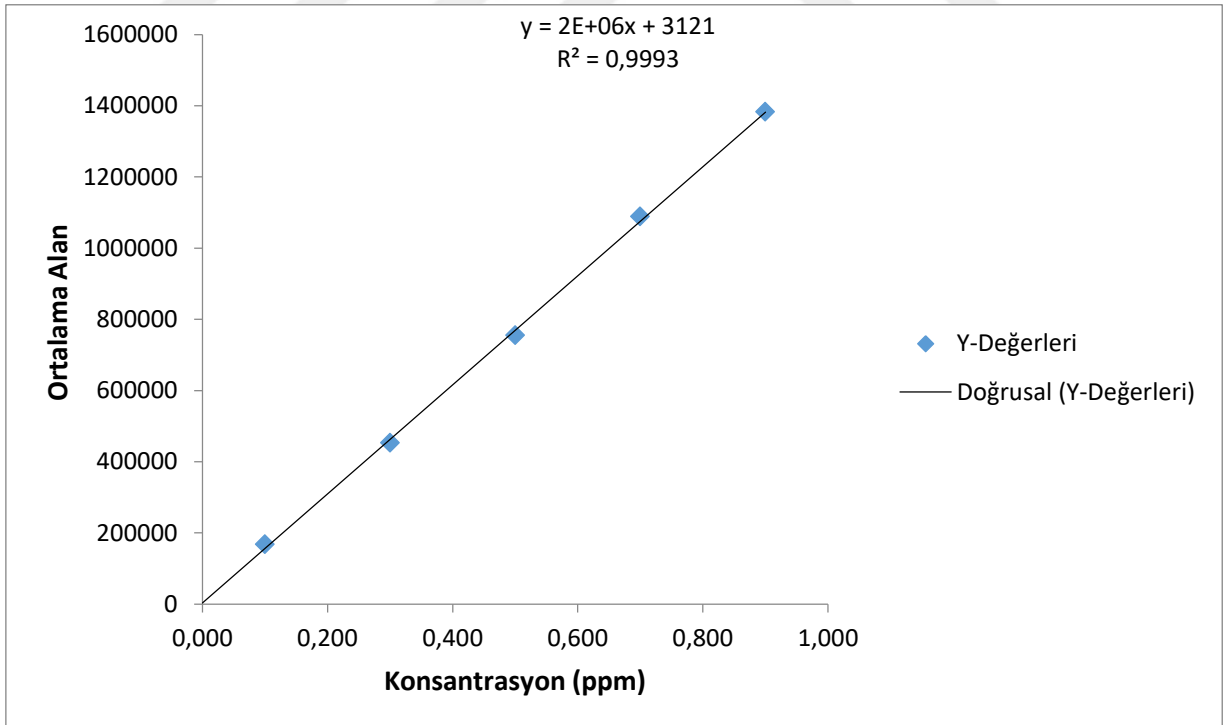
B. CYPERMETHRİN



C. DELTAMETHRİN

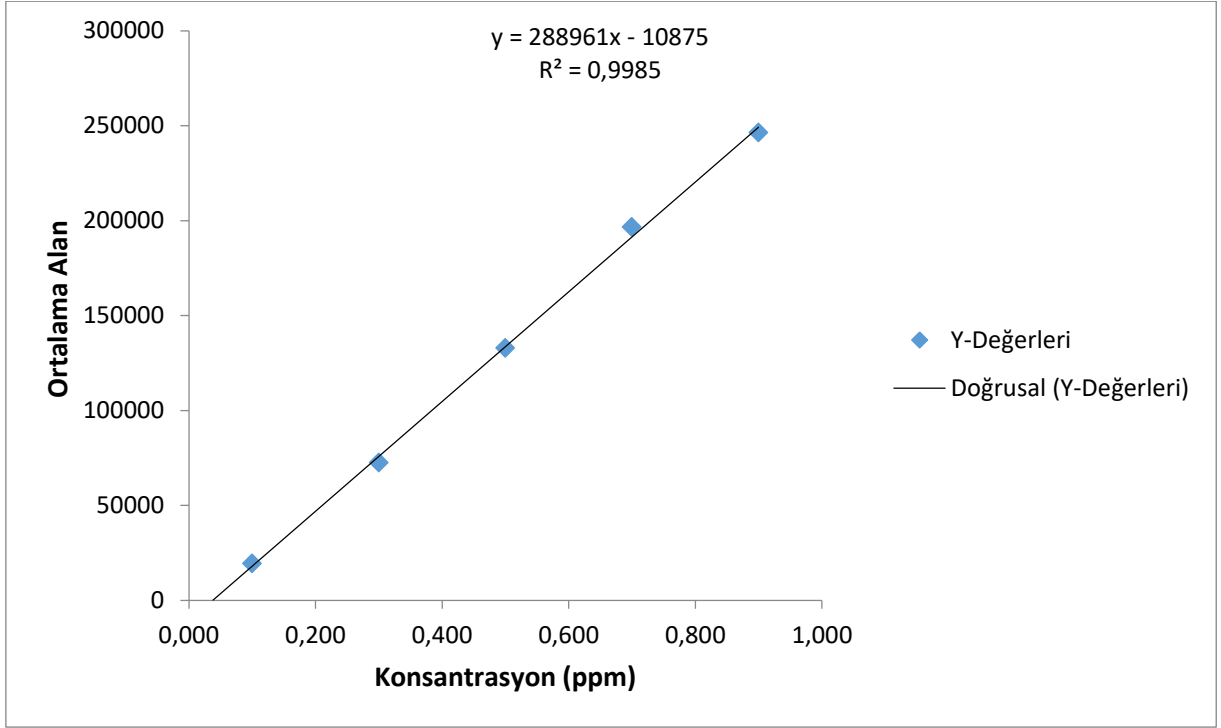


D. MALATHİON

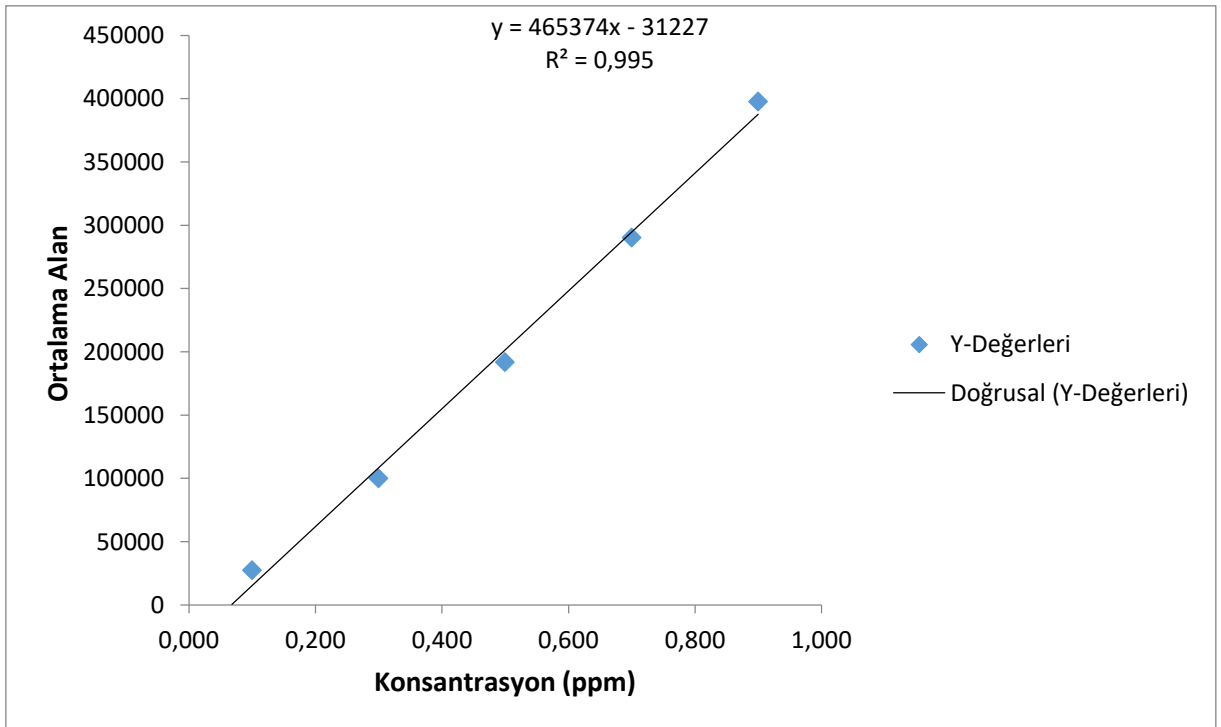


19 Numaralı Numuneye Ait Ortalama Alan-Konsantrasyon Grafiği

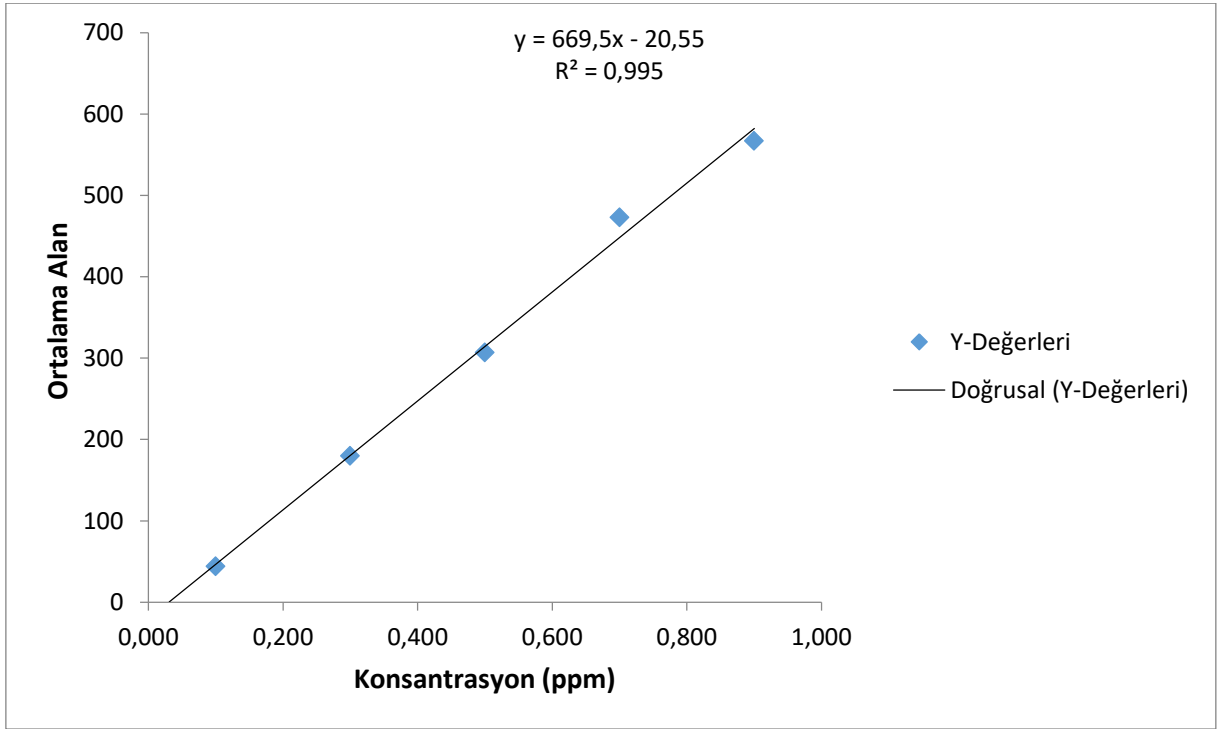
A. CYFLUTHRİN



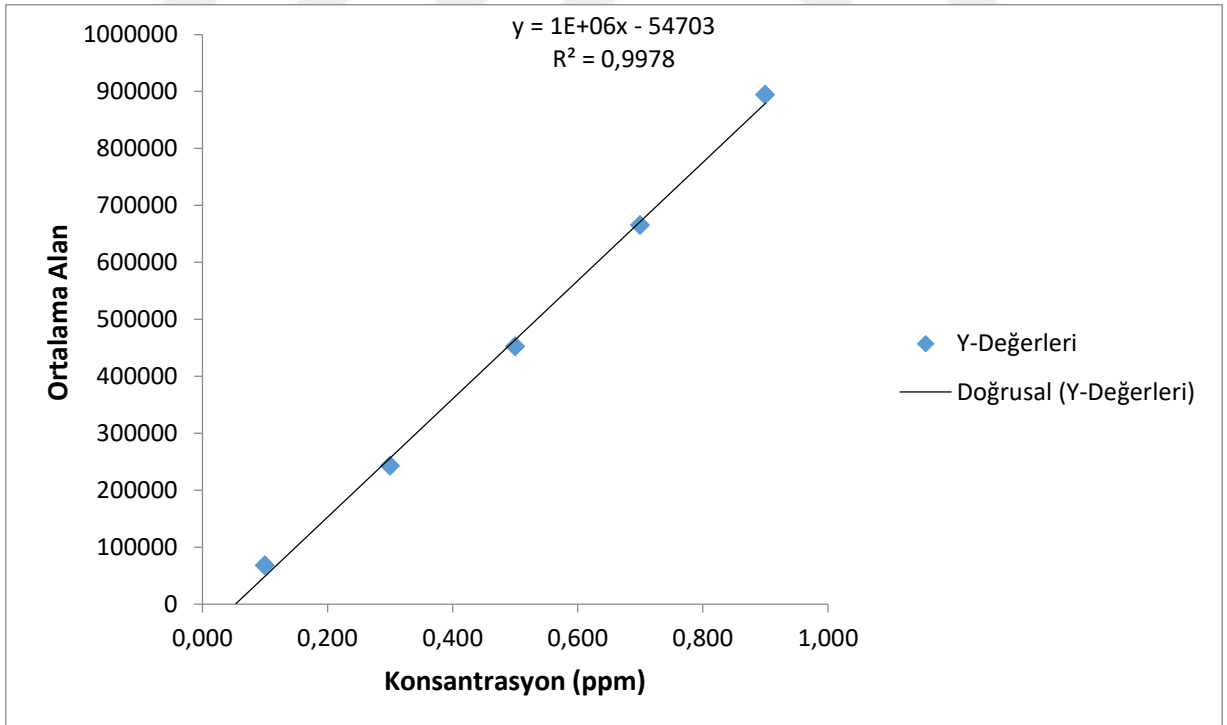
B. CYPERMETHRİN



C. DELTAMETHRİN

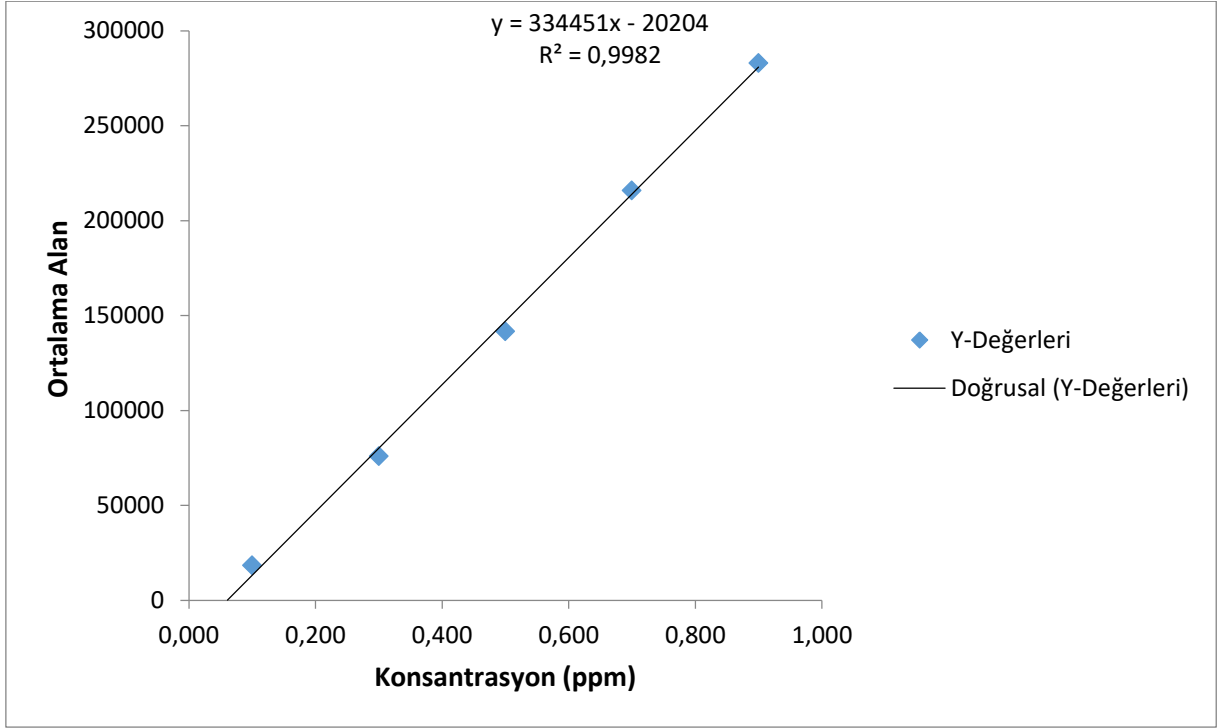


D. MALATHİON

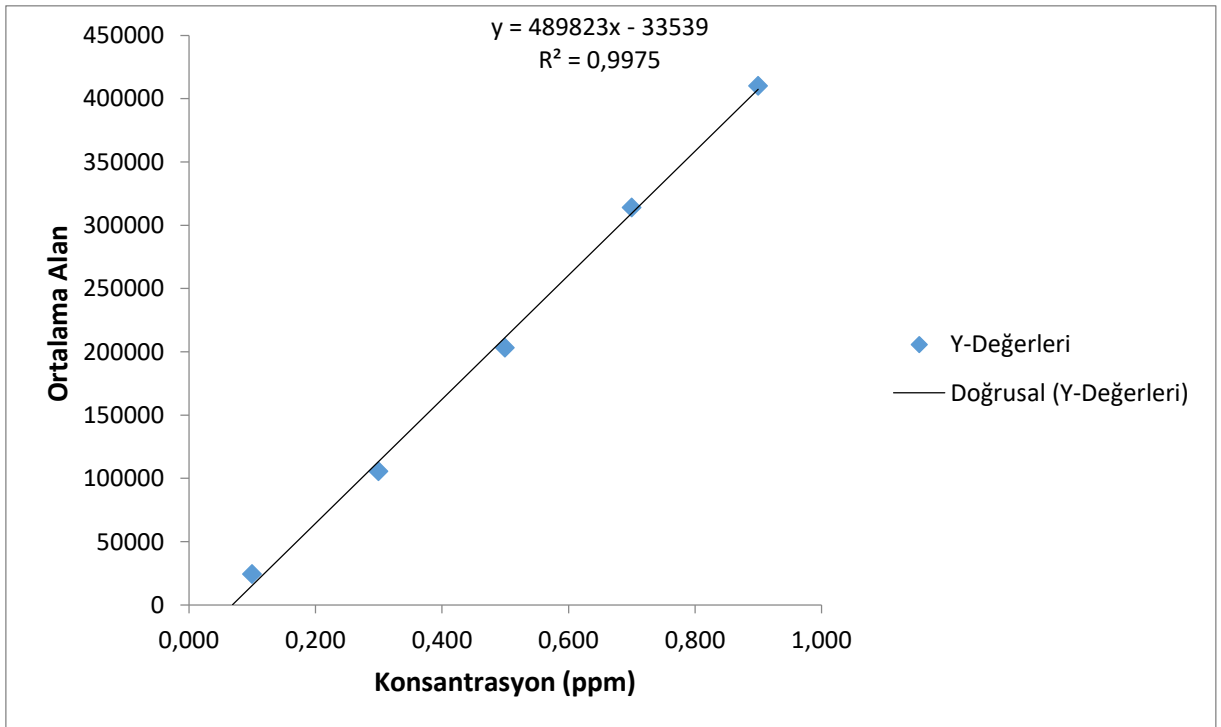


20 Numaralı Numuneye Ait Ortalama Alan-Konsantrasyon Grafiği

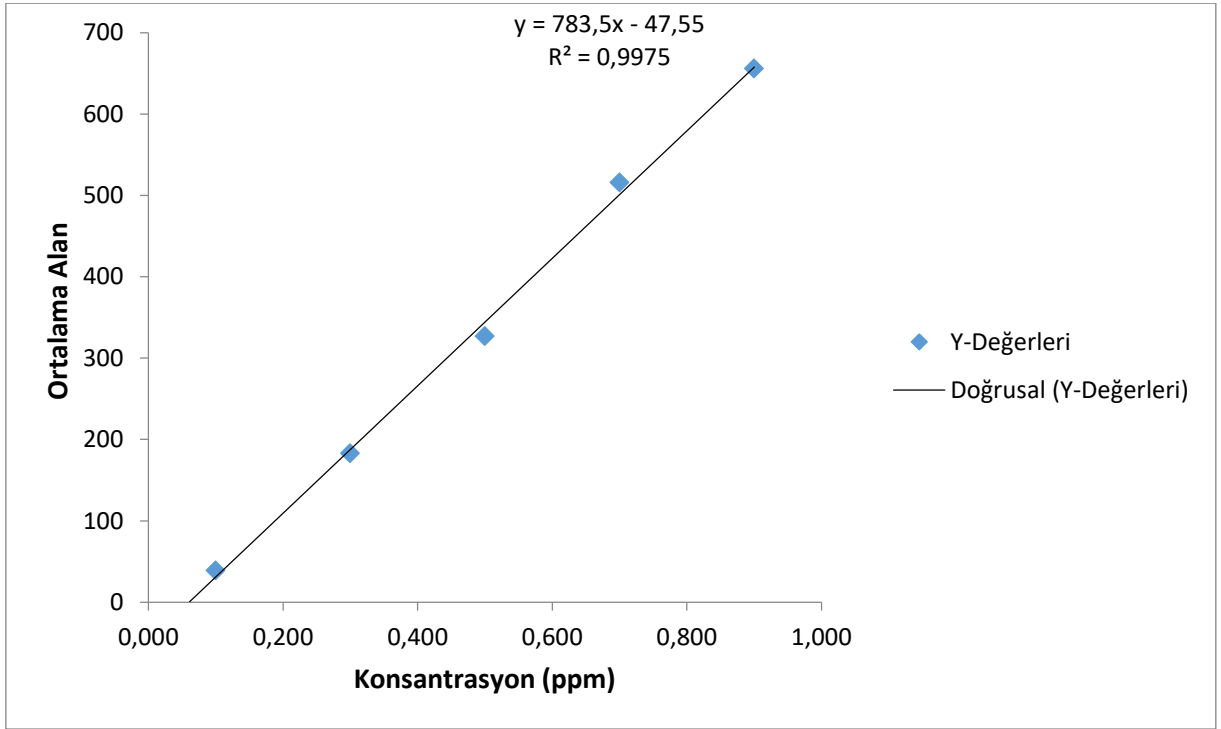
A. CYFLUTHRİN



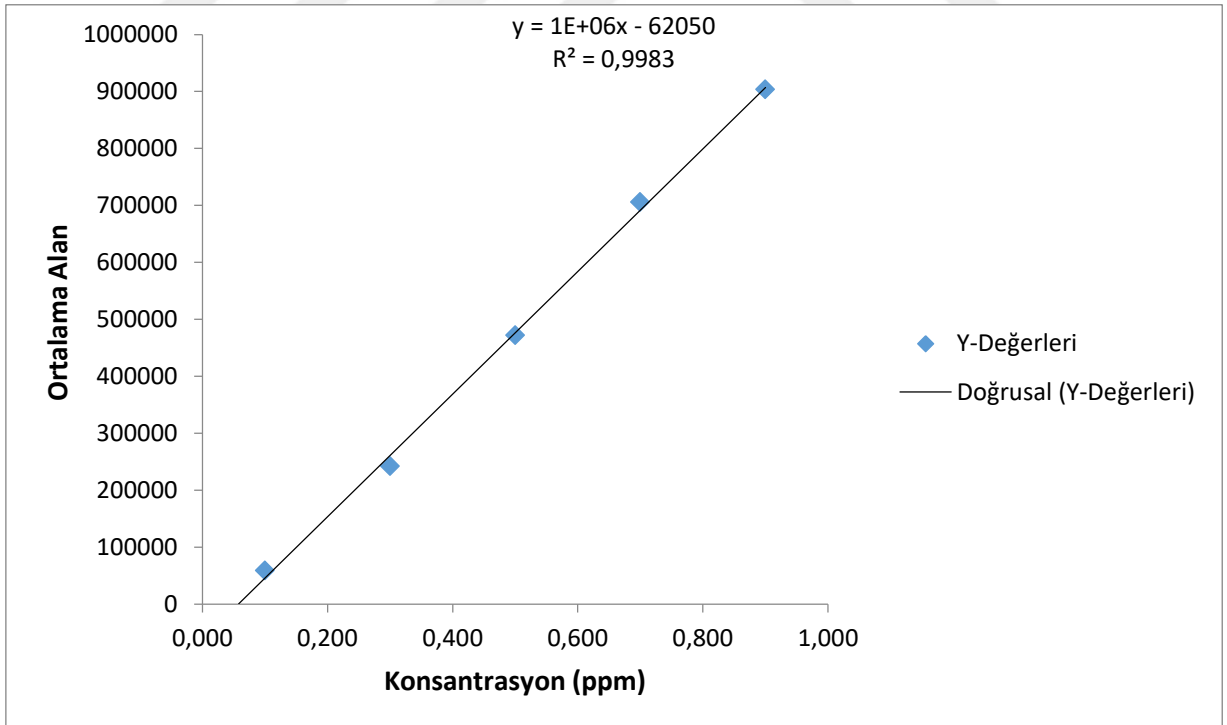
B. CYPERMETHRİN



C. DELTAMETHRİN



D. MALATHİON



3.7 ANALİZLER

Çizelge 3. 12. Pestisit analizi yapılan ilçelerin ve köylerin bilgileri

SIRA NO	ÖRNEK ALINAN İL	ÖRNEK ALINAN İLÇE	ÖRNEK ALINAN KÖY	ÖRNEK ALINAN TARİH
1	GÜMÜŞHANE	KELKİT	SÖĞÜTLÜ	10.09.2021
2	GÜMÜŞHANE	KELKİT	BAŞPINAR	10.09.2021
3	GÜMÜŞHANE	KELKİT	GÜLTEPE	10.09.2021
4	GÜMÜŞHANE	KELKİT	GÜMÜŞGÖZE	16.09.2021
5	GÜMÜŞHANE	KELKİT	SÜTVEREN	16.09.2021
6	GÜMÜŞHANE	KELKİT	KILIÇTAŞI	16.09.2021
7	GÜMÜŞHANE	KELKİT	MERKEZ	17.09.2021
8	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	MERKEZ	05.09.2021
9	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	SUSUZ	05.09.2021
10	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	SARICA	05.09.2021
11	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	BAHÇELİ	05.09.2021
12	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	AKBULAK	07.09.2021
13	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	KAVAKPINARI	08.09.2021
14	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	ARDIÇLI	08.09.2021
15	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	KAVAKLIDERE	08.09.2021
16	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	ERENKAYA	08.09.2021
17	GÜMÜŞHANE	KÖSE	MERKEZ	18.09.2021
18	GÜMÜŞHANE	KÖSE	ÖRENŞAR	18.09.2021
19	GÜMÜŞHANE	KÖSE	YAYLIM	18.09.2021
20	GÜMÜŞHANE	KÖSE	AKBABA	18.09.2021

20 Adet numune alınan köyler ve ilçelerin bilgisi yukardaki Çizelge 3.12’de verilmiştir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan araştırmalar, incelemeler ve deneylere göre analiz yaptığımız ballarda bulunan 4 çeşit pestisitinin (Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Malathion) balda bulunma miktarları ve bu miktarların toksikolojik etkisinin olup olmadığı gözlemlenmiştir.

Yine yapılan analizler sonucunda Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin ve Malathion bileşiklerinin Gümüşhane ilçeleri ve köylerinde bulunan ballardaki oranları ve iyon geçişleri Çizelge 4.1., Çizelge 4.2., Çizelge 4.3., Çizelge 4.4., Çizelge 4.5. ve Çizelge 4.6. 'da teker teker gösterilmiştir.

Çizelge 4. 1. Balların analizi sonucu bulunan pestisitler, alıkonma süreleri ve iyon geçişi

Bileşenler	Alıkonma süresi (dakika)	İyon geçişi (m/z)
Cyfluthrin	1 dakika	Ch1 (önce): 226.10 Ch1 (sonra):206.10 Ch2 (önce):226.10 Ch2 (sonra):199.10
Cypermethrin	1 dakika	Ch1 (önce): 181.10 Ch1 (sonra):152.10 Ch2 (önce):181.10 Ch2 (sonra):127.10
Deltamethrin	1 dakika	Ch1 (önce): 252.90 Ch1 (sonra):93.00 Ch2 (önce): 252.90 Ch2 (sonra):171.90
Malathion	1 dakika	Ch1 (önce): 173.10 Ch1 (sonra):9.00 Ch2 (önce):173.10 Ch2 (sonra):127.00

Çizelge 4. 2. Pestisitlerin gözlenebilme ve tayin sınırları (ppm)

Bileşenler	Gözlenebilme sınırı (LOD)	Tayin sınırı (LOQ)
Cyfluthrin	0,021 ppm	0,070 ppm
Cypermethrin	0,029 ppm	0,098 ppm
Deltamethrin	0,055 ppm	0,182 ppm
Malathion	0,024 ppm	0,079 ppm

Çizelge 4. 3. Ballarda tespit edilen Cyfluthrin pestisitinin miktarı (ppm)

SIRA NO	İL	İLÇE	KÖY	TARİH	SONUÇ (PPM)
1	GÜMÜŞHANE	KELKİT	SÖĞÜTLÜ	10.09.2021	0,570 ± 0,025
2	GÜMÜŞHANE	KELKİT	BAŞPINAR	10.09.2021	T.E.
3	GÜMÜŞHANE	KELKİT	GÜLTEPE	10.09.2021	T.E.
4	GÜMÜŞHANE	KELKİT	GÜMÜŞGÖZE	16.09.2021	T.E.
5	GÜMÜŞHANE	KELKİT	SÜTVEREN	16.09.2021	T.E.
6	GÜMÜŞHANE	KELKİT	KILIÇTAŞI	16.09.2021	T.E.
7	GÜMÜŞHANE	KELKİT	MERKEZ	17.09.2021	T.E.
8	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	MERKEZ	05.09.2021	T.E.
9	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	SUSUZ	05.09.2021	T.E.
10	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	SARICA	05.09.2021	T.E.
11	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	BAHÇELİ	05.09.2021	T.E.
12	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	AKBULAK	07.09.2021	T.E.
13	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	KAVAKPINARI	08.09.2021	T.E.
14	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	ARDIÇLI	08.09.2021	T.E.
15	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	KAVAKLIDERE	08.09.2021	T.E.
16	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	ERENKAYA	08.09.2021	T.E.
17	GÜMÜŞHANE	KÖSE	MERKEZ	18.09.2021	T.E.
18	GÜMÜŞHANE	KÖSE	ÖRENŞAR	18.09.2021	0,210 ± 0,048
19	GÜMÜŞHANE	KÖSE	YAYLIM	18.09.2021	T.E.
20	GÜMÜŞHANE	KÖSE	AKBABA	18.09.2021	T.E.

Çizelge 4. 4. Ballarda tespit edilen Cypermethrin pestisitinin miktarı (ppm)

SIRA NO	İL	İLÇE	KÖY	TARİH	SONUÇ (PPM)
1	GÜMÜŞHANE	KELKİT	SÖĞÜTLÜ	10.09.2021	0,506 ± 0,029
2	GÜMÜŞHANE	KELKİT	BAŞPINAR	10.09.2021	T.E.
3	GÜMÜŞHANE	KELKİT	GÜLTEPE	10.09.2021	T.E.
4	GÜMÜŞHANE	KELKİT	GÜMÜŞGÖZE	16.09.2021	T.E.
5	GÜMÜŞHANE	KELKİT	SÜTVEREN	16.09.2021	T.E.
6	GÜMÜŞHANE	KELKİT	KILIÇTAŞI	16.09.2021	T.E.
7	GÜMÜŞHANE	KELKİT	MERKEZ	17.09.2021	T.E.
8	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	MERKEZ	05.09.2021	T.E.
9	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	SUSUZ	05.09.2021	T.E.
10	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	SARICA	05.09.2021	T.E.
11	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	BAHÇELİ	05.09.2021	T.E.
12	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	AKBULAK	07.09.2021	T.E.
13	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	KAVAKPINARI	08.09.2021	T.E.

Çizelge 4.4. Ballarda tespit edilen Cypermethrin pestisitinin miktarı (ppm) (devamı)

14	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	ARDIÇLI	08.09.2021	T.E.
15	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	KAVAKLIDERE	08.09.2021	T.E.
16	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	ERENKAYA	08.09.2021	T.E.
17	GÜMÜŞHANE	KÖSE	MERKEZ	18.09.2021	T.E.
18	GÜMÜŞHANE	KÖSE	ÖRENŞAR	18.09.2021	0,200 ± 0,068
19	GÜMÜŞHANE	KÖSE	YAYLIM	18.09.2021	T.E.
20	GÜMÜŞHANE	KÖSE	AKBABA	18.09.2021	T.E.

Çizelge 4. 5. Ballarda tespit edilen Deltamethrin pestisitinin miktarı (ppm)

SIRA NO	İL	İLÇE	KÖY	TARİH	SONUÇ (PPM)
1	GÜMÜŞHANE	KELKİT	SÖĞÜTLÜ	10.09.2021	5,055 ± 0,588
2	GÜMÜŞHANE	KELKİT	BAŞPINAR	10.09.2021	0,648 ± 0,059
3	GÜMÜŞHANE	KELKİT	GÜLTEPE	10.09.2021	T.E.
4	GÜMÜŞHANE	KELKİT	GÜMÜŞGÖZE	16.09.2021	T.E.
5	GÜMÜŞHANE	KELKİT	SÜTVEREN	16.09.2021	T.E.
6	GÜMÜŞHANE	KELKİT	KILIÇTAŞI	16.09.2021	9,491 ± 0,251
7	GÜMÜŞHANE	KELKİT	MERKEZ	17.09.2021	T.E.
8	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	MERKEZ	05.09.2021	T.E.
9	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	SUSUZ	05.09.2021	T.E.
10	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	SARICA	05.09.2021	T.E.
11	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	BAHÇELİ	05.09.2021	T.E.
12	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	AKBULAK	07.09.2021	T.E.
13	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	KAVAKPINARI	08.09.2021	T.E.
14	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	ARDIÇLI	08.09.2021	T.E.
15	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	KAVAKLIDERE	08.09.2021	T.E.
16	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	ERENKAYA	08.09.2021	T.E.
17	GÜMÜŞHANE	KÖSE	MERKEZ	18.09.2021	T.E.
18	GÜMÜŞHANE	KÖSE	ÖRENŞAR	18.09.2021	3,120 ± 0,217
19	GÜMÜŞHANE	KÖSE	YAYLIM	18.09.2021	T.E.
20	GÜMÜŞHANE	KÖSE	AKBABA	18.09.2021	T.E.

Çizelge 4. 6. Ballarda tespit edilen Malathion pestisitinin miktarı (ppm)

SIRA NO	İL	İLÇE	KÖY	TARİH	SONUÇ (PPM)
1	GÜMÜŞHANE	KELKİT	SÖĞÜTLÜ	10.09.2021	0,630 ± 0,077
2	GÜMÜŞHANE	KELKİT	BAŞPINAR	10.09.2021	T.E.
3	GÜMÜŞHANE	KELKİT	GÜLTEPE	10.09.2021	T.E.
4	GÜMÜŞHANE	KELKİT	GÜMÜŞGÖZE	16.09.2021	T.E.
5	GÜMÜŞHANE	KELKİT	SÜTVEREN	16.09.2021	T.E.
6	GÜMÜŞHANE	KELKİT	KILIÇTAŞI	16.09.2021	T.E.
7	GÜMÜŞHANE	KELKİT	MERKEZ	17.09.2021	T.E.
8	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	MERKEZ	05.09.2021	T.E.
9	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	SUSUZ	05.09.2021	T.E.
10	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	SARICA	05.09.2021	T.E.
11	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	BAHÇELİ	05.09.2021	T.E.
12	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	AKBULAK	07.09.2021	T.E.
13	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	KAVAKPINARI	08.09.2021	T.E.
14	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	ARDIÇLI	08.09.2021	T.E.
15	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	KAVAKLIDERE	08.09.2021	T.E.
16	GÜMÜŞHANE	ŞİRAN	ERENKAYA	08.09.2021	T.E.
17	GÜMÜŞHANE	KÖSE	MERKEZ	18.09.2021	T.E.
18	GÜMÜŞHANE	KÖSE	ÖRENŞAR	18.09.2021	0,225 ± ¹ 0,024
19	GÜMÜŞHANE	KÖSE	YAYLIM	18.09.2021	T.E. ²
20	GÜMÜŞHANE	KÖSE	AKBABA	18.09.2021	T.E.

Analizi yapılan bal numuneleri Gümüşhane iline bağlı 3 farklı ilçeye ve bu ilçelere ait merkezleri de dahil olmak üzere 20 farklı köyden alınmıştır. Alınan bu numuneler için 20 çeşit baldan;

Cyfluhtrin Pestisiti: 20 farklı bölgeden sadece ikisinde (Söğütlü Köyü, Örenşar Köyü) cyfluthrin tespit edilmiştir.

- Kelkit ilçesine bağlı Söğütlü köyünde = 0,570 ± 0,025 ppm
- Köse ilçesine bağlı Örenşar köyünde = 0,210 ± 0,048 ppm

Cypermethrin Pestisiti : 20 farklı bölgeden sadece ikisinde (Söğütlü Köyü, Örenşar Köyü) cypermethrin tespit edilmiştir.

¹ Ortalama± Standart Sapma

² Tespit edilemedi

- Kelkit ilçesine bağlı Söğütlü köyünde = $0,506 \pm 0,029$ ppm
- Köse ilçesine bağlı Örenşar köyünde = $0,200 \pm 0,068$ ppm
- Kelkit ilçesine bağlı Söğütlü köyünde = $0,506 \pm 0,029$ ppm
- Köse ilçesine bağlı Örenşar köyünde = $0,200 \pm 0,068$ ppm

Deltamethrin Pestisiti: : 20 farklı bölgeden 4 tanesinde (Söğütlü Köyü, Başpınar Köyü, Kılıçtaşı Köyü, Örenşar Köyü) deltamethrin tespit edilmiştir.

- Kelkit ilçesine bağlı Söğütlü köyünde = $5,055 \pm 0,588$ ppm
- Kelkit ilçesine bağlı Başpınar köyünde = $0,648 \pm 0,059$ ppm
- Kelkit ilçesine bağlı Kılıçtaşı köyünde = $9,491 \pm 0,251$ ppm
- Köse ilçesine bağlı Örenşar köyünde = $3,120 \pm 0,217$ ppm

Malathion Pestisiti: : 20 farklı bölgeden sadece ikisinde (Söğütlü Köyü, Örenşar Köyü) Cyfluthrin tespit edilmiştir.

- Kelkit ilçesine bağlı Söğütlü köyünde = $0,630 \pm 0,077$ ppm
- Köse ilçesine bağlı Örenşar köyünde = $0,225 \pm 0,024$ ppm

Bu 4 çeşit pestisit, malzeme güvenlik bilgi formlarına göre akut toksikolojik bilgilerine göre değerlendirmeleri şöyledir:

Cyfluthrin:

Çizelge 4. 7. Cyfluthrin bileşiğinin akut toksisite değerleri (ppm) ve ballarda bulunan analiz değerleri (ppm)

SIRA NO	İL	İLÇE	KÖY	SONUÇ (PPM)	AKUT TOKSİSİTE	
					ORAL TDLO (SIÇAN) (7 GÜN) (SÜREKLİ) (PPM)	ORAL TDLO (FARE) (21 GÜN) ARALIKLI (PPM)
1	GÜMÜŞHANE	KELKİT	SÖĞÜTLÜ	$0,570 \pm 0,025$	84	273
2	GÜMÜŞHANE	KÖSE	ÖRENŞAR	$0,210 \pm 0,048$		

Çizelge 4.7'den görüleceği gibi akut toksikolojik bilgiler ışığında bizim analiz ettiğimiz bal numunelerinde Söğütlü köyünde Cyfluthrin değeri $0,570$ ppm = $0,570$ mg/kg < 84 mg/kg (oral, 7 gün) ve 273 mg/kg (oral, 21 gün) olduğu için toksikolojik etkisi yoktur.

Yine Örenşar köyünden alınan bal numunesinde 0,210 ppm = 0,210 mg/kg < 84 mg/kg (oral, 7 gün) ve 273 mg/kg (oral, 21 gün) olduğu için bu da toksik etki seviyesinde değildir.

Cypermethrin:

Çizelge 4. 8. Cypermethrin bileşiğinin akut toksisite değerleri (ppm) ve ballarda bulunan analiz değerleri (ppm)

SIRA NO	İL	İLÇE	KÖY	SONUÇ (PPM)	AKUT TOKSİSİTE	
					ORAL LD50 (SIÇAN) (PPM)	LC50 (SIÇAN) (4 SAAT) SOLUNMASI HALİNDE (PPM)
1	GÜMÜŞHANE	KELKİT	SÖĞÜTLÜ	0,506±0,029	0,0575	2,5
2	GÜMÜŞHANE	KÖSE	ÖRENŞAR	0,200±0,068		

Çizelge 4.8'den görüleceği gibi akut toksikolojik bilgiler ışığında bizim analiz ettiğimiz bal numunelerinde Söğütlü köyünde Cypermethrin değeri 0,506 ppm = 0,506 mg/kg > 0,0575 mg/kg (oral) olduğu için oral yolla akut toksisiteyi aşmıştır ve bu değer zehirlidir. 0,506 mg/kg < 2,5 mg/kg (solunması halinde) olduğu için toksikolojik etkisi yoktur. Yine Örenşar köyünden alınan bal numunesinde 0,200 ppm = 0,200 mg/kg > 0,0575 mg/kg (oral) olduğu için oral yolla akut toksisiteyi aşmıştır ve bu değer zehirlidir. 0,200 mg/kg < 2,5 mg/kg (solunması halinde) olduğu için bu da toksik etki seviyesinde değildir.

Deltamethrin:

Çizelge 4. 9. Deltamethrin bileşiğinin akut toksisite değerleri (ppm) ve ballarda bulunan analiz değerleri (ppm)

SIRA NO	İL	İLÇE	KÖY	SONUÇ (PPM)	AKUT TOKSİSİTE	
					ORAL LD50 (SIÇAN) (PPM)	LC50 (SIÇAN) (2 SAAT) SOLUNMASI HALİNDE (PPM)
1	GÜMÜŞHANE	KELKİT	SÖĞÜTLÜ	5,055±0,588	150	785
2	GÜMÜŞHANE	KELKİT	BAŞPINAR	0,648±0,059		
3	GÜMÜŞHANE	KELKİT	KILIÇTAŞI	9,491±0,251		
4	GÜMÜŞHANE	KÖSE	ÖRENŞAR	3,120±0,217		

Çizelge 4.9'dan görüleceği gibi akut toksikolojik bilgiler ışığında bizim analiz ettiğimiz bal numunelerinde Söğütlü köyünde Deltamethrin değeri 5,055 ppm = 5,055mg/kg < 150 mg/kg (oral) ve 785 mg/kg (solunması halinde, 2 saat), Başpınar köyünde 0,648 ppm =

0,648 mg/kg < 150 mg/kg (oral) ve 785 mg/kg (soluması halinde, 2 saat), Kılıçtaşı köyünde 9,491 ppm = 9,491 mg/kg < 150 mg/kg (oral) ve 785 mg/kg (soluması halinde, 2 saat) ve Örenşar köyünde 3,120 ppm = 3,120 mg/kg < 150 mg/kg (oral) ve 785 mg/kg (soluması halinde, 2 saat), olduklarından hiçbir bal numunesi toksik etki göstermemektedir.

Malathion:

Çizelge 4. 10. Malathion bileşiğinin akut toksisite değerleri (ppm) ve ballarda bulunan analiz değerleri (ppm)

SIRA NO	İL	İLÇE	KÖY	SONUÇ (PPM)	AKUT TOKSİSİTE		
					ORAL LDLO (WMN) 1 HAFTA (PPM)	LD50 SIÇAN 1 HAFTA (PPM)	DERİ ALTI LD50 (SIÇAN) (PPM)
1	GÜMÜŞHANE	KELKİT	SÖĞÜTLÜ	0,630±0,077	8	290	221
2	GÜMÜŞHANE	KÖSE	ÖRENŞAR	0,225±0,024			

Çizelge 4.10'dan görüleceği gibi akut toksikolojik bilgiler ışığında bizim analiz ettiğimiz bal numunelerinde Söğütlü köyünde Malathion değeri 0,630 ppm = 0,630 mg/kg < 8 mg/kg (oral, 1 hafta), 290 mg/kg (oral) ve 221 mg/kg (deri altı) olduğu için toksikolojik etkisi yoktur. Yine Örenşar köyünden alınan bal numunesinde 0,225 ppm = 0,225 mg/kg < 8 mg/kg (oral, 1 hafta), 290 mg/kg (oral) ve 221 mg/kg (deri altı) olduğu için bu da toksik etki seviyesinde değildir.

Bu değerler ışığında alınan 20 farklı bal numunesinin hiçbir tanesinde toksikolojik etki görülmemiştir. Bu yüzden bulunan bu pestisit miktarlarının göz ardı edilebileceği ve bu balların tüketiminde herhangi bir sorun olmayacağı gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

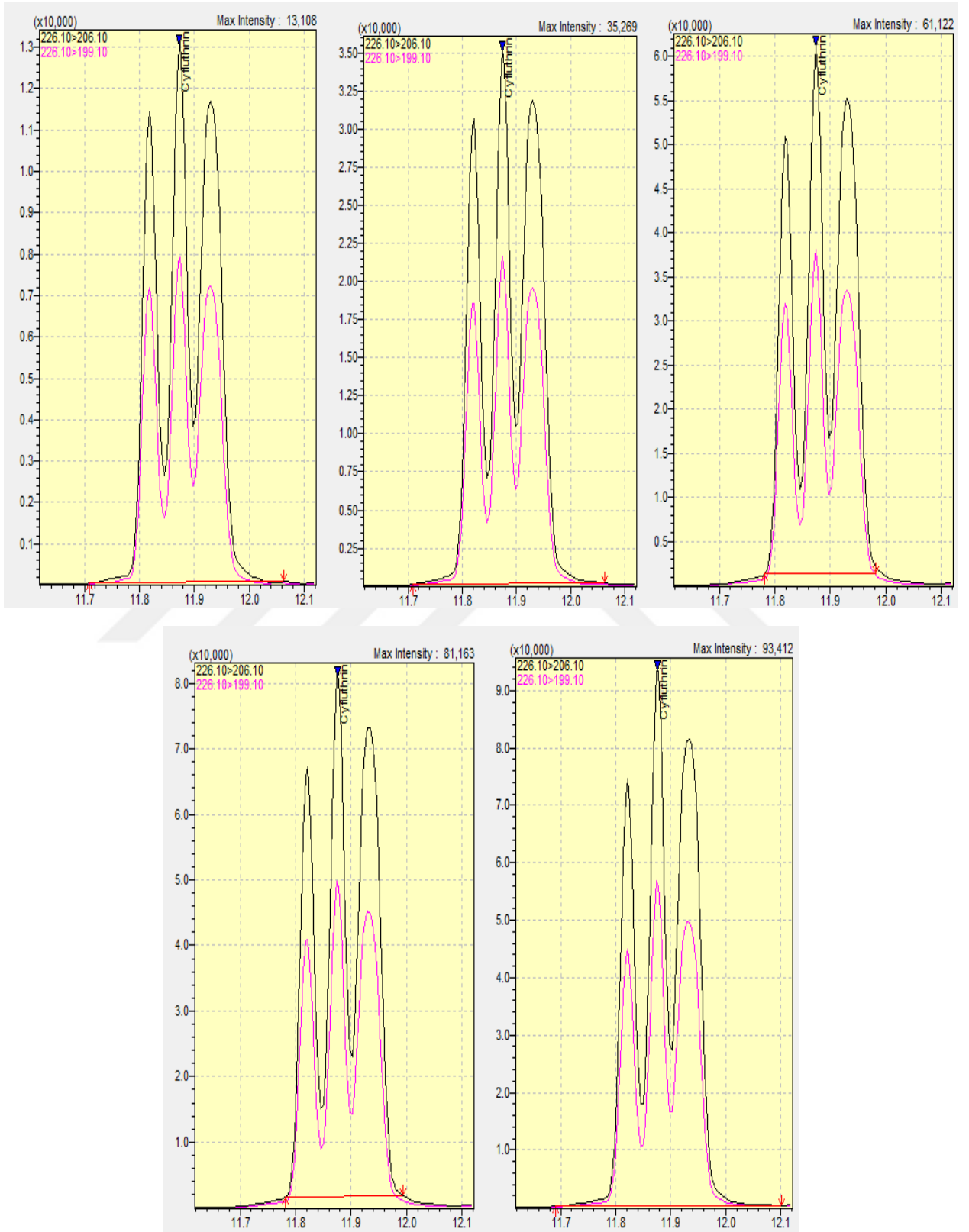
- "Alanwood.net". 2 Ekim 2017. Erişim tarihi: 16 Eylül 2007.
- "IRAC Eylem Modu Sınıflandırma Şeması Sürüm 9.4" . IRAC (Böcek İlacı Direnç Eylem Komitesi) (pdf). Mart 2020.
- "Tam Rapor (Tüm Besinler): 19296, Bal". USDA Ulusal Besin Veritabanı, Tarımsal Araştırma Servisi, Yayın 28. 2015.12 Mart 2016 tarihinde kaynağından arşivlendi. Erişim tarihi: 30 Ekim 2015.
- Açar, Ç. Ö. (2015). T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı Eğitim Notu Pestisit Analizleri, T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı Kalıntı/Pestisit Birimi, Temmuz 2015
- Arslan, Z., (2022). Petidin ve Metaboliti Norpetidinin İdrar Örneğinde Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi (Gc-Ms) ile Eşzamanlı Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Anabilim Dalı, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Adli Tıp ve Adli Bilimler Enstitüsü
- Bağcı H., Yavuz H., Özdemir M., (2021). Muğla Bölgesinde Üretilen Ballarda Antibiyotik Kalıntılarının Araştırılması, Unika Sağlık Bilimleri Dergisi, Pg-1-8
- Bağçe A., (2009). Arıcılıkta kullanılan temel peteklerde naftalin kalıntısının belirlenmesi üzerinde bir araştırma, T.C. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Zootekni Anabilim Dalı ZZO-YL-2009-0002
- Beşergil B, (2008). "Kalibrasyon" Makale, Blog Yazısı Pg. 424, http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_424.html
- Christoph (2020). İğnesiz Arılar: Davranışları, Ekolojileri ve Evrimleri . Büyüleyici Yaşam Bilimleri. Springer New York. Doi:10.1007/978-3-030-60090-7. ISBN 978-3-030-60089-1. S2CID 227250633
- Crane, E., Walker, P. ve Day, R. (1984). Önemli dünya bal kaynaklarının rehberi . Uluslararası Arı Araştırma Derneği. ISBN 978-0860981411.
- Crane, Ethel Eva (1999). Dünya Arıcılık ve Bal Avcılığı Tarihi. Routledge. ISBN 9781136746703
- Çakır E., (2022). Ekoteks Laboratuvar ve Gözetim Hizmetleri A.Ş.
- Çetinkaya, E., (2015), "HLPC ve İlaç Sanayinde Uygulamaları" İnovatif Kimya Dergisi, Sayı:16 , s. 7
- E. Çakar, F. Gürel, (2019). "Süzme ve petekli balların pestisit, naftalin ve antibiyotik kalıntıları bakımından karşılaştırılması" Makale Yazısı, Akdeniz Üniversitesi Tarım Bilimleri Fakültesi, <https://dergipark.org.tr/en/pub/mediterranean/issue/48694/592492>
- FAO (2004). Cyfluthrin. https://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/cyfluthr.pdf

- FAO (2008). Cypermethrin. https://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation08/Cypermethrin.pdf
- FAO (2017). Deltamethrin. https://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/Deltamethrin_2016_01_15.pdf
- Fıratlı, Ç., Genç, F., Karacaoğlu, M. ve Gençer, H. (2000). Türkiye Ziraat Mühendisliği 5. Teknik Kongresi, s. 811-826, Ankara
- Geiling, Natasha (22 Ağustos 2013). "Balın Sonsuz Raf Ömrünün Arkasındaki Bilim". Smithsonian . Erişim tarihi : 9 Eylül 2019.
- Grüter, Christoph (2020). İğnesiz Arılar: Davranışları, Ekolojileri ve Evrimleri . Büyüleyici Yaşam Bilimleri. Springer New York. doi : 10.1007/978-3-030-60090-7 . ISBN 978-3-030-60089-1. S2CID 227250633
- Günbey, B. (2009). Yayla balı ile salgı balının yapısal özellikleri. Arıcılık Araştırma Dergisi, 2, s. 26-29
- H. H. Ünal, H. H. Oruç, A. Sezgin, E. Kabil, (2010). "Türkiye’de 2006-2010 Yılları Arasında Bal Arılarında Görülen Ölüm Sonrasında Tespit Edilen Pestisitler," Uludağ Arıcılık Dergisi, <https://dergipark.org.tr/en/pub/uluaricilik/issue/52021/162353>
- H. S. Canbay, S. Öğüt, M. Yılmaz, E. Küçüköner, (2012). Seçilen Bazı Pestisitlerin Bal Örneklerinde Analizi ; Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 16-1, s. 1-5
- Hansch, C., Leo, A., D. Hoekman. Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. Washington, DC: American Chemical Society., 1995., p. 80
- Hunt CL, Atwater HW (7 Nisan 1915). Bal ve Evdeki Kullanımları . ABD Tarım Bakanlığı, Çiftçi Bülteni, No. 653. Erişim tarihi: 2 Nisan 2015.
- Johnson S., Jadon N., (2010). Antibiotic residues in roney. Centre For Science and Environment and Pollution Monitoring Laboratory, India. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi 4(4): 523–527, 2017
- Karadal, F., & Yıldırım, Y. (2012). Balın kalite nitelikleri, beslenme ve sağlık açısından önemi. Erciyes Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi, 9(3), 197-209
- Kargıoğlu, O., (2008), Balın Yapısı ve Özellikleri, https://www.yaklasansaat.com/dunyamiz/canlilar/balin_yapisi.asp
- Kubik, M., Pidek, A., Nowacki, D., Warakomska, Z., Goszczynski, W., Michalczuk, L. , (1995). Contamination of Bee Products with Contact and Systemic Pesticides. The XXXIVth International Apicultural Congress.. 15-19 August 1995. Lausanne, Switzerland. AVKAE Derg. 2012,2,24-28 Ballarda Rastlanabilen İlaç Kalıntıları ve Bulaşanlar
- Mutlu C., Erbaş M., Tontul S.A. (2017). Bal ve Diğer Arı Ürünlerinin Bazı Özellikleri ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri isimli Derleme Makalesi

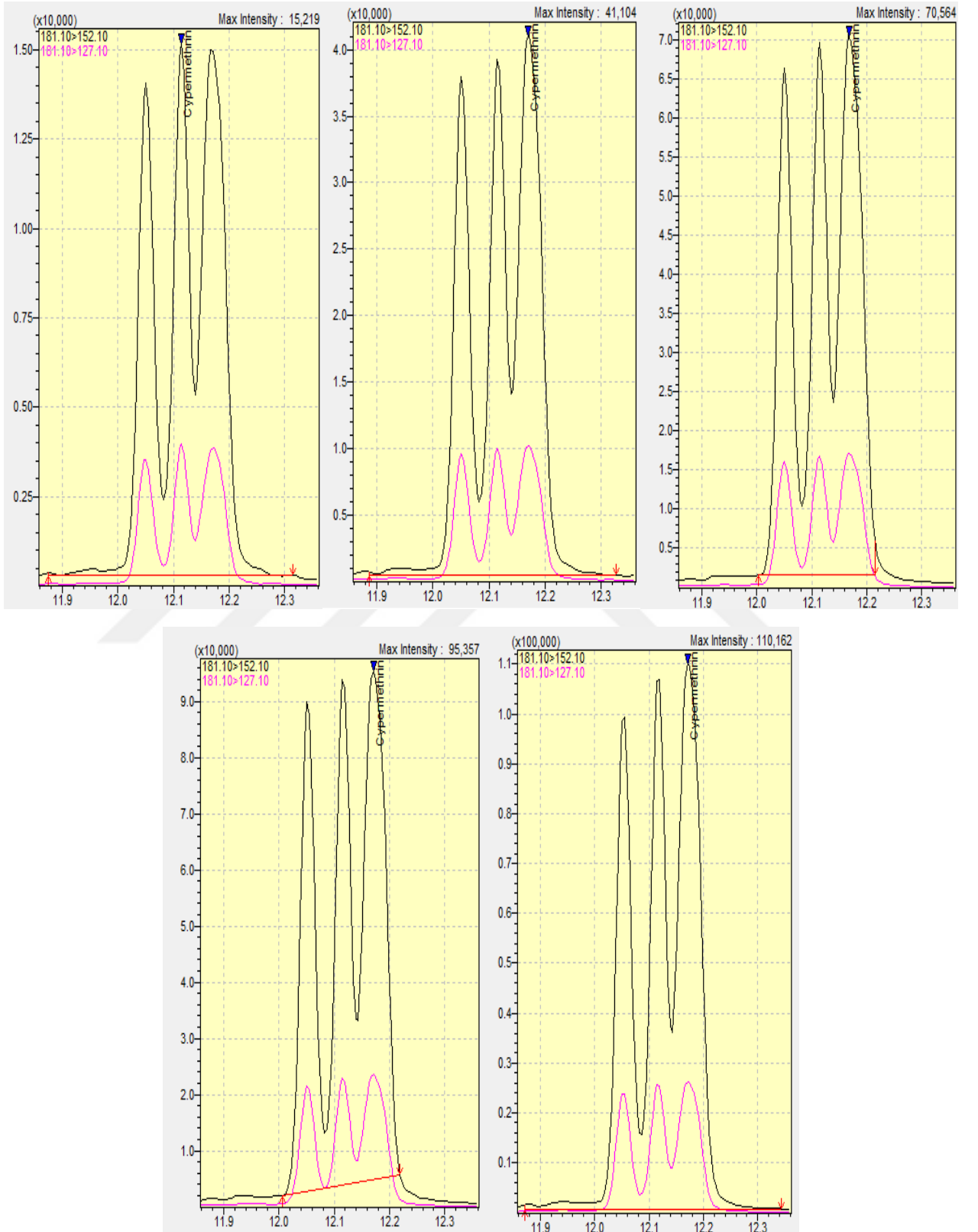
- N. Ostiguy, F. A. Drummond, K. Aronstein, B. Eitzer, J. D. Ellis, M. Spivak, W. S. Sheppard, (2018). "Honey Bee Exposure to Pesticides: A Four-Year Nationwide Study" araştırma makalesi. <https://www.mdpi.com/2075-4450/10/1/13>
- Okuyan, N., (2018). Siyah Çaylarda Mikrohazne Termal Ekstraktör (M-Cte) Termal Desorber (Td) Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi (Gc-Ms) ile Menşe Tespiti. Yüksek Lisans Tezi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Oregon Eyalet Üniversitesi "Farklı şekerlerin ve şeker ikamelerinin göreceli tatlılığı nedir?" . Erişim tarihi: 1 Haziran 2012.
- Özdemir, N., (2016) "Tekirdağ İli Çevresinde Toplanan Bal Örneklerinde Neonikotinoid Pestisit Kalıntılarının Araştırılması" Bilimsel Araştırma Projesi Sonuç Raporu
- Özmen, N., Alkın, E., (2006). Balın antimikrobiyel özellikleri ve insan sağlığı üzerine etkileri. Uludağ Arıcılık Dergisi, s. 155-160
- P. A. S. Tette, L. R. Guidi, M. B. A. Gloria, C. Fernandes, (2016). "Pesticides in honey: A review on chromatographic analytical methods" Dergi Alıntısı, Talanta Volume 149, 1 March 2016, Pages 124-141
- Polat B., Özüoğlu M., Çetin H., Aydın L., (2019). Pestisit Kullanımının Bal Arısı Sağlığına ve Ürünlerine Etkisi; REVIEW ARTICLES J Res Vet Med. 220: 39(2) s. 128-134
- Prescott, Lansing; Harley, John P.; Klein, Donald A. (1999). Mikrobiyoloji . Boston: WCB/McGraw-Hill. ISBN 978-0-697-35439-6.
- Quezada-Euán, José Javier G. (2018). Meksika'nın İğnesiz Arıları . Springer New York. doi : 10.1007/978-3-319-77785-6 . ISBN 978-3-030-08539-1. S2CID 51912114 .
- R. M. Johnson, M. D. Ellis, C. A. Mullin, M. Frazier, (2010). "Pesticides and honey bee toxicity – USA" Tez Çalışması Department of Entomology, 202 Entomology Hall, University of Nebraska, Lincoln, NE 68583, USA Department of Entomology, 501 Ag Sciences and Industry Building, The Pennsylvania State University, University Park, PA, 16802, USA, Apidologie Dergisi Page(s) 312 – 331
- Robert L. Metcalf (2002). "Böcek Kontrolü". Ullmann'ın Endüstriyel Kimya Ansiklopedisi. Weinheim: Wiley-VCH. doi:10.1002/14356007.a14_263.
- Seğmenoğlu, M. S., & Baydan, E. (2012). Ballarda rastlanabilen ilaç kalıntıları ve bulaşanlar. Adana Veteriner Kontrol Enstitüsü Müdürlüğü Dergisi, 2(1), s. 24-28
- Skoog D.A., Donald M.W, Holler, F.J., Crouch S.R., (2004) Fundamentals of Analytical Chemistry Analitik Kimya Temel İlkeler) VIII. Edition, Çeviri: Kılıç, E., Yılmaz, H.
- Sunay, A. E., (2006). Balda antibiyotik kalıntısı sorunu. Uludağ Arıcılık Dergisi, 6(4), 143–148
- Şahin, M., (2022). Deneyde kullanılan numune ve cihaz fotoğraf ve çizelgeleri.
- Şahinler, N., (2000). Arı ürünleri ve insan sağlığı açısından önemi . MKÜ Ziraat Fakültesi Dergisi, 5(1-2), 139- 148

- Tarım ve Orman Bakanlığı Ankara Gıda Kontrol Laboratuvarı (2018).
<https://gidalab.tarimorman.gov.tr/ankara/Menu/9/Kalinti-Analizleri-Laboratuvar-Birimi>
- Tomlin, C.D.S. (ed.). The Pesticide Manual - World Compendium, 11th ed., British Crop Protection Council, Surrey, England 1997, p. 755
- Toptancı İ., (2000). Bal tebliği. Türk Gıda Kodeksi (Tebliğ No: 2000/39). Ankara, Çiçek ve Salgı Ballarında Polisiklik Aromatik Hidrokarbon, Pestisit ve Antibiyotik Kalıntılarının GC/MS ve LC/MS/MS ile Belirlenmesi ; Doktora Tezi (2013)
- Toptancı, İ., (2013). Çiçek ve salgı ballarında polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH), pestisit ve antibiyotik kalıntılarının gc/ms ve lc/ms/ms ile belirlenmesi, doktora tezi, gıda mühendisliği anabilim dalı ,Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Ulusal Bal Kurulu. "Carbohydrates and the Sweetness of Honey" 1 Temmuz 2011 tarihinde Wayback Machine. Son erişim 1 Haziran 2012
- Vinç E (1990). "Arılardan ve diğer böceklerden elde edilen bal". Etoloji Ekoloji ve Evrim. 3(ek1): 100–105. doi:10.1080/03949370.1991.10721919

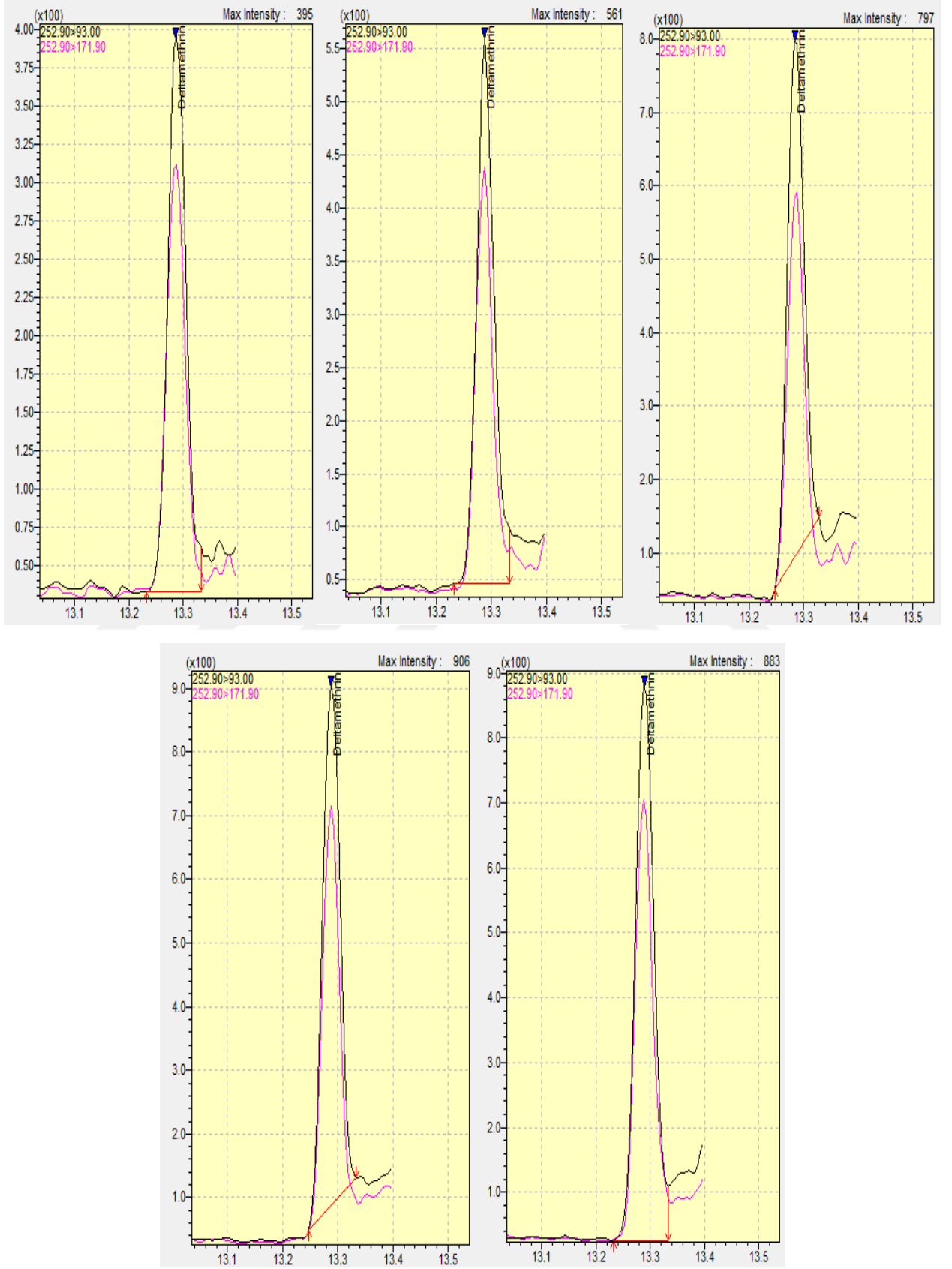
EK-1. 1 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



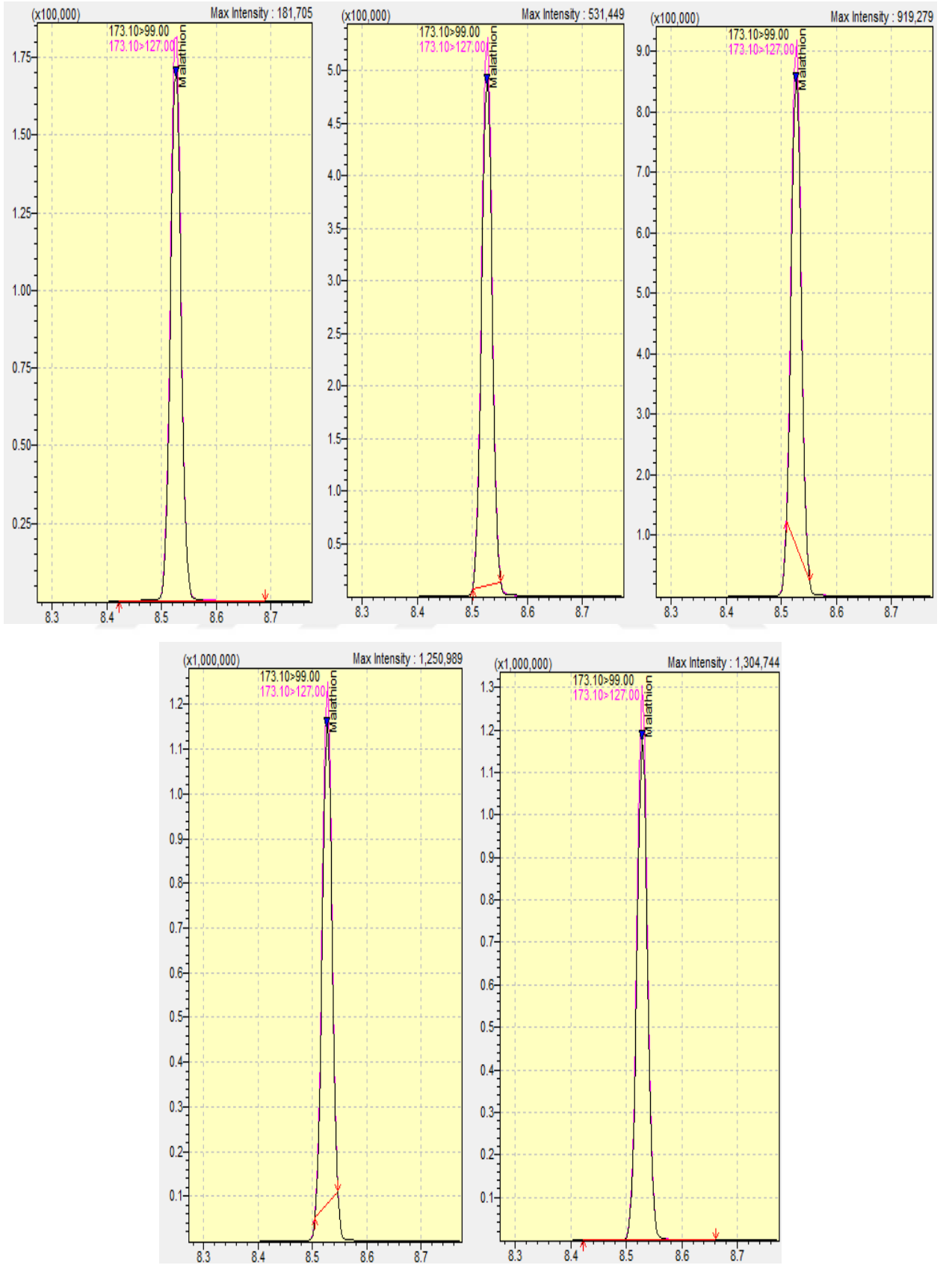
EK-2. 1 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



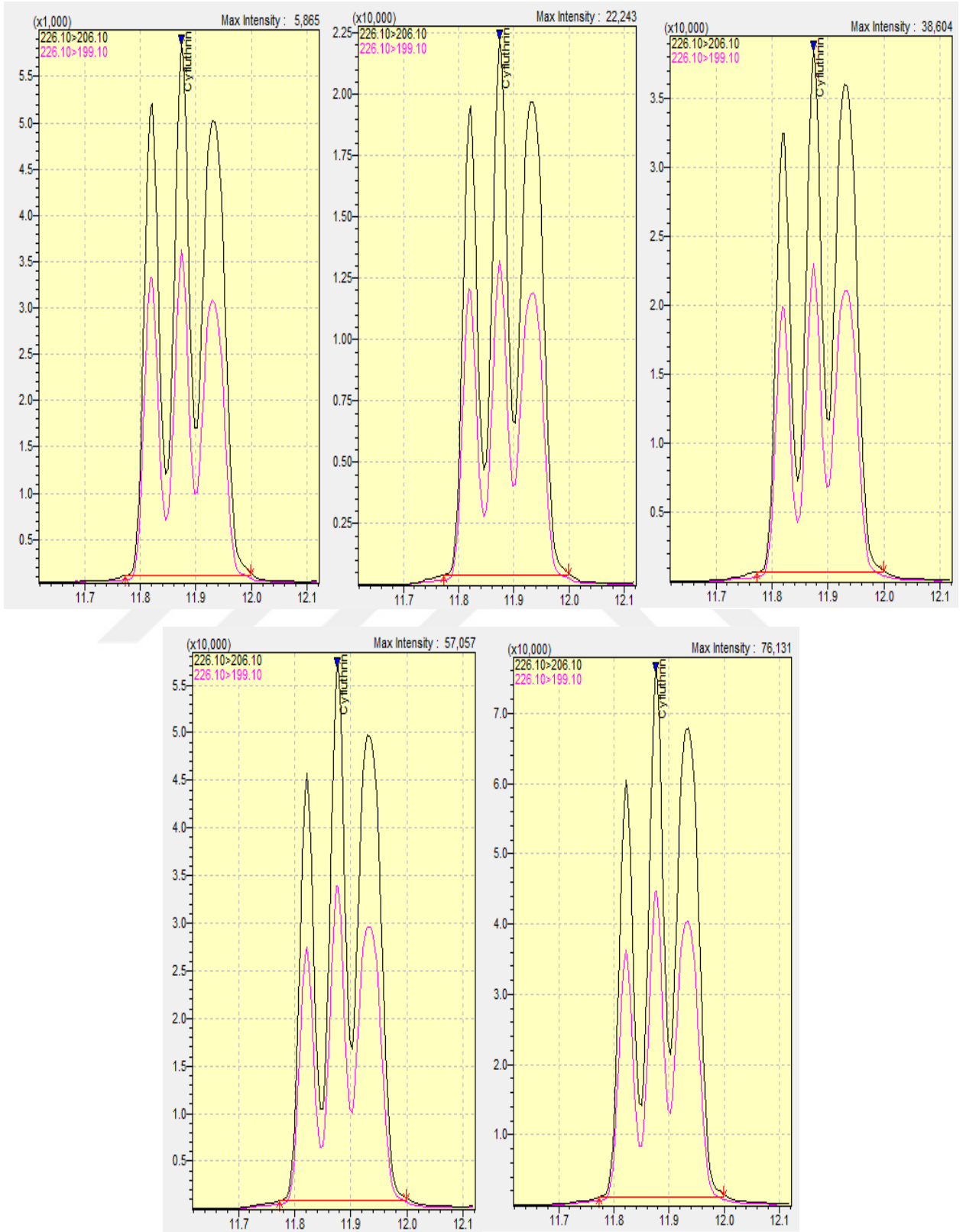
EK-3. 1 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



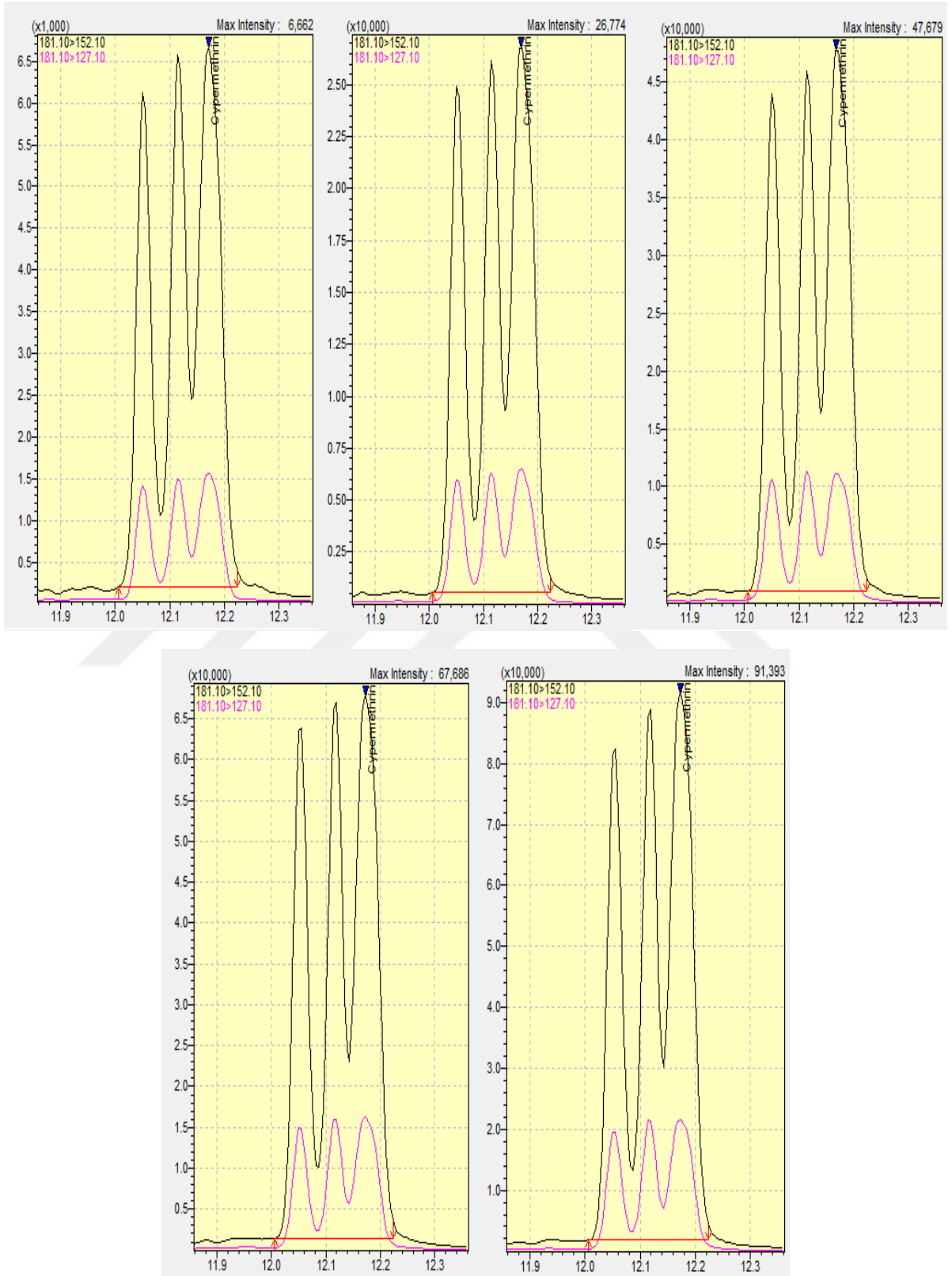
EK-4. 1 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



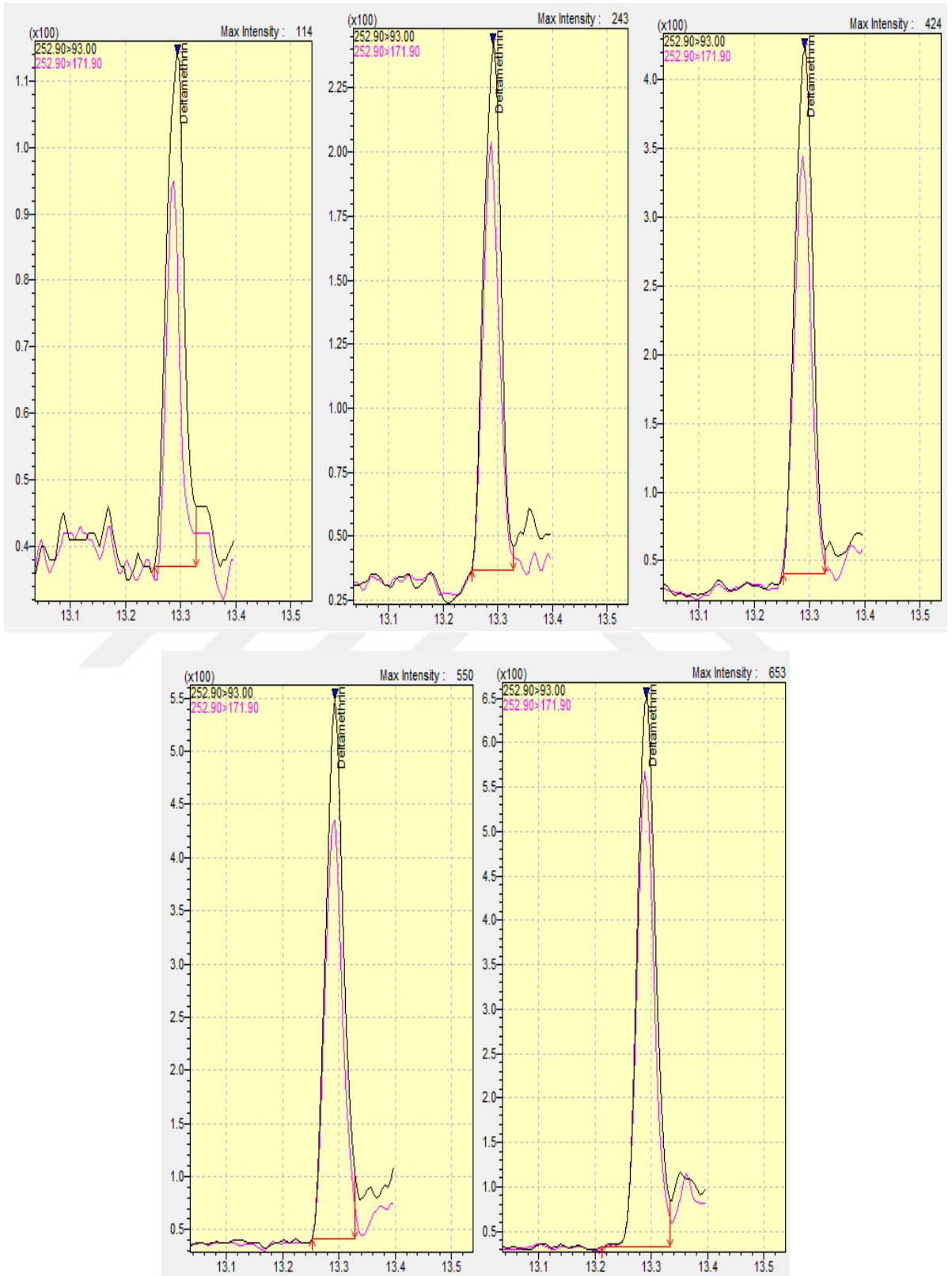
EK-5. 2 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



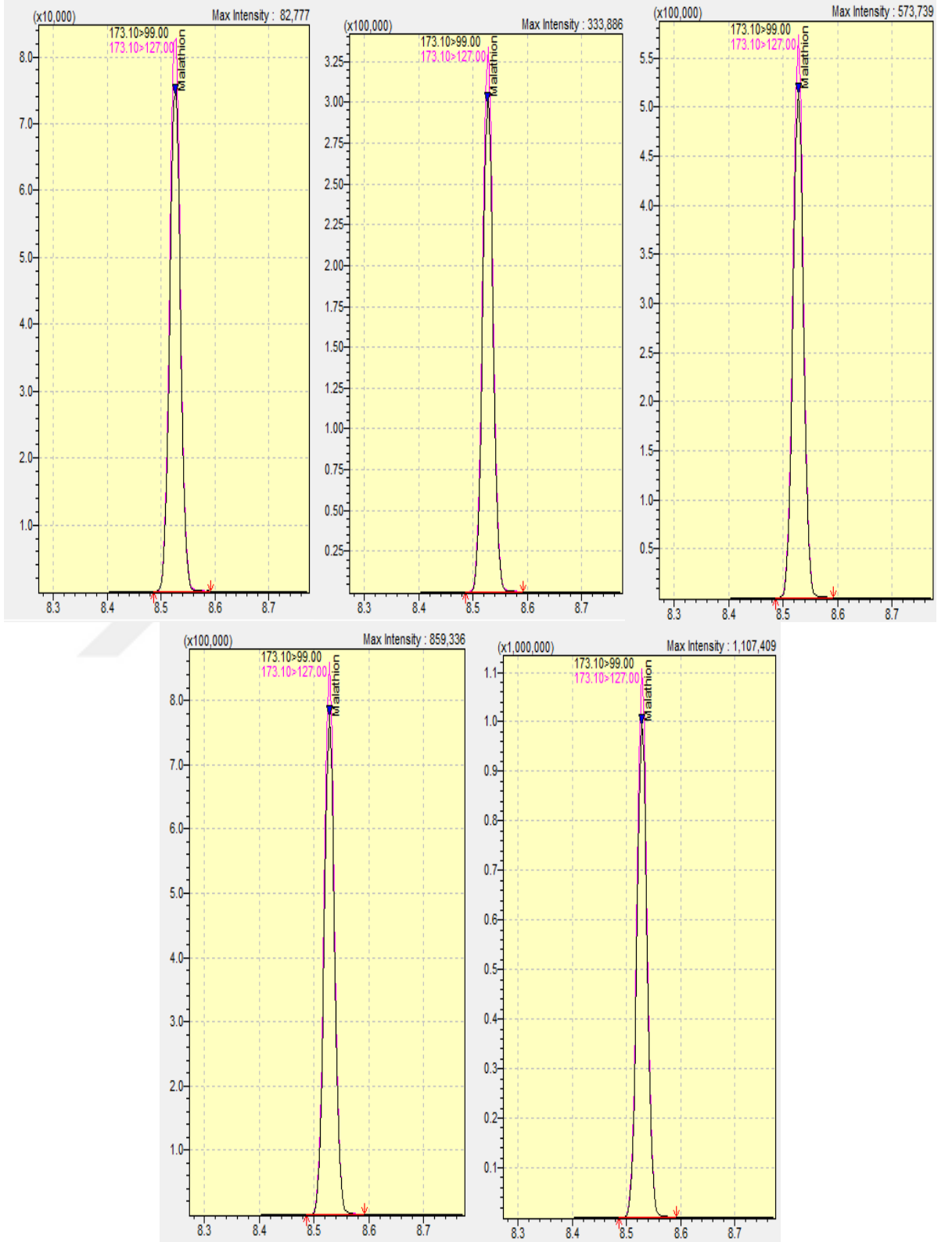
EK-6. 2 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



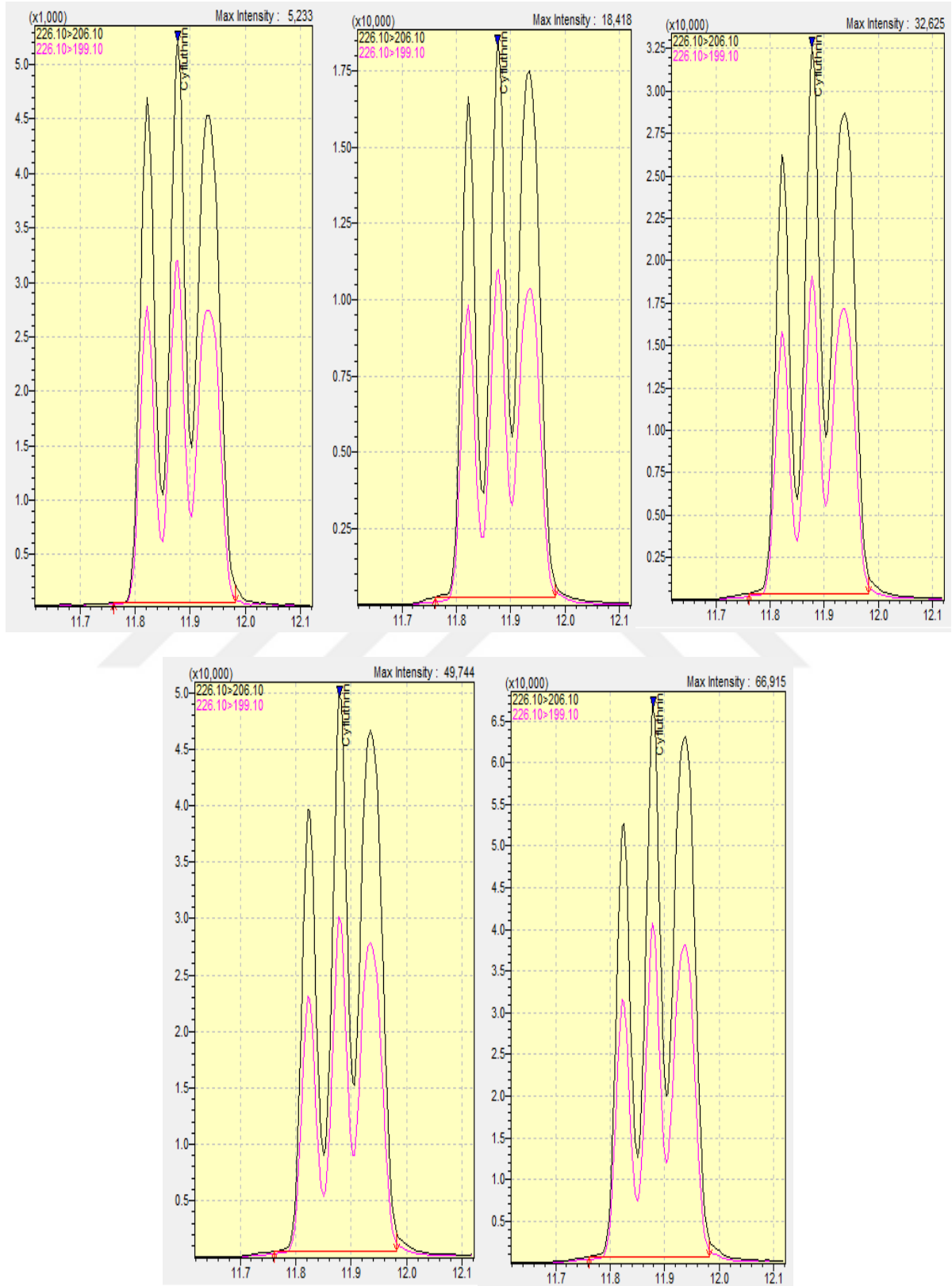
EK-7. 2 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



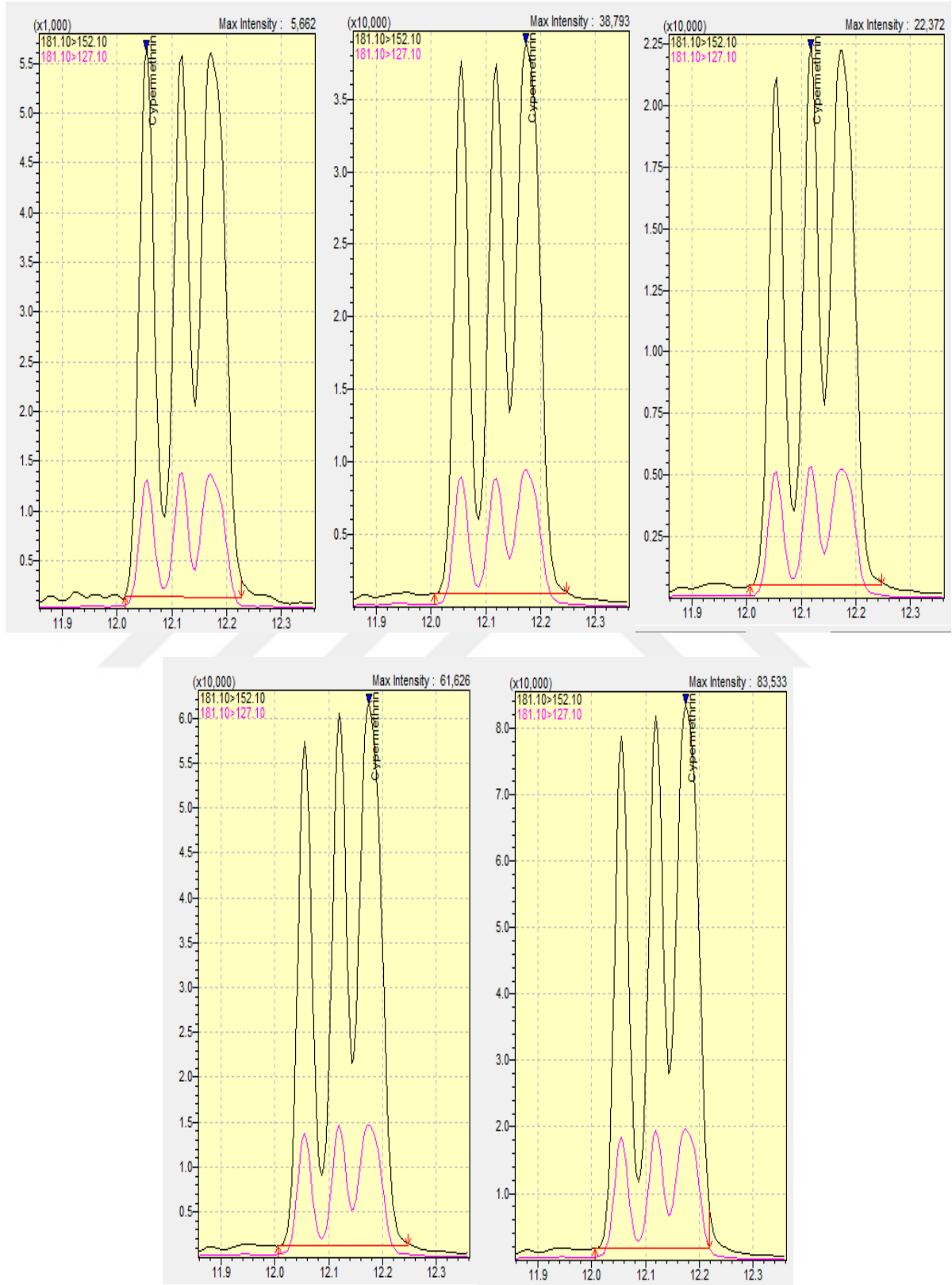
EK-8. 2 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



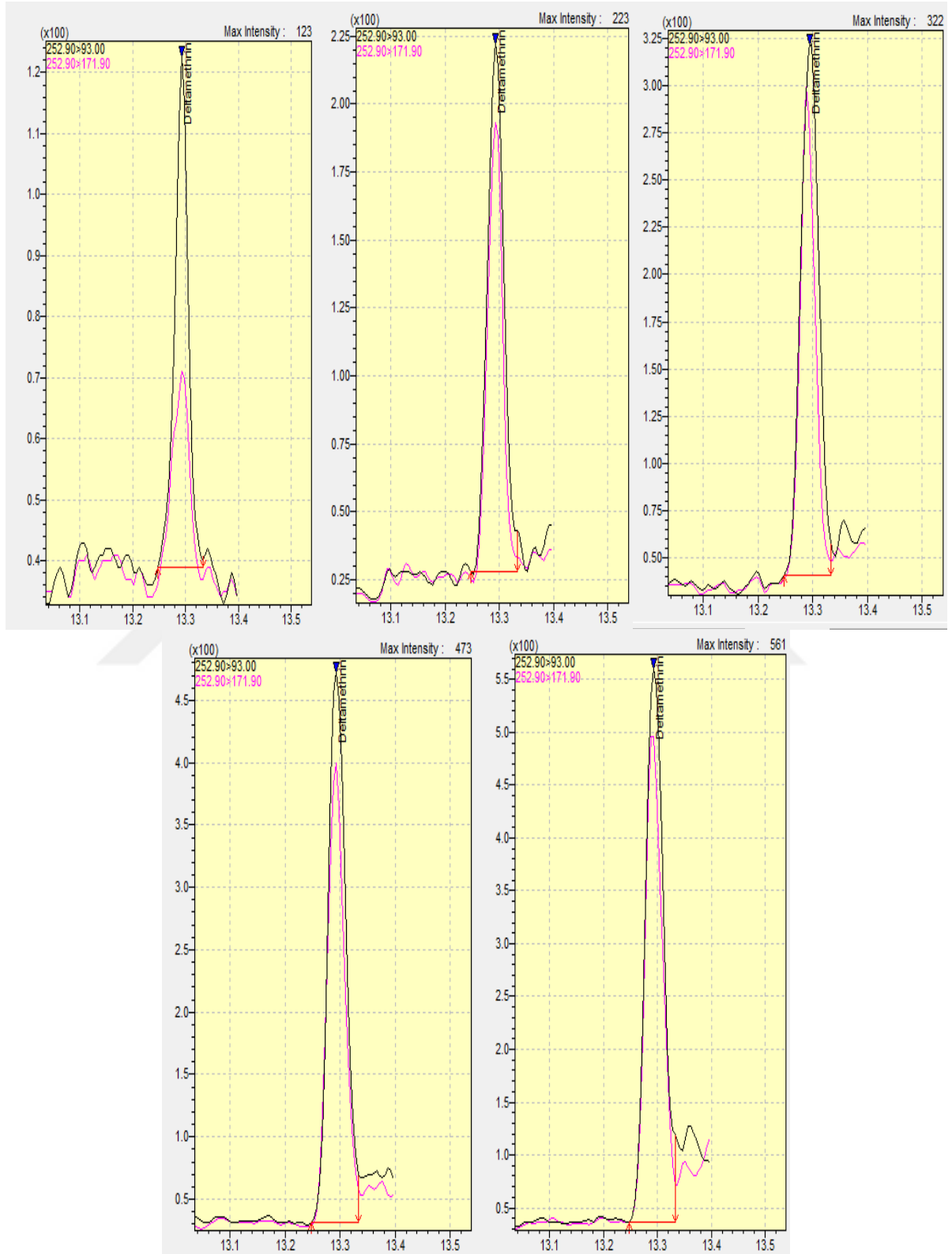
EK-9. 3 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



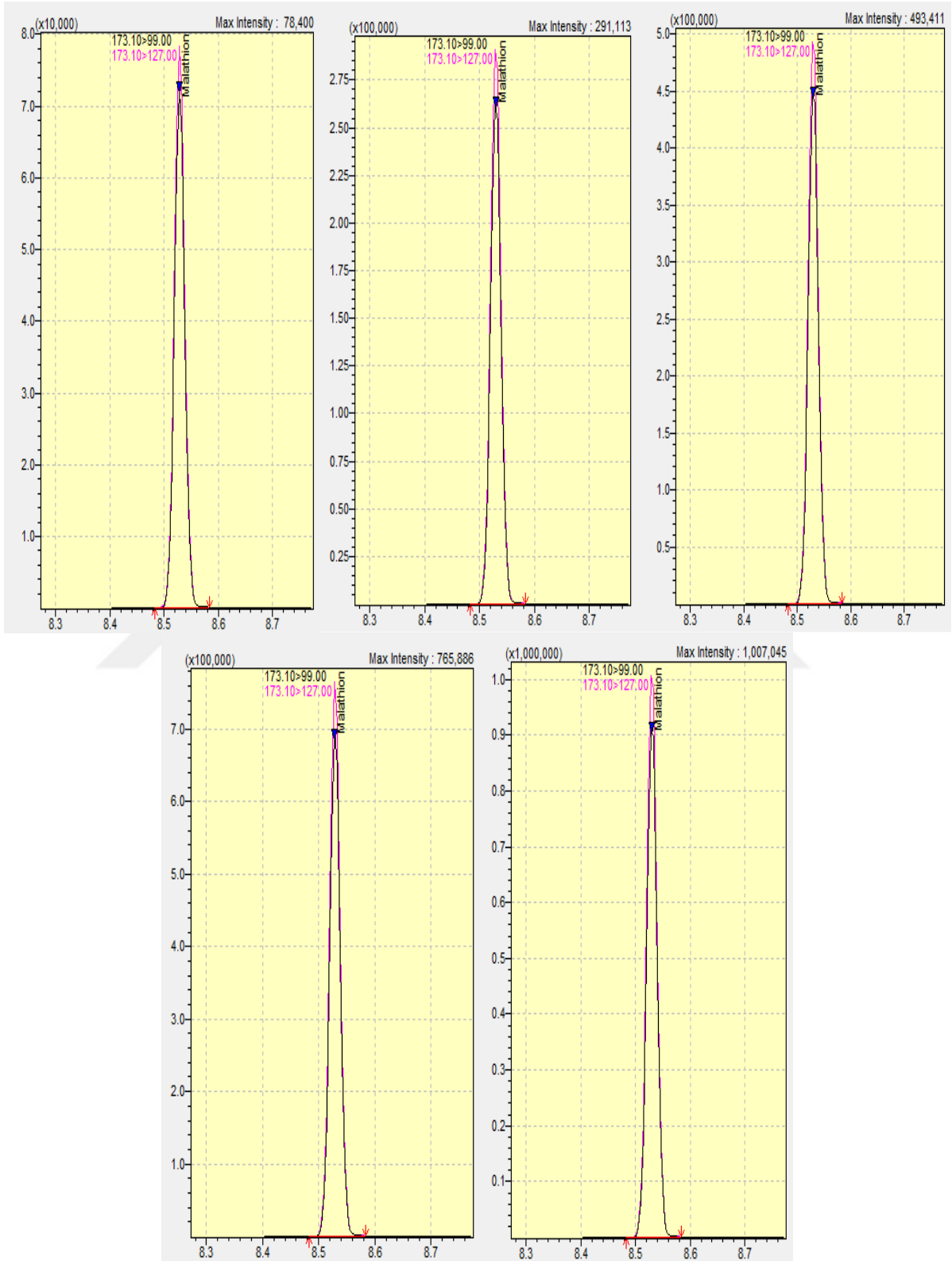
EK-10. 3 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



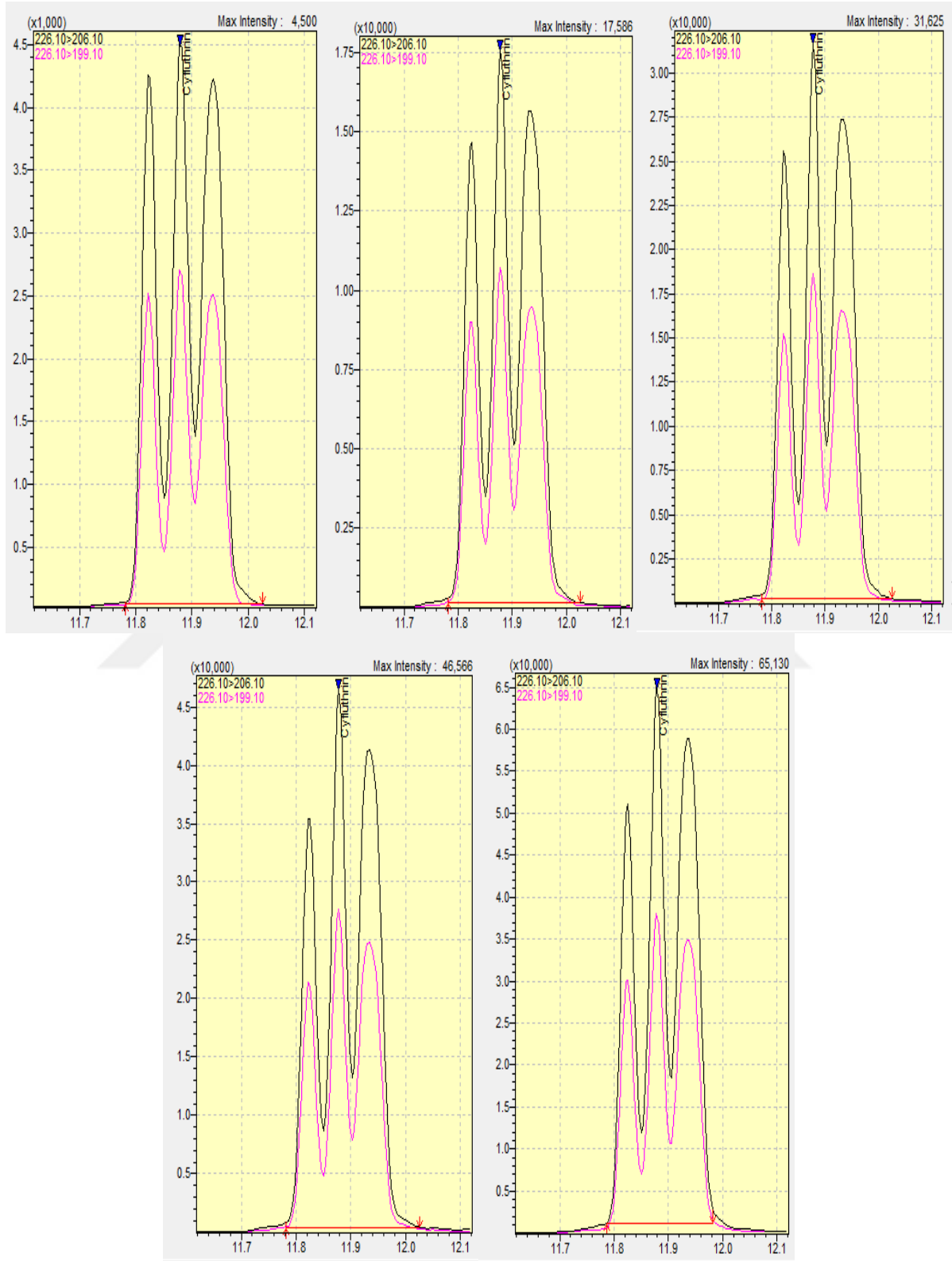
EK-11. 3 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



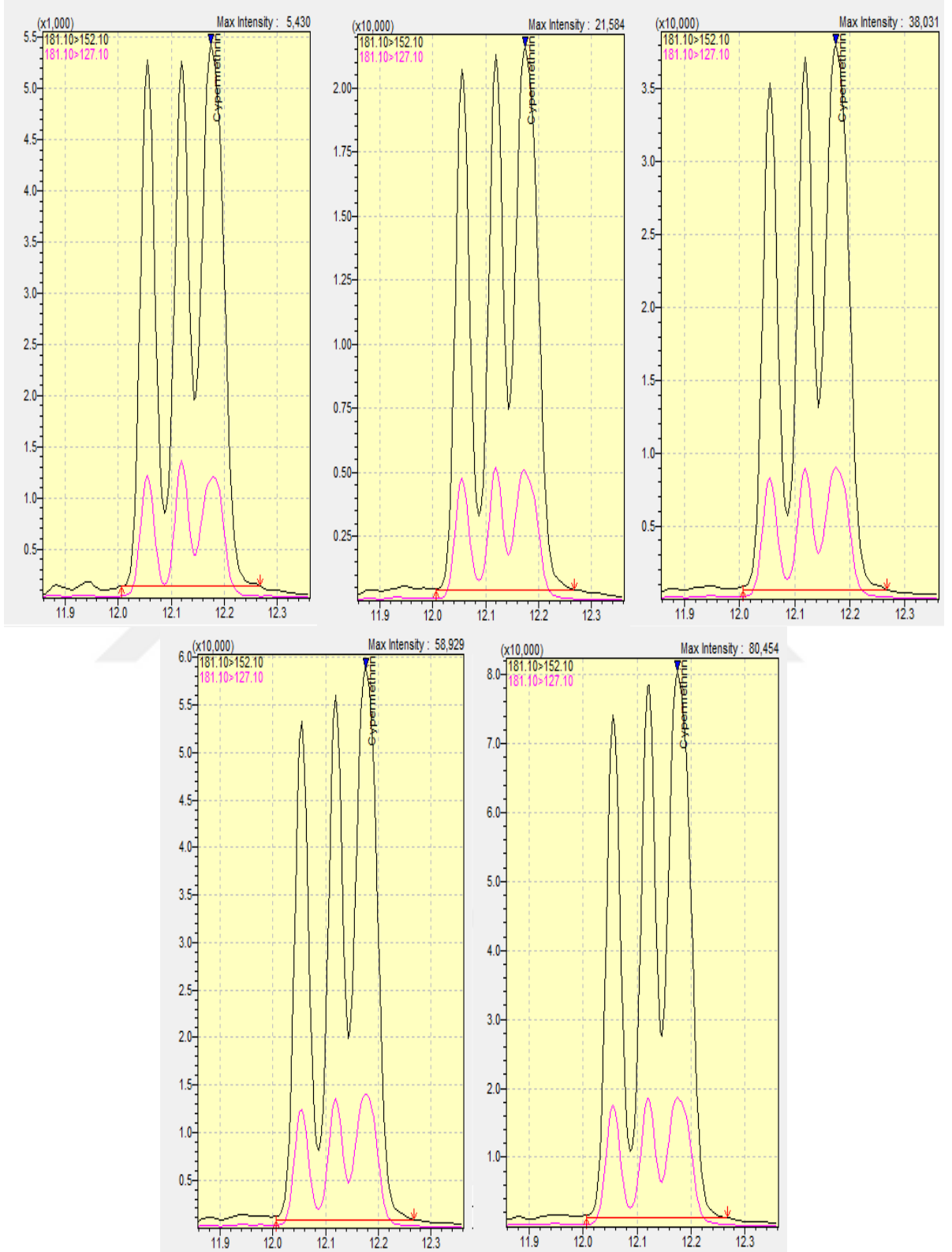
EK-12. 3 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



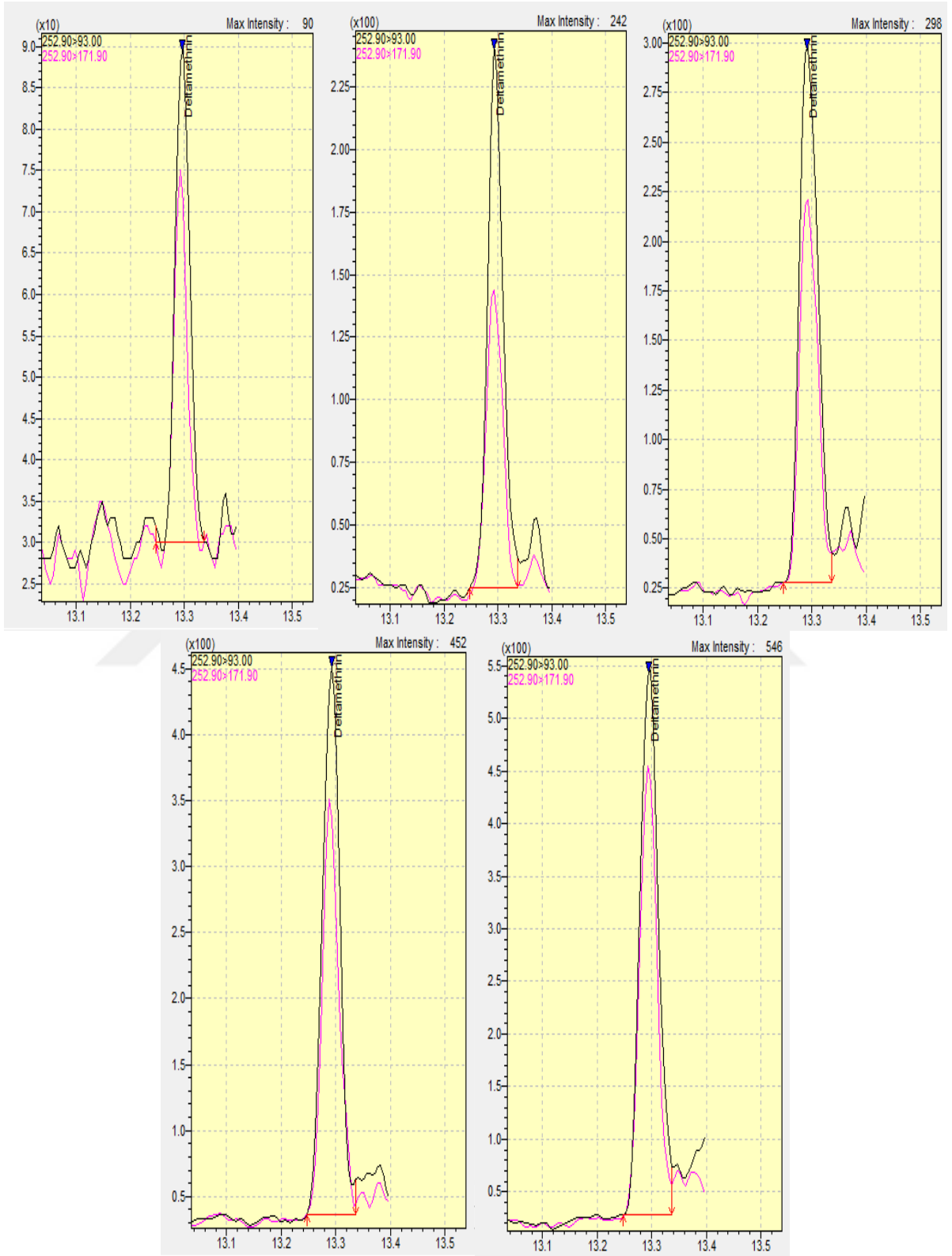
EK-13. 4 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



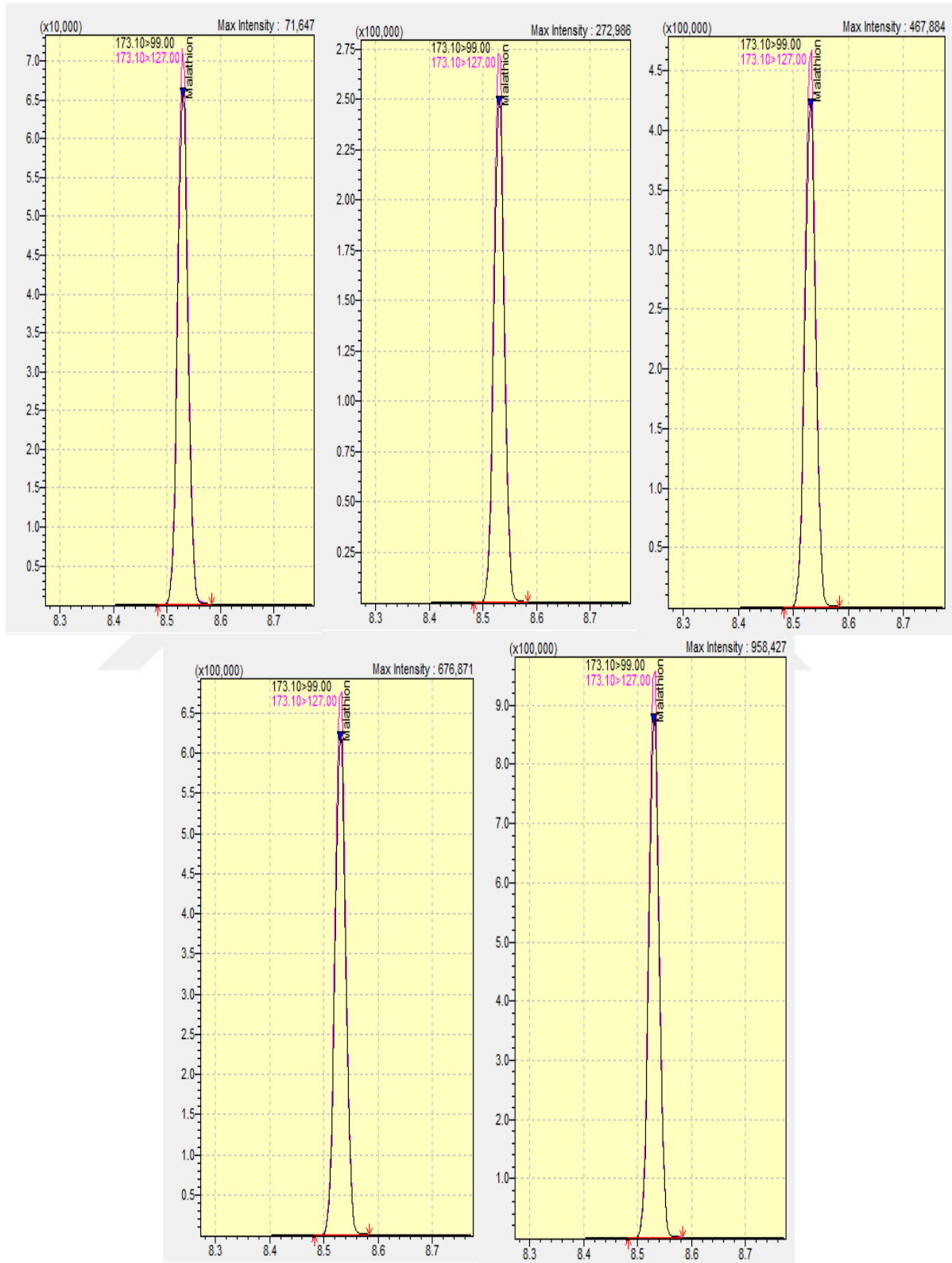
EK-14. 4 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



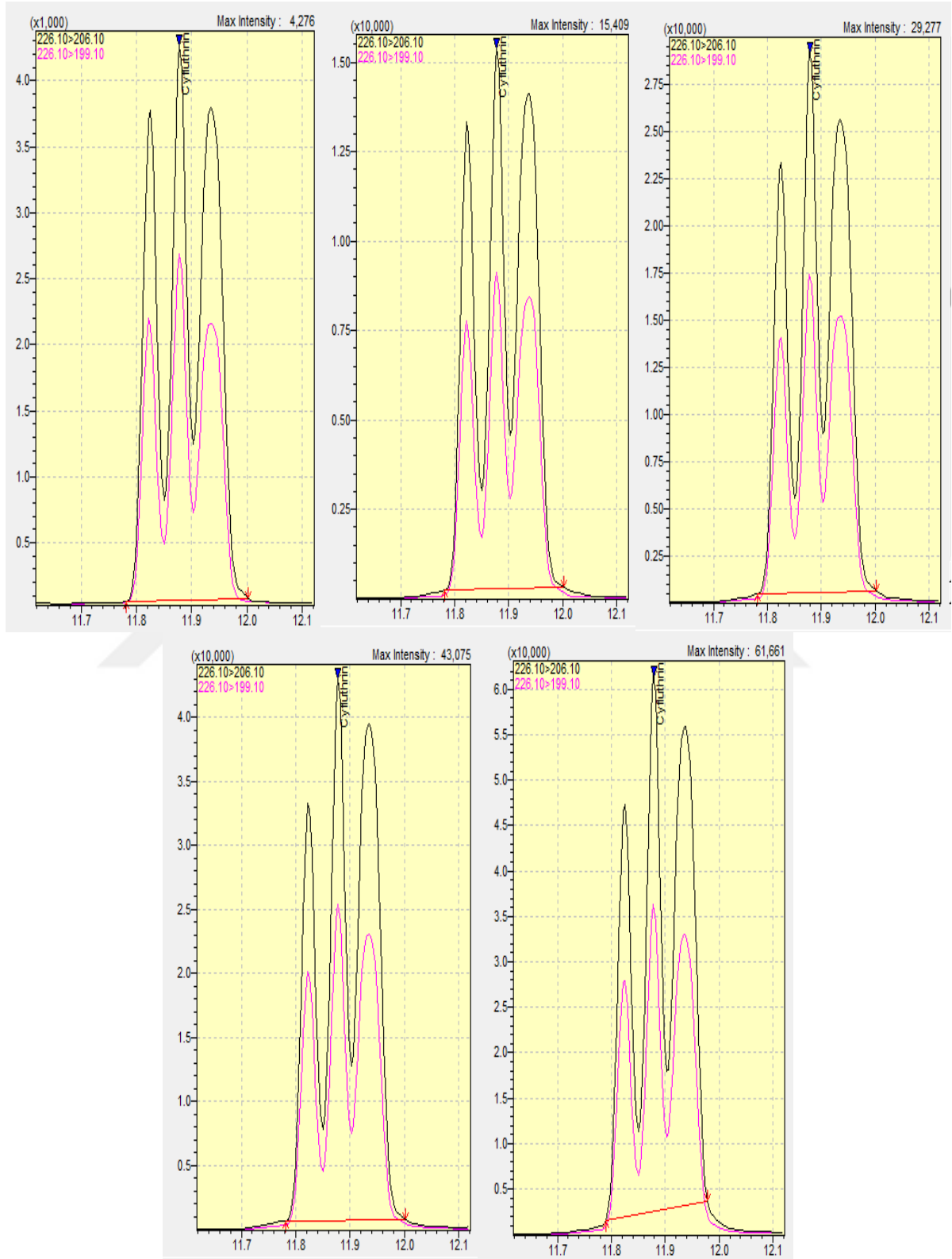
EK-15. 4 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



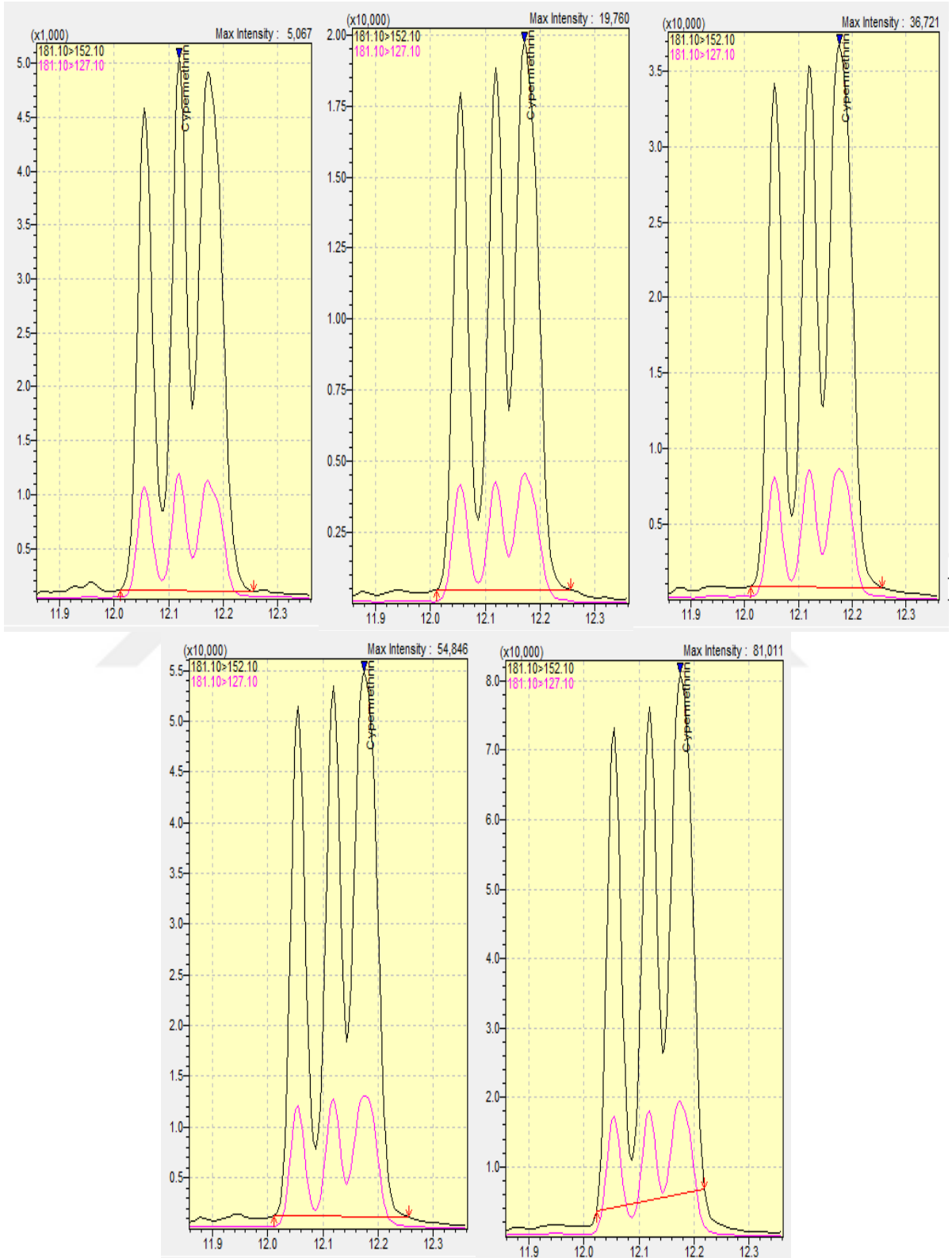
EK-16. 4 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



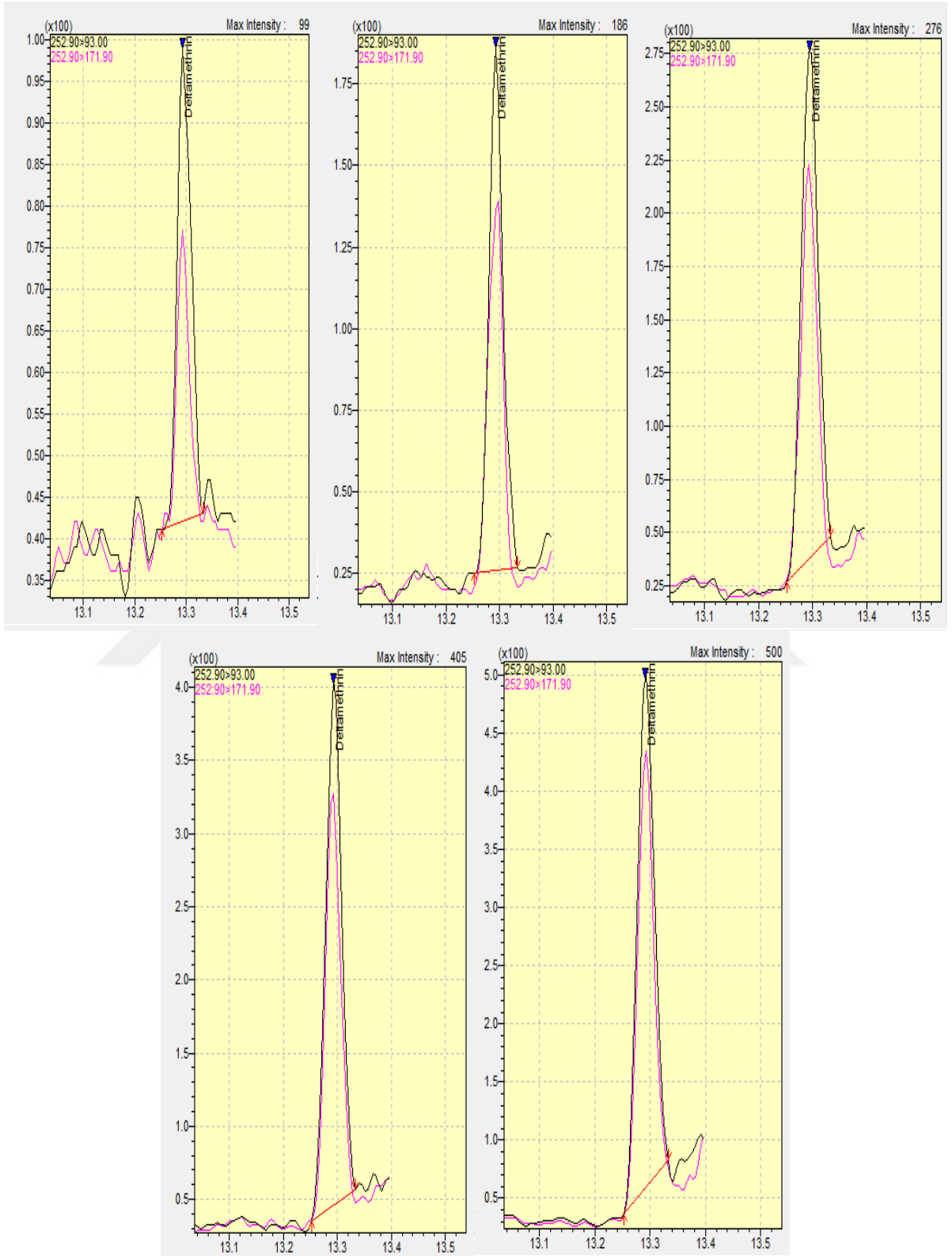
EK-17. 5 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



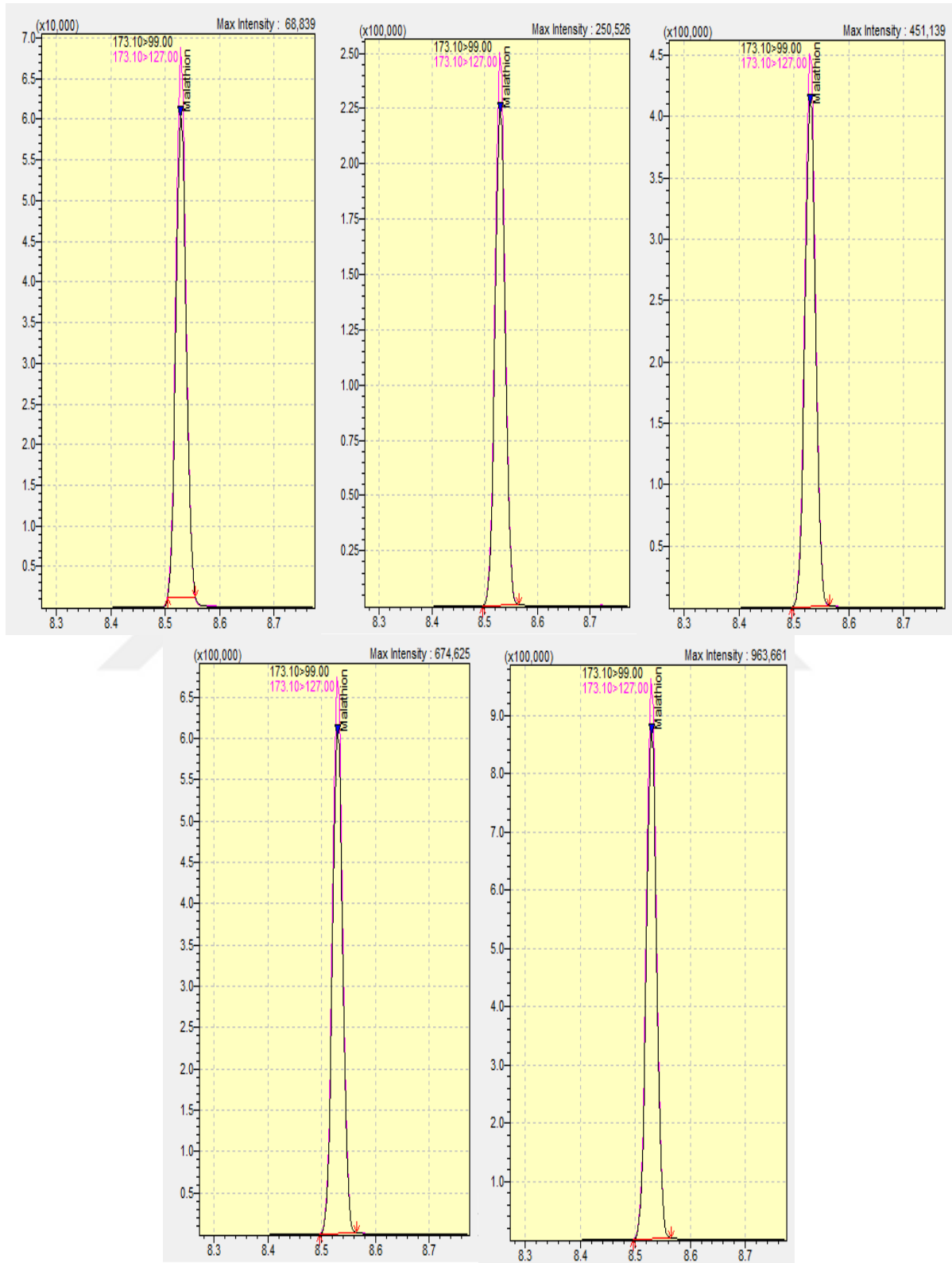
EK-18. 5 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



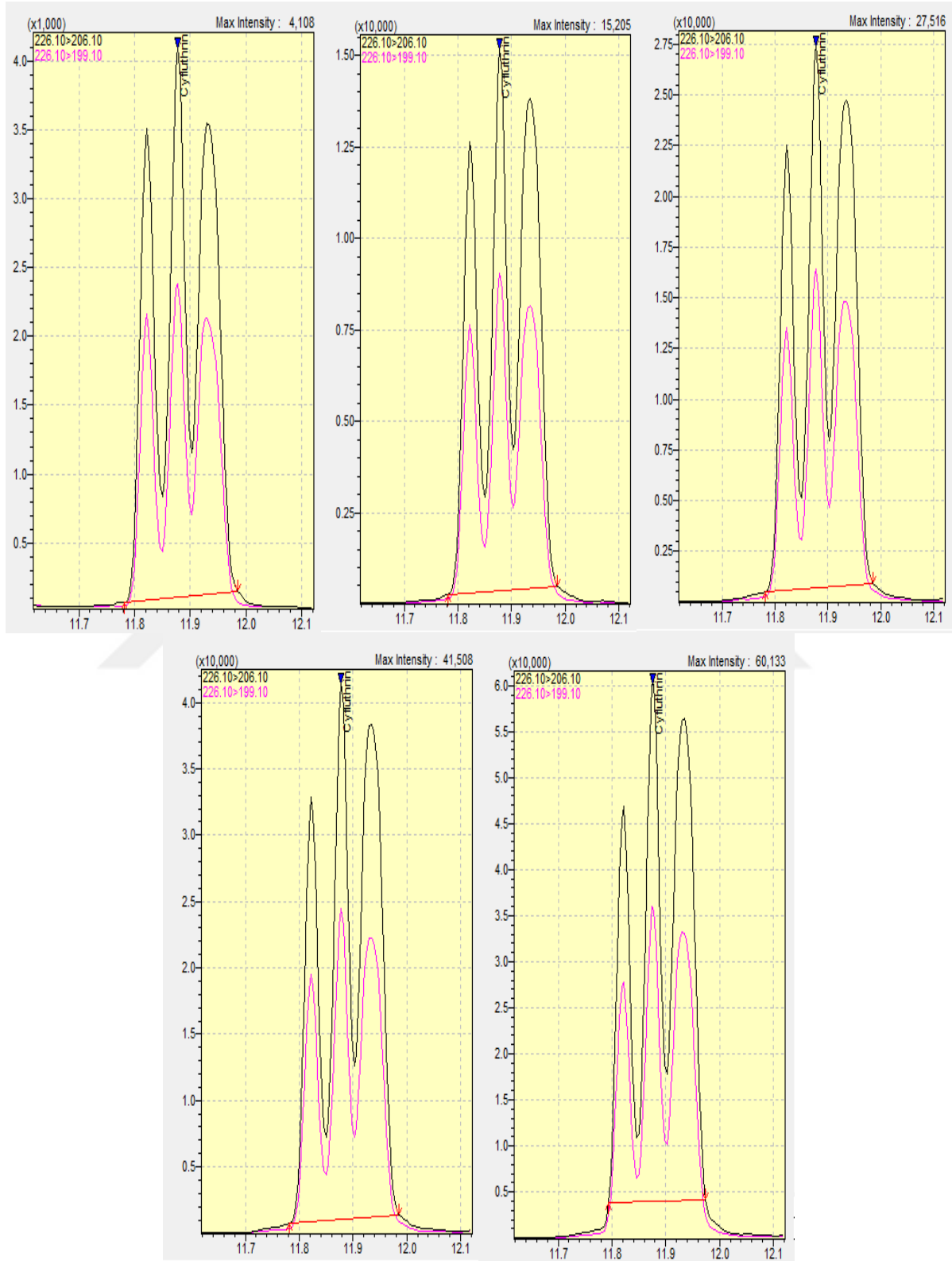
EK-19. 5 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



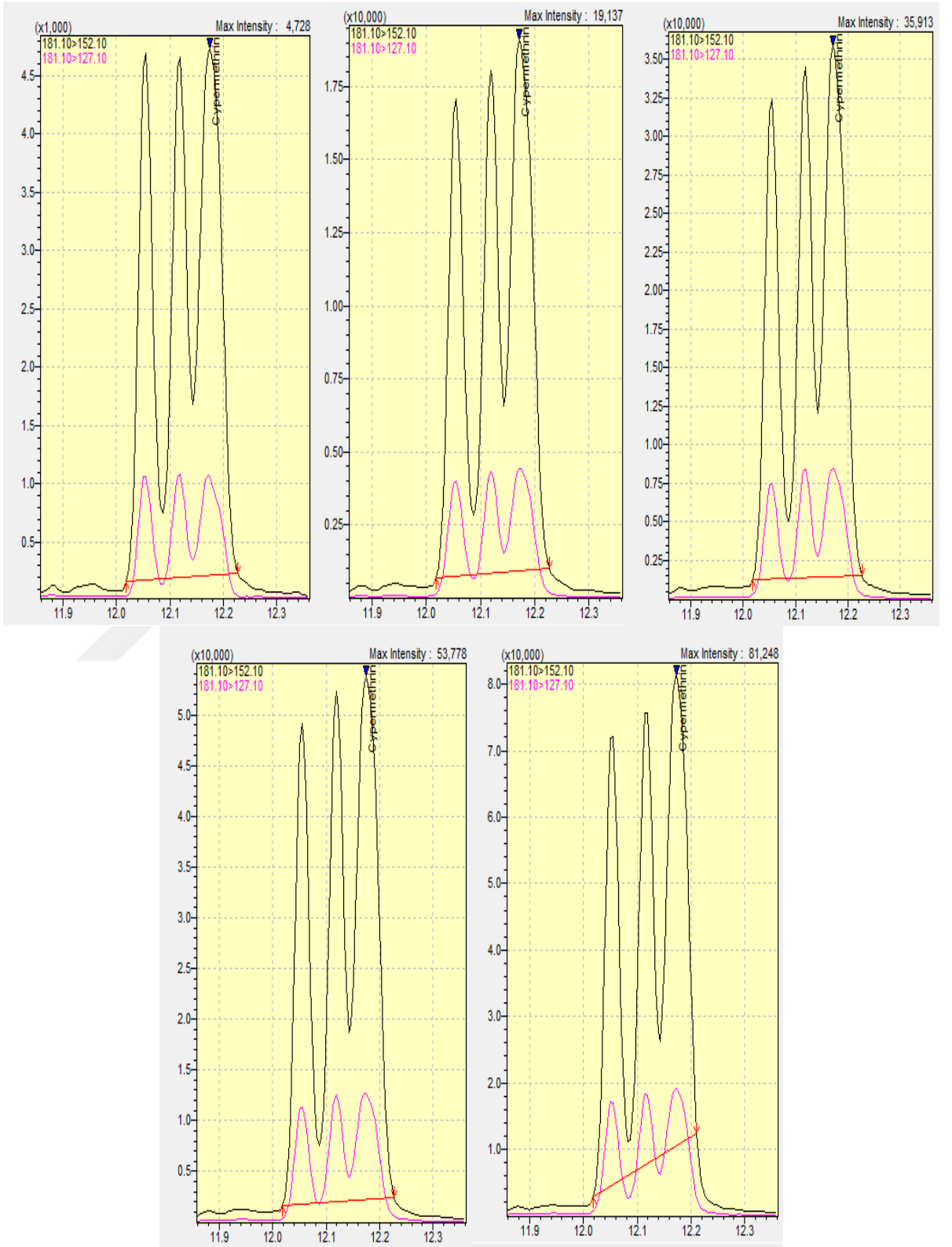
EK-20. 5 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



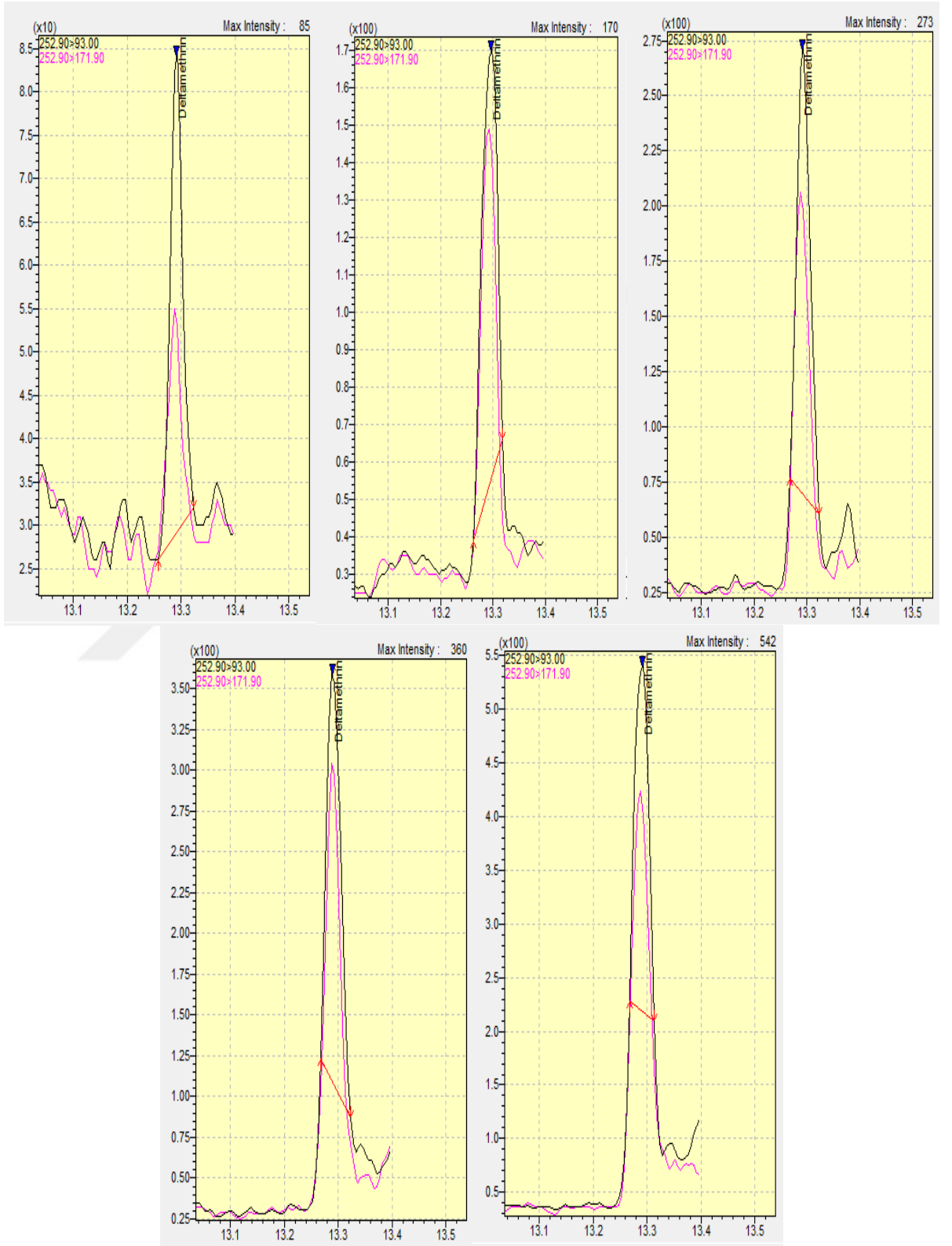
EK-21. 6 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



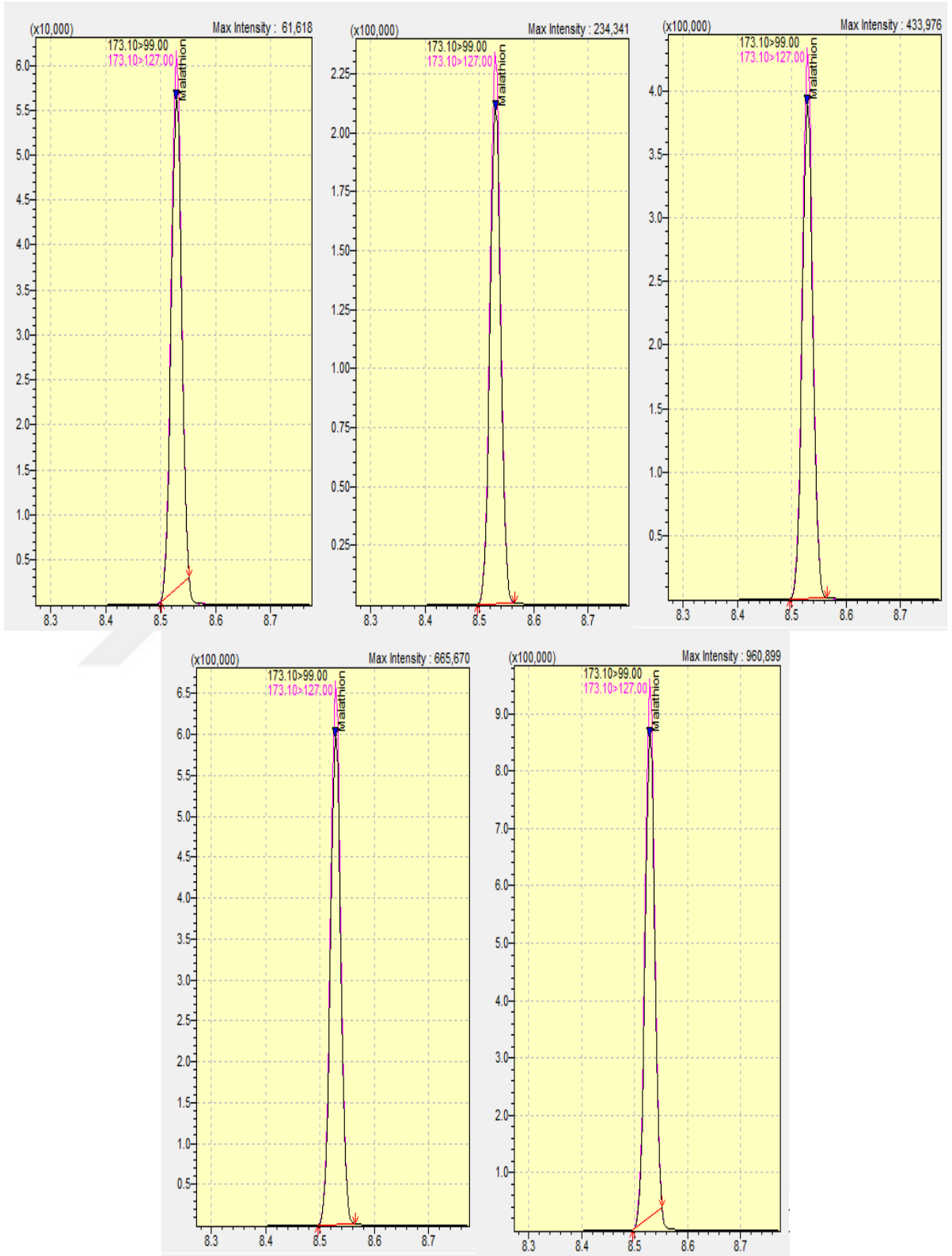
EK-22. 6 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



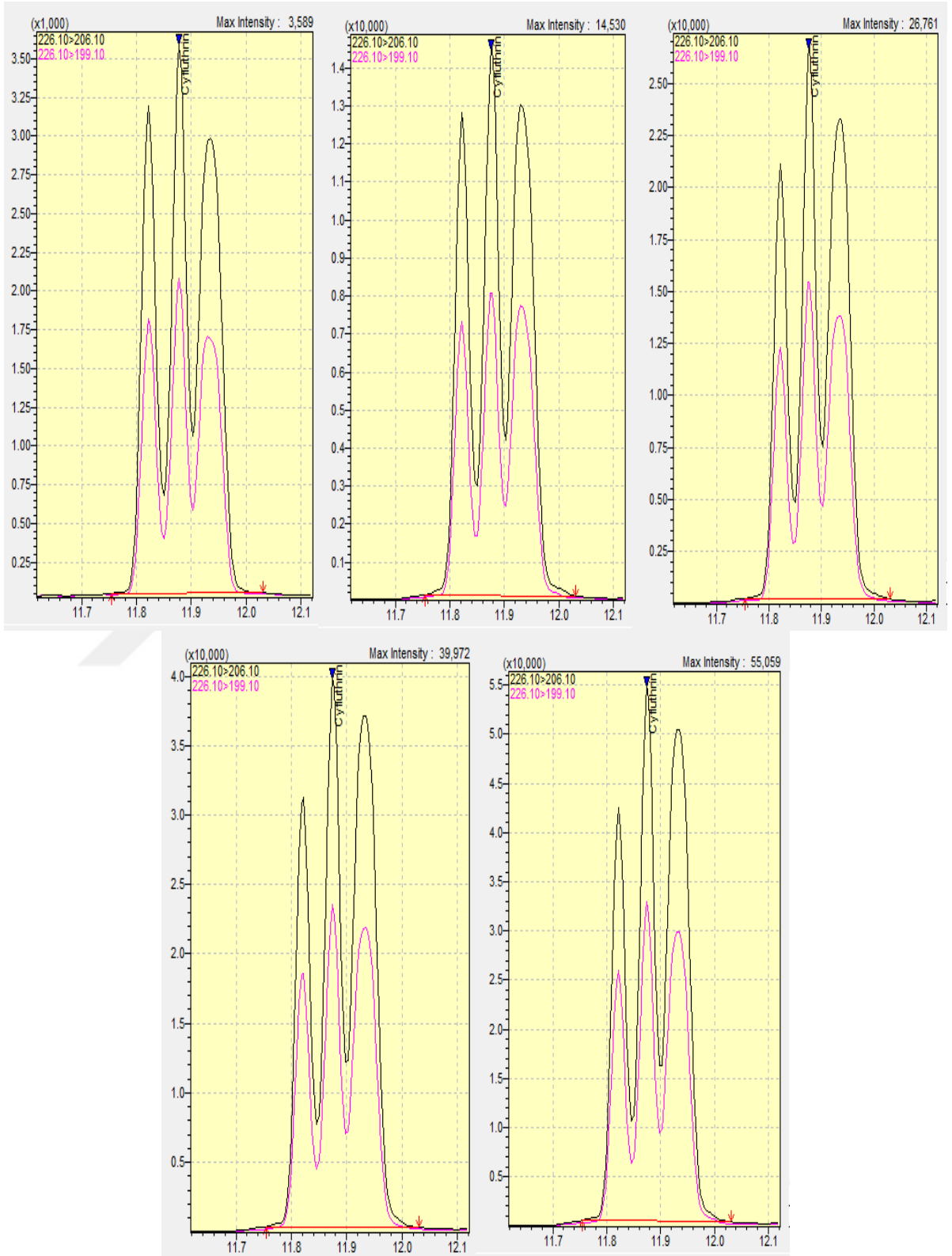
EK-23. 6 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



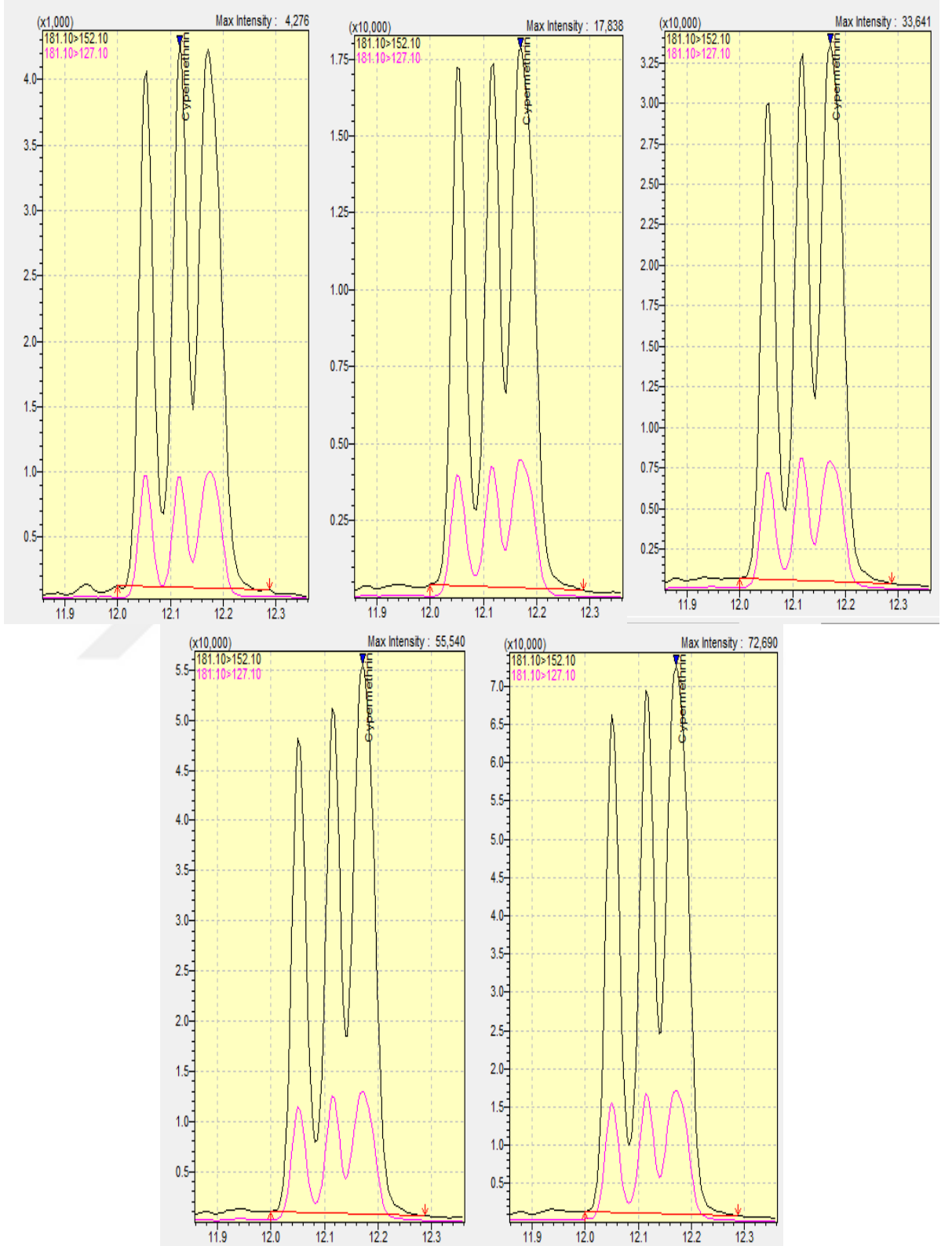
EK-24. 6 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



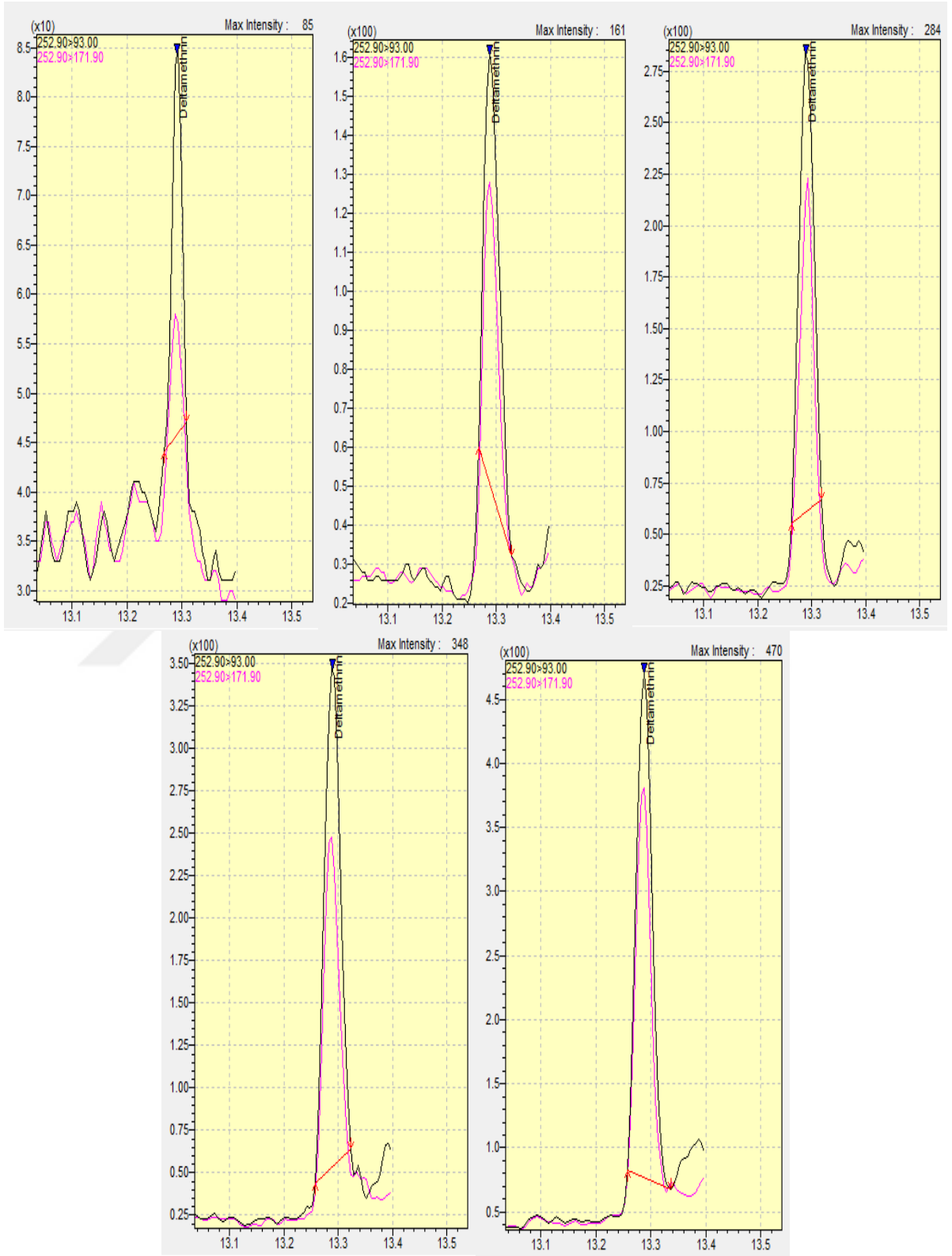
EK-25. 7 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



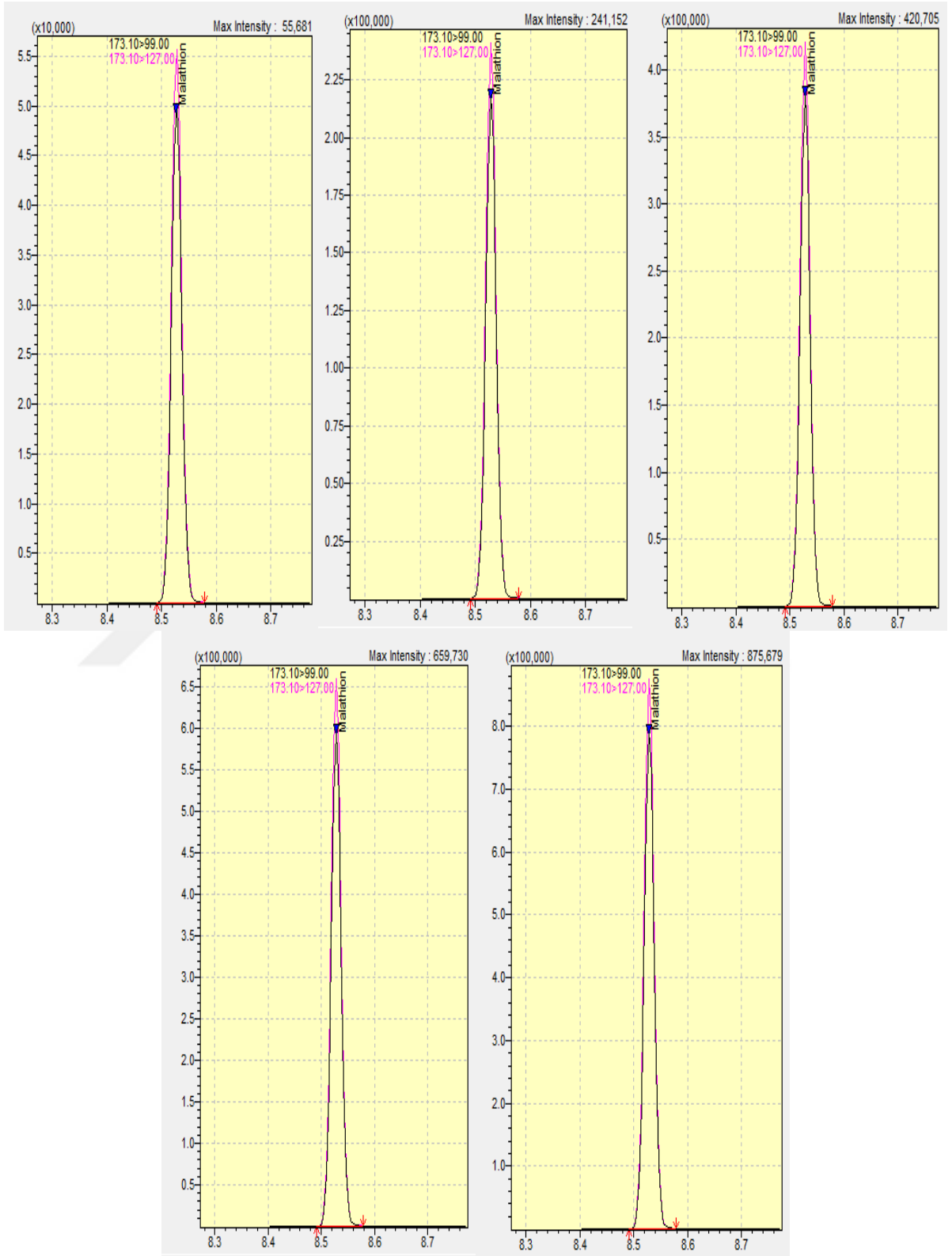
EK-26. 7 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



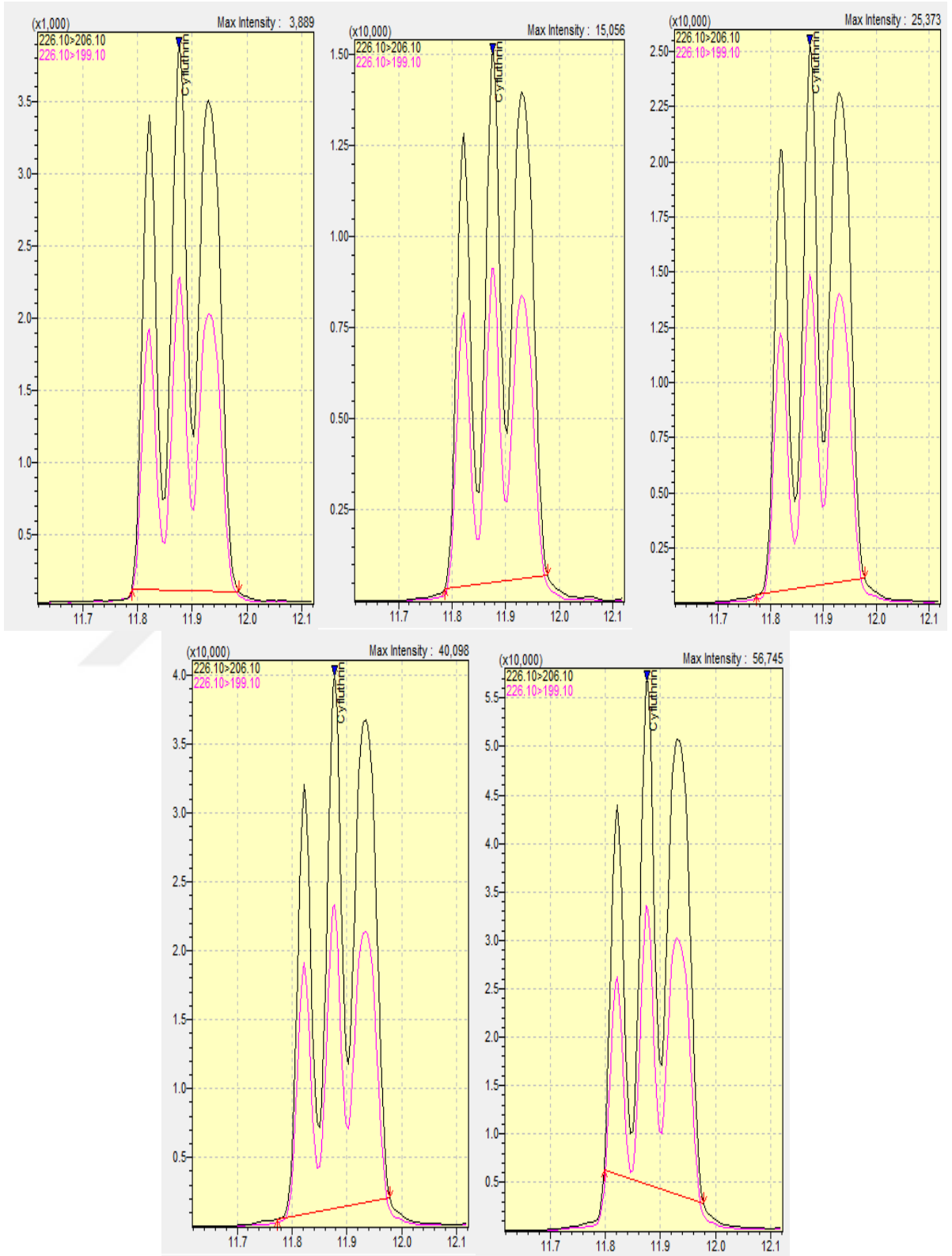
EK-27. 7 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



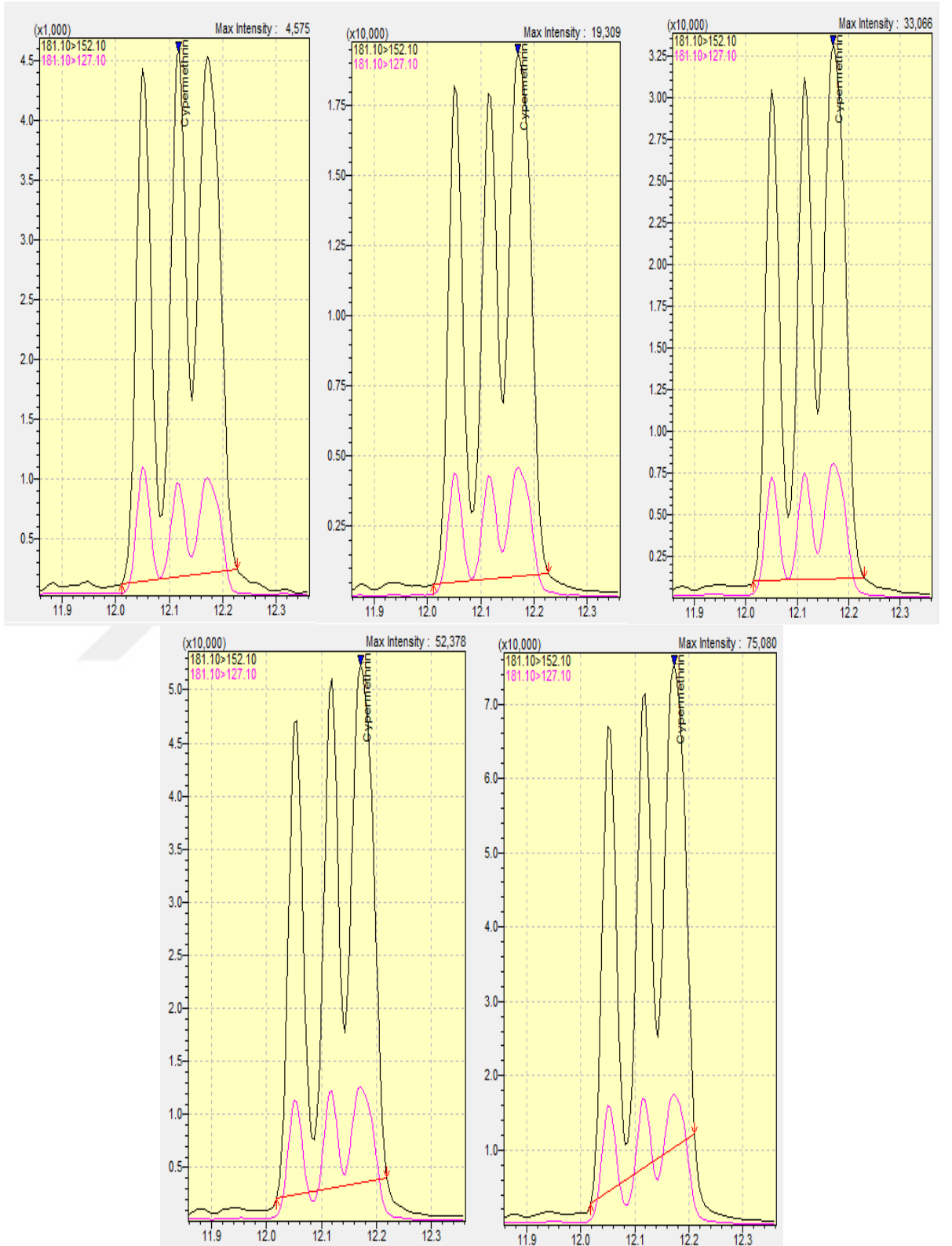
EK-28. 7 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



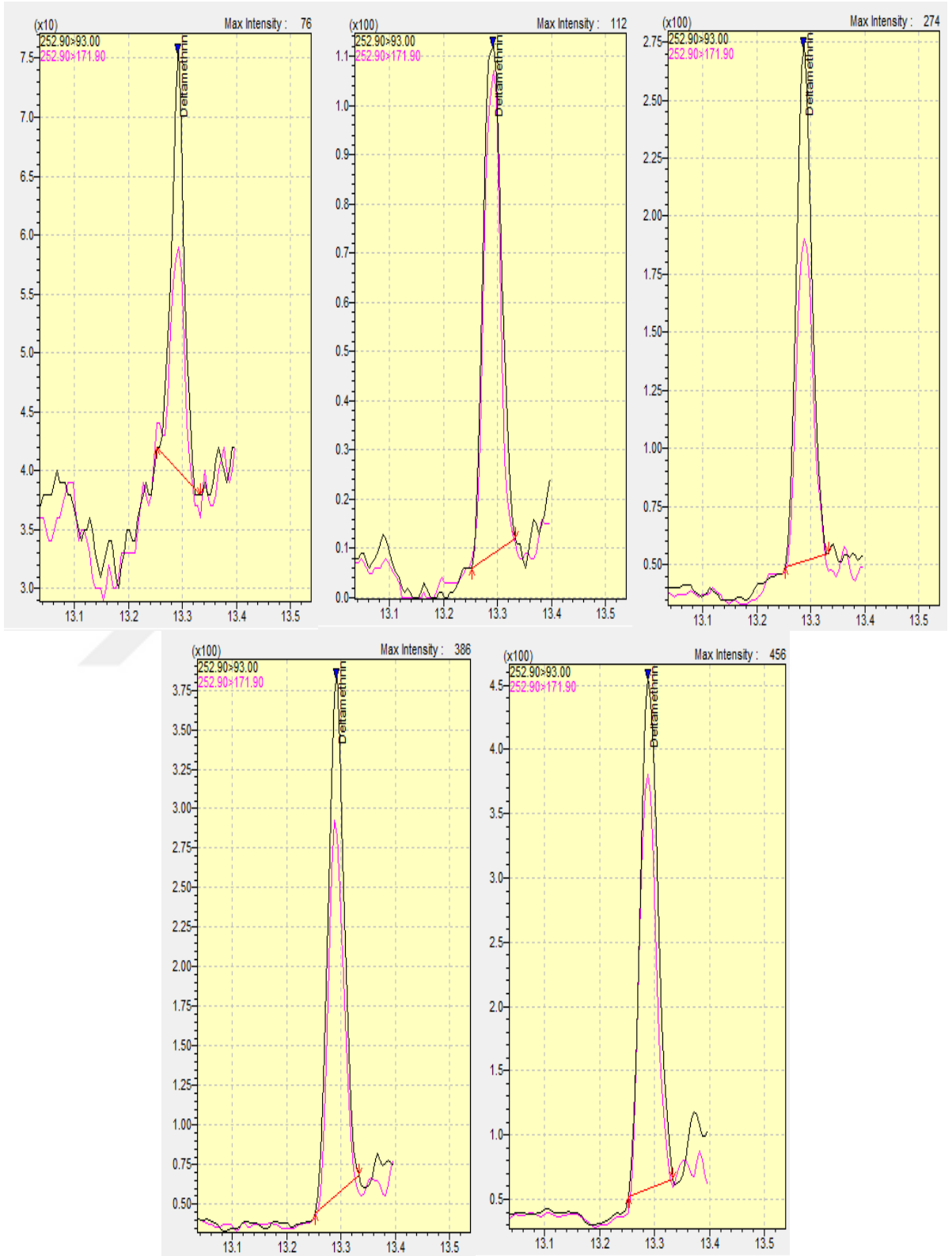
EK-29. 8 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



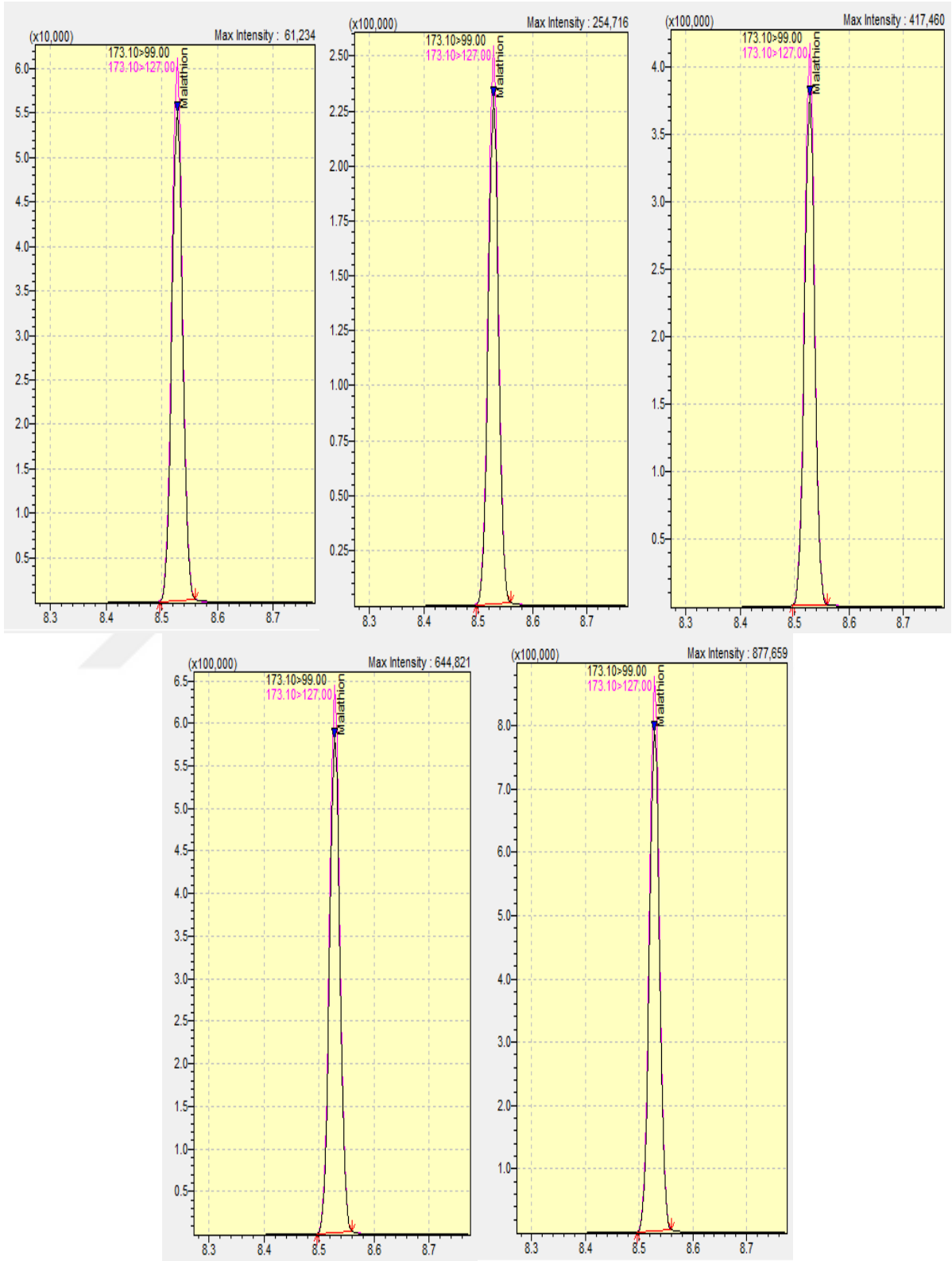
EK-30. 8 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



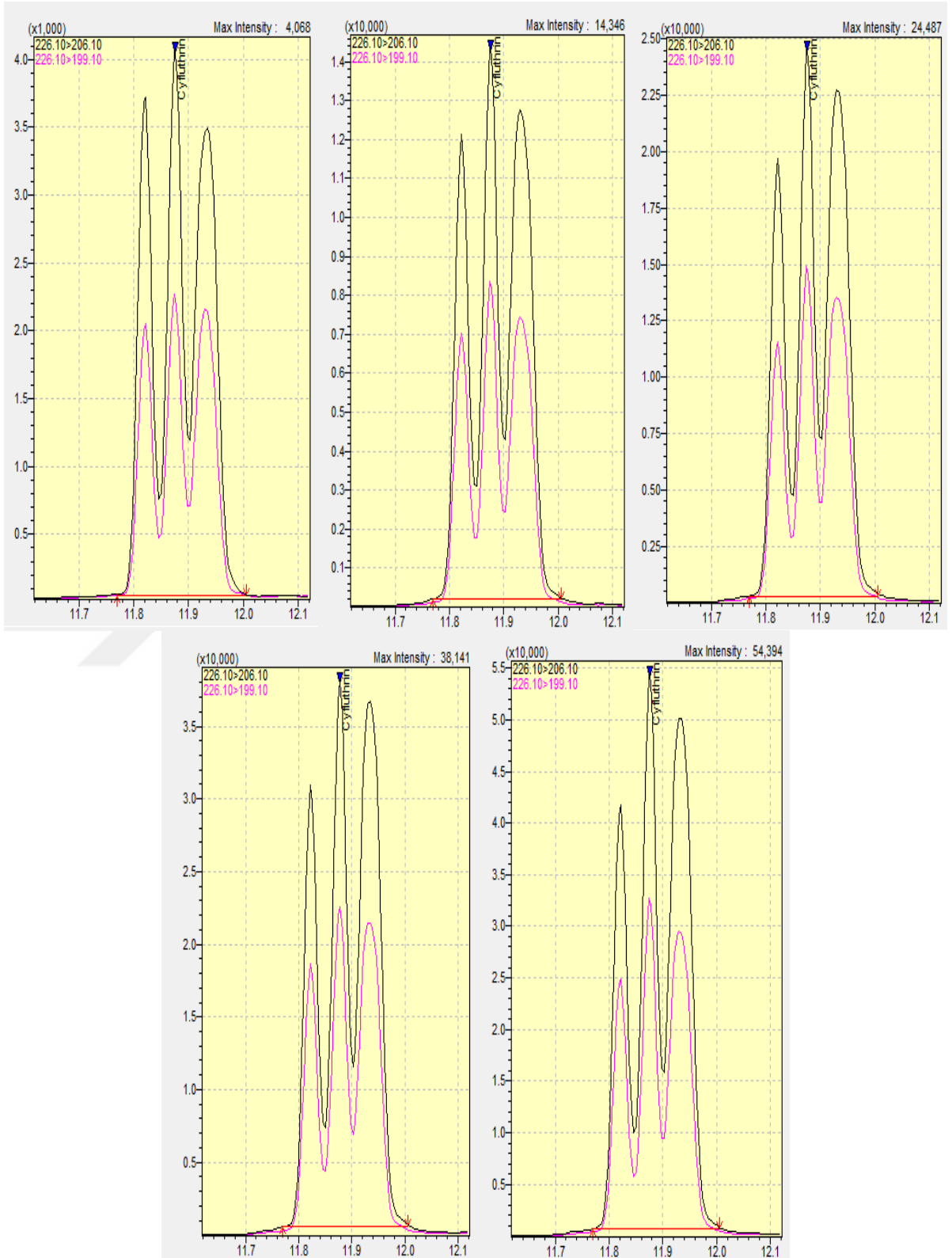
EK-31. 8 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



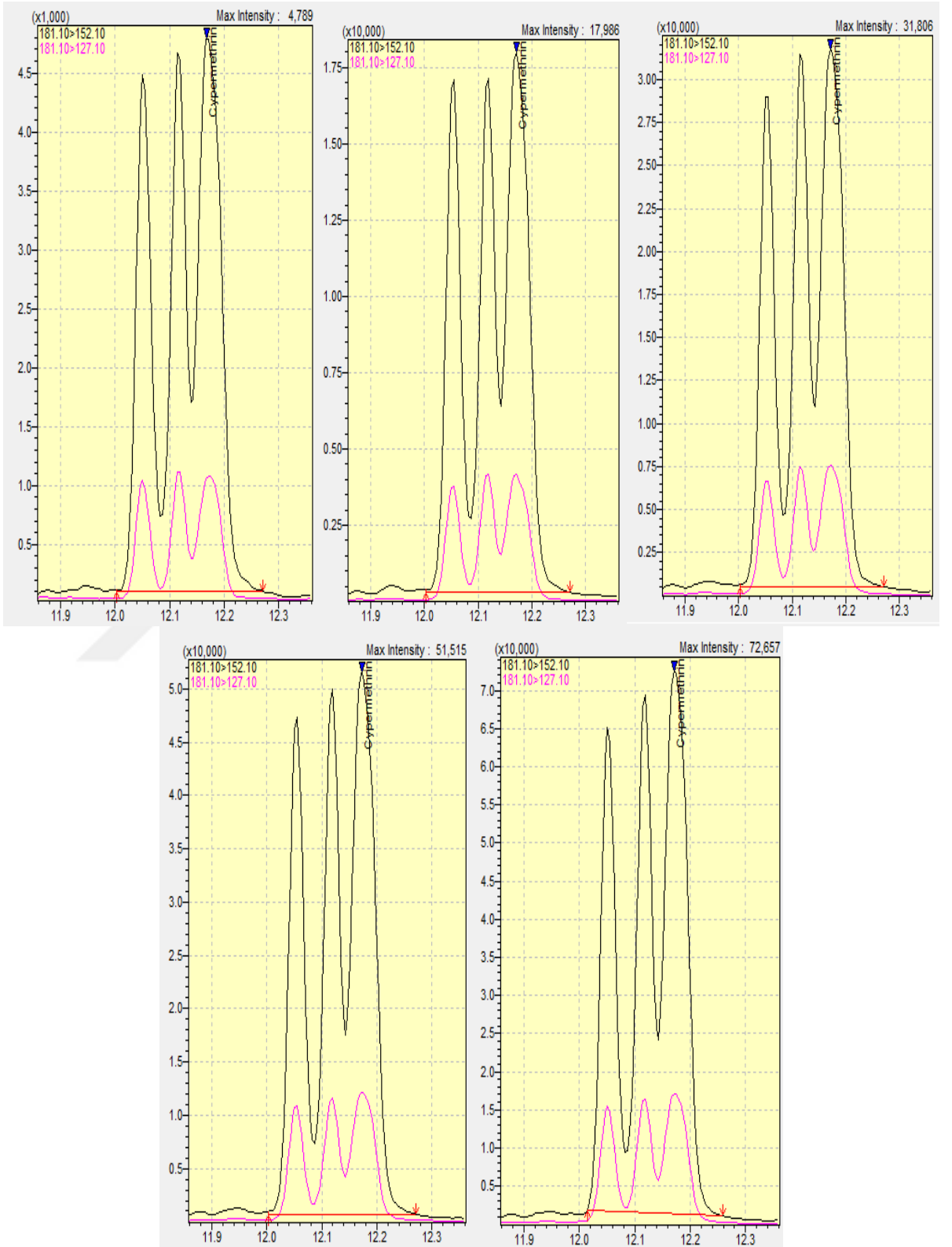
EK-32. 8 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



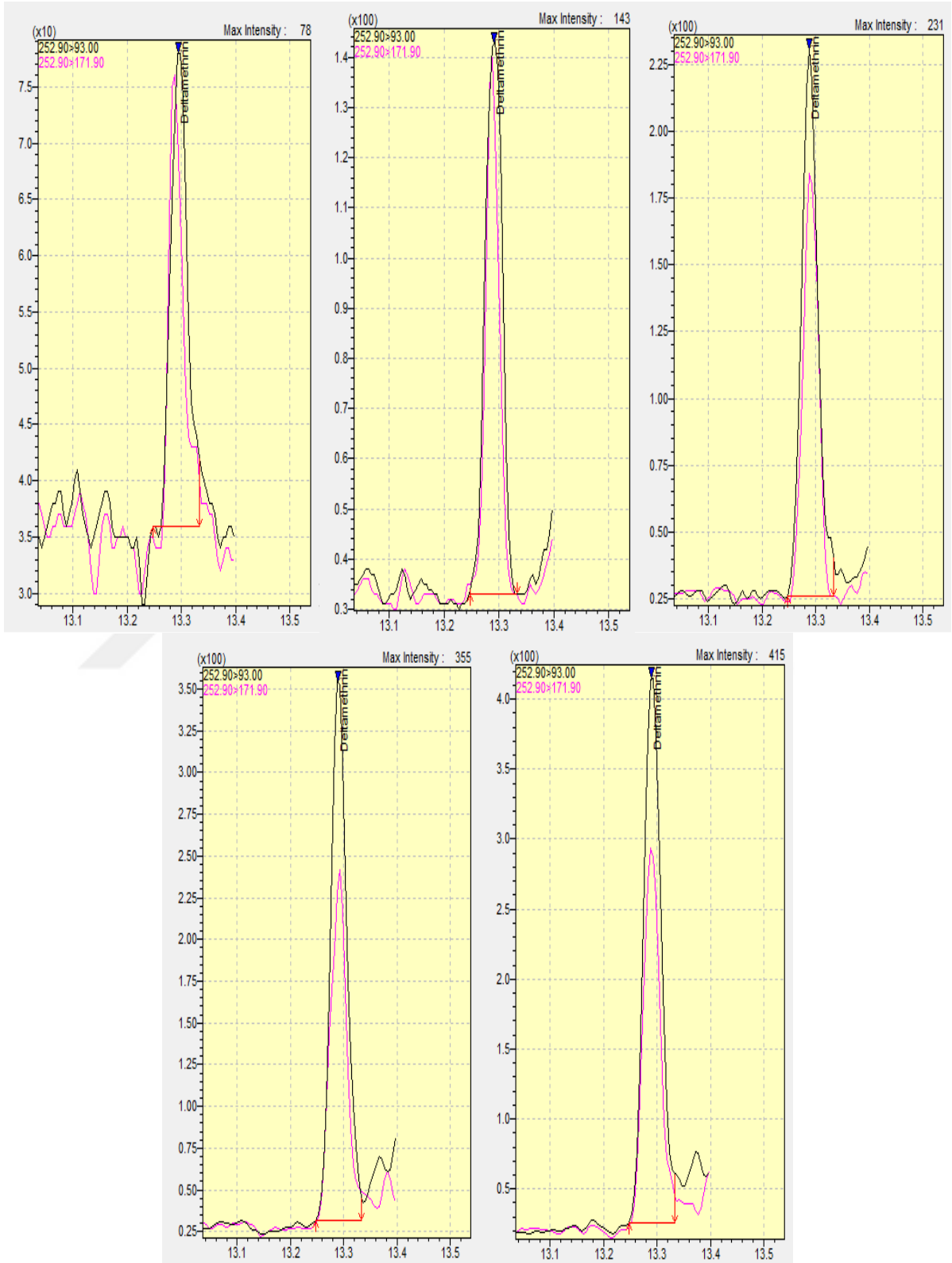
EK-33. 9 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



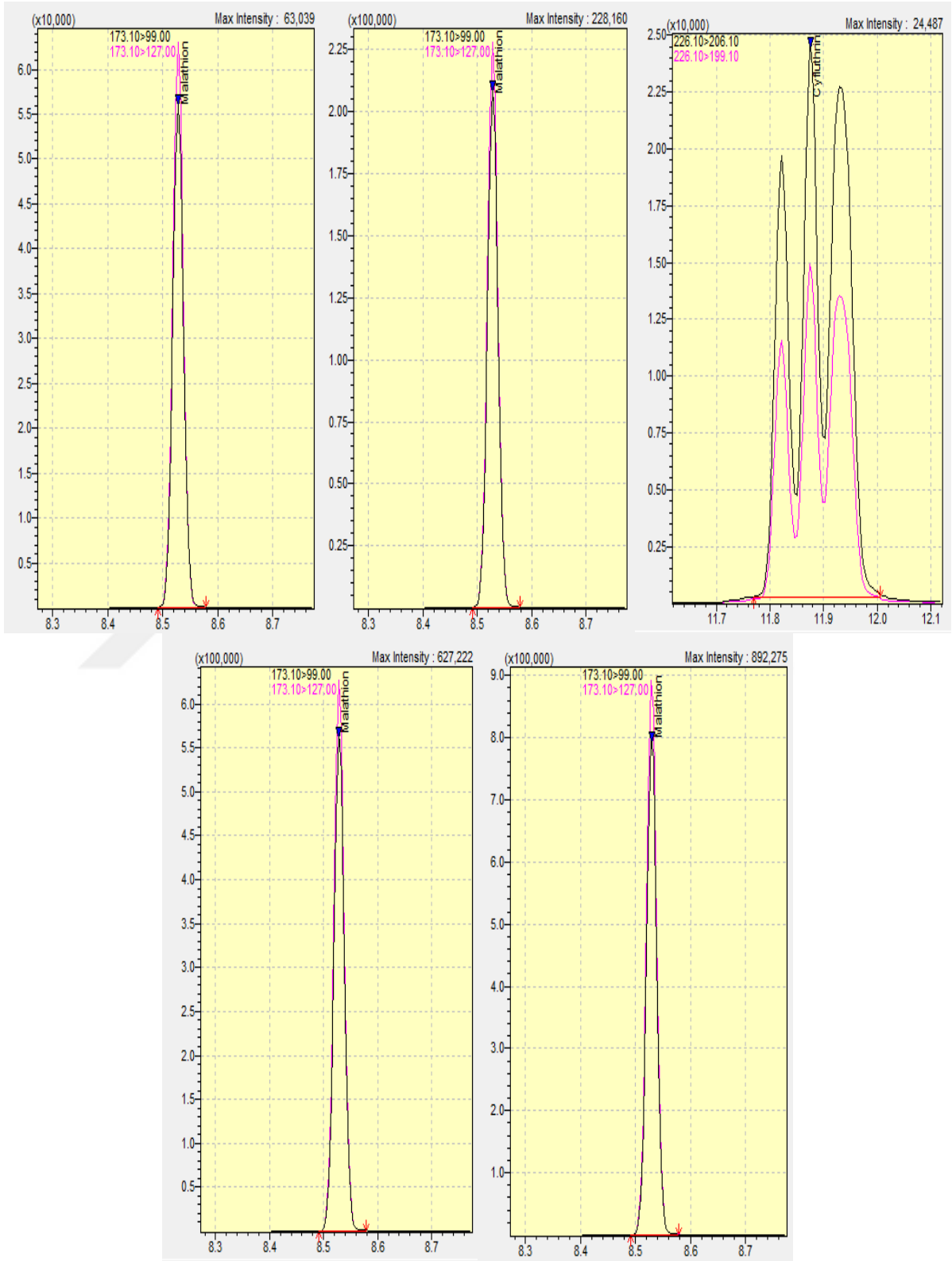
EK-34. 9 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



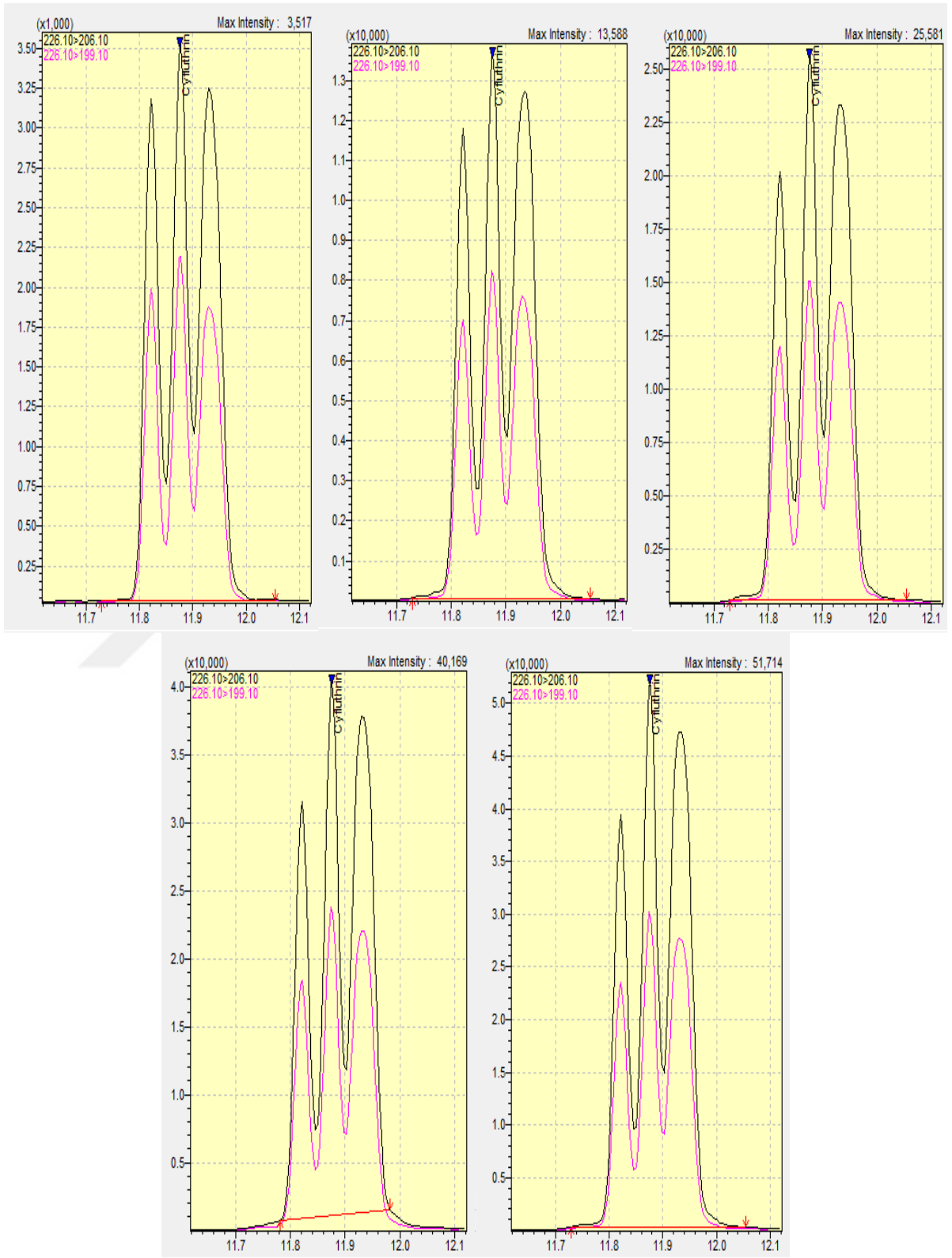
EK-35. 9 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



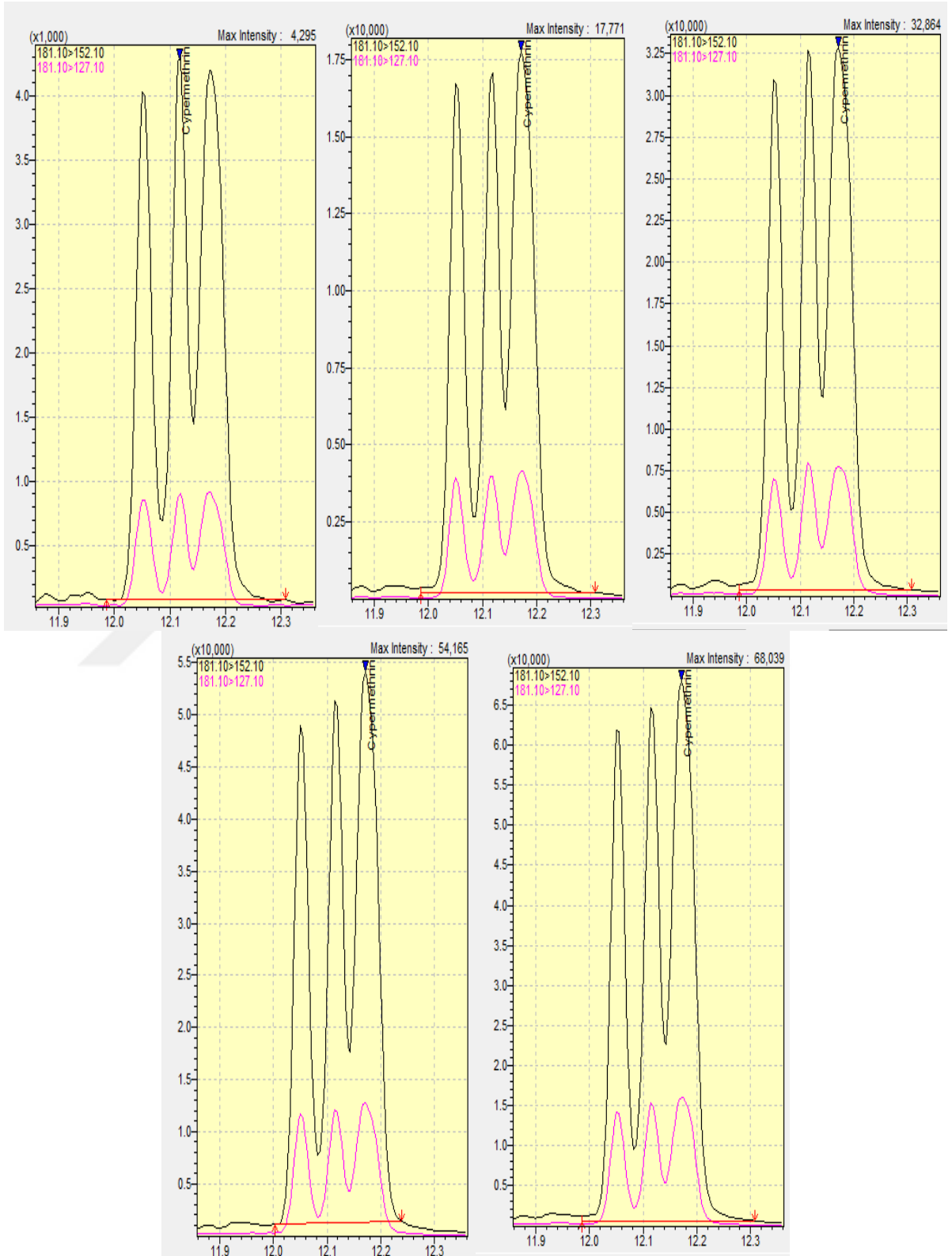
EK-36. 9 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



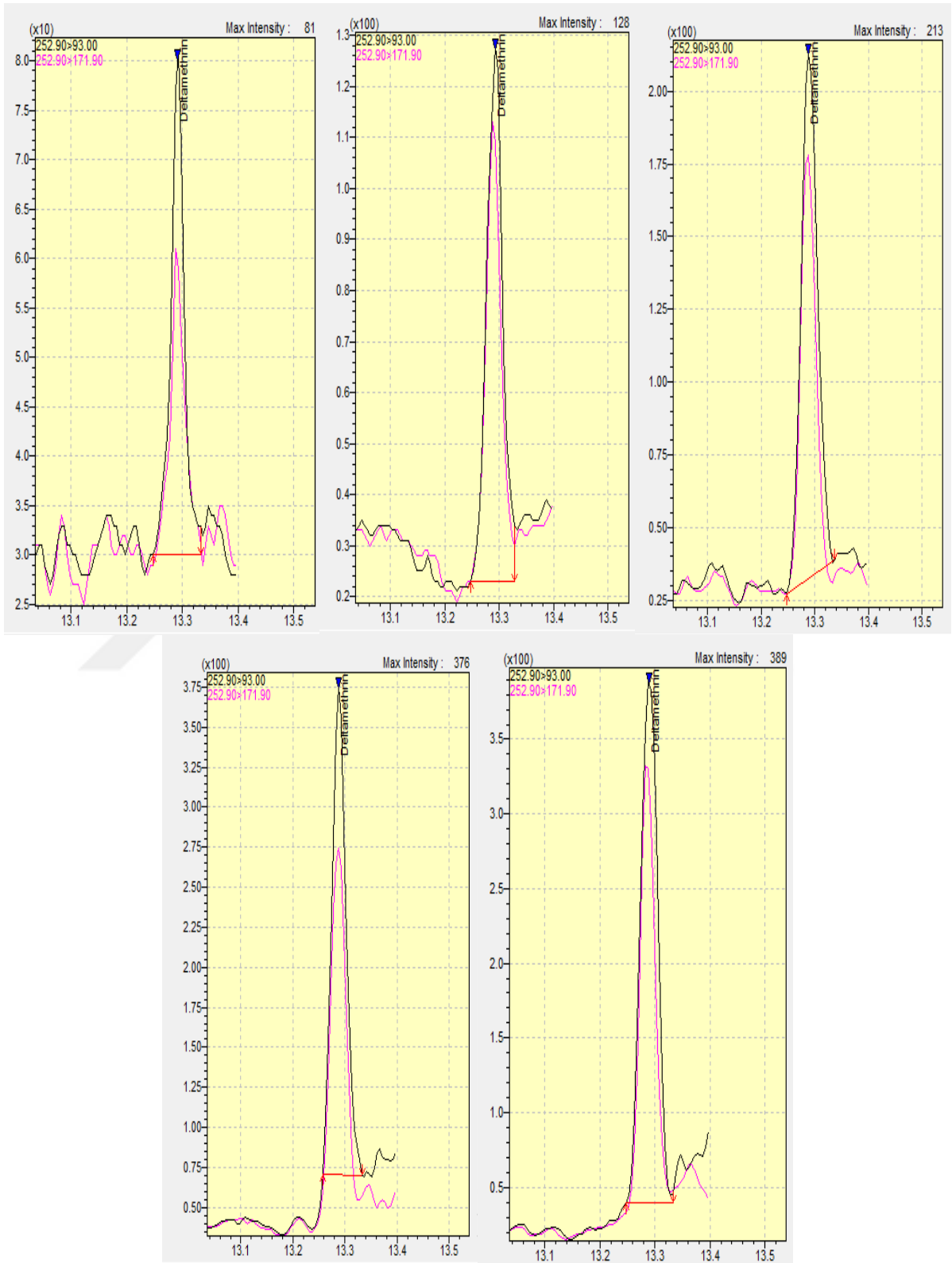
EK-37. 10 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



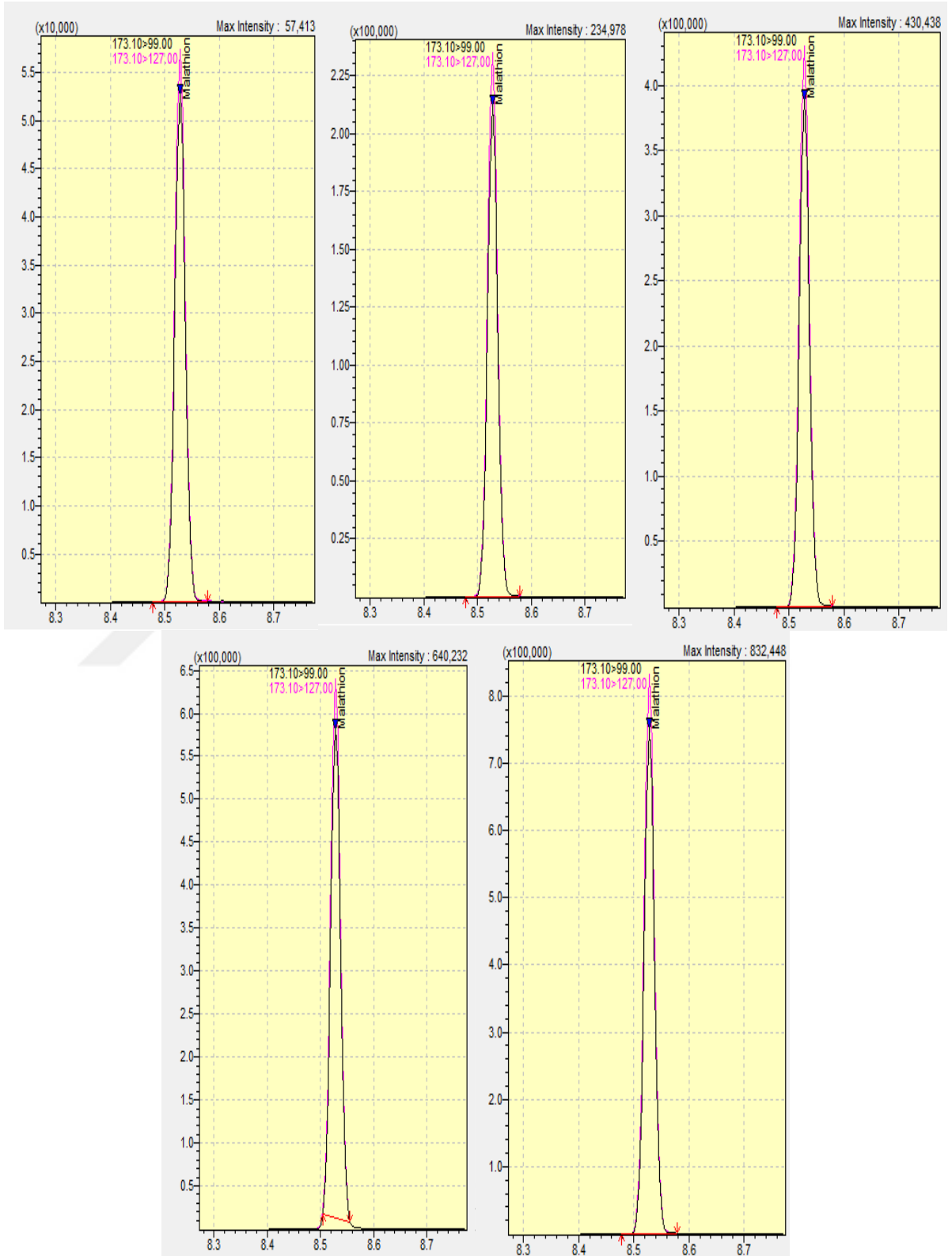
EK-38. 10 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



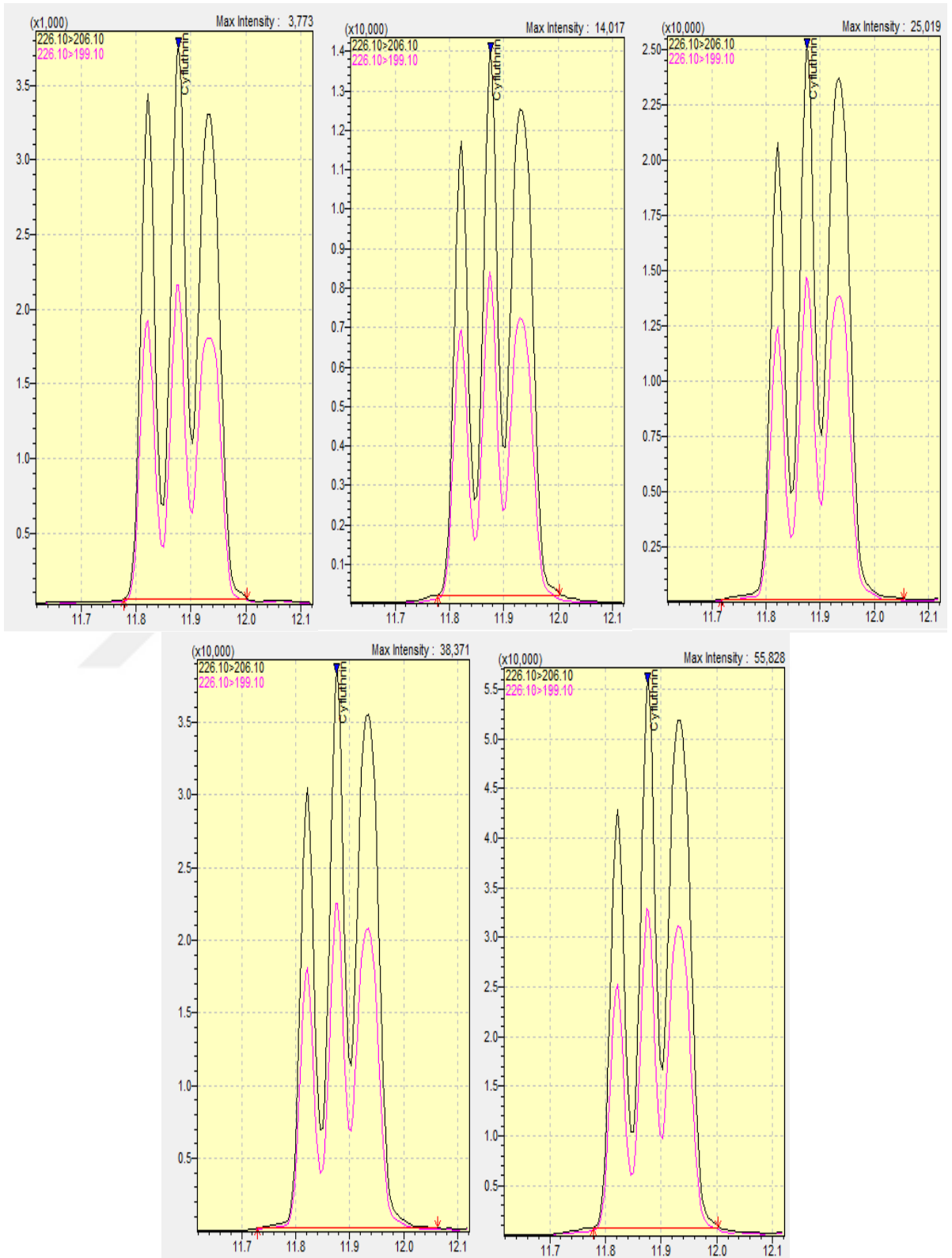
EK-39. 10 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



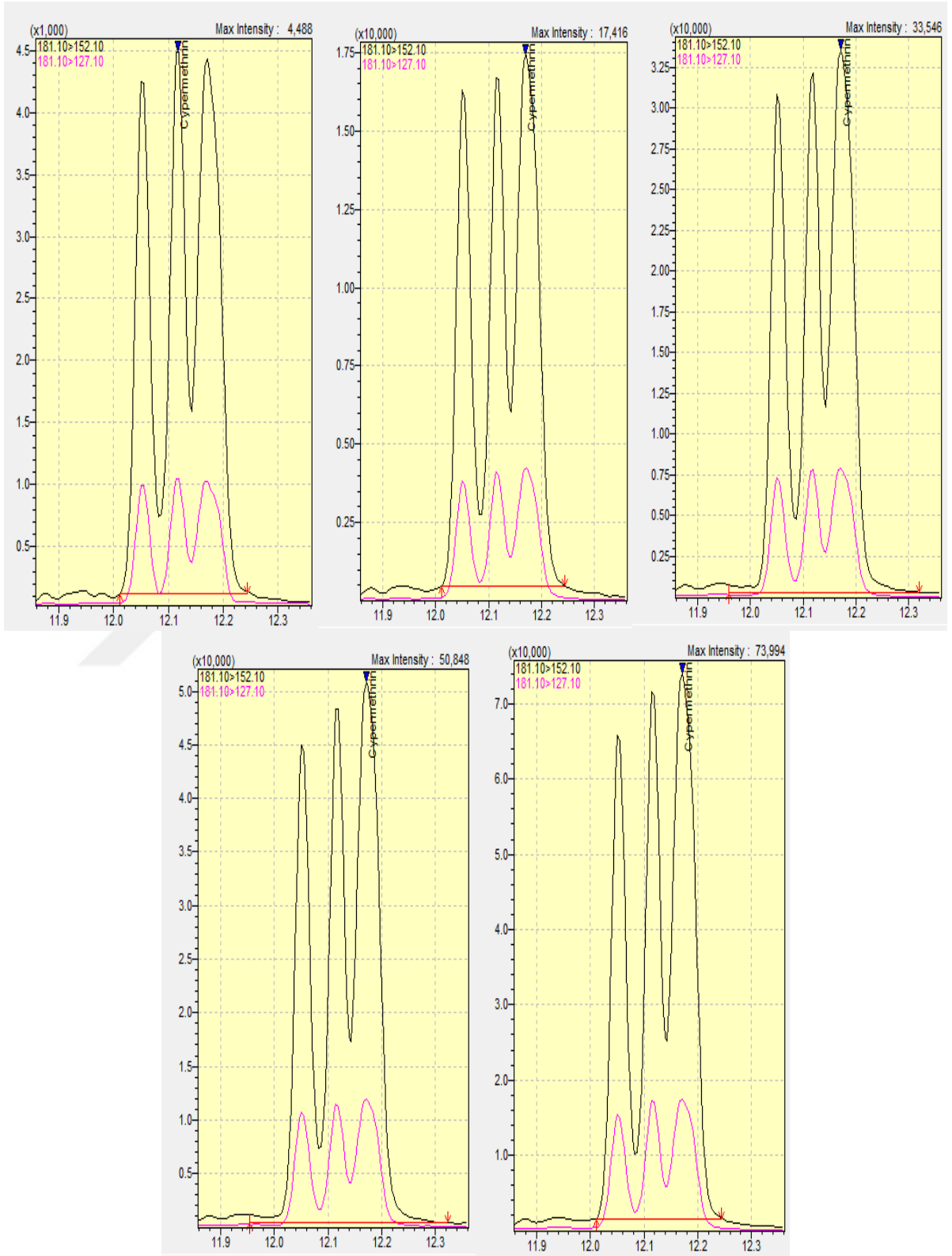
EK-40. 10 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



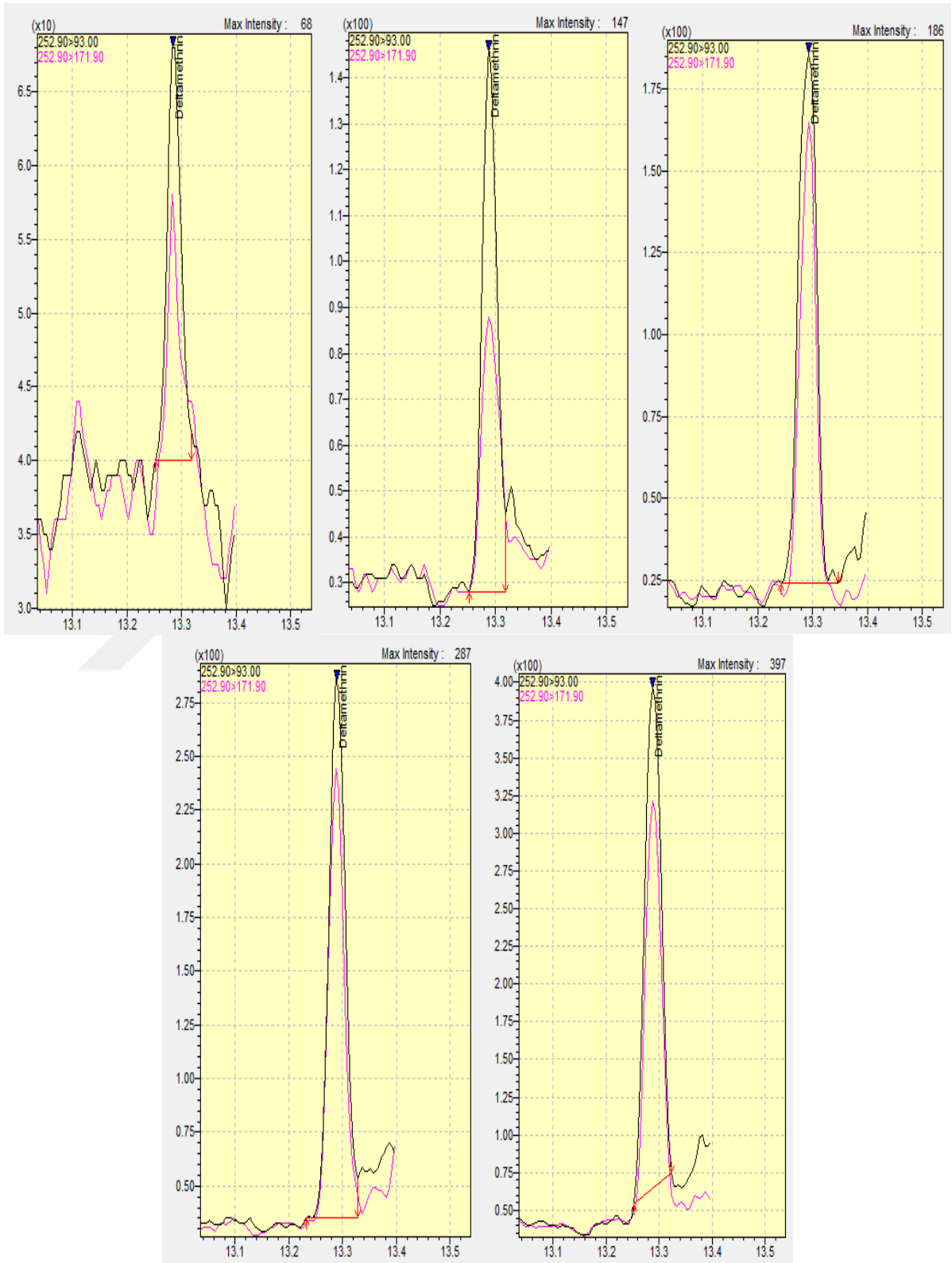
EK-41. 11 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



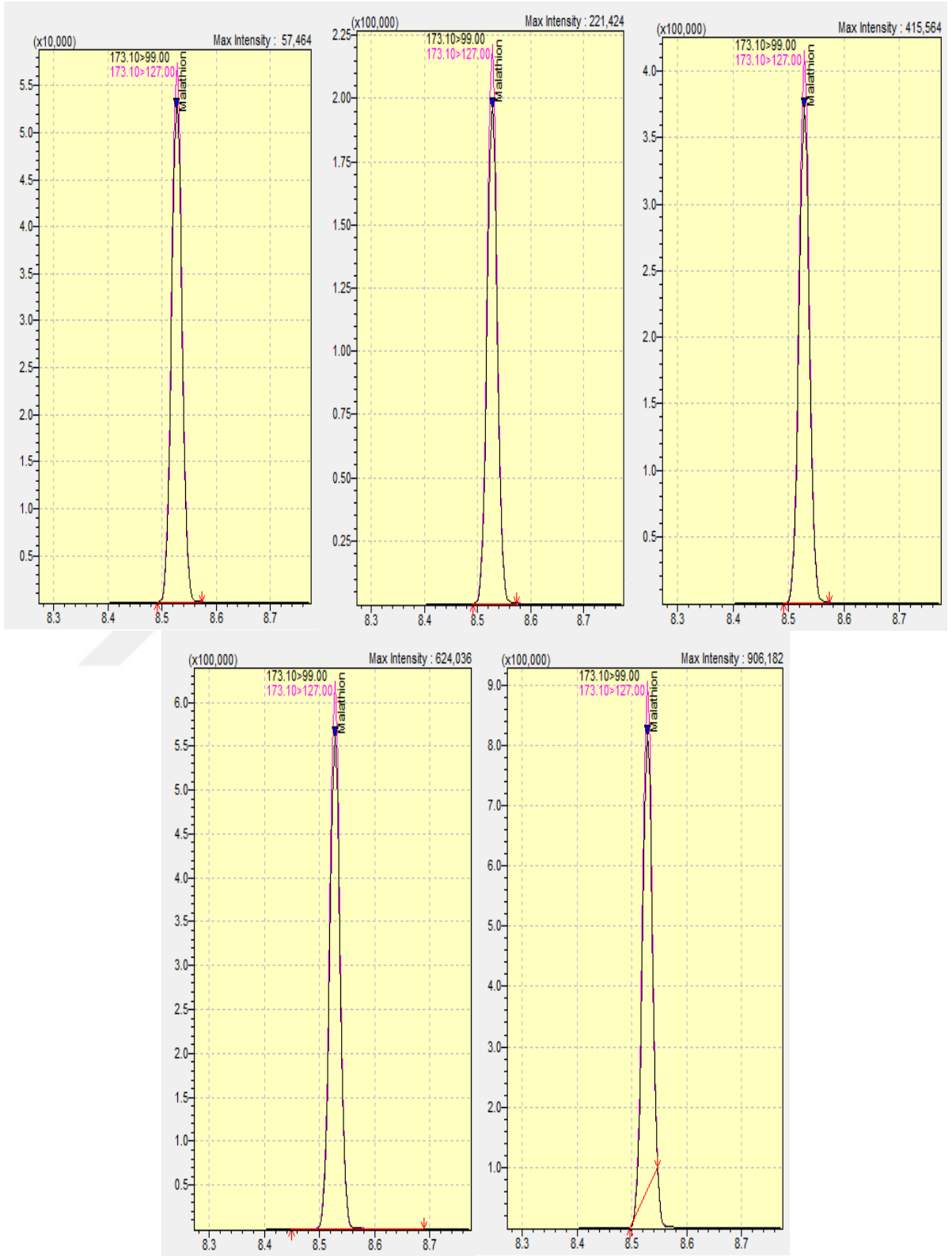
EK-42. 11 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



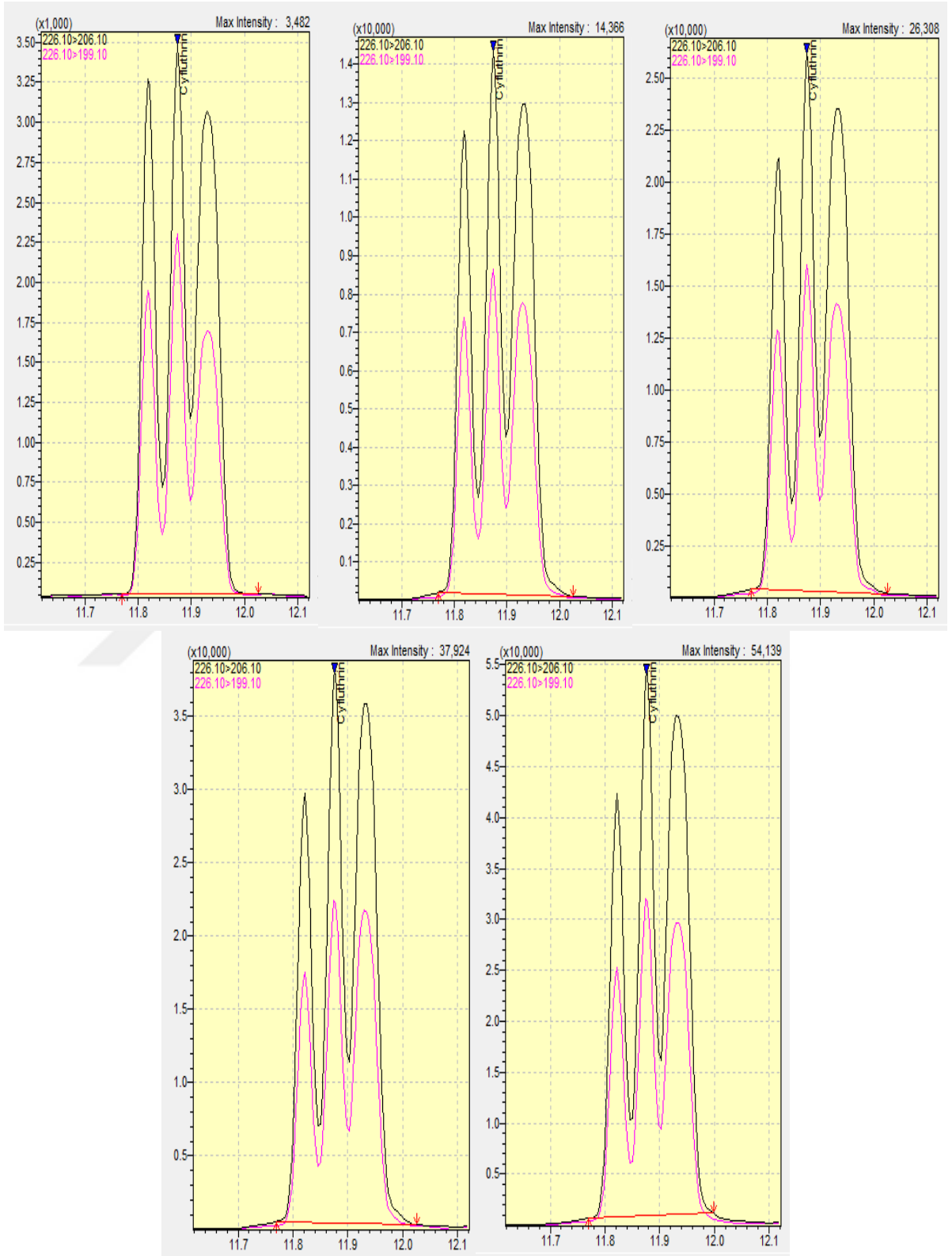
EK-43. 11 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



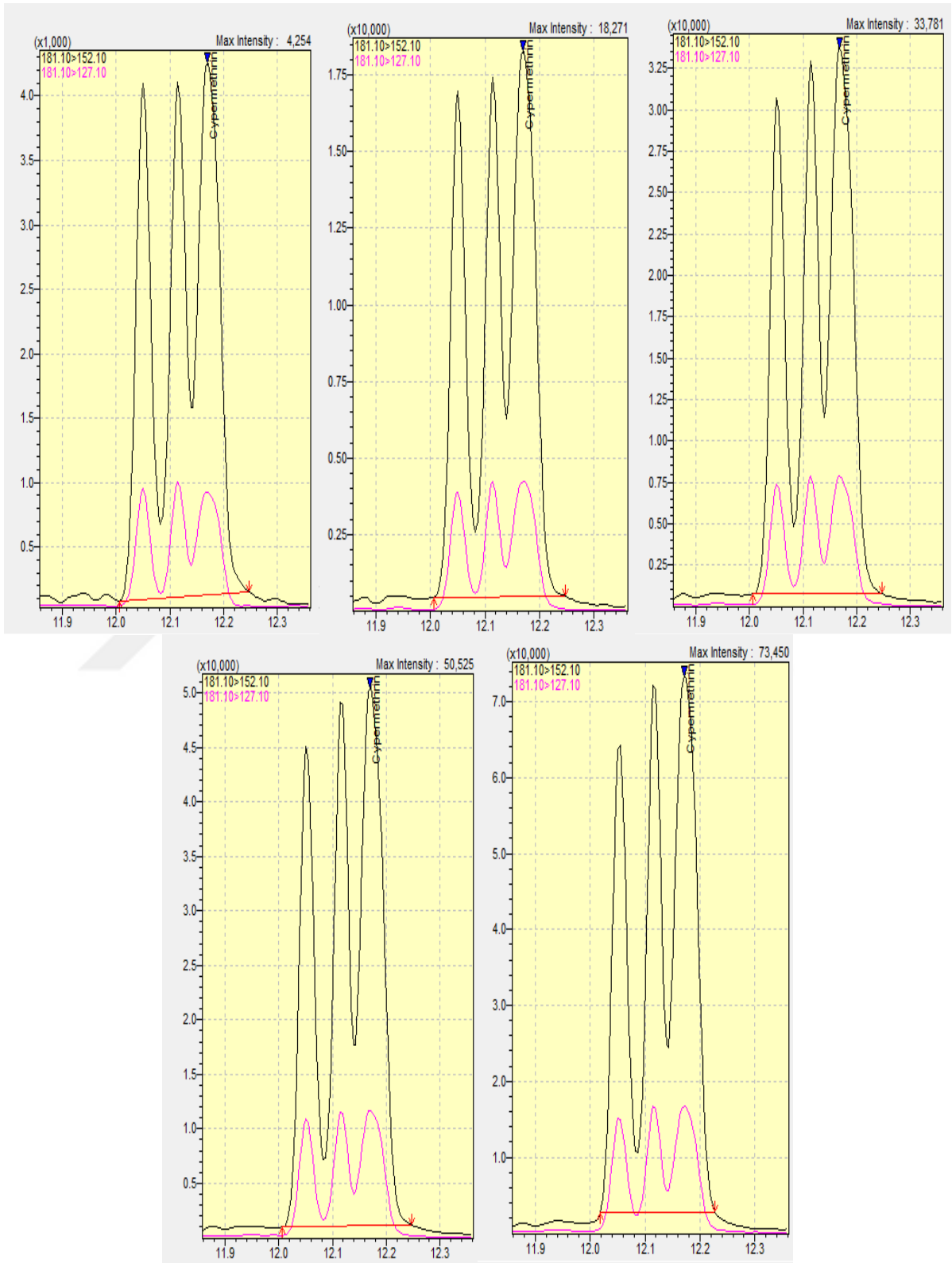
EK-44. 11 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



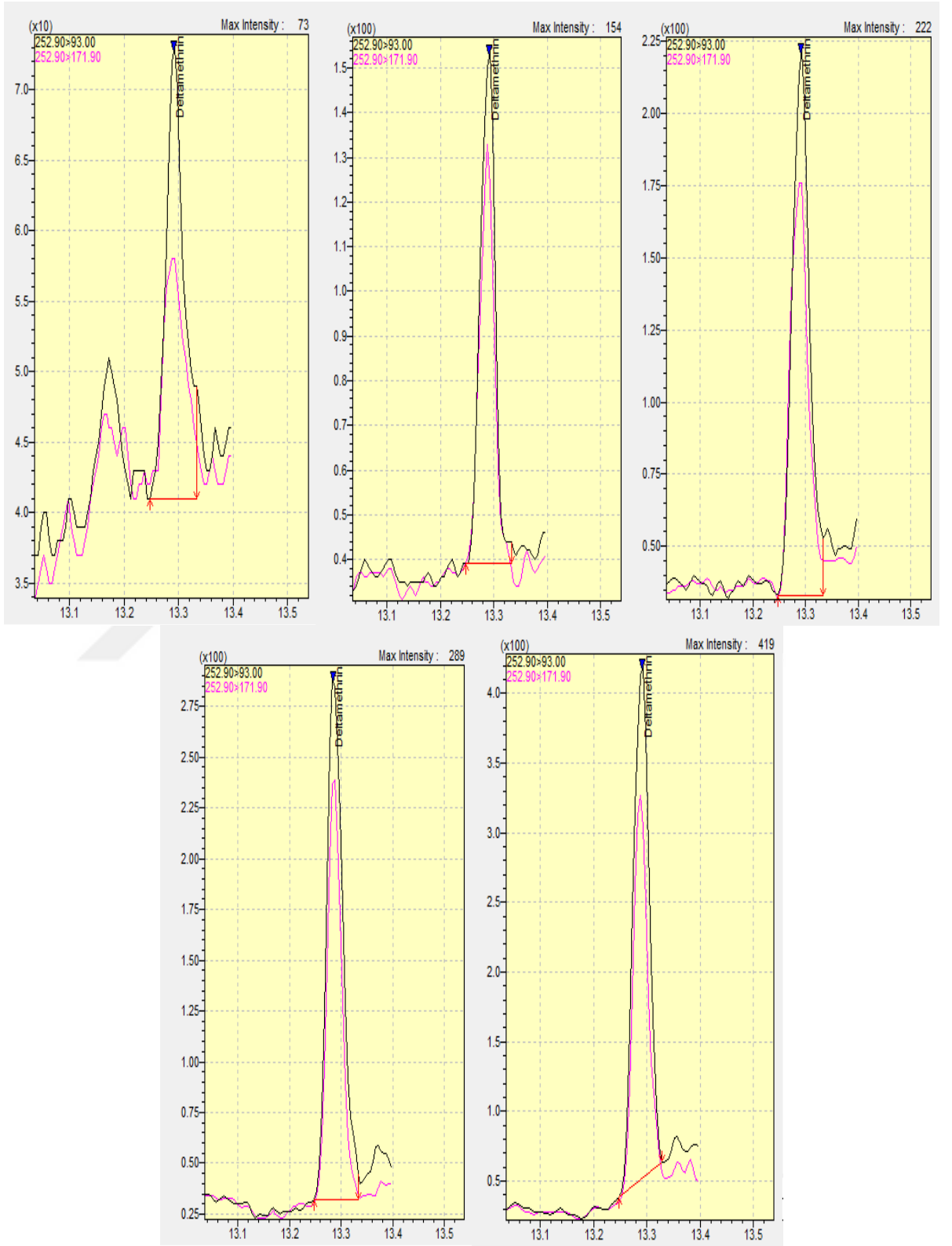
EK-45. 12 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



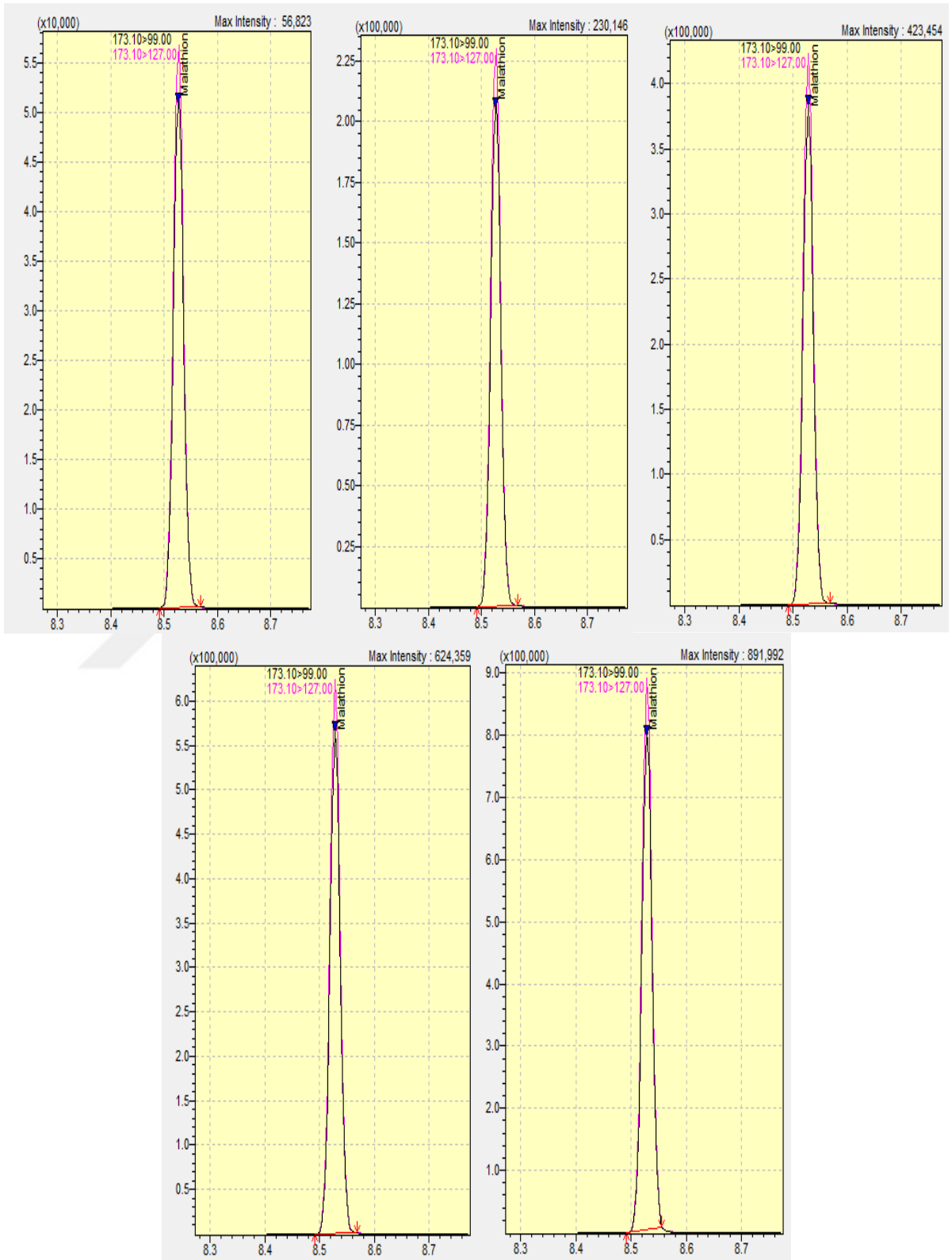
EK-46. 12 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



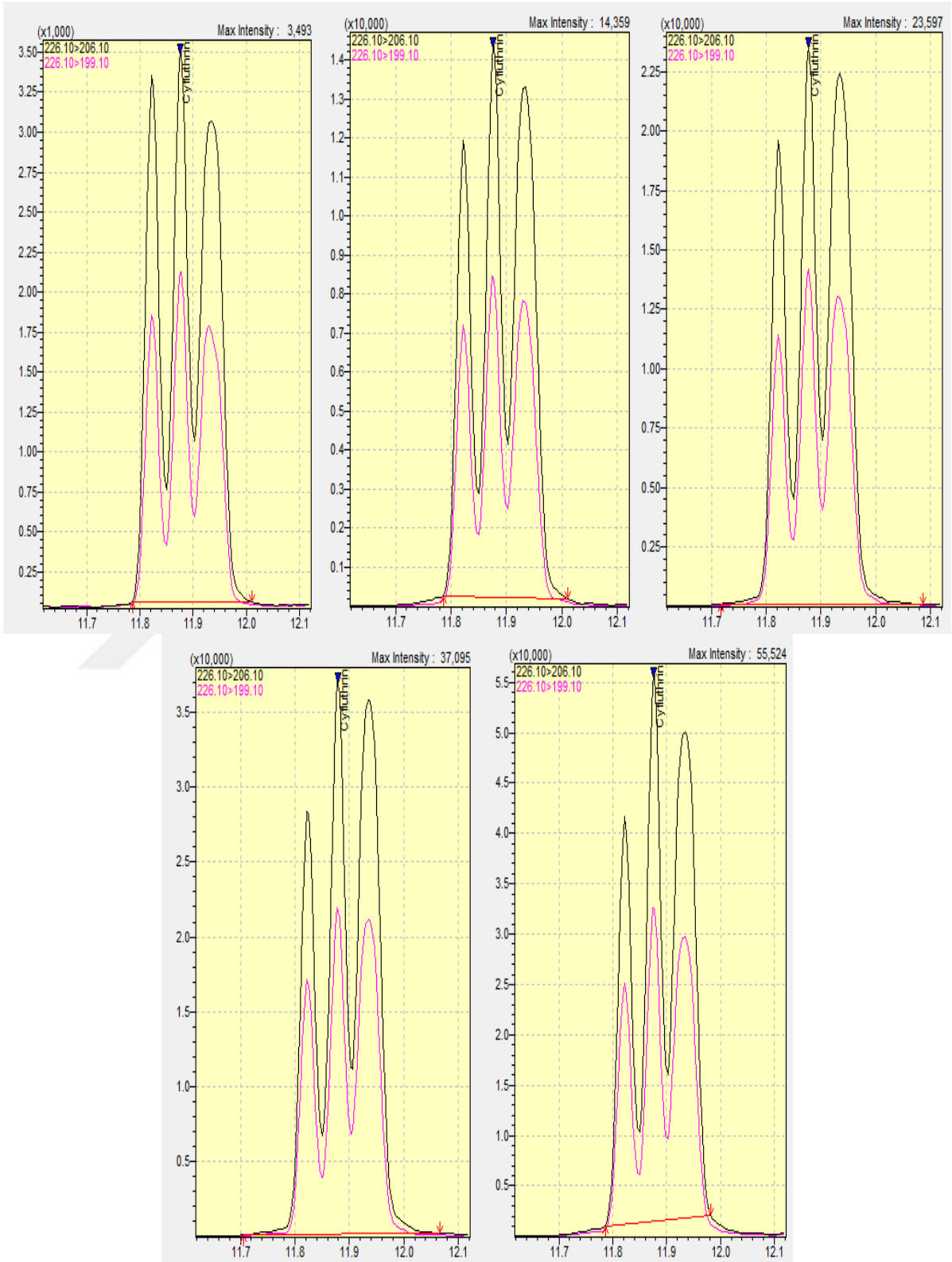
EK-47. 12 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



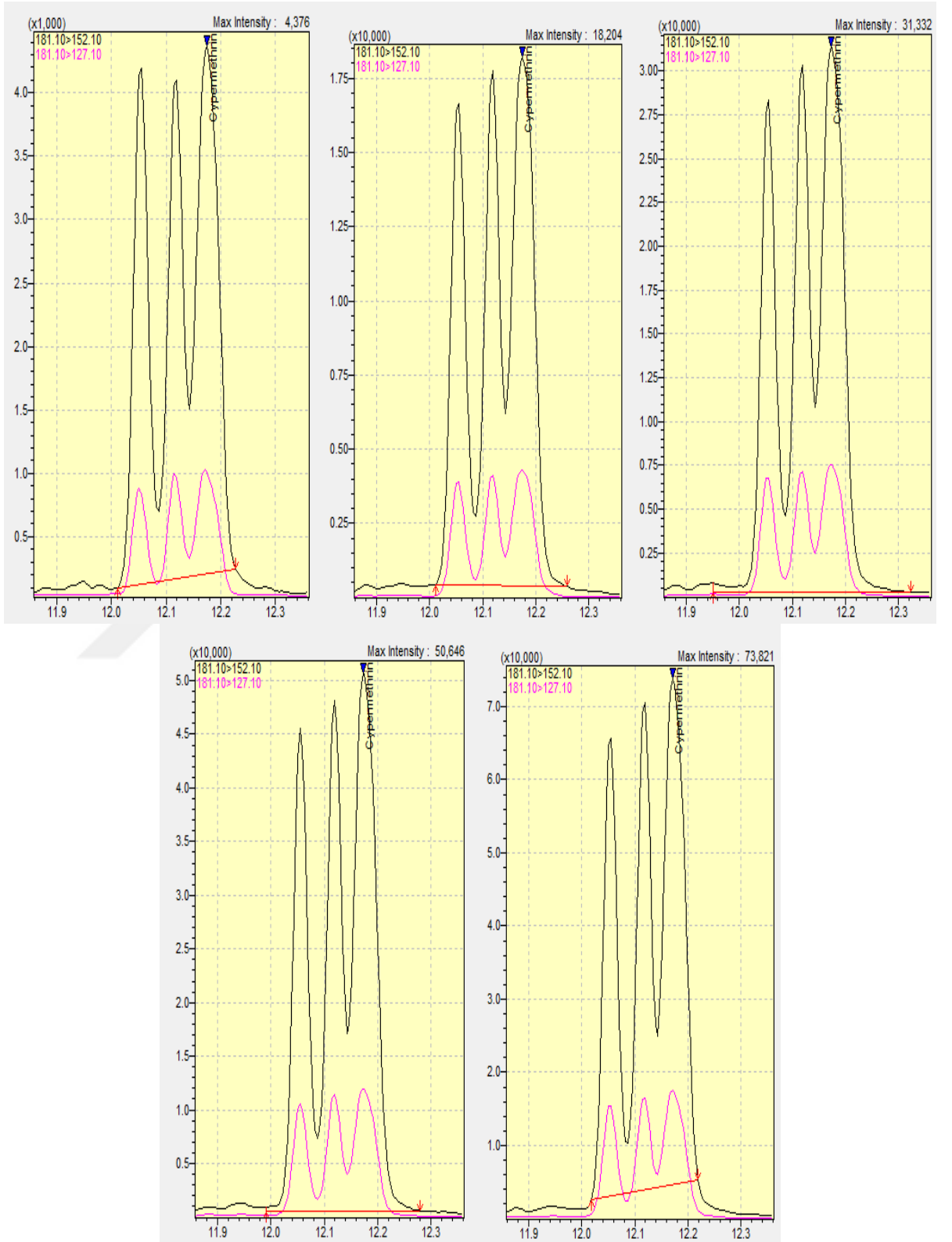
EK-48. 12 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



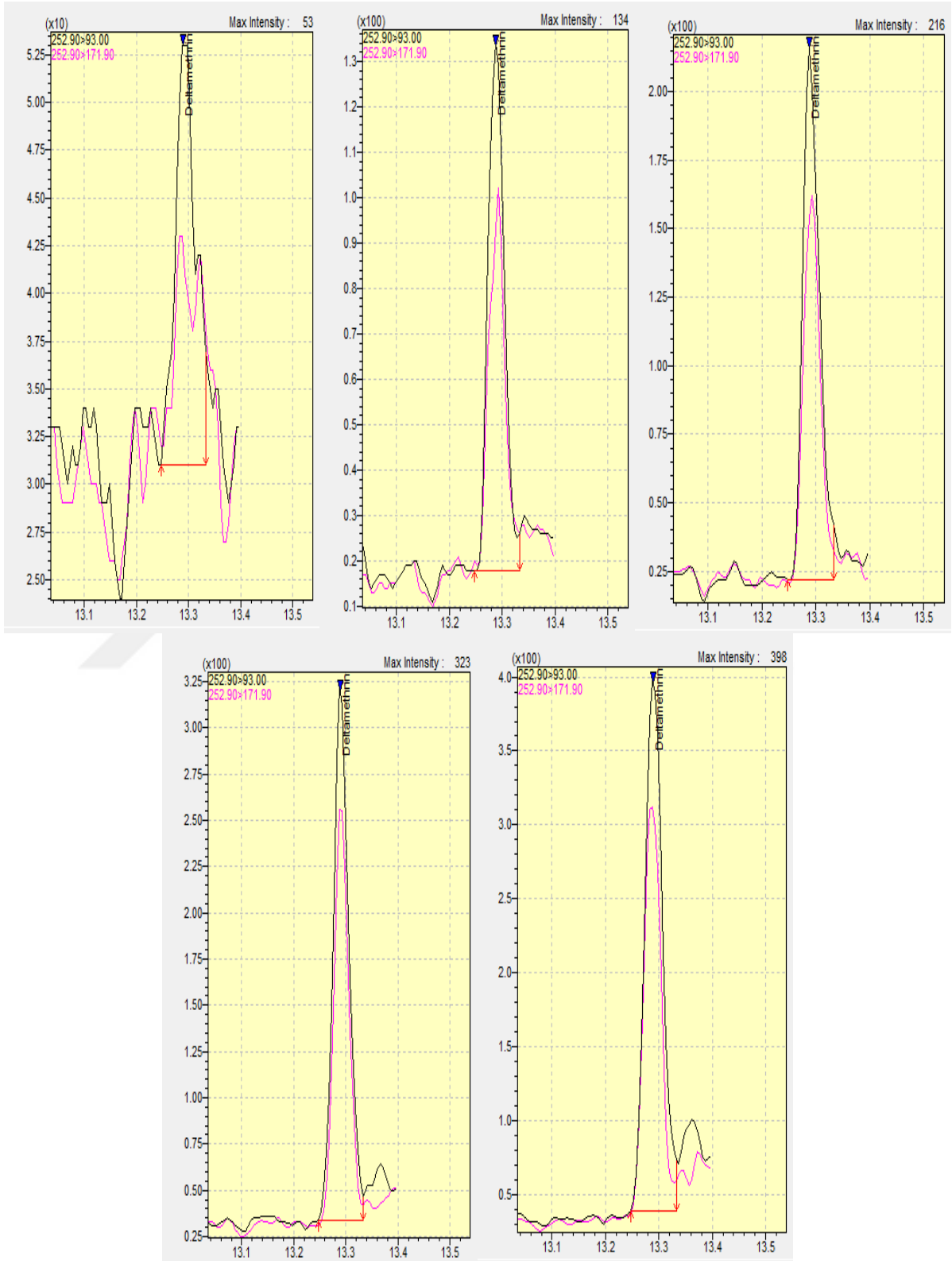
EK-49. 13 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



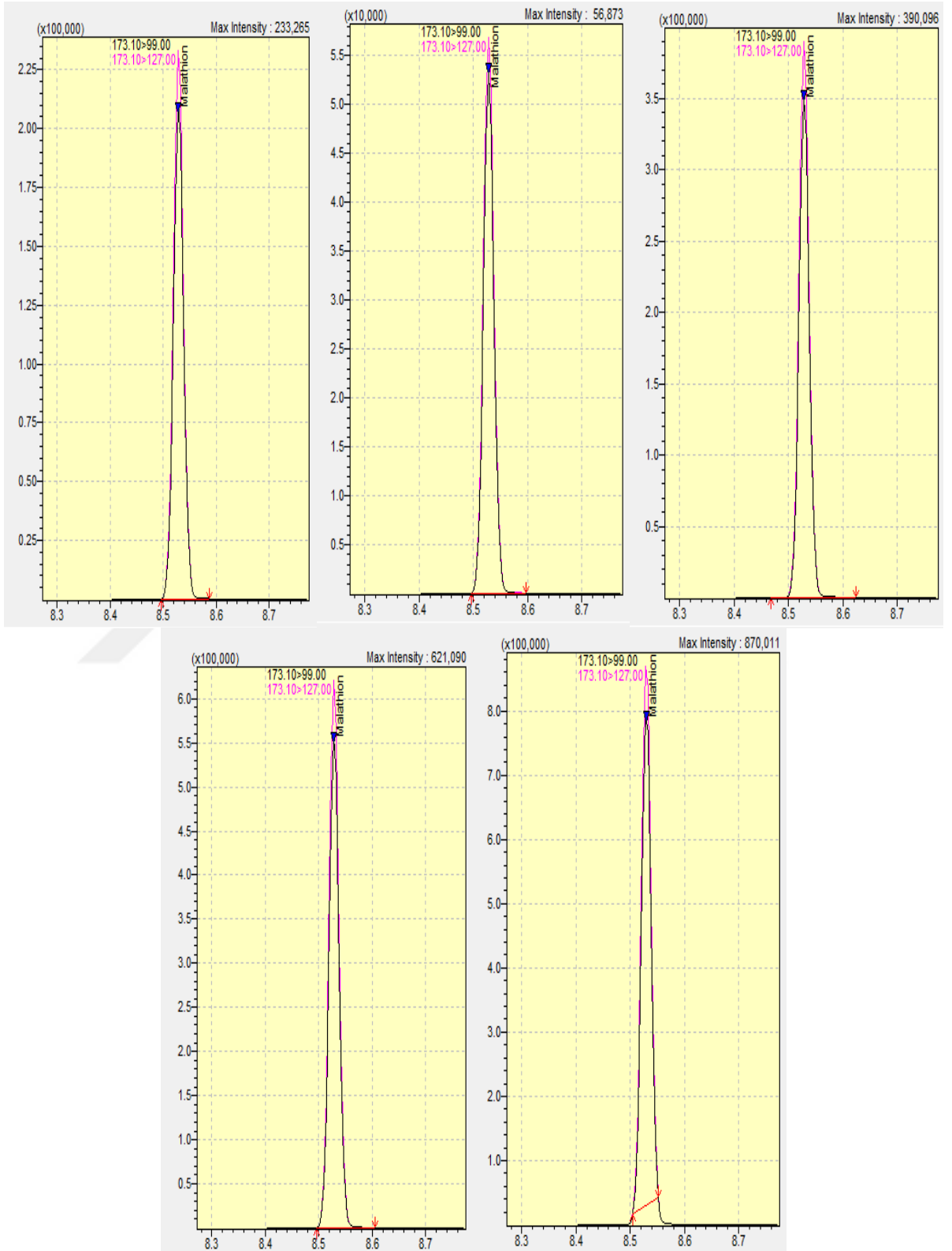
EK-50. 13 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



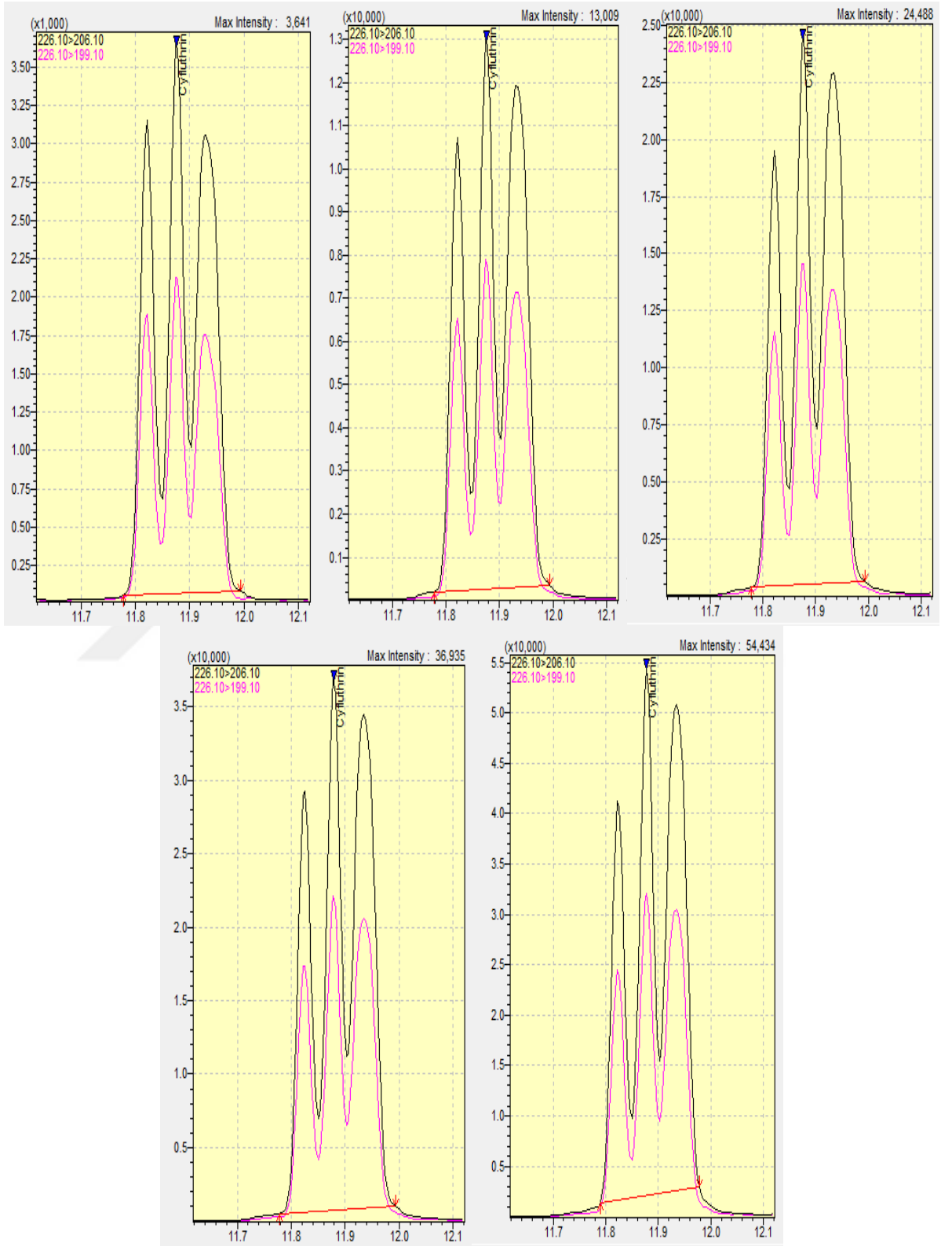
EK-51. 13 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



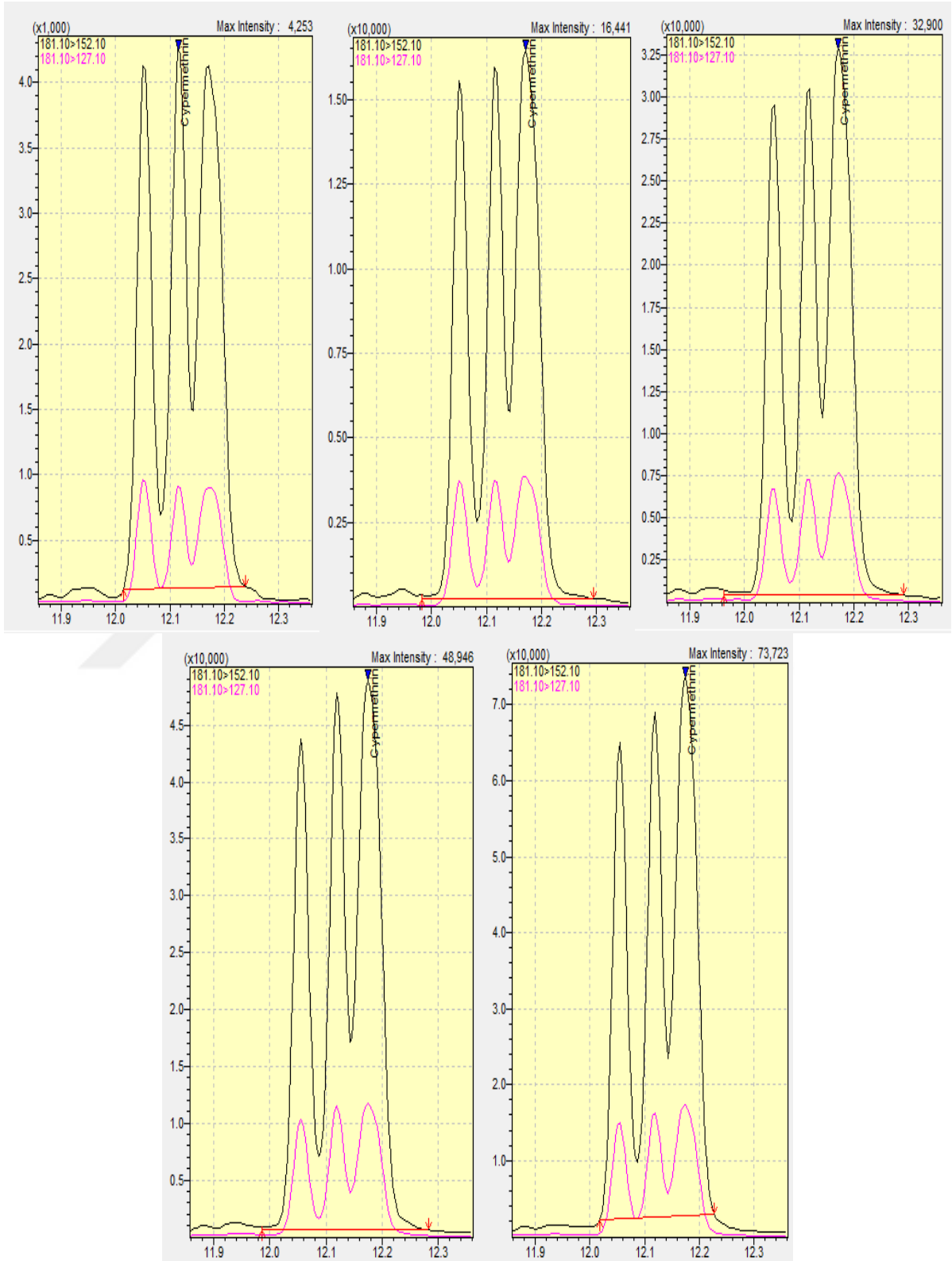
EK-52. 13 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



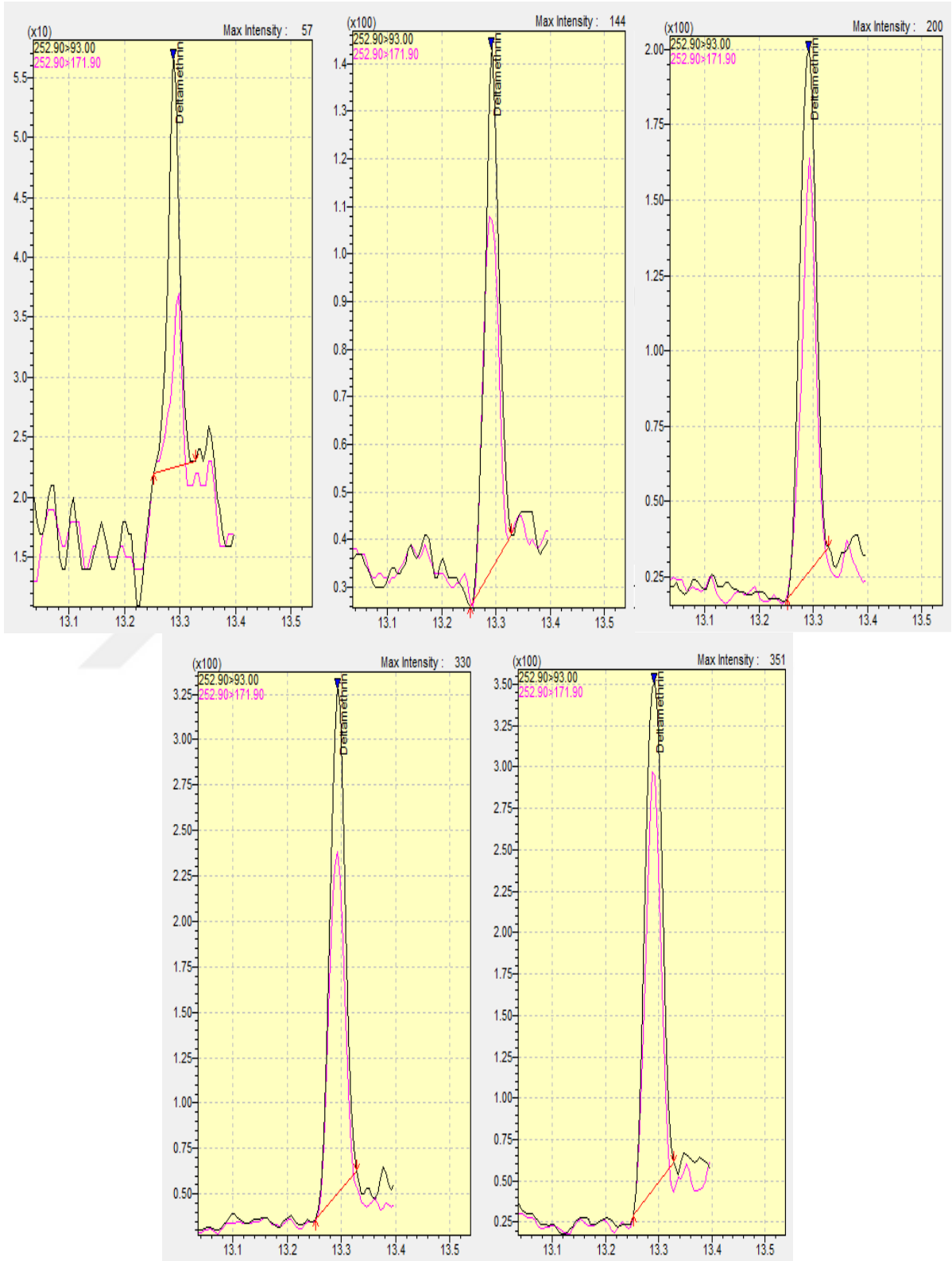
EK-53. 14 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



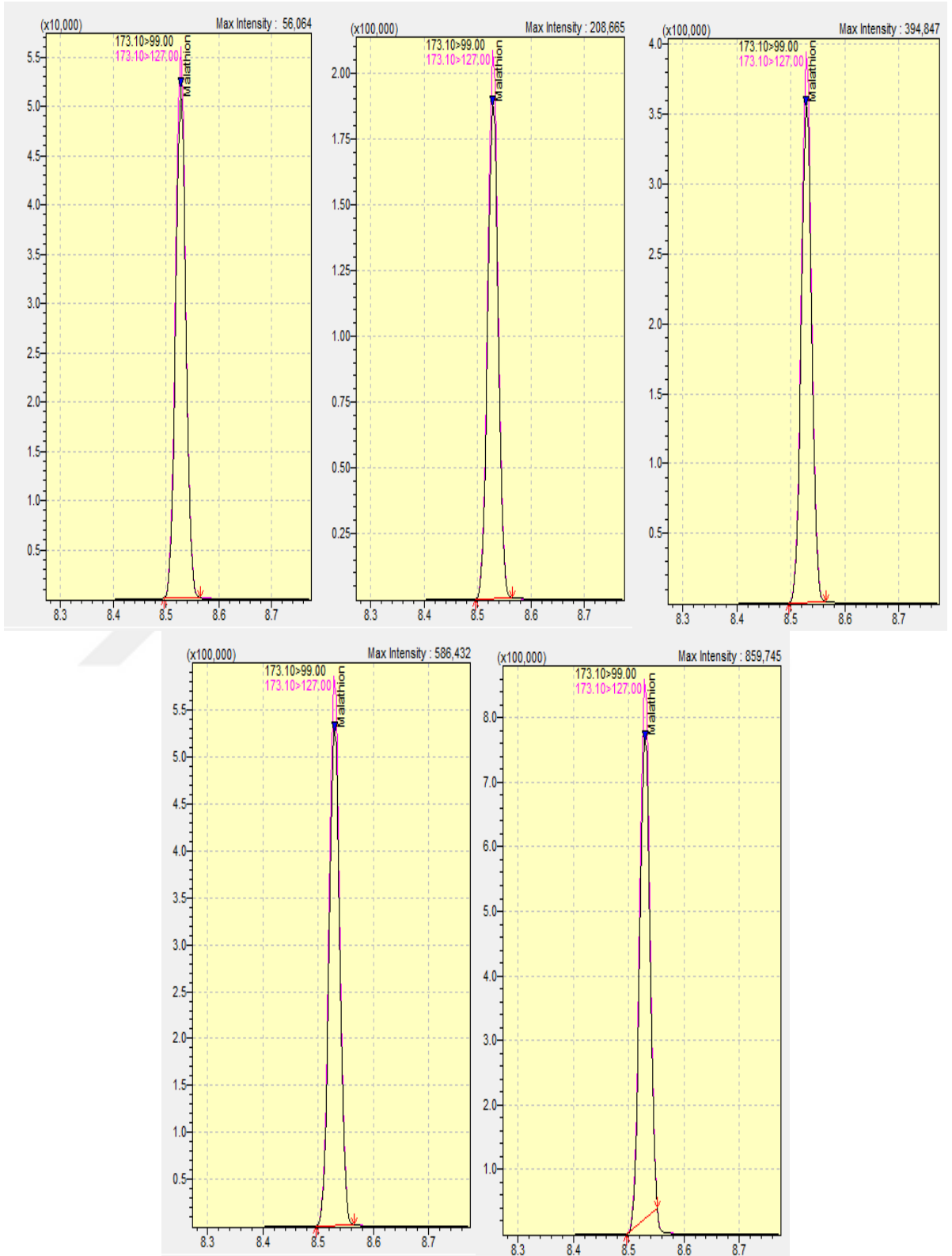
EK-54. 14 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



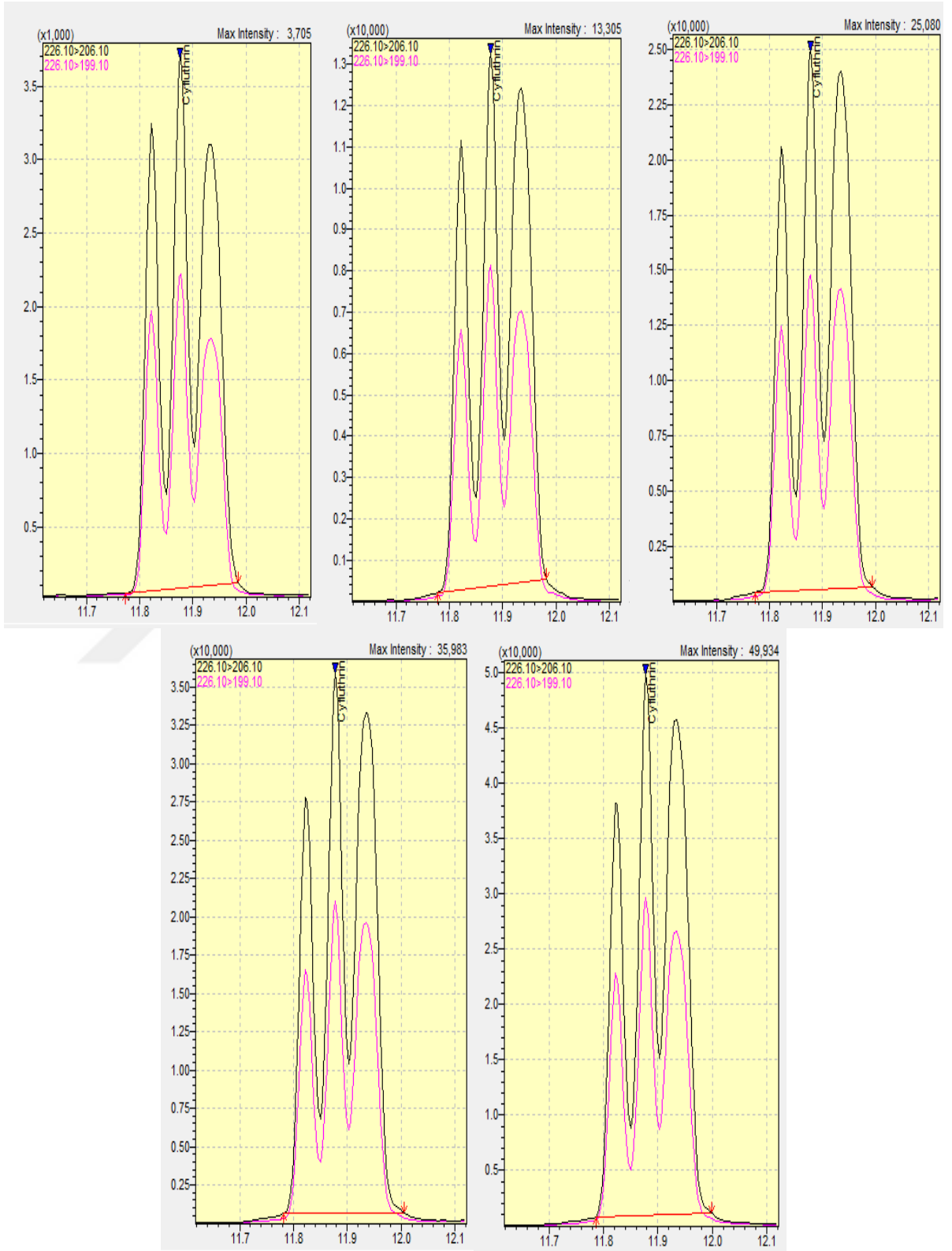
EK-55. 14 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



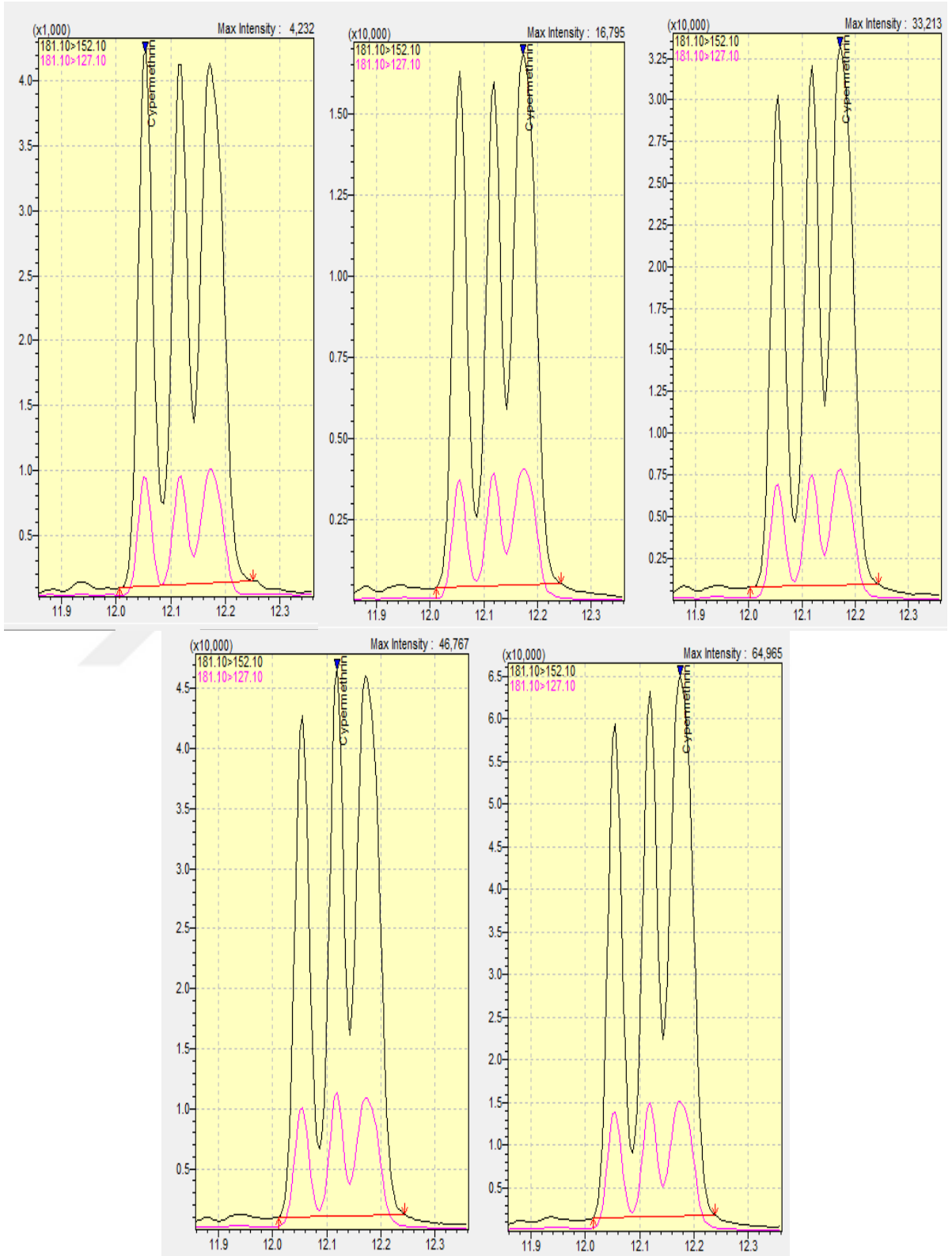
EK-56. 14 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



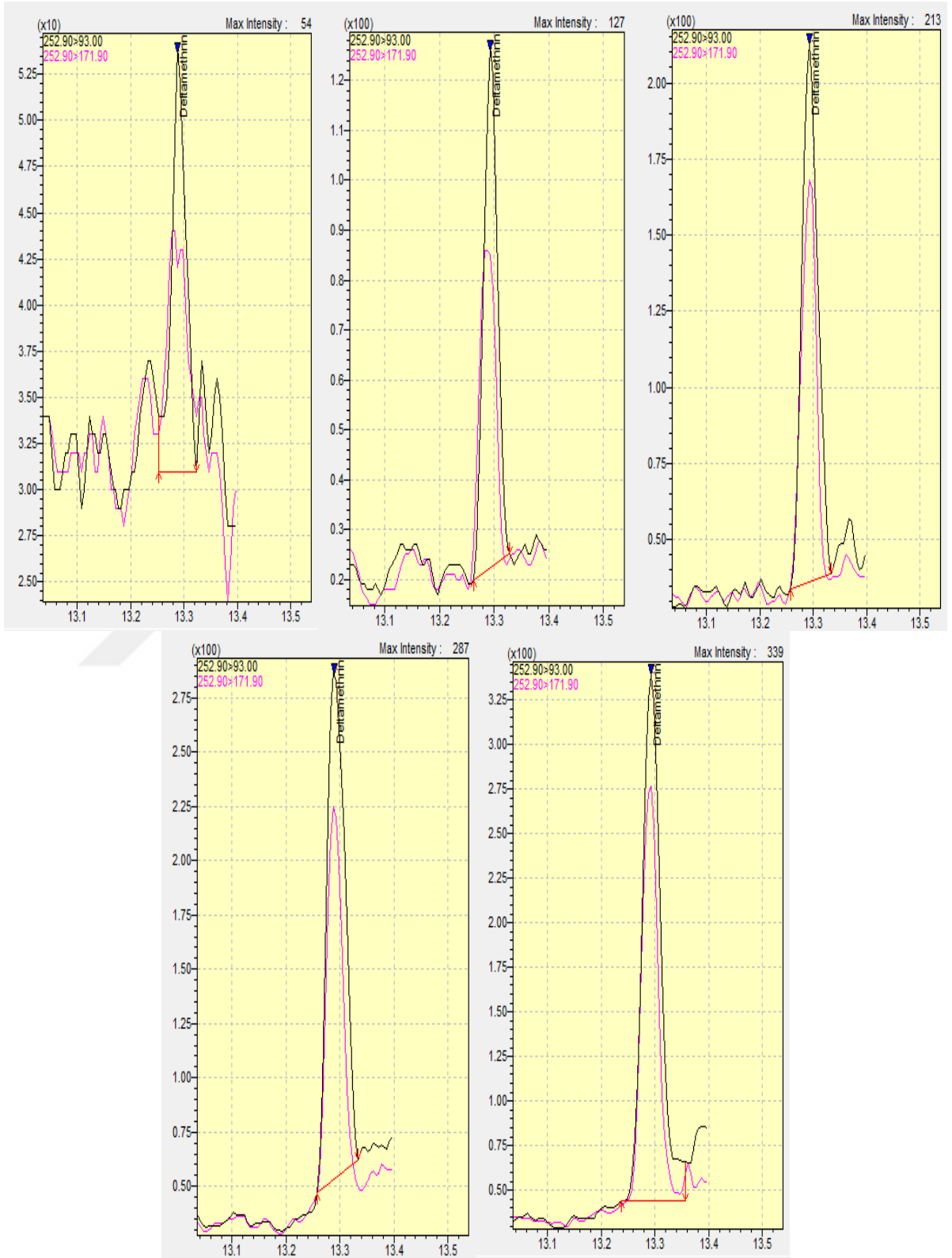
EK-57. 15 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



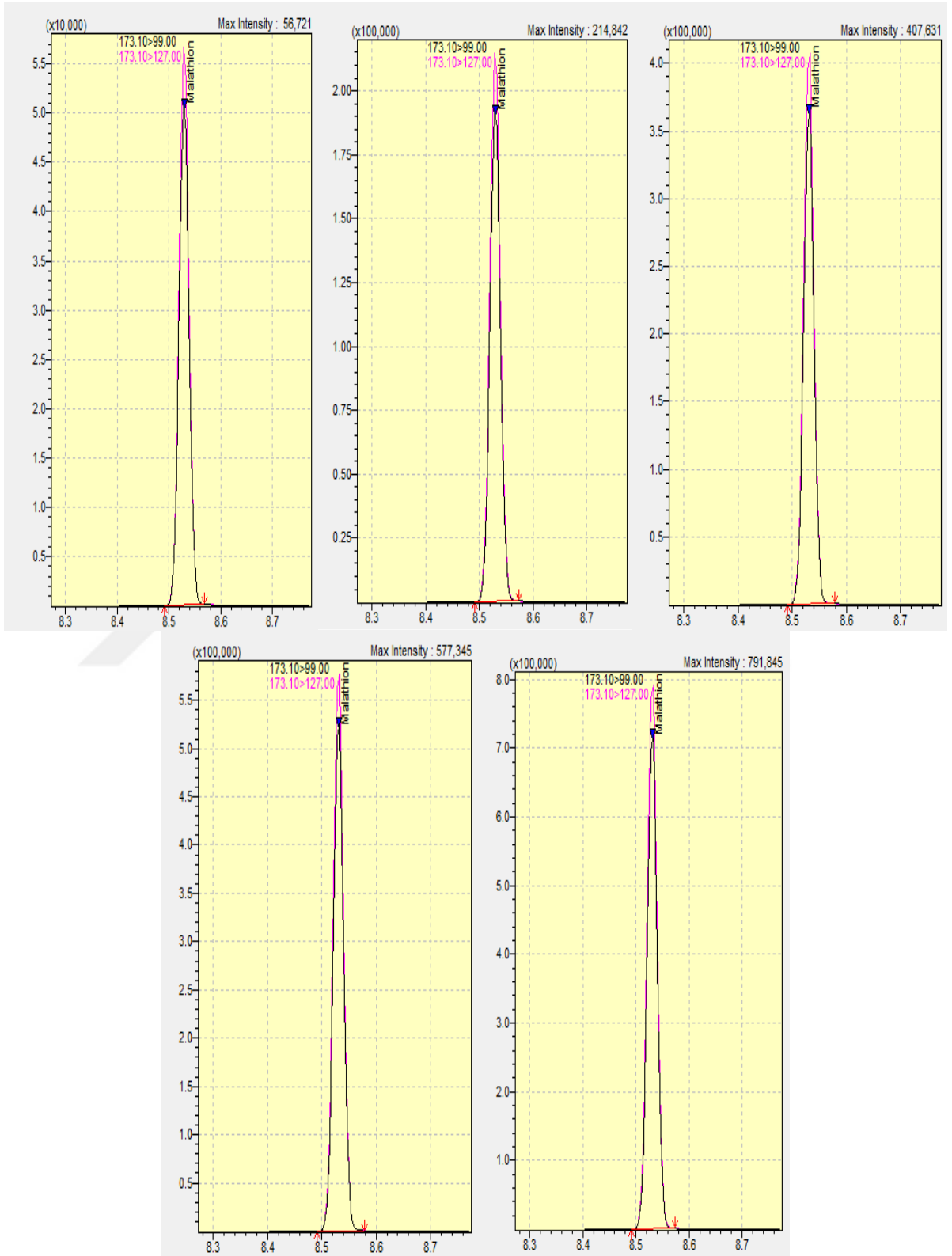
EK-58. 15 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



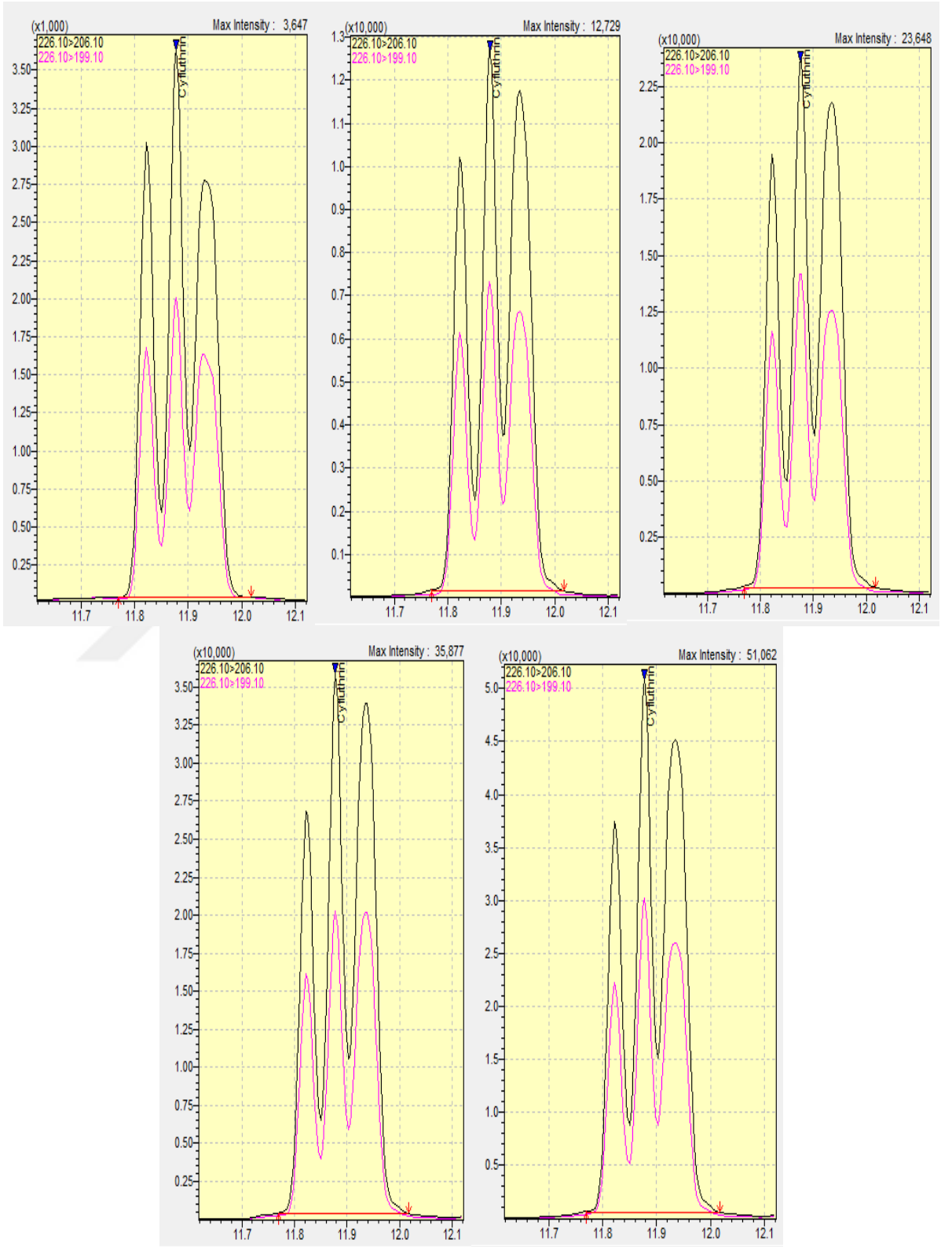
EK-59. 15 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



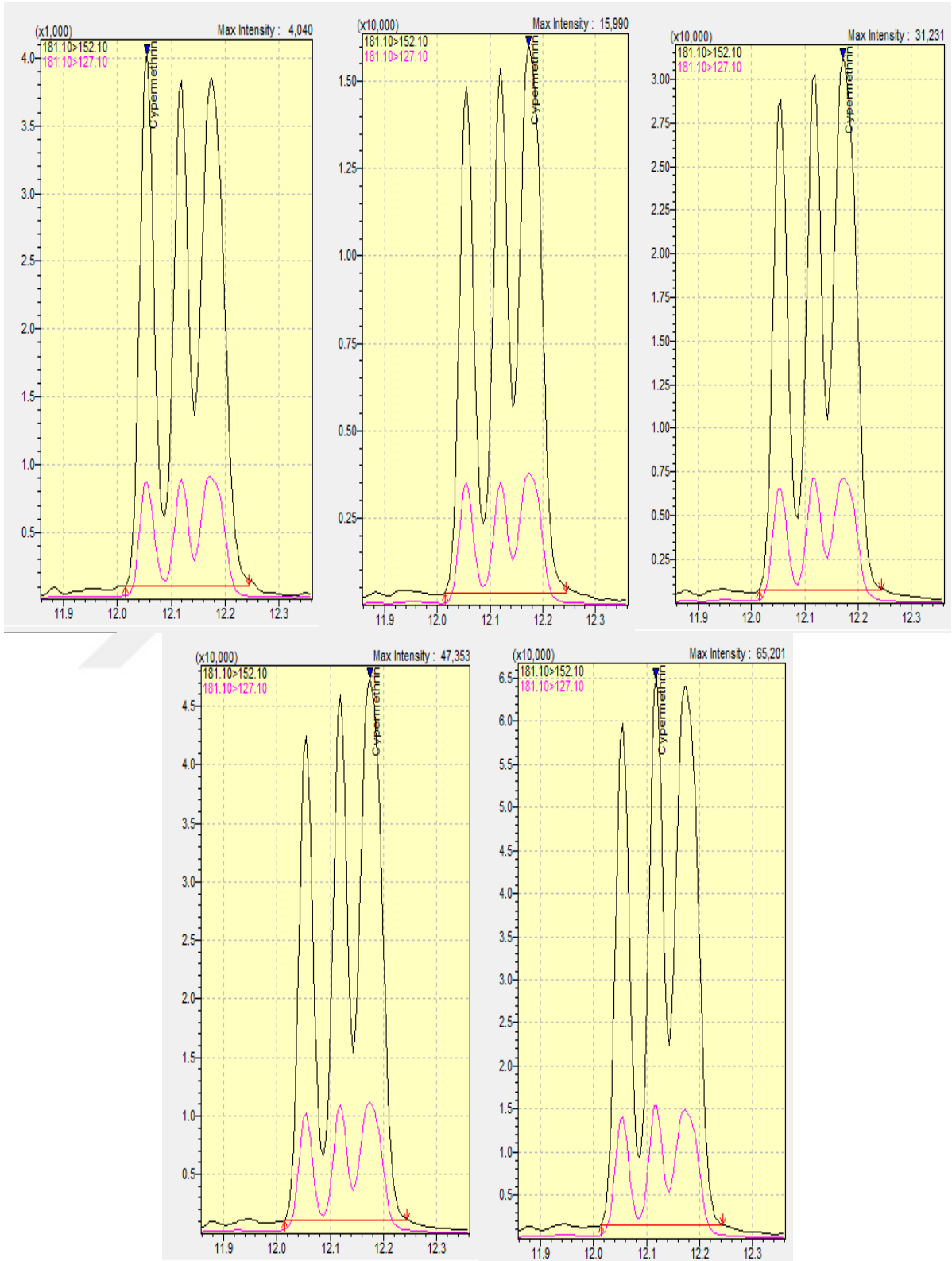
EK-60. 15 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



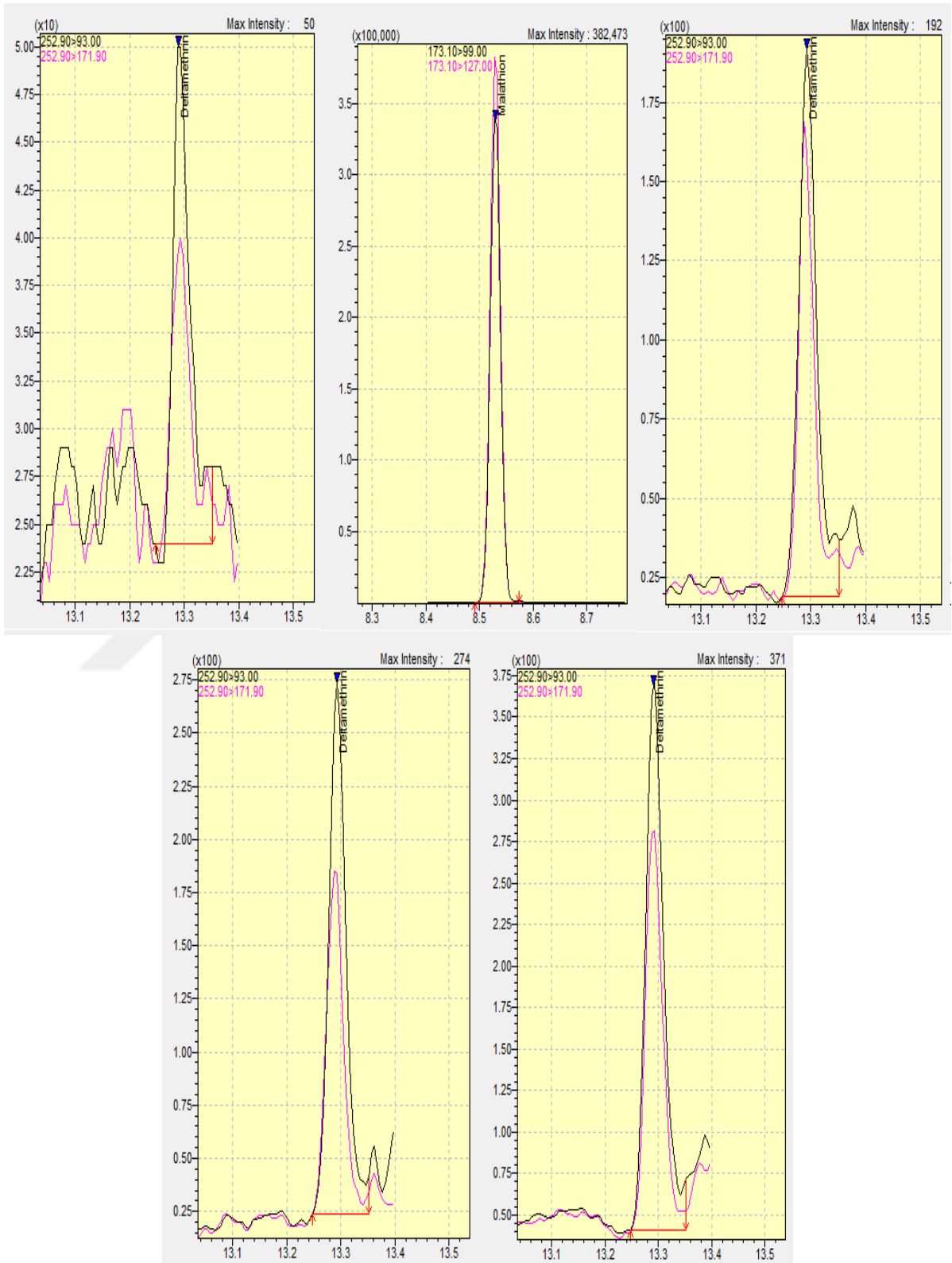
EK-61. 16 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



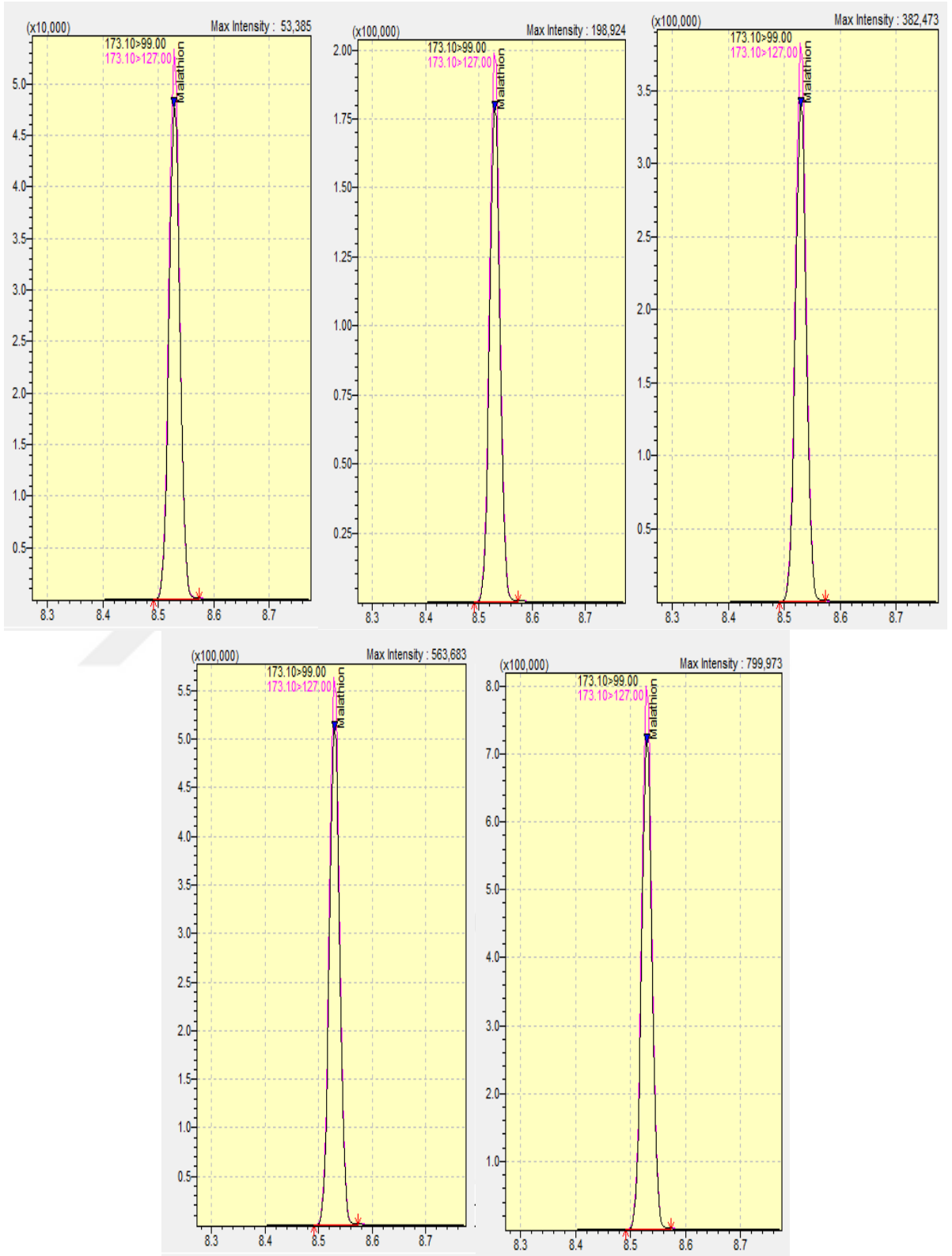
EK-62. 16 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



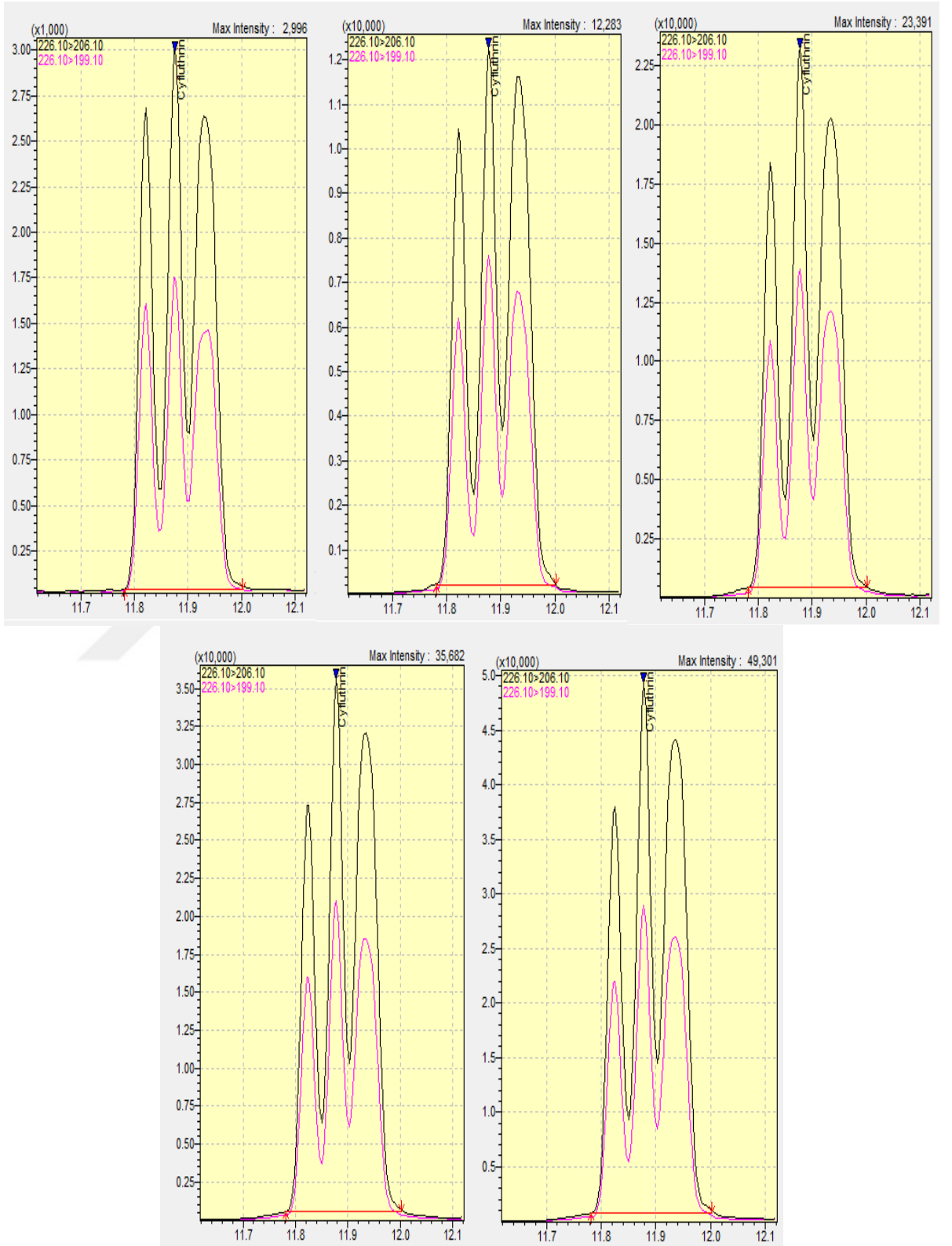
EK-63. 16 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



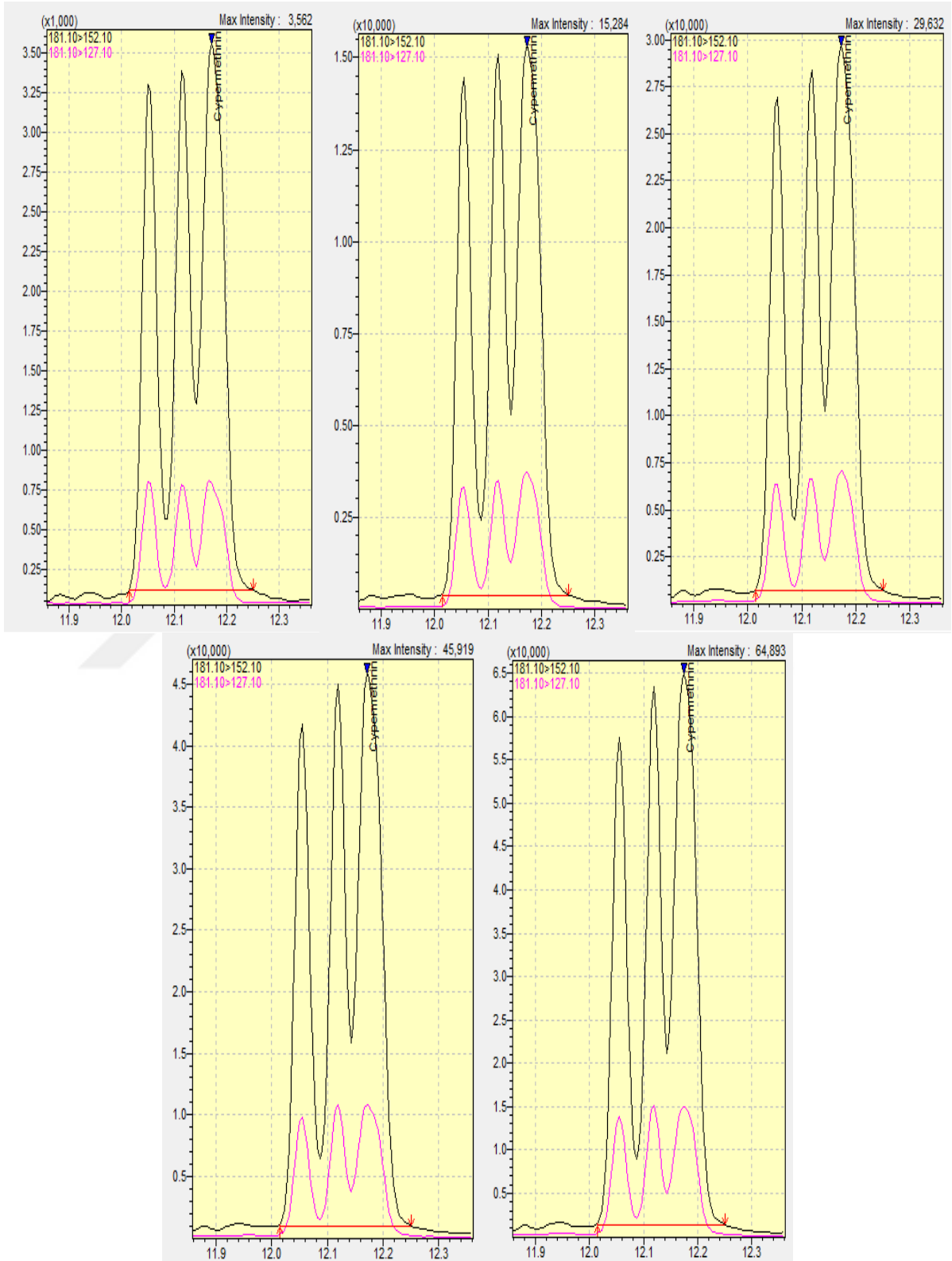
EK-64. 16 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



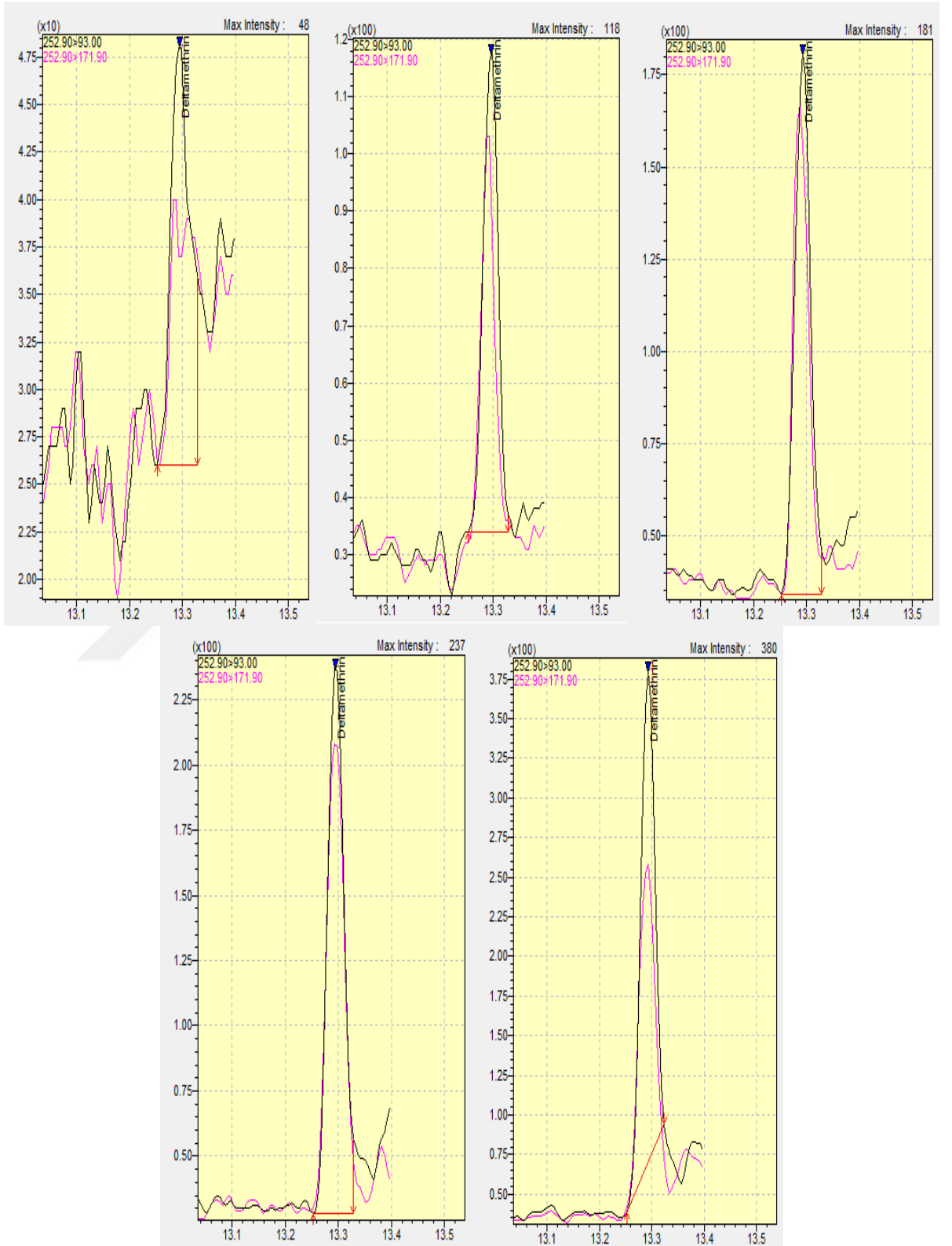
EK-65. 17 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



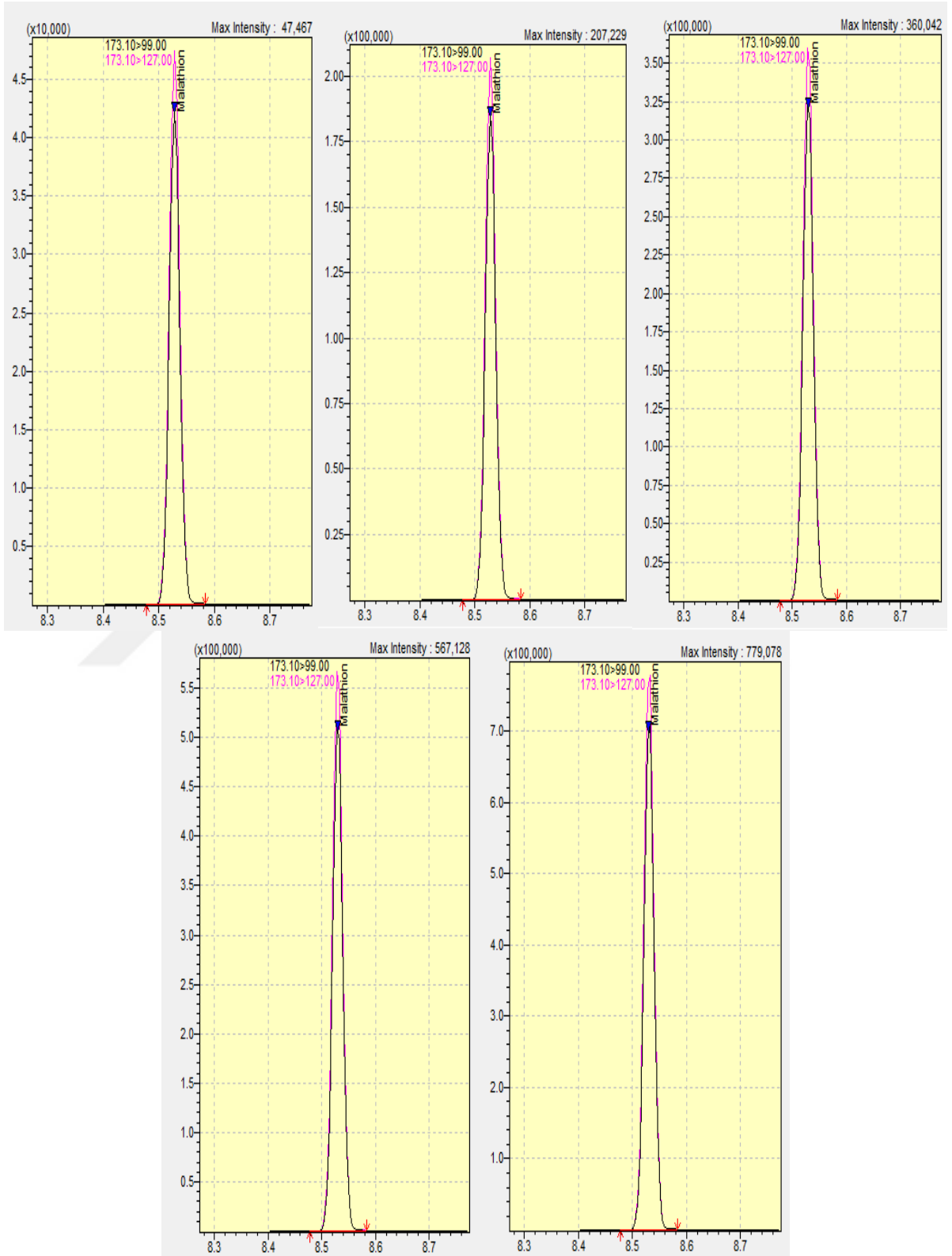
EK-66. 17 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



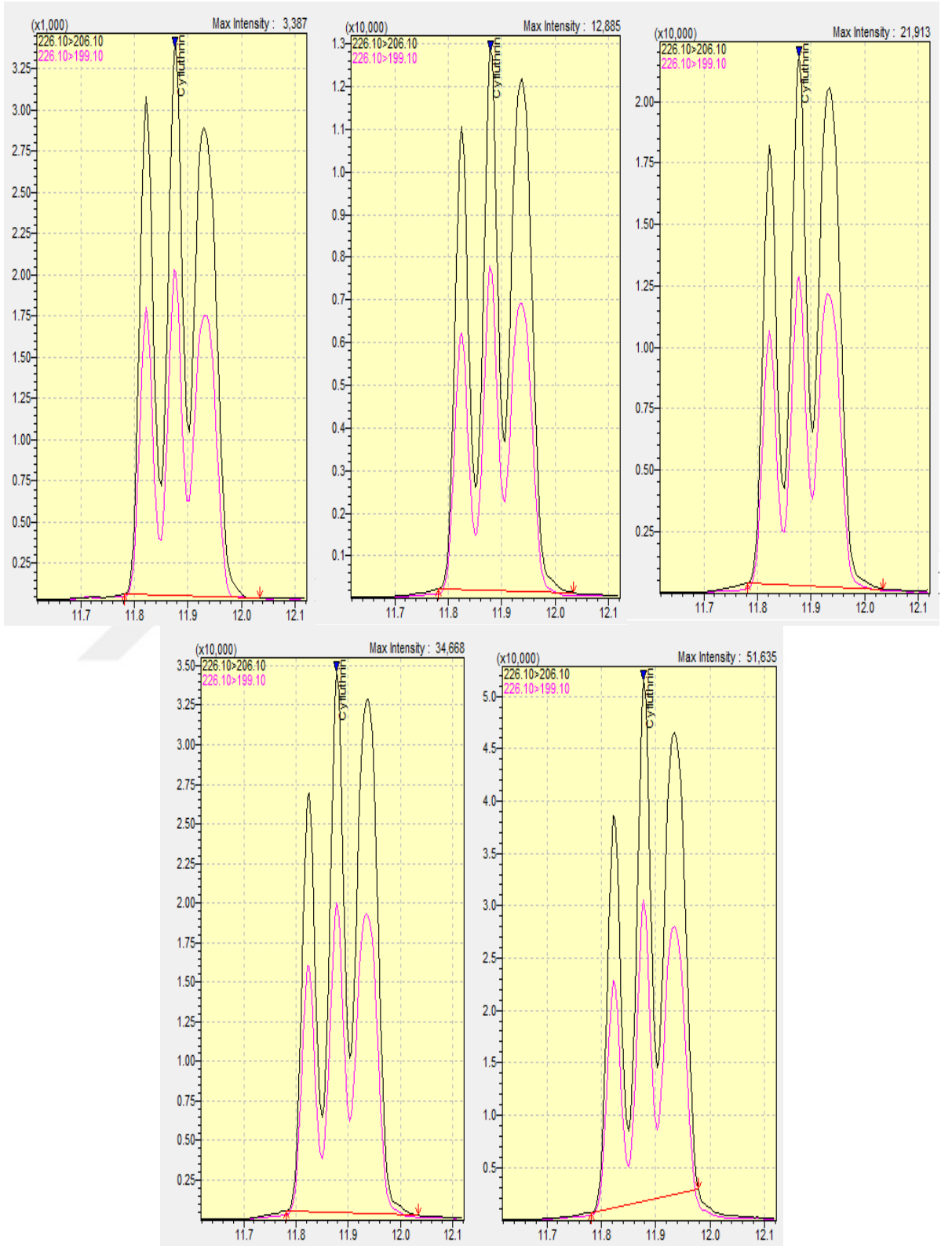
EK-67. 17 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



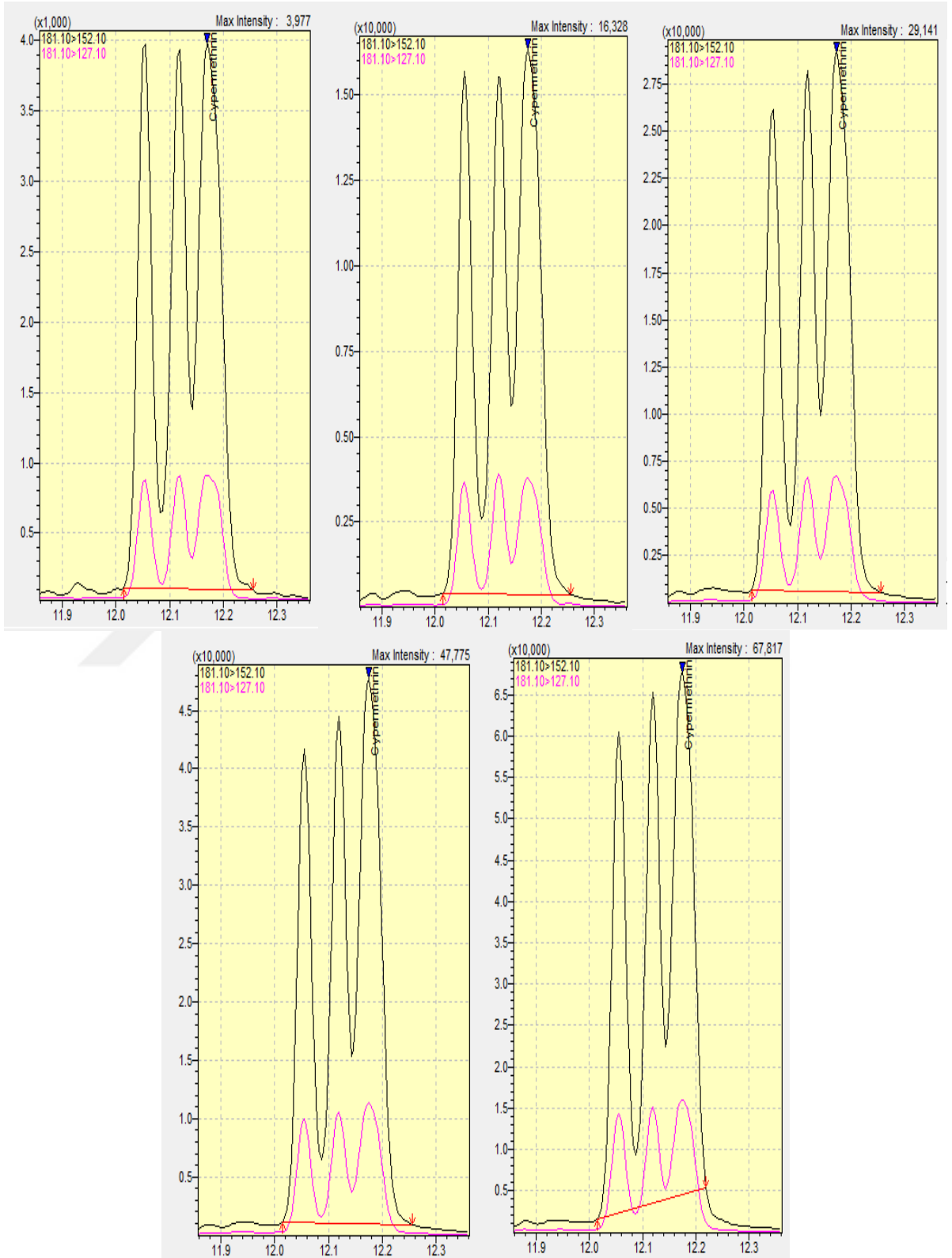
EK-68. 17 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



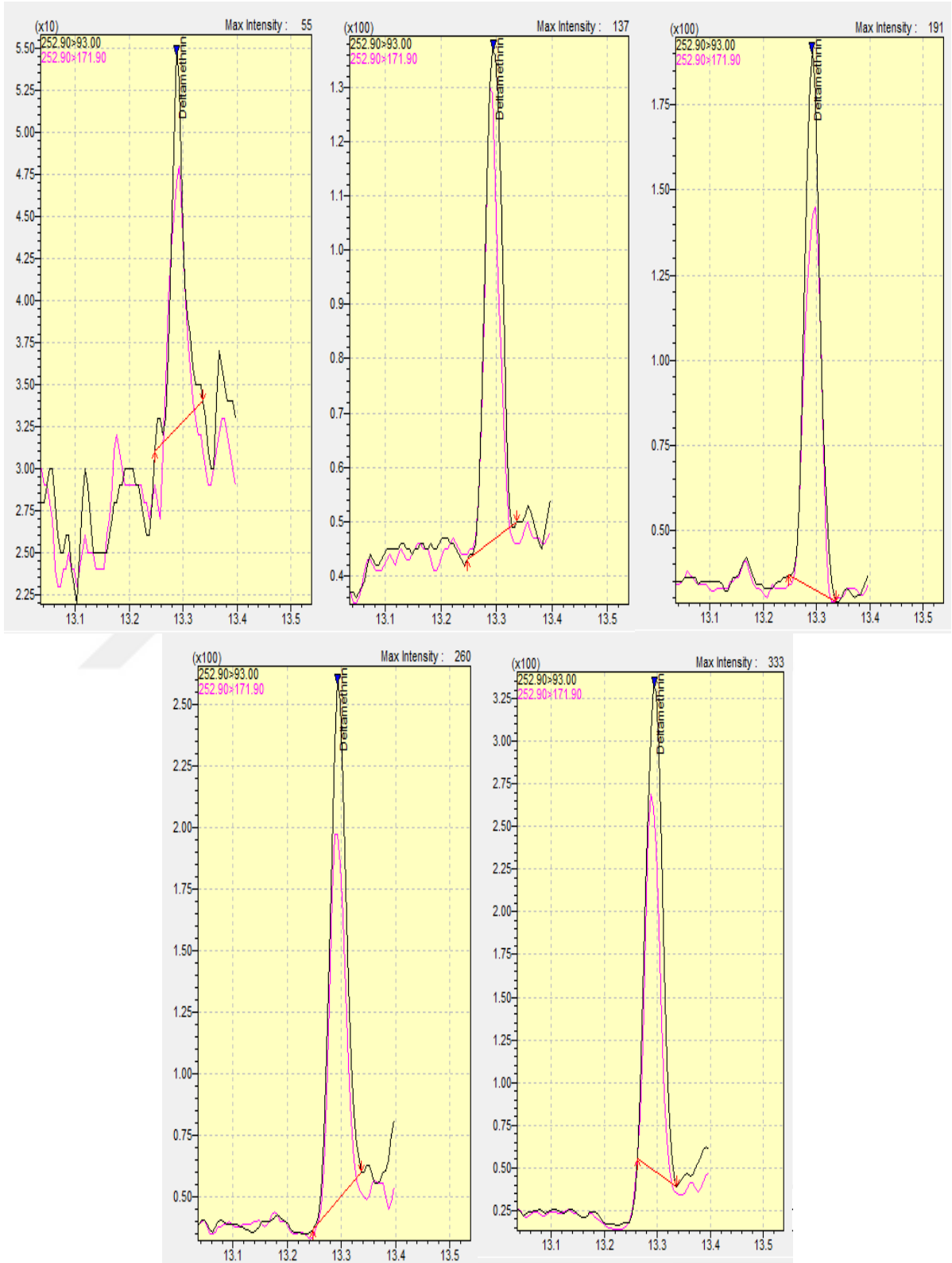
EK-69. 18 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



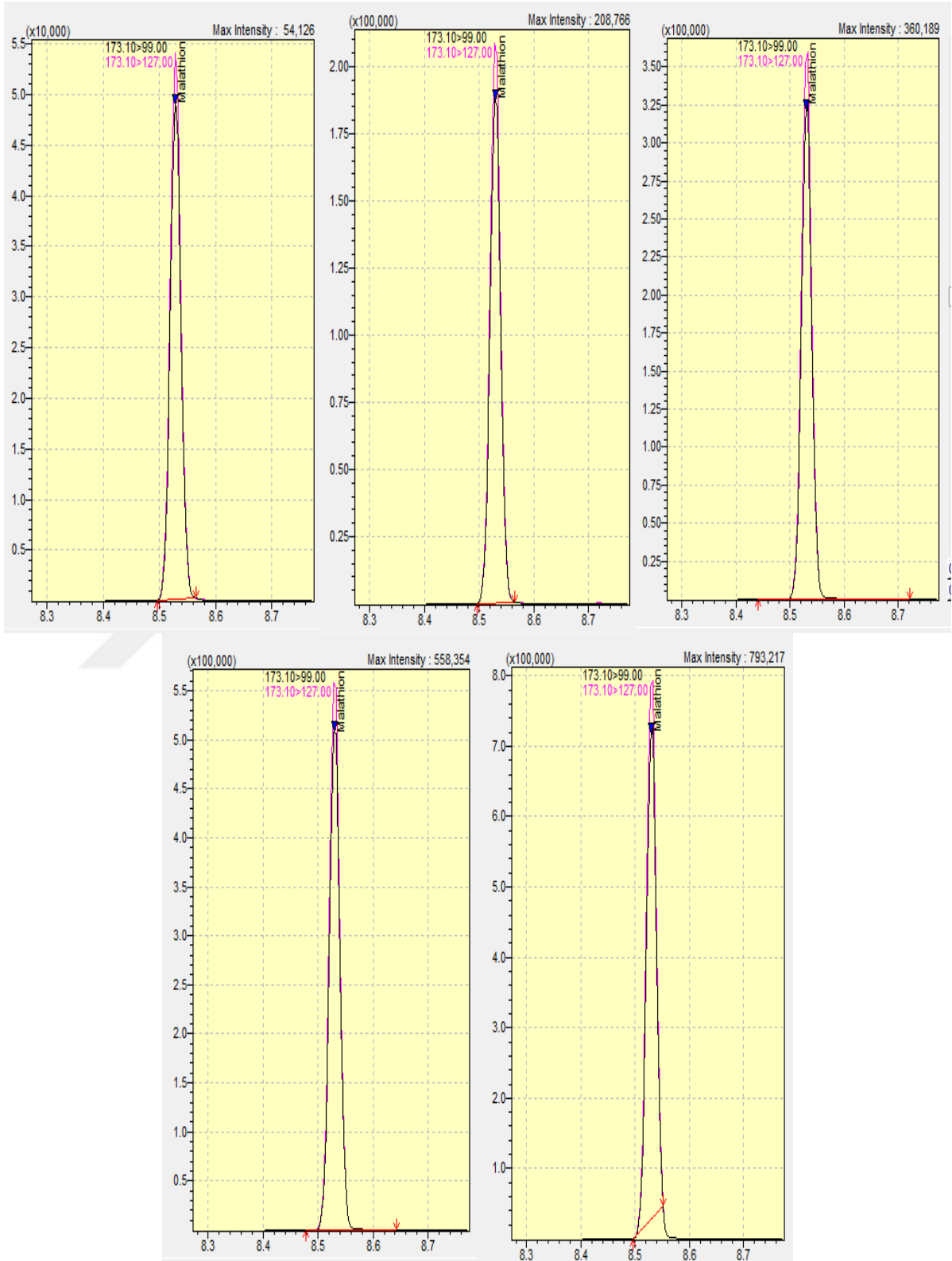
EK-70. 18 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



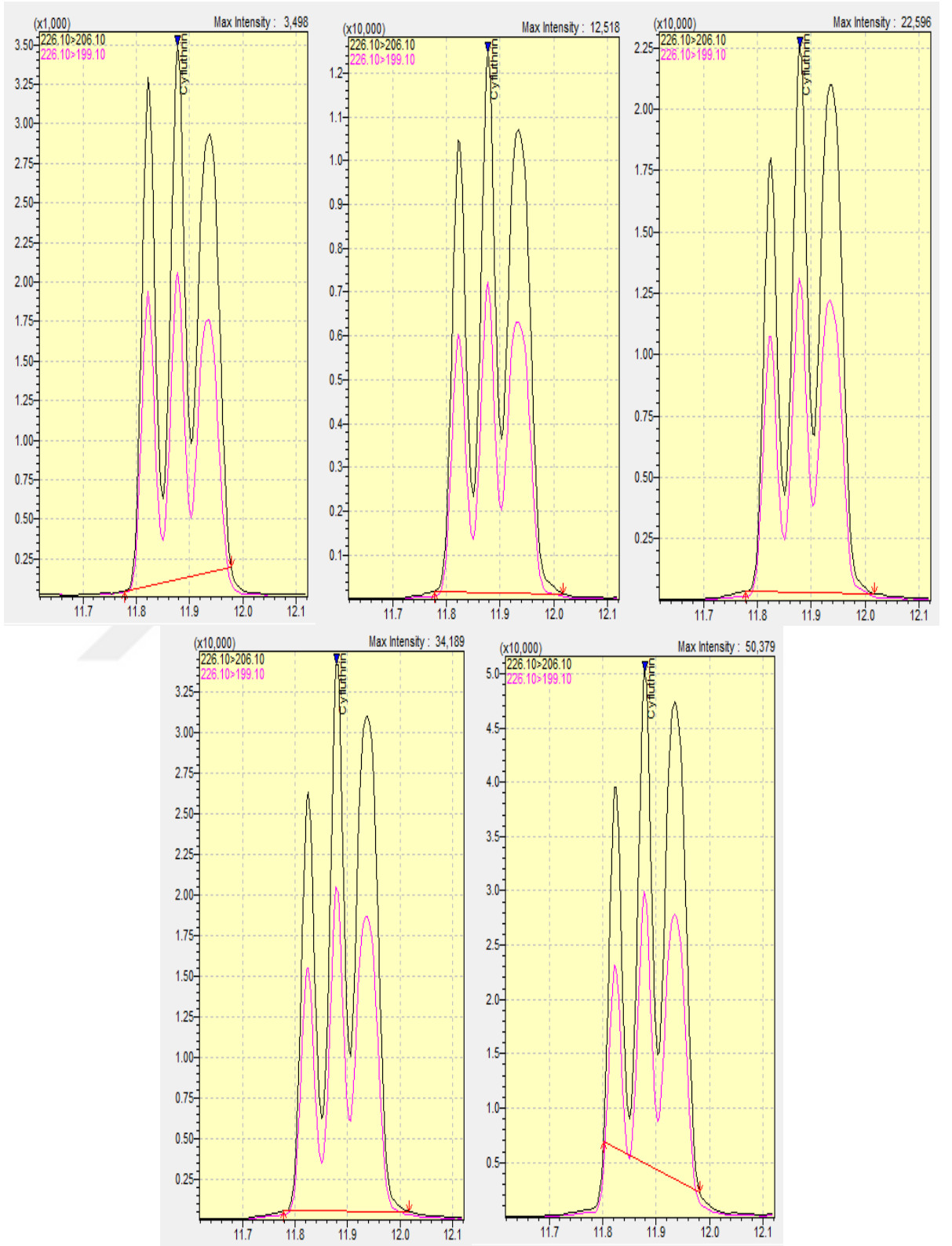
EK-71. 18 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



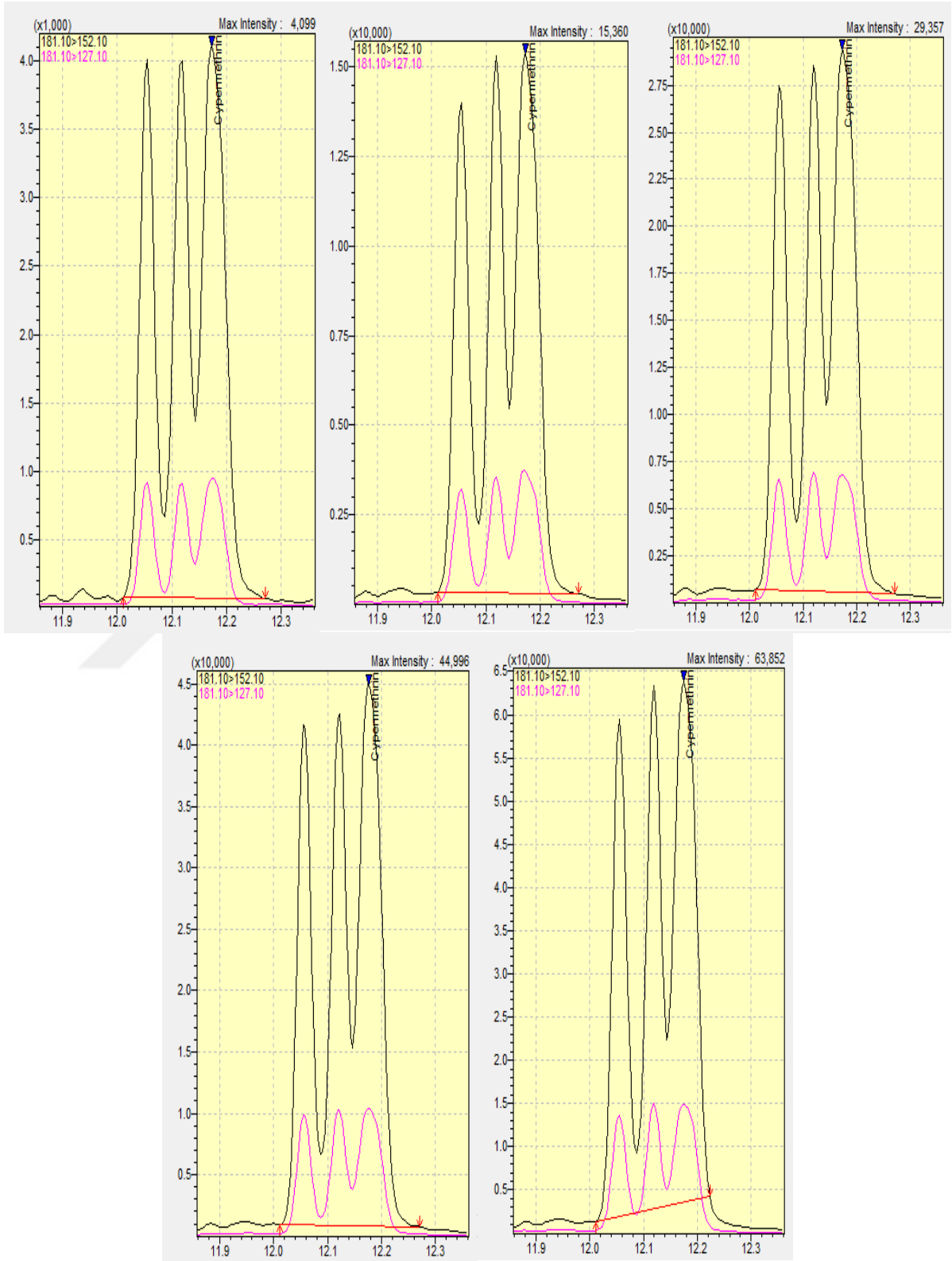
EK-72. 18 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



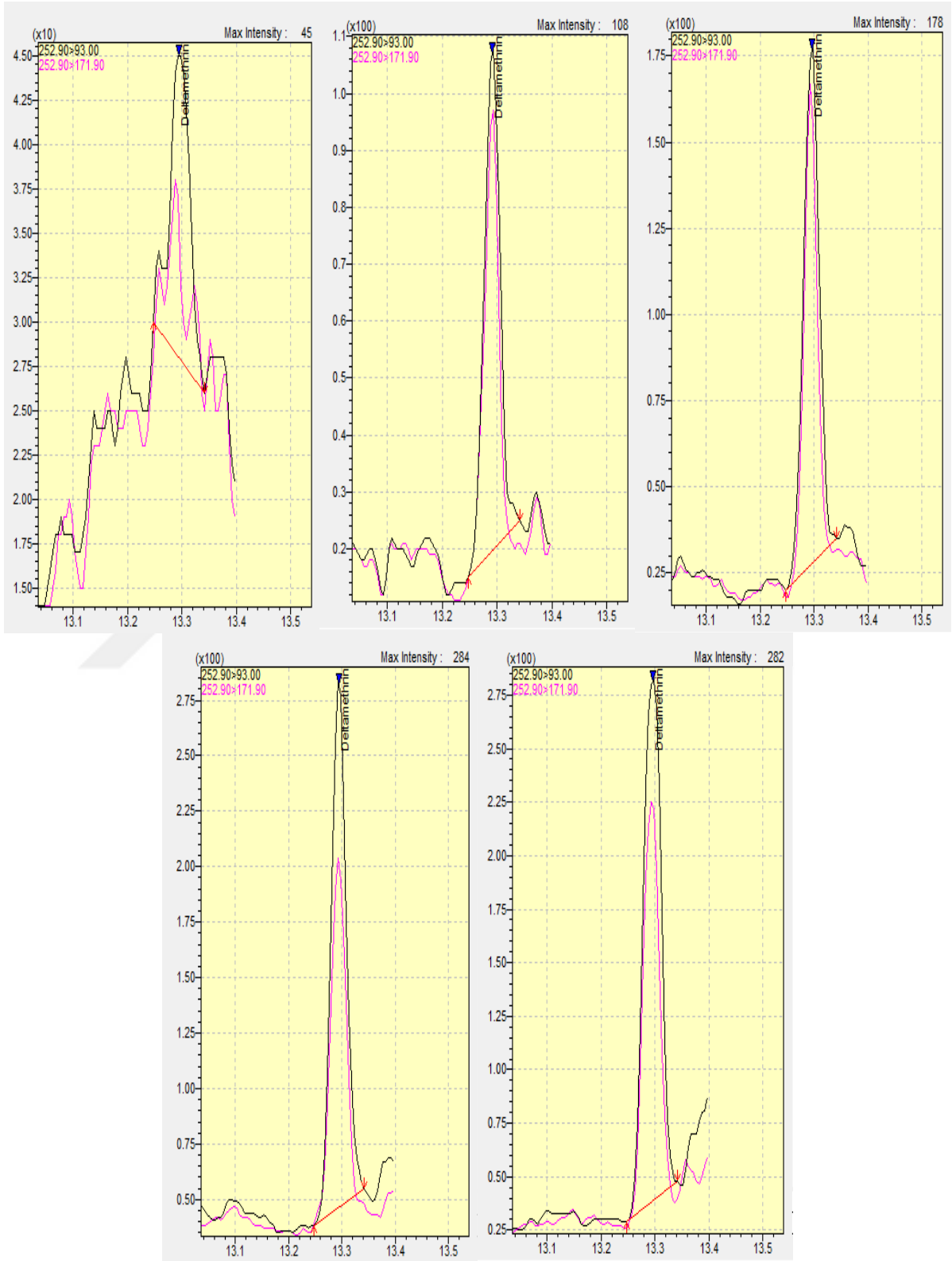
EK-73. 19 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



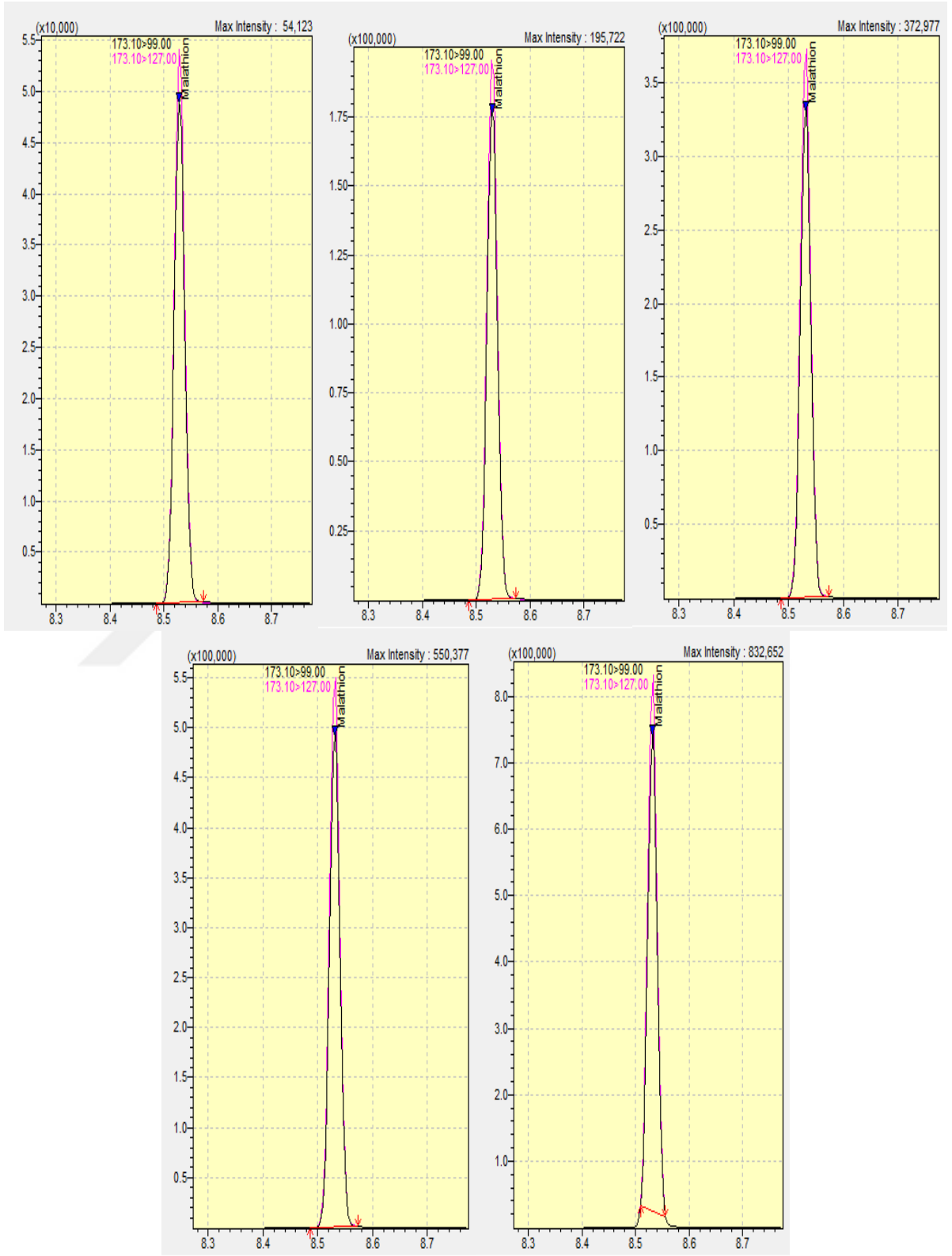
EK-74. 19 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



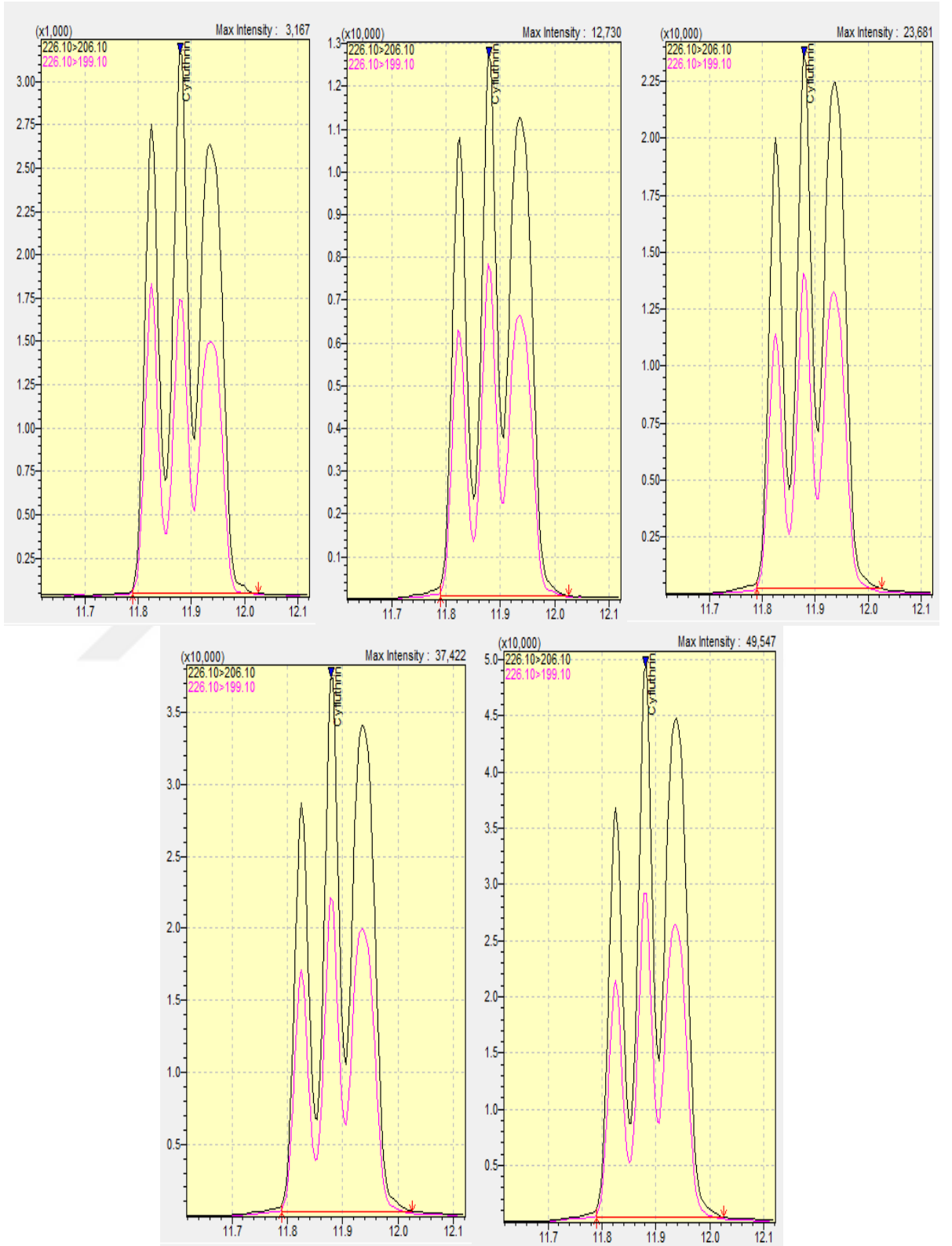
EK-75. 19 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



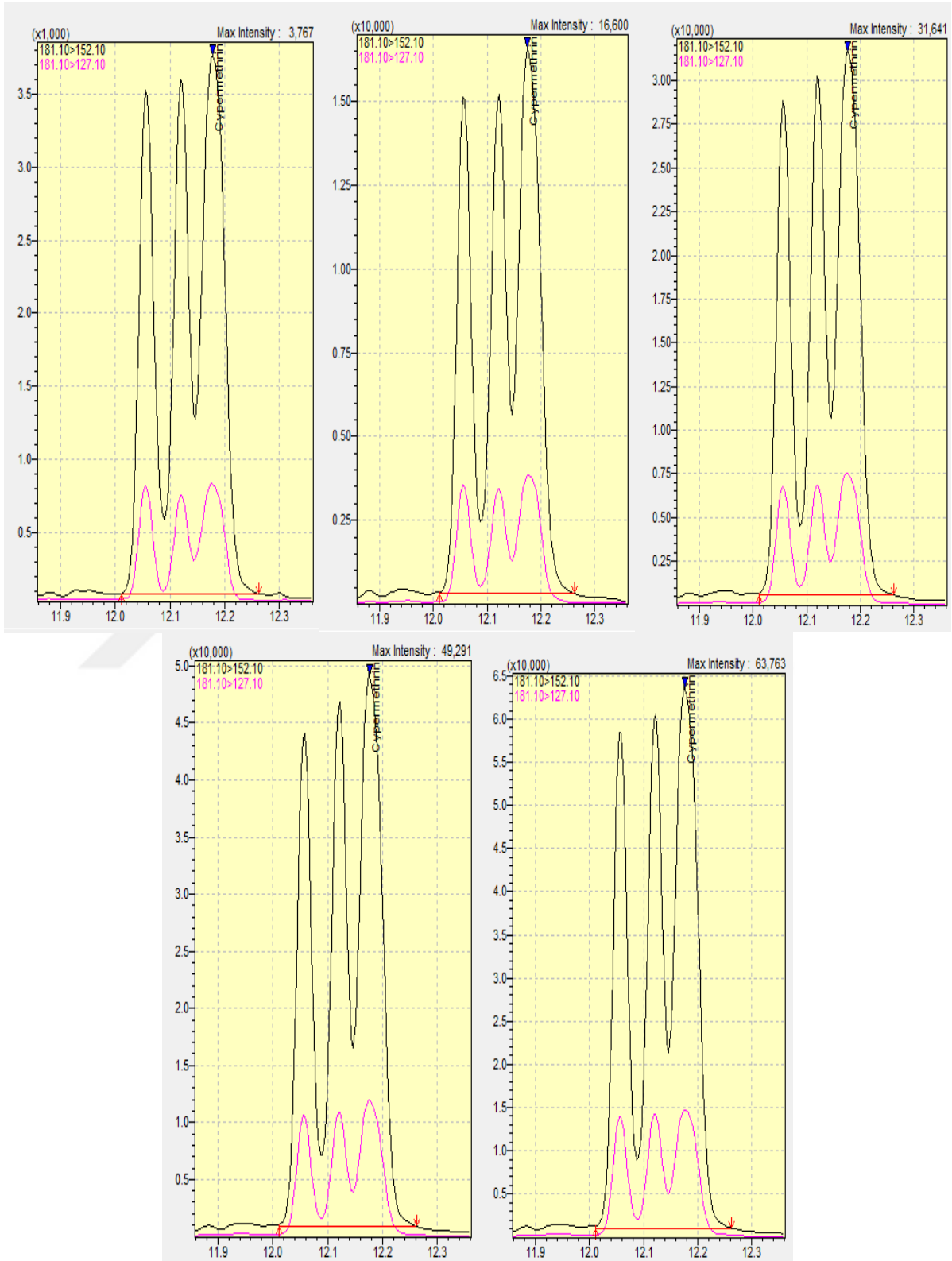
EK-76. 19 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



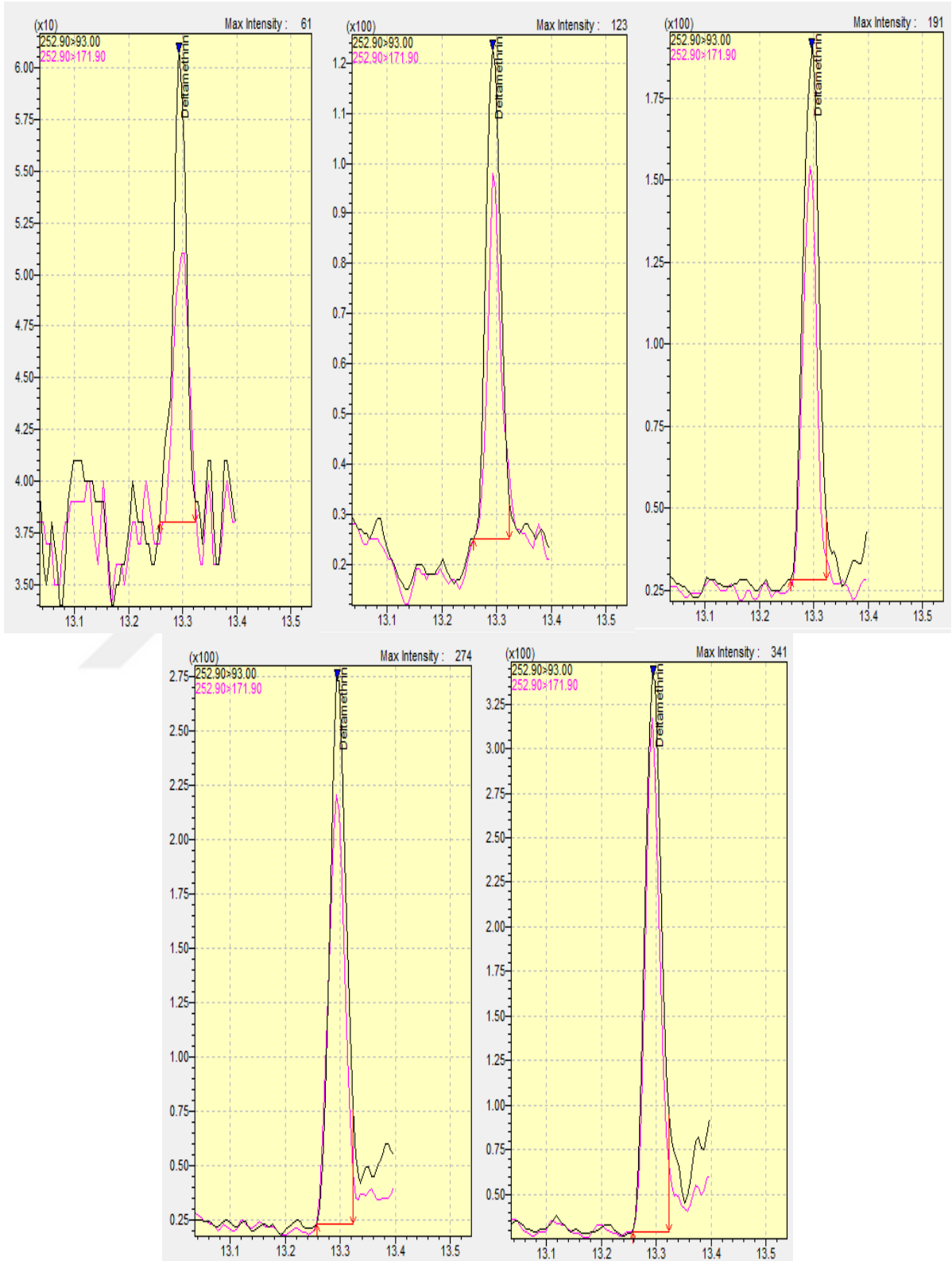
EK-77. 20 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



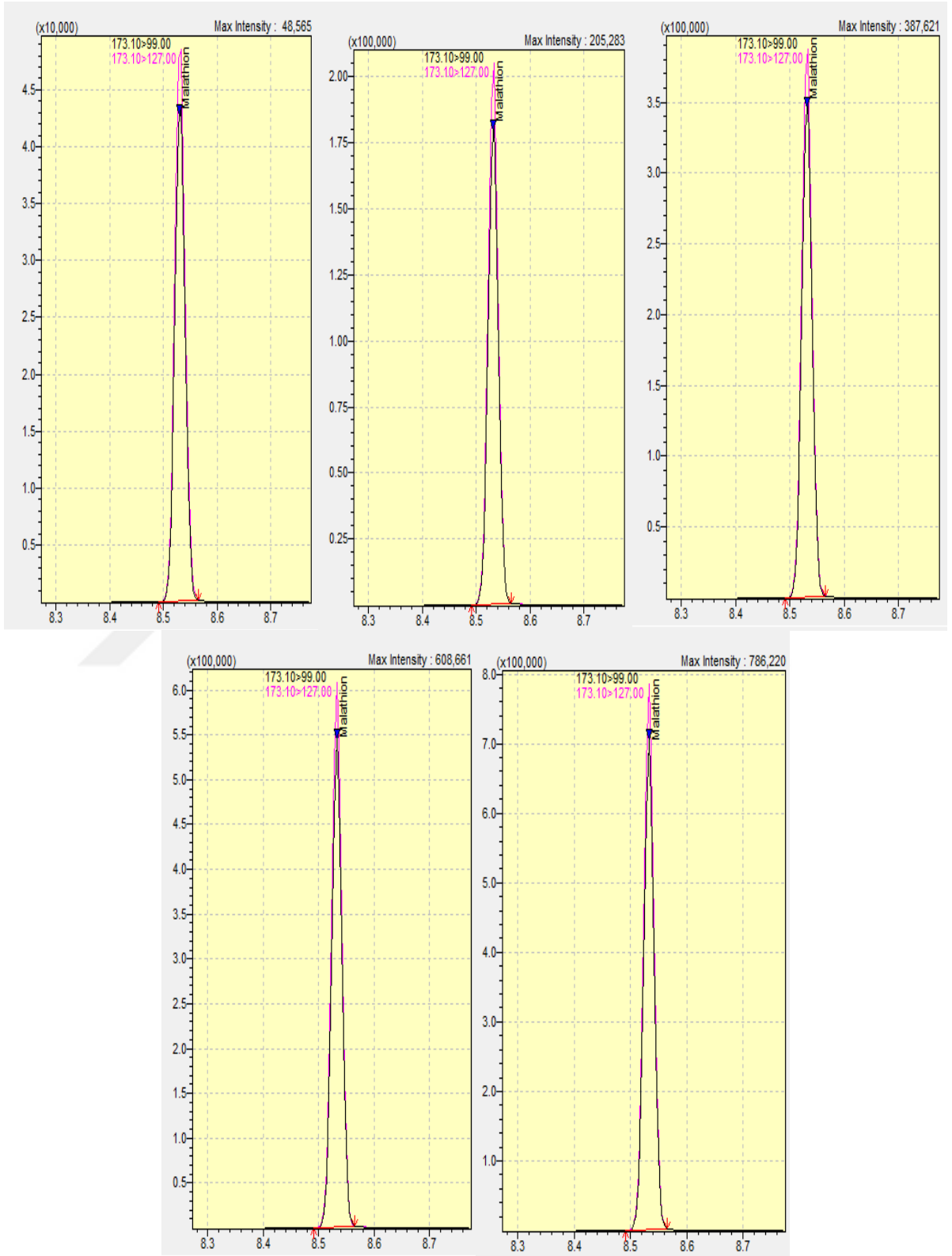
EK-78. 20 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



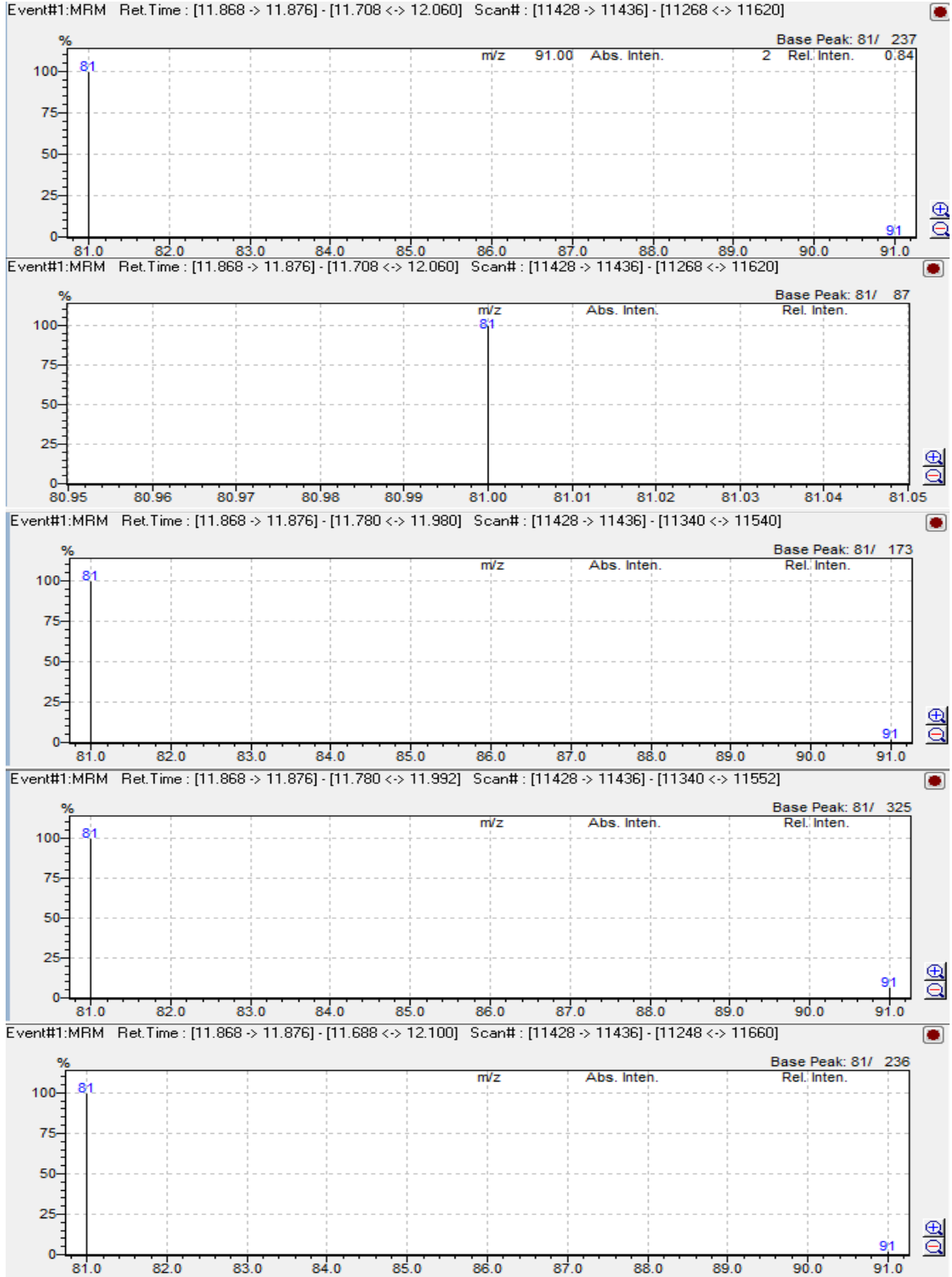
EK-79. 20 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



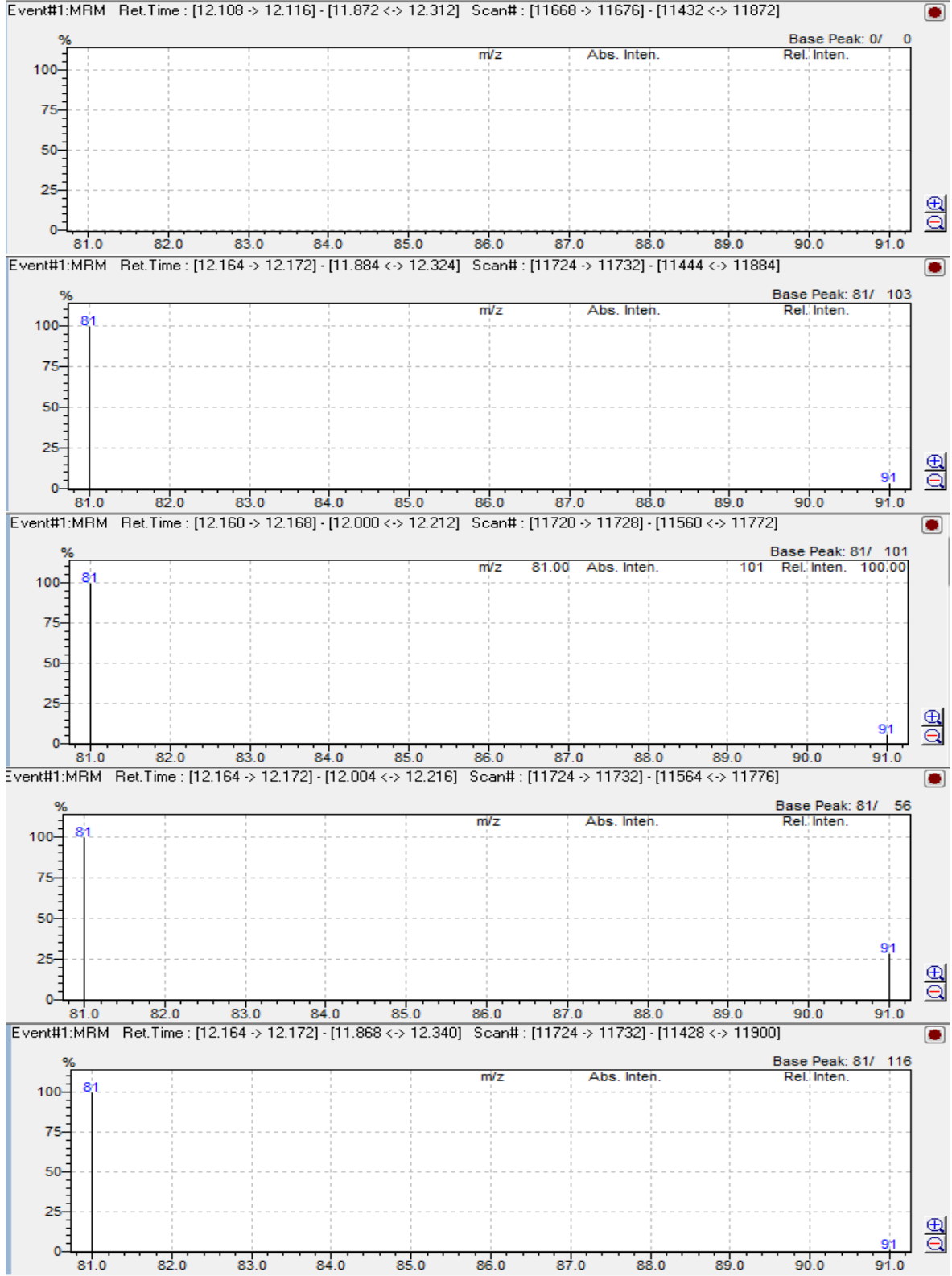
EK-80. 20 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) MAX. YOĞUNLUK – ZAMAN GRAFİKLERİ:



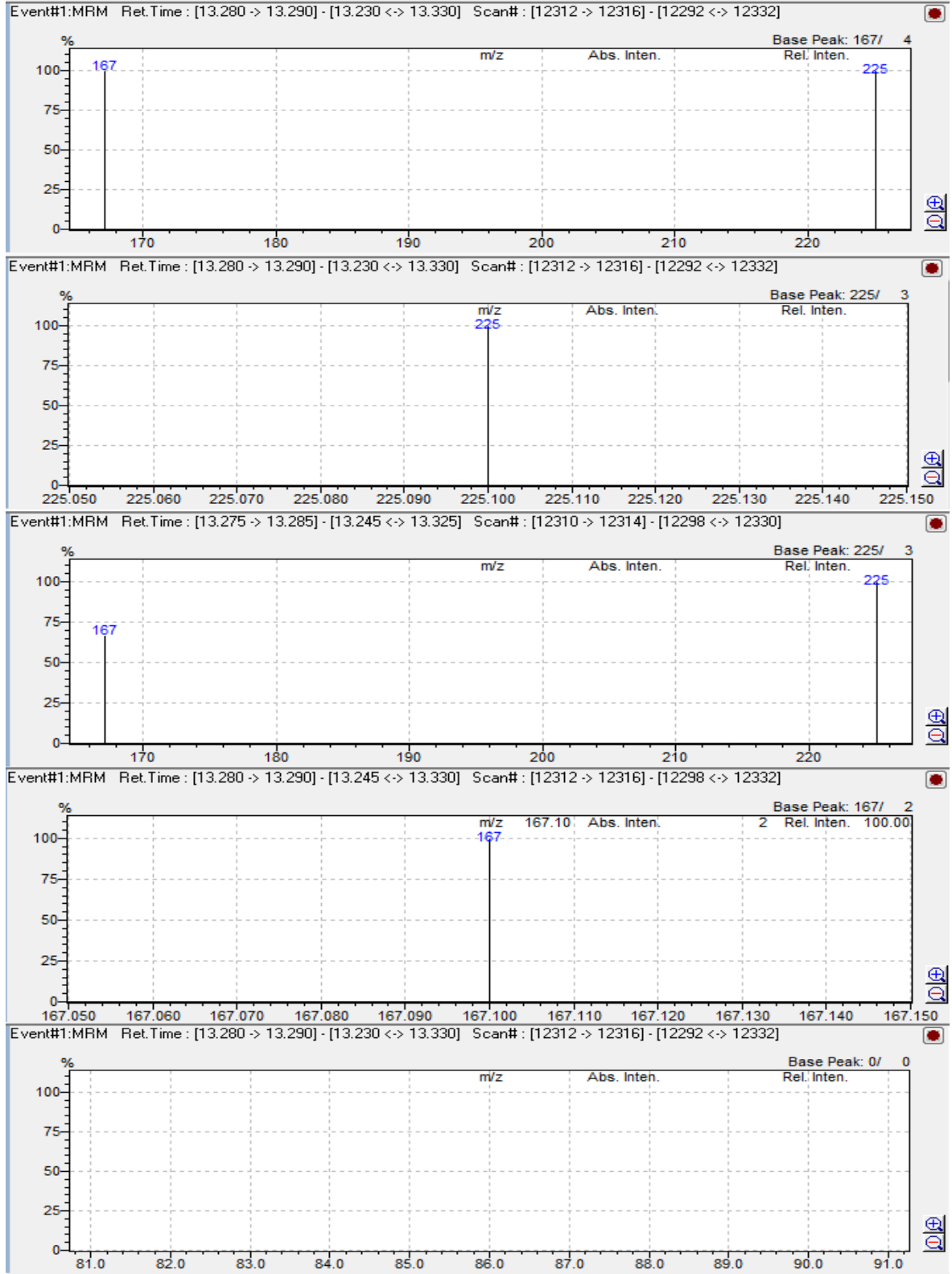
EK-81. 1 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



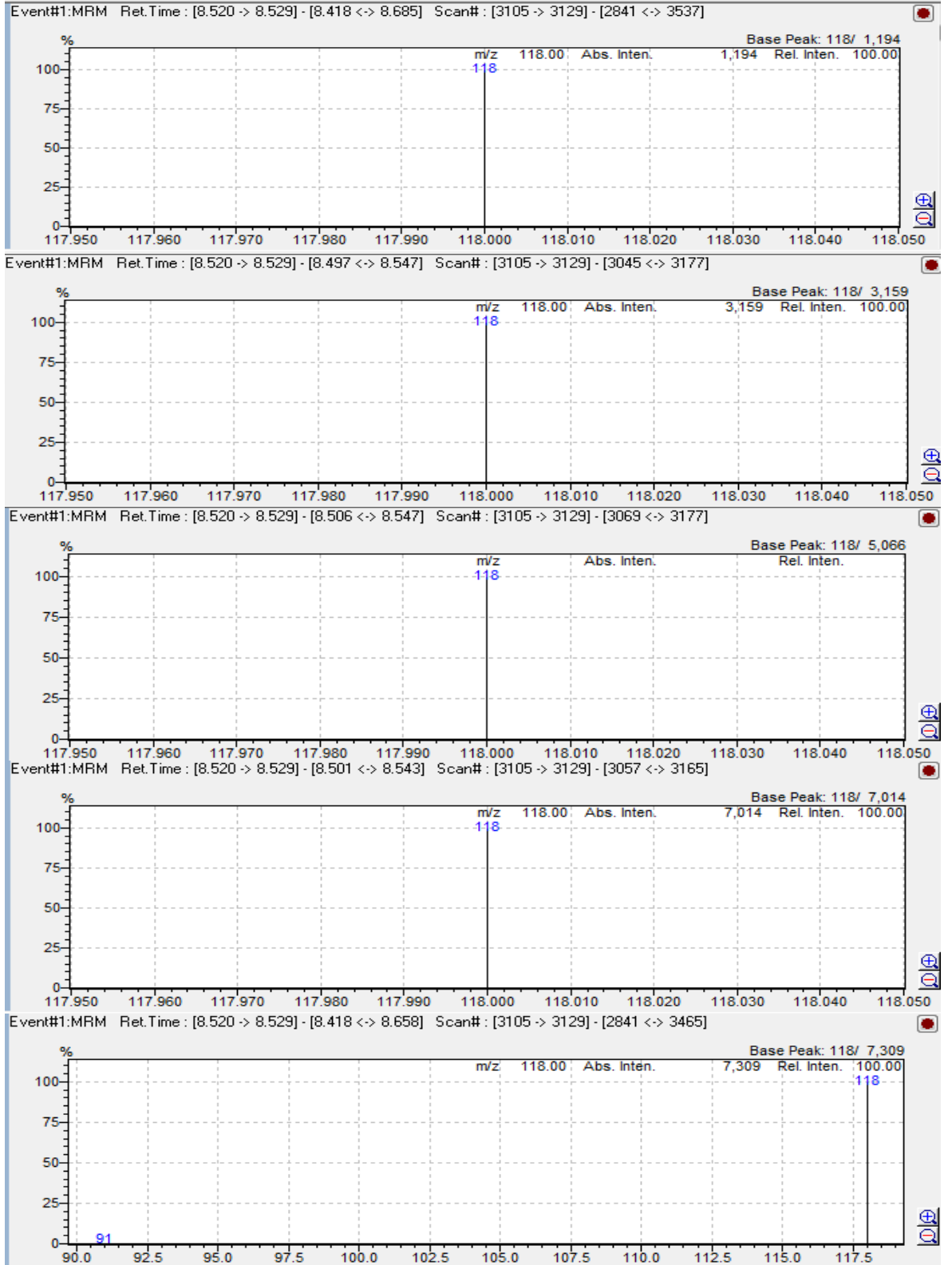
EK-82. 1 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



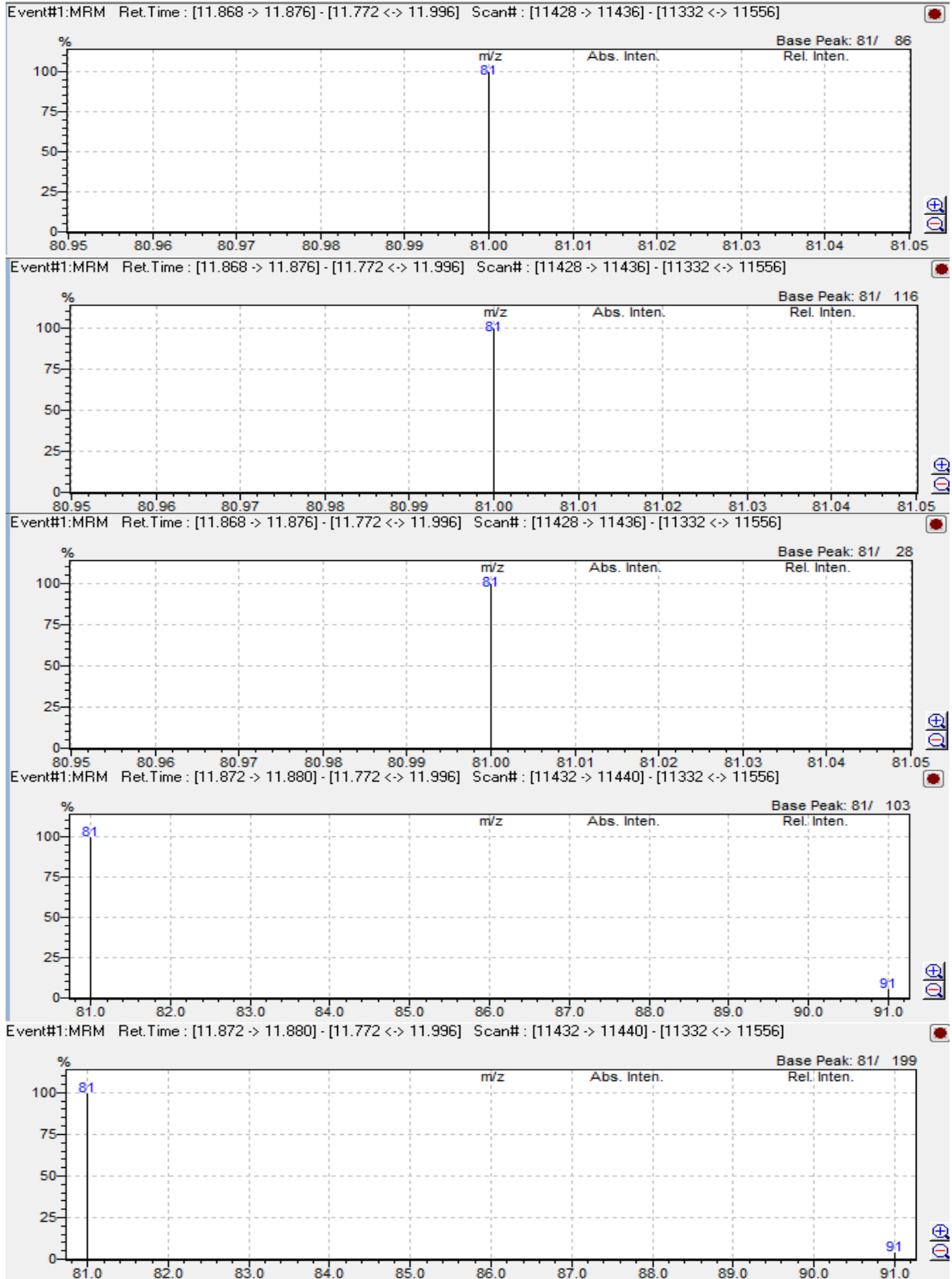
EK-83. 1 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



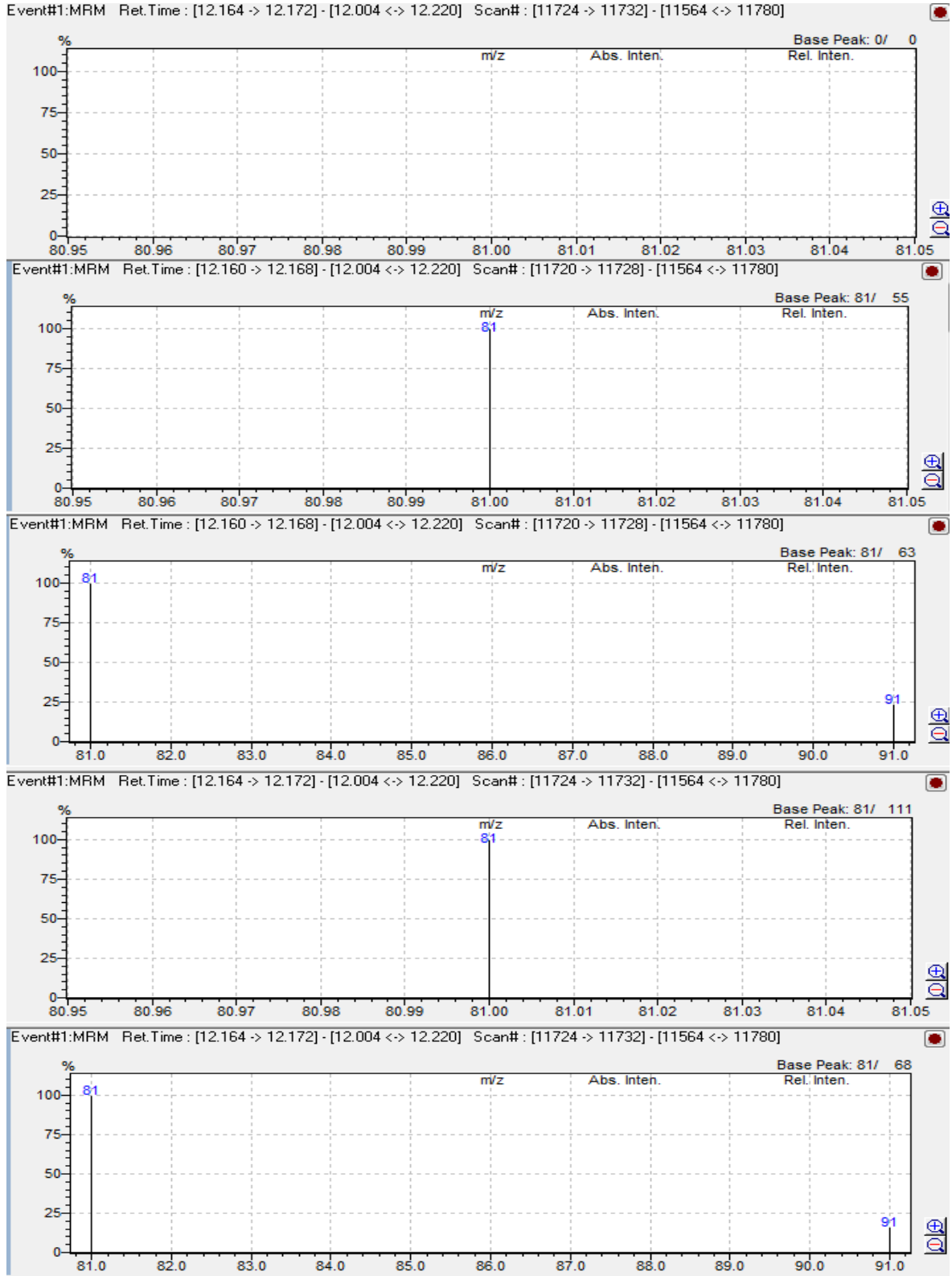
EK-84. 1 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



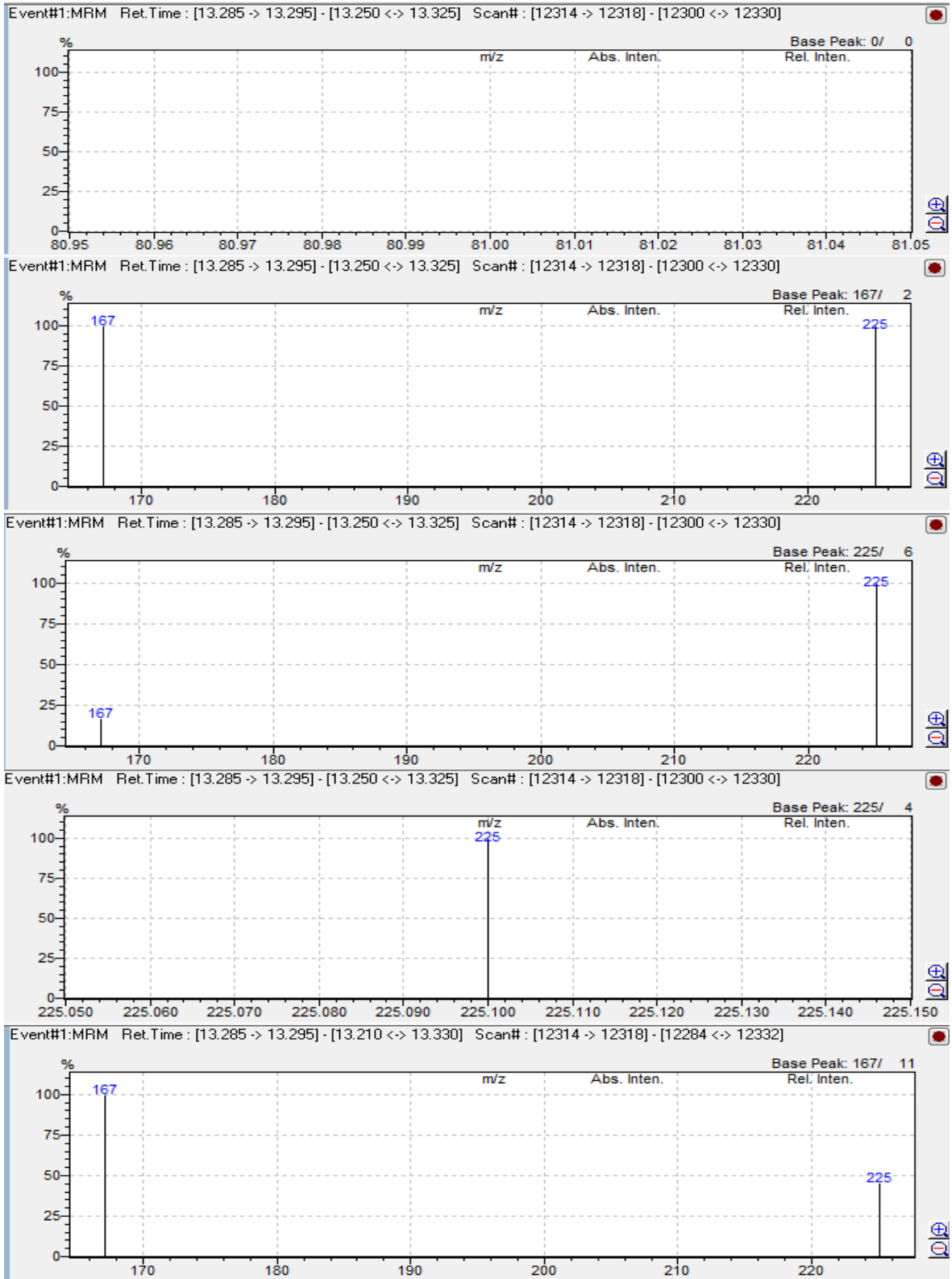
EK-85. 2 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



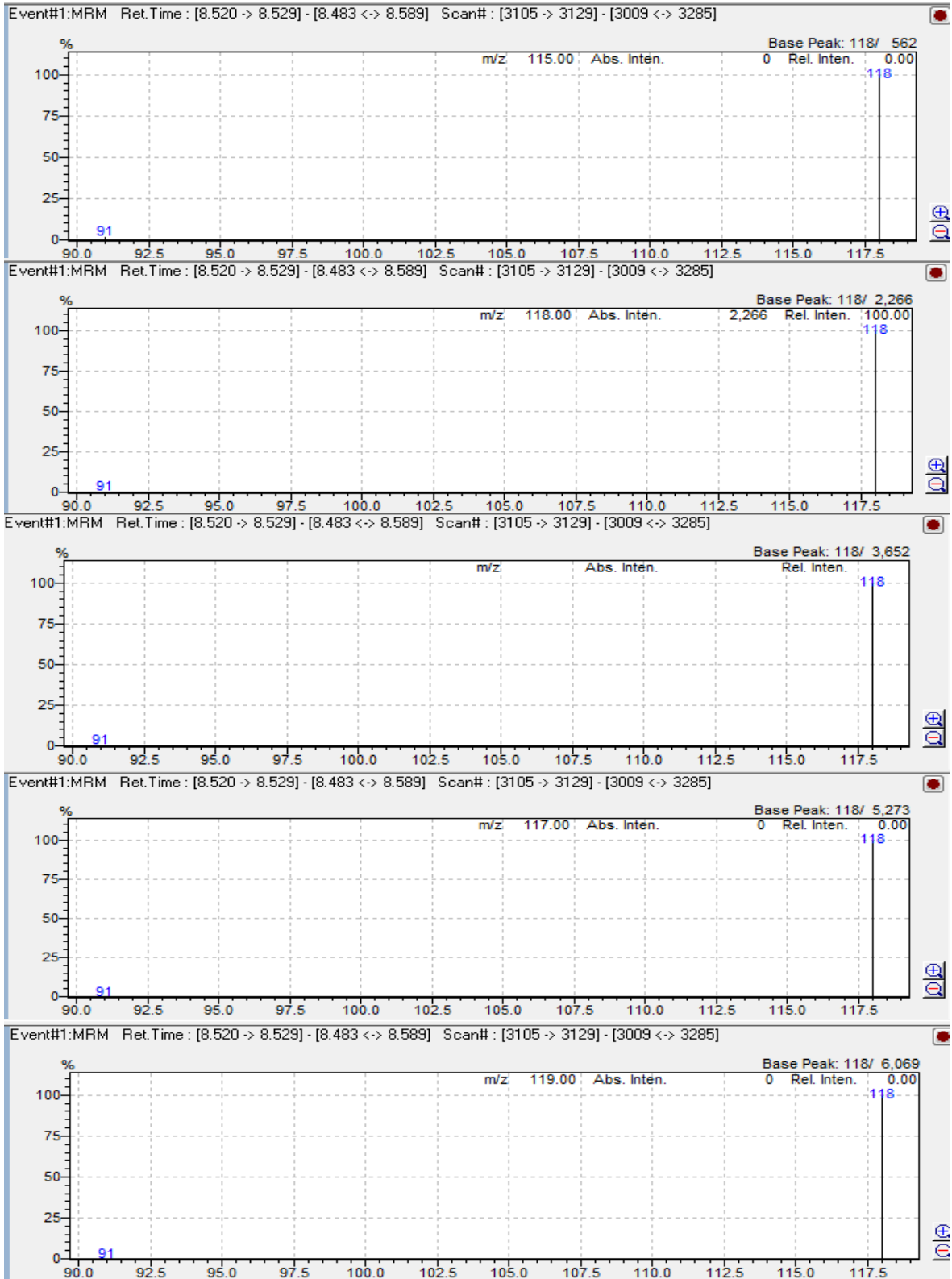
EK-86. 2 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



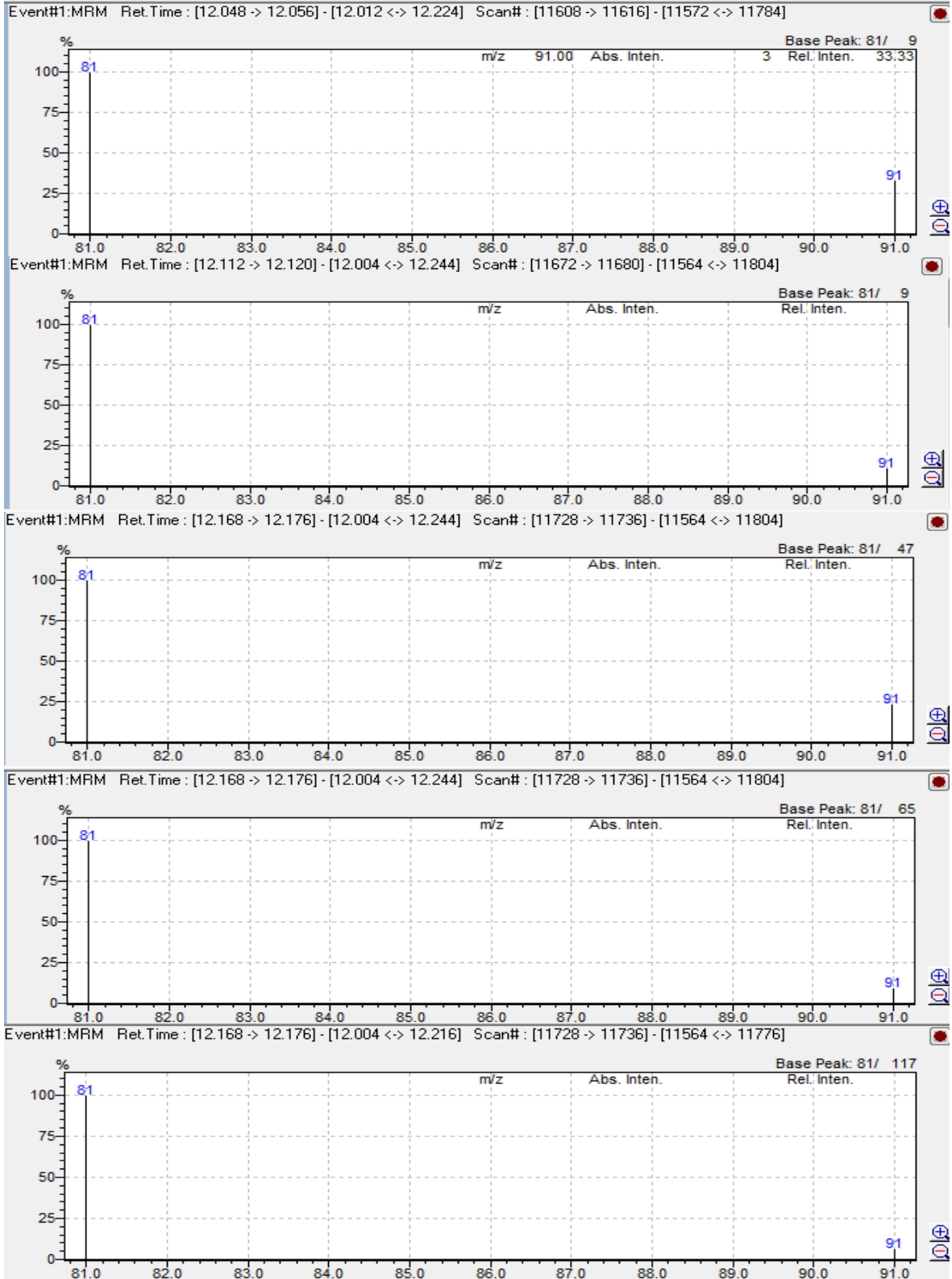
EK-87. 2 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



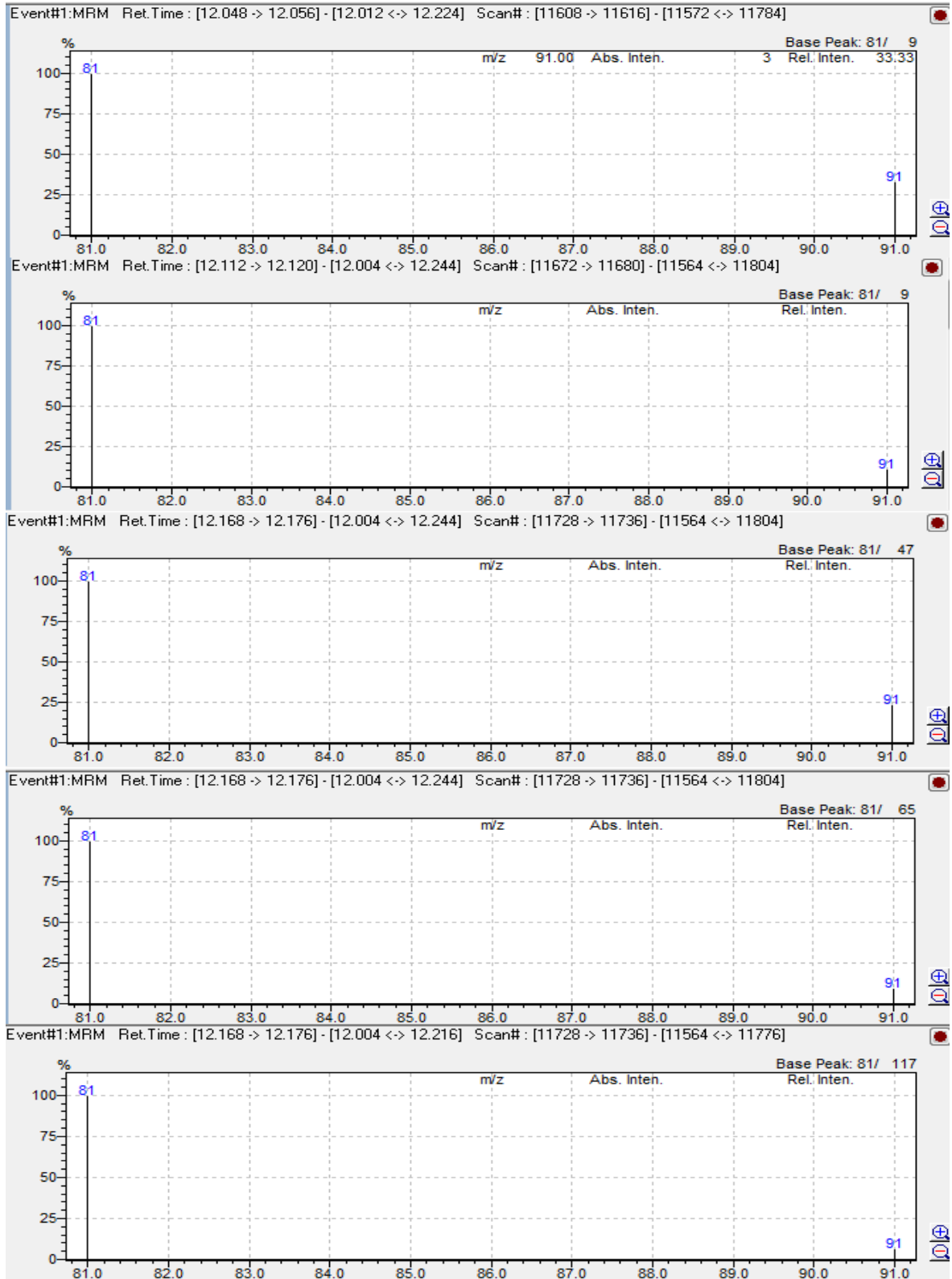
EK-88. 2 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



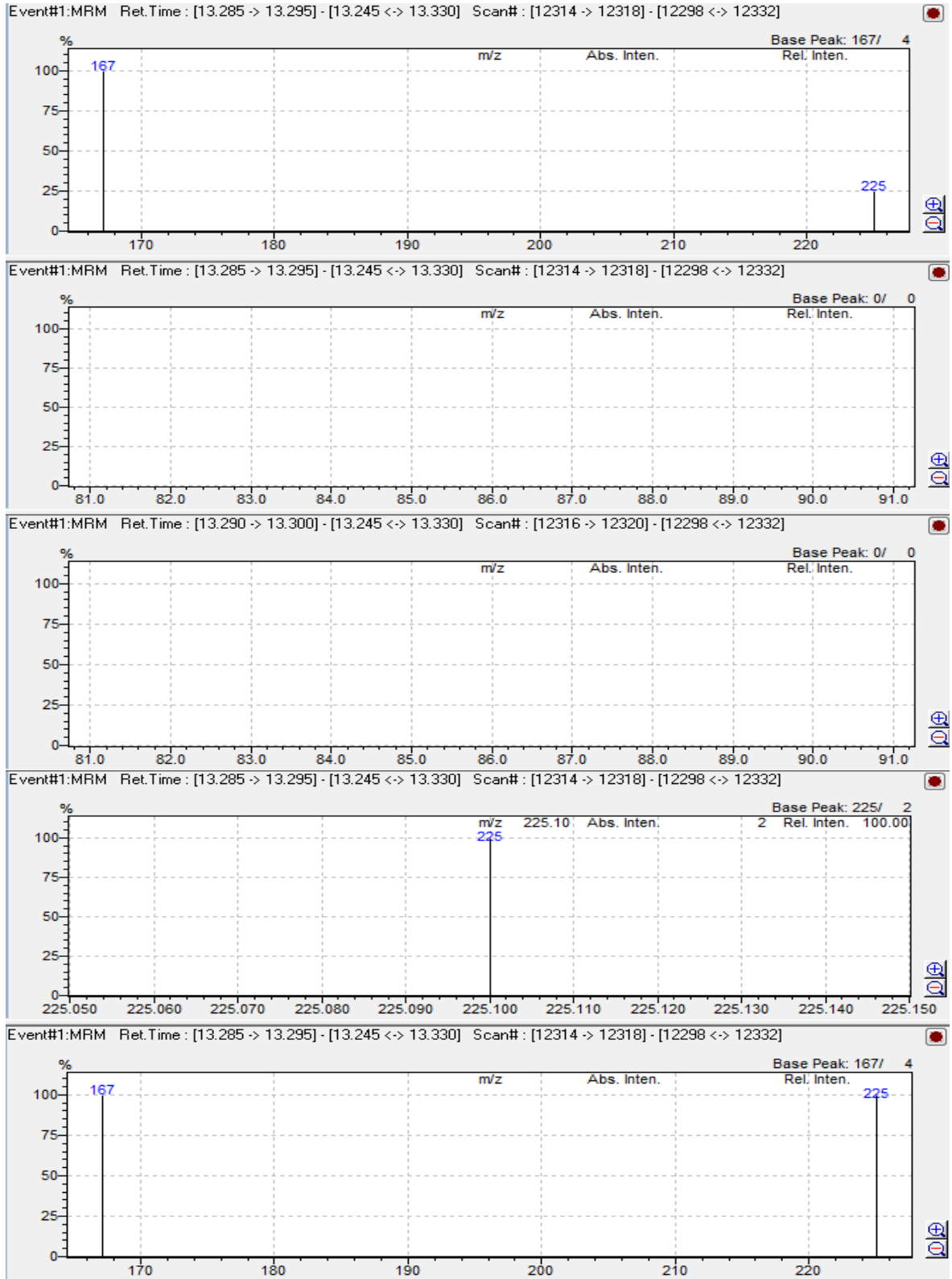
EK-89. 3 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



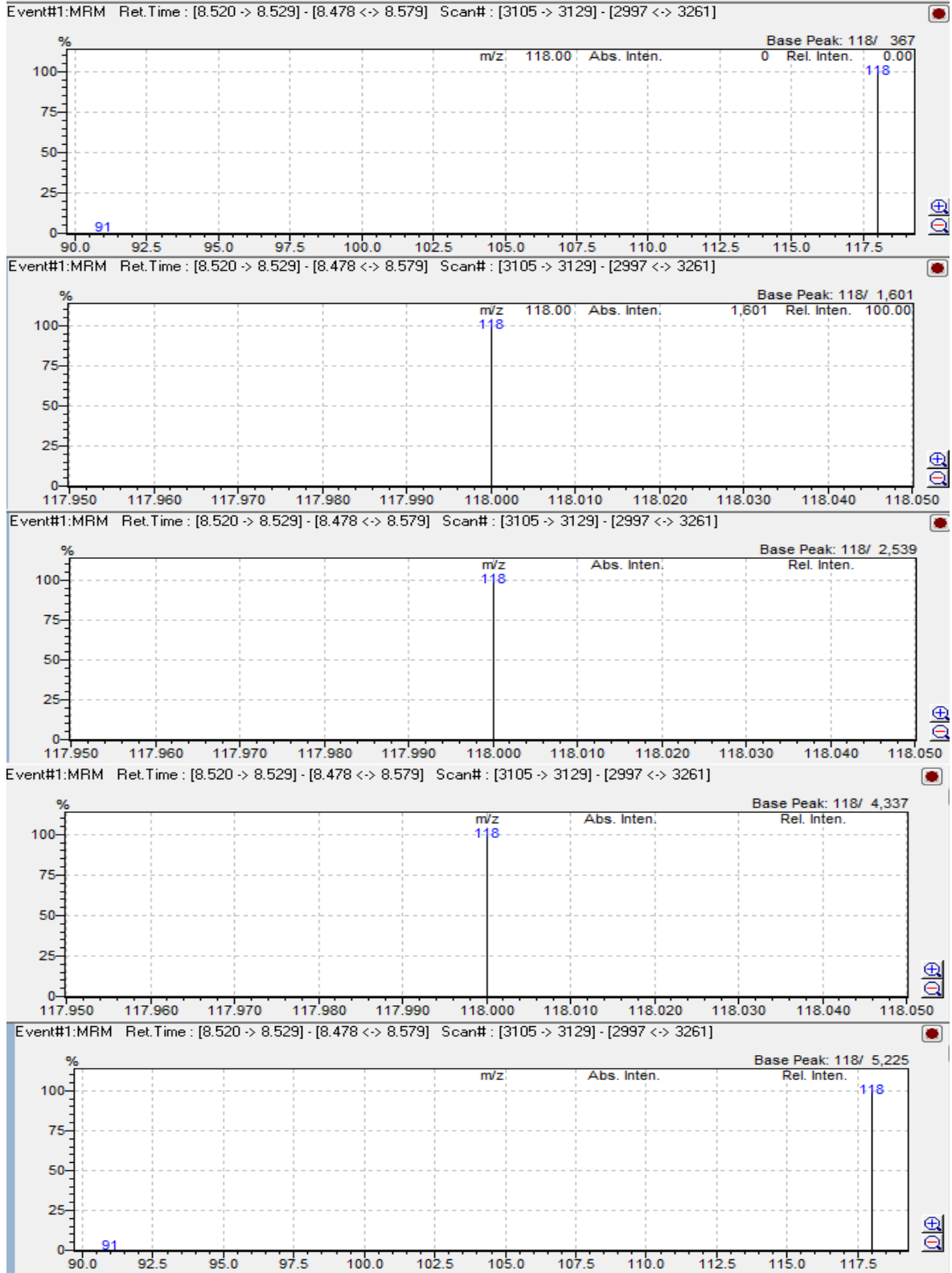
EK-90. 3 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



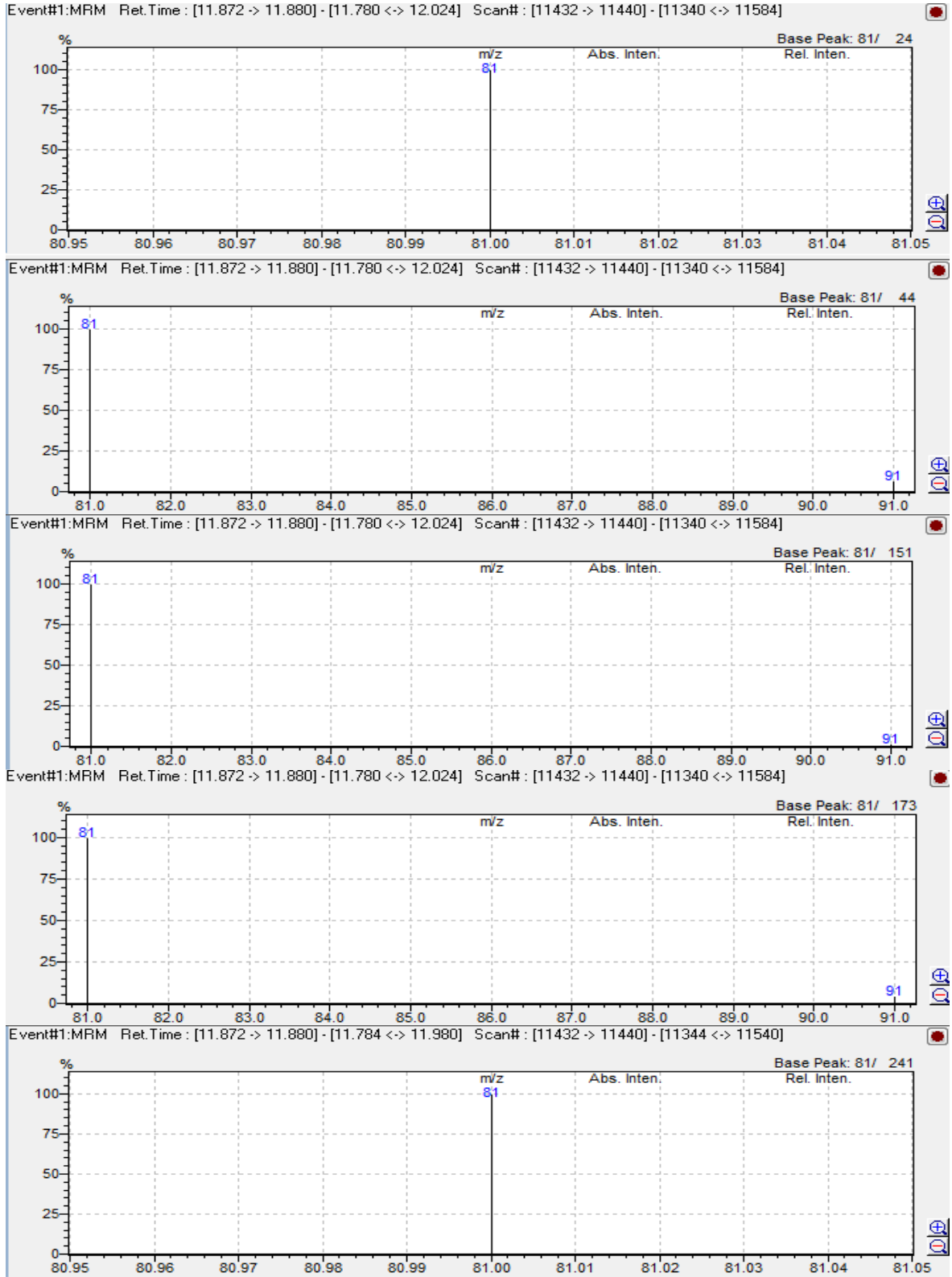
EK-91. 3 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



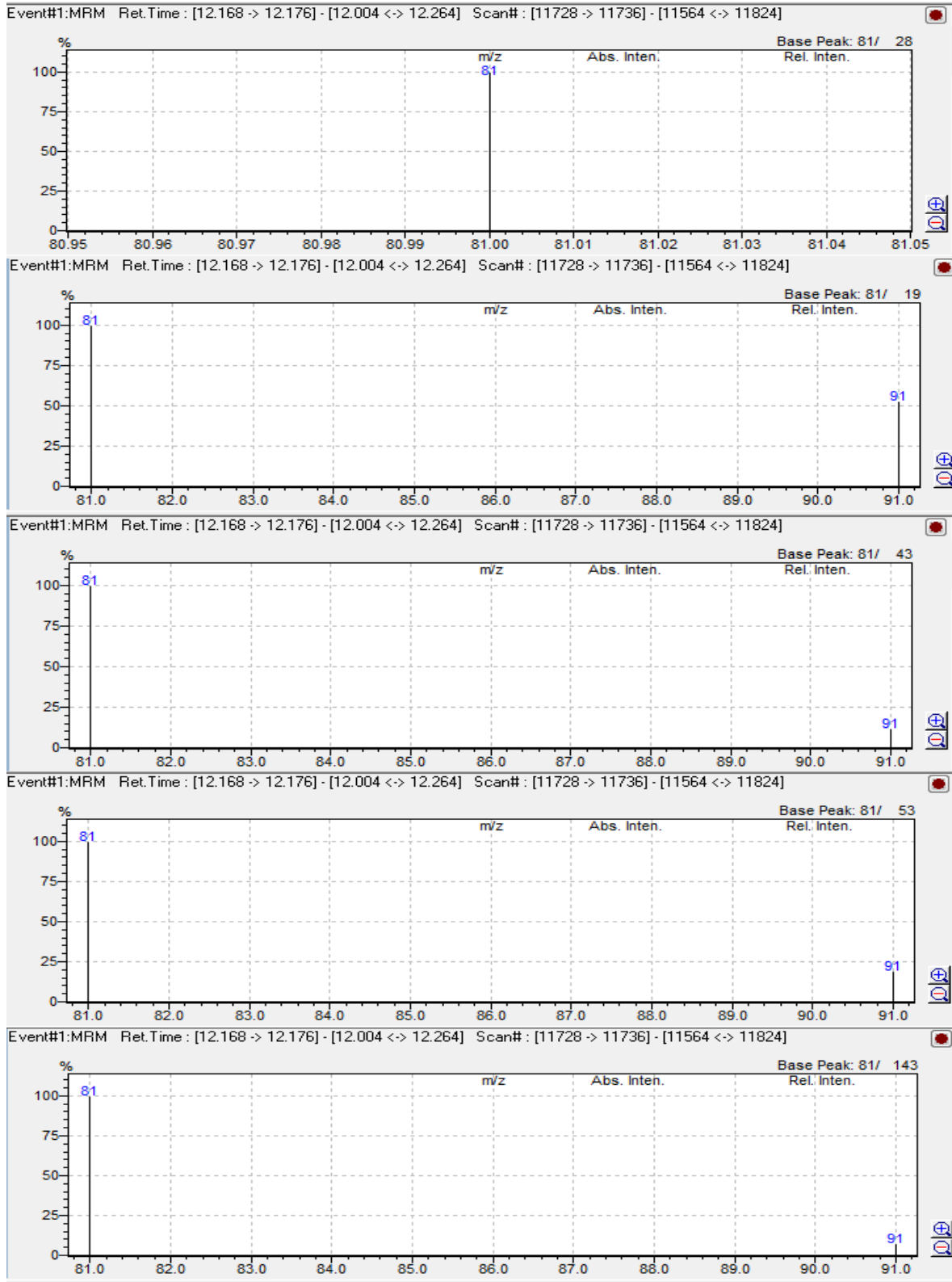
EK-92. 3 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



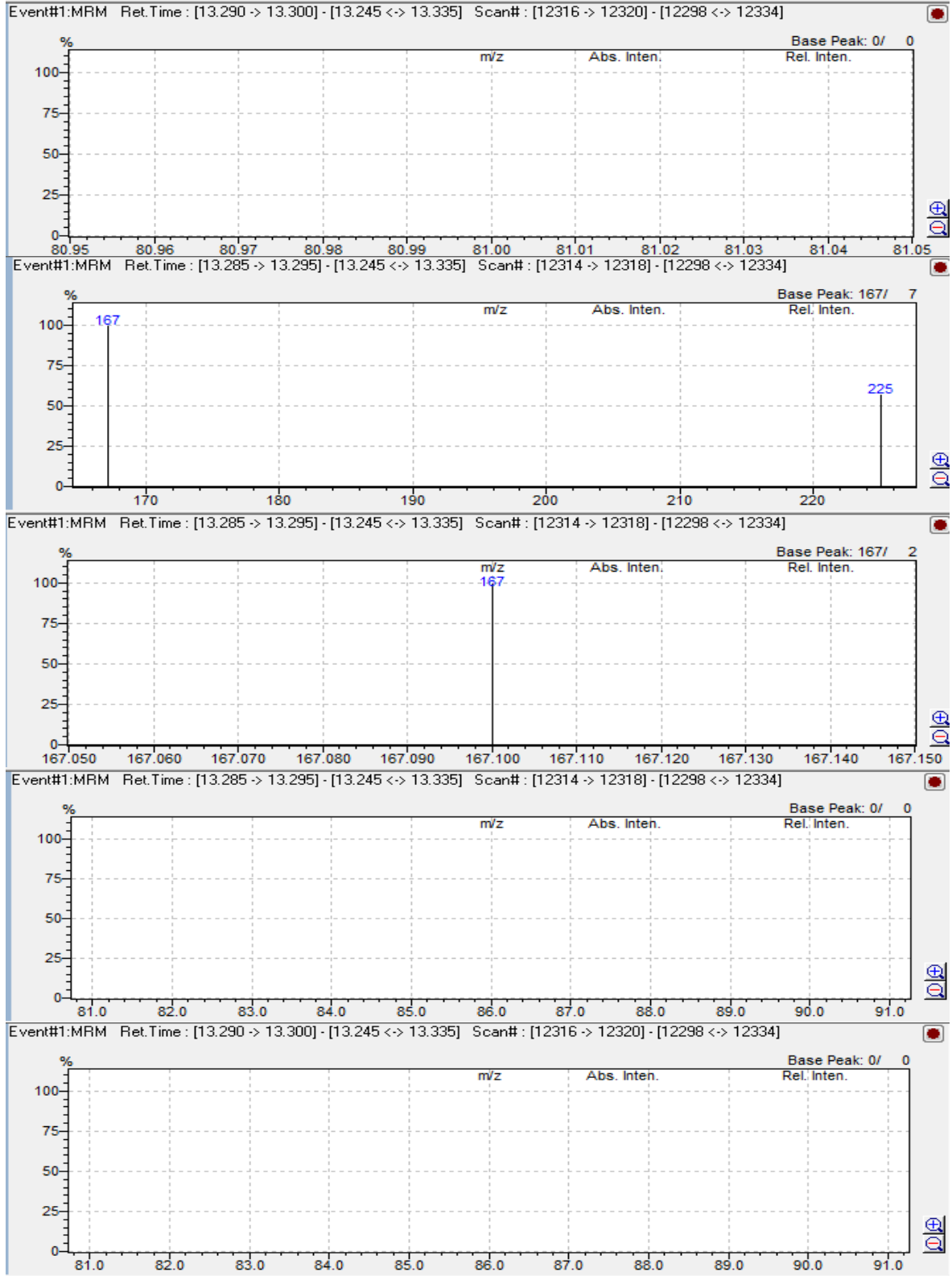
EK-93. 4 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



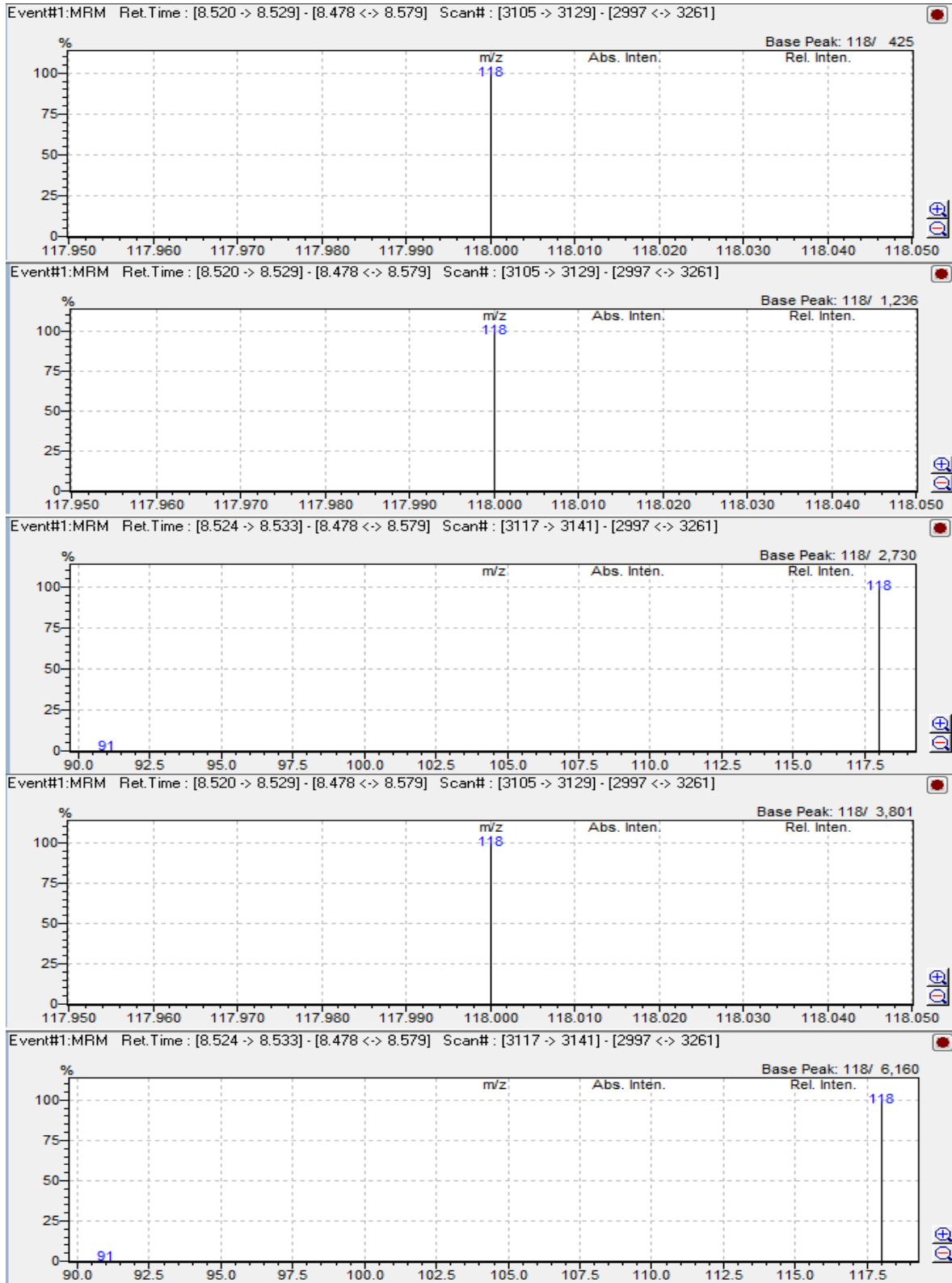
EK-94. 4 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



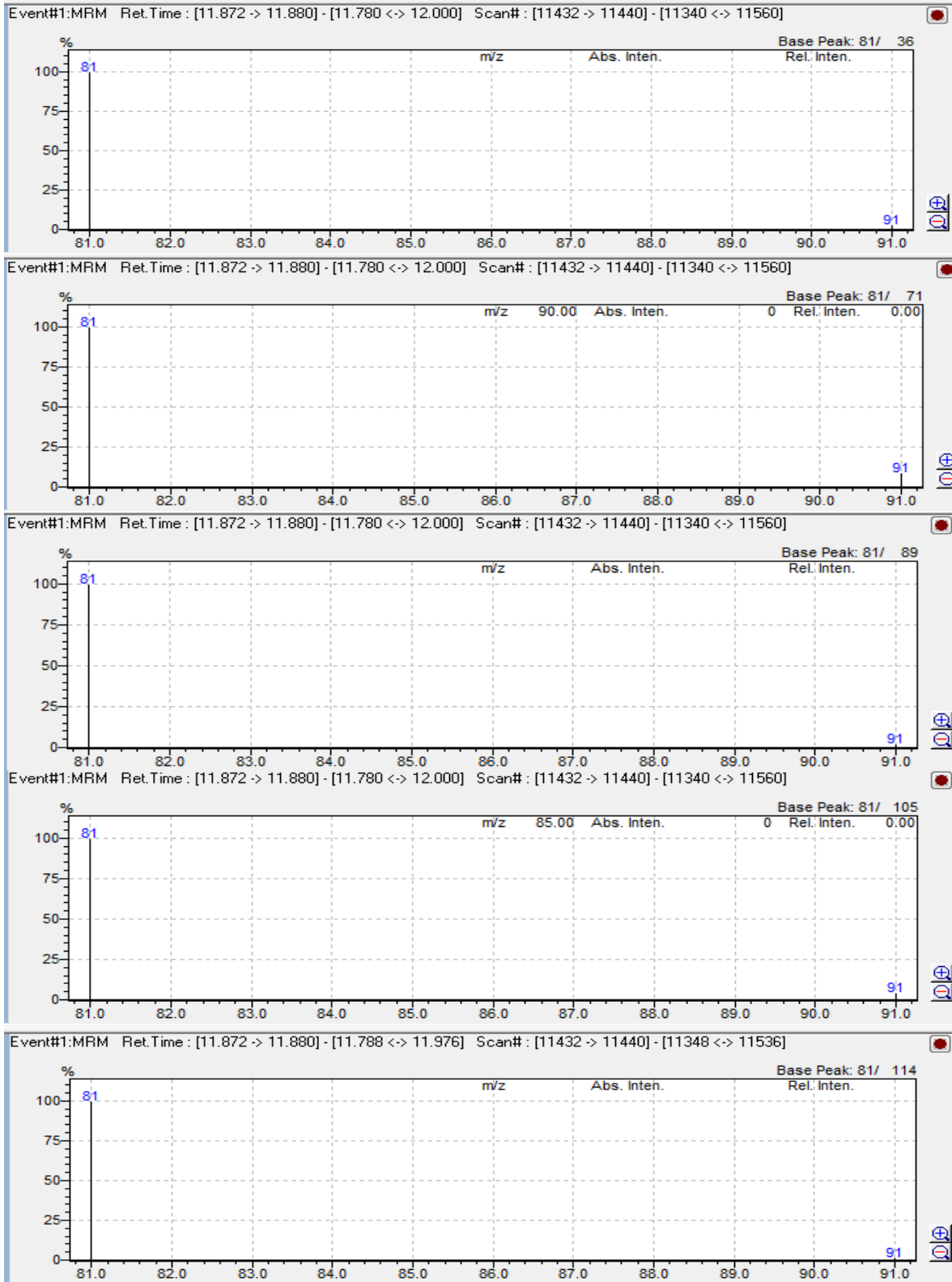
EK-95. 4 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



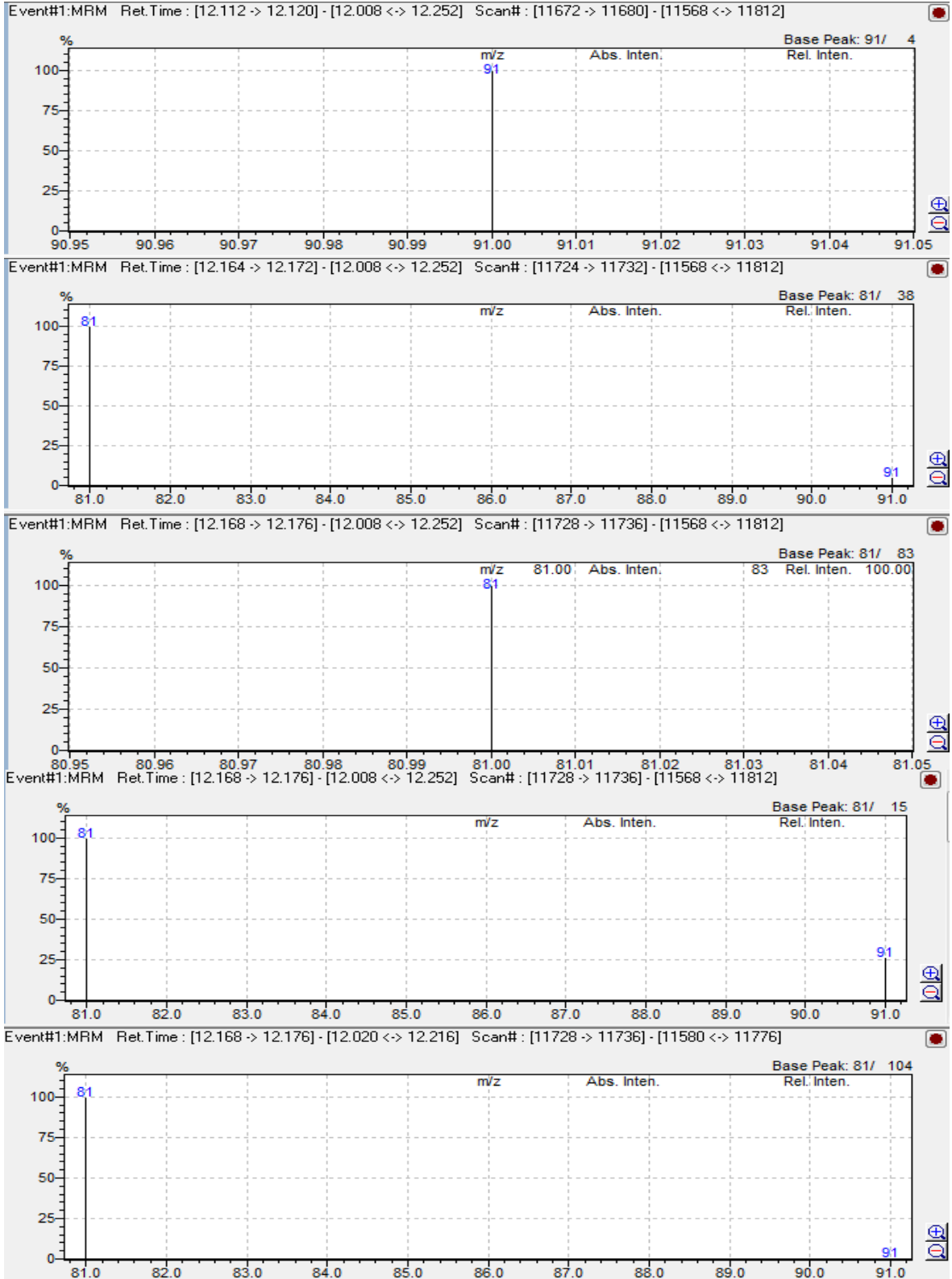
EK-96. 4 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



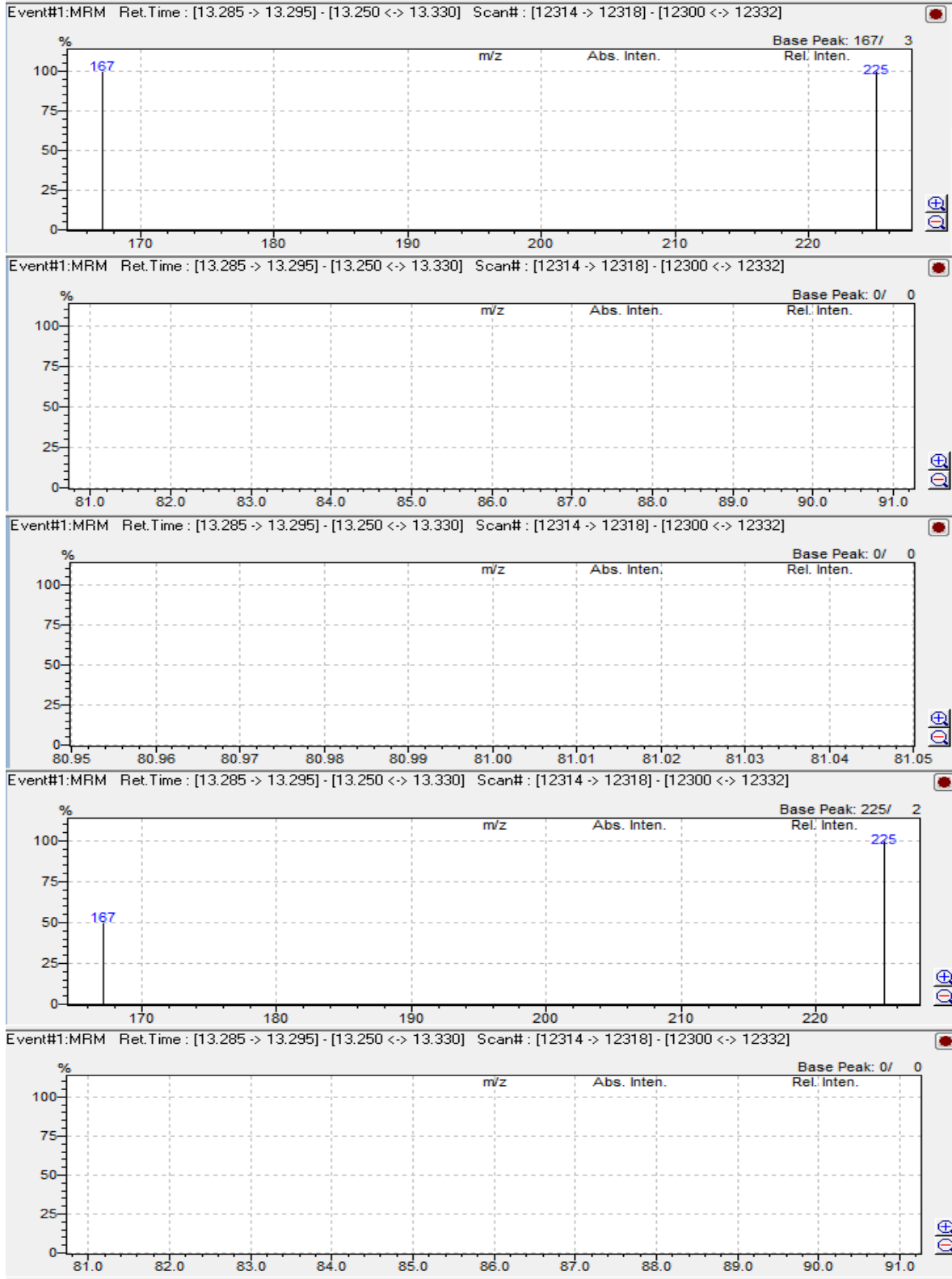
EK-97. 5 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



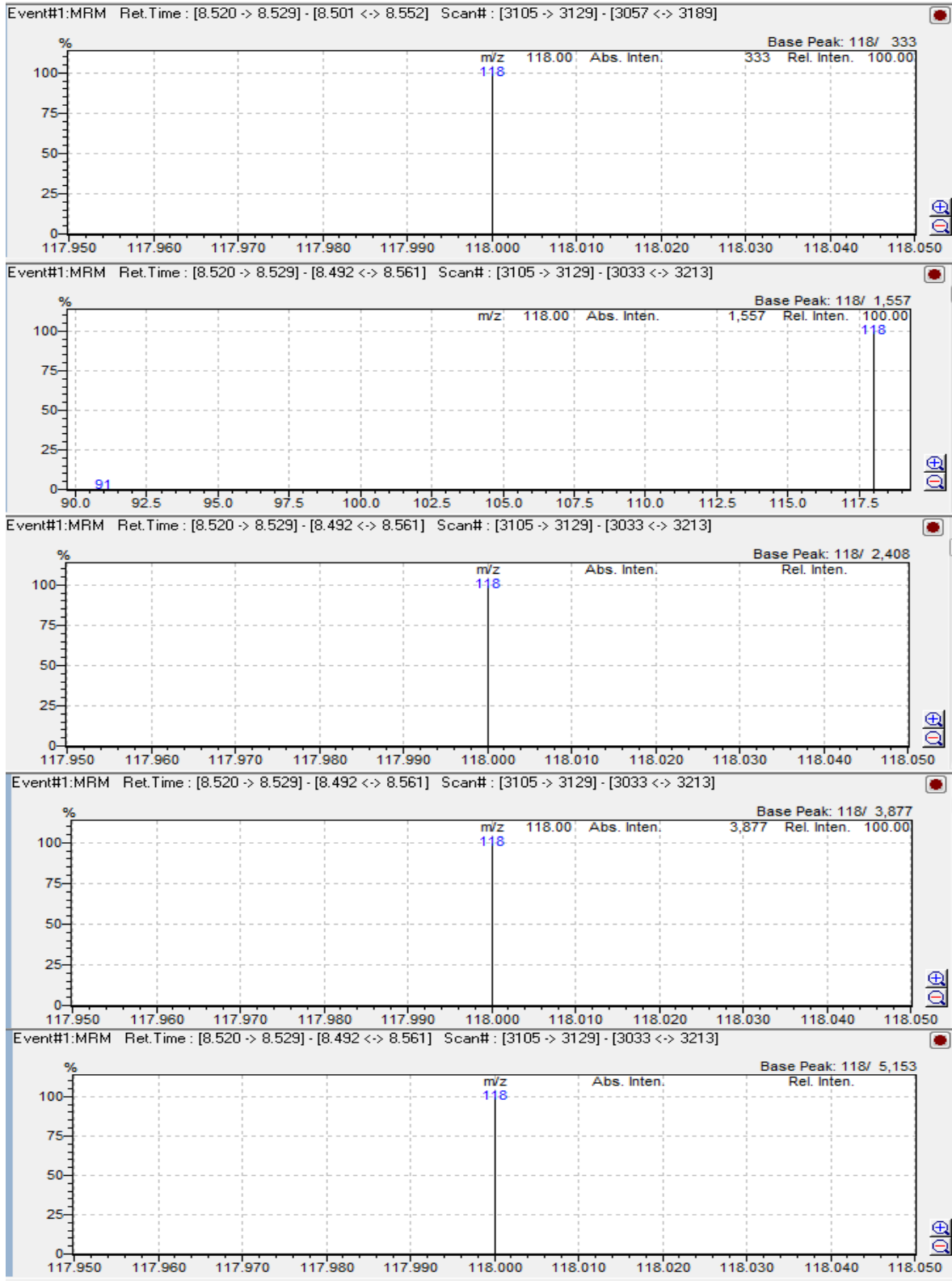
EK-98. 5 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



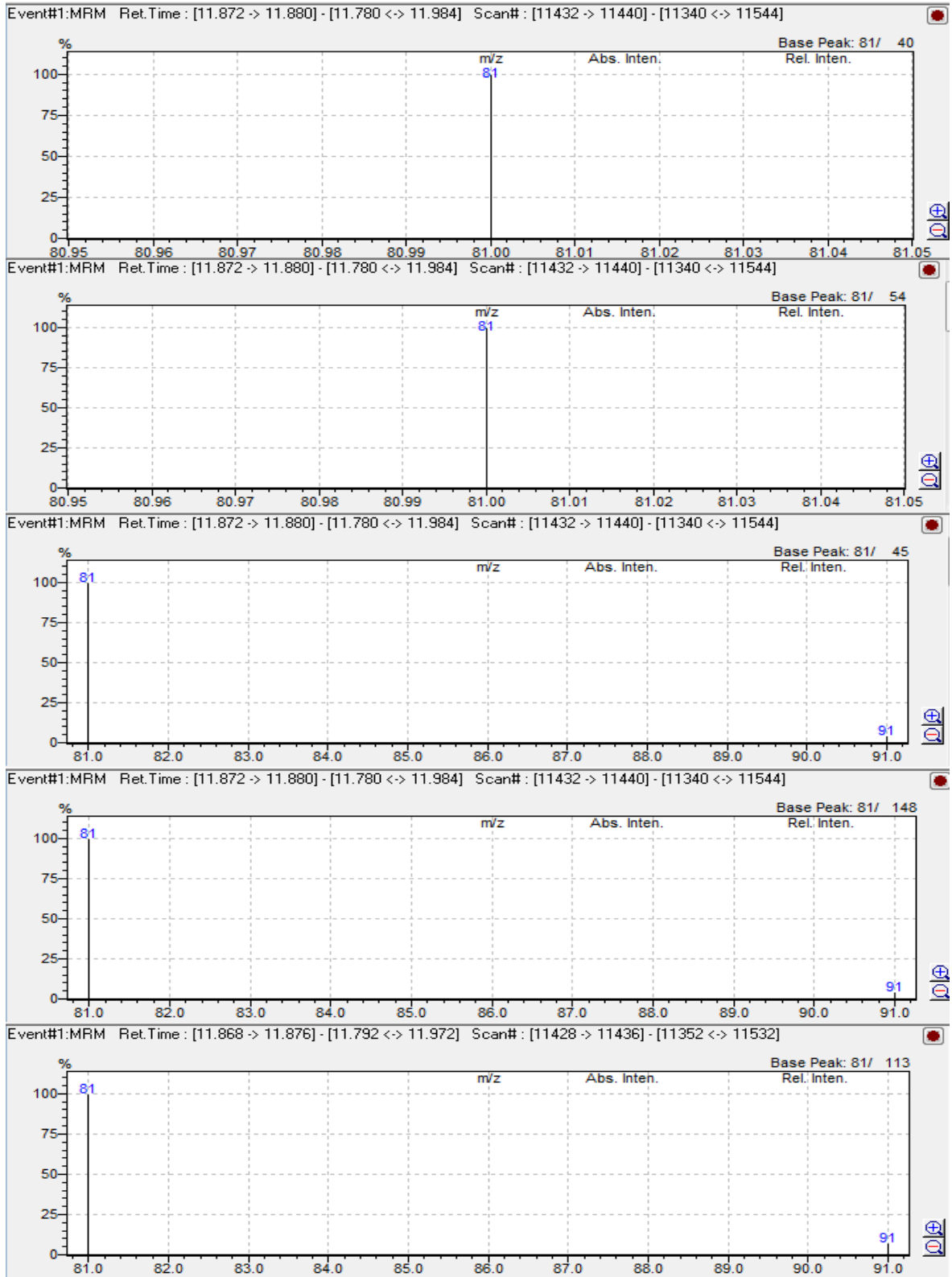
EK-99. 5 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



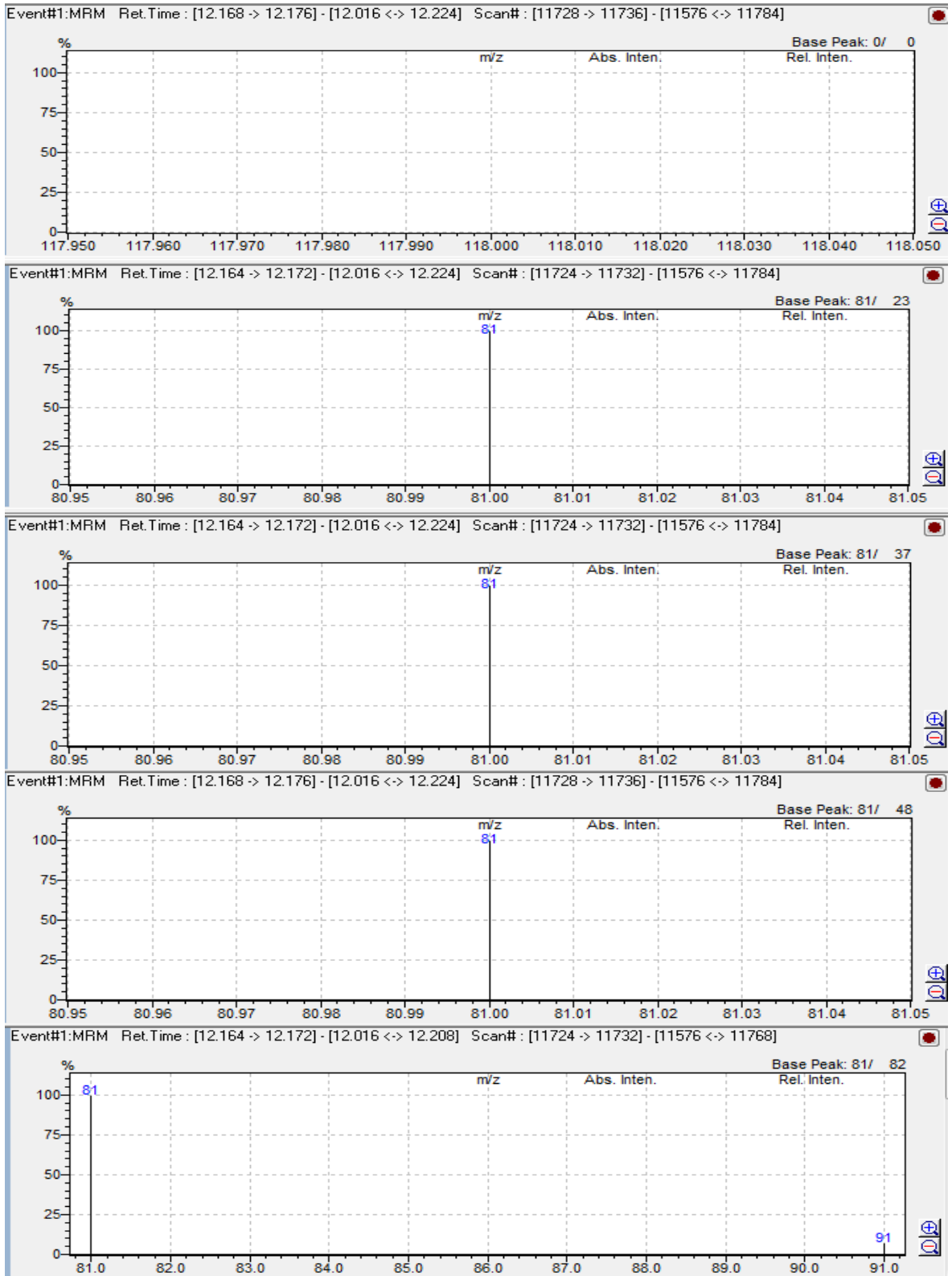
EK-100. 5 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



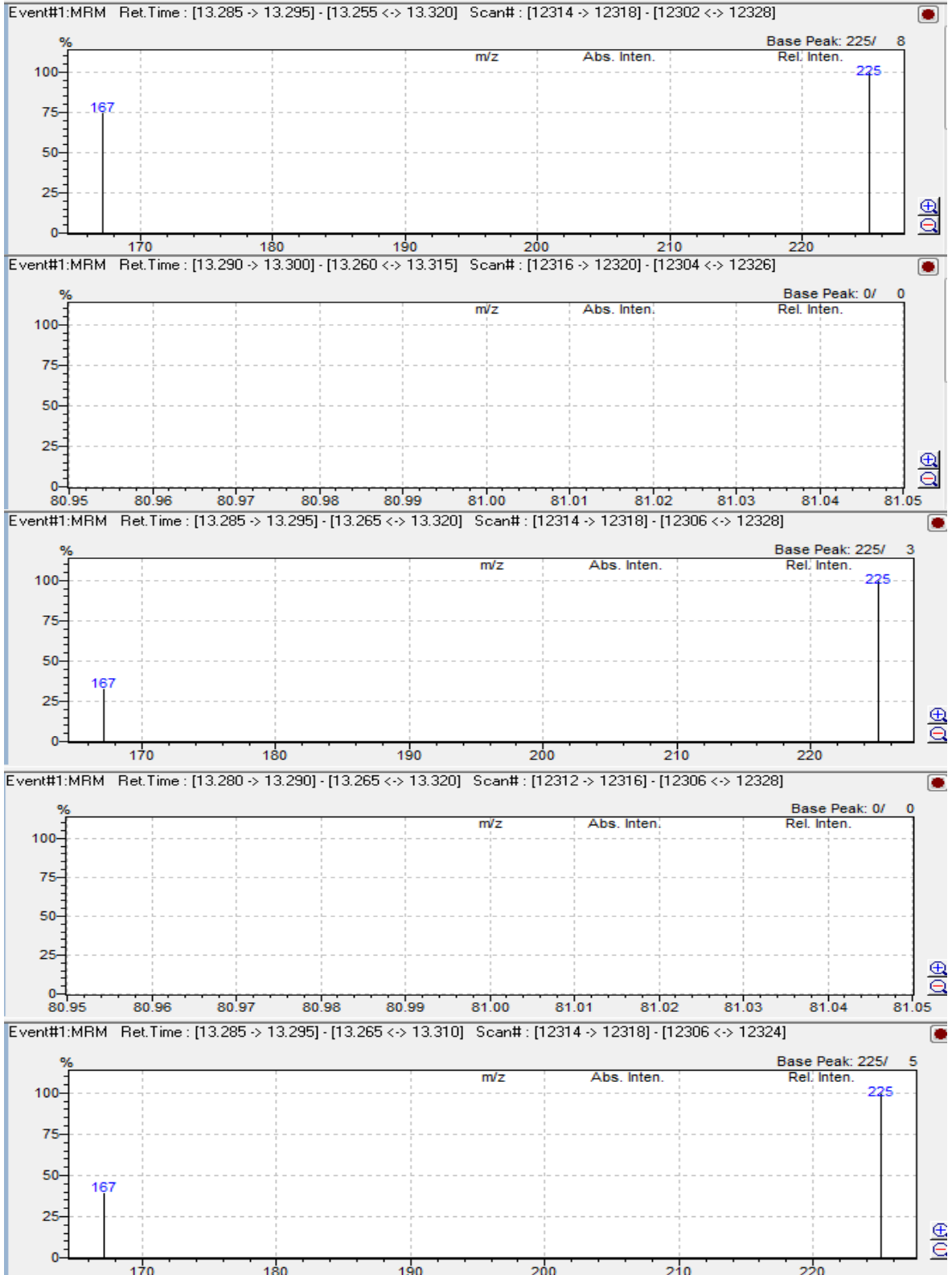
EK-101. 6 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



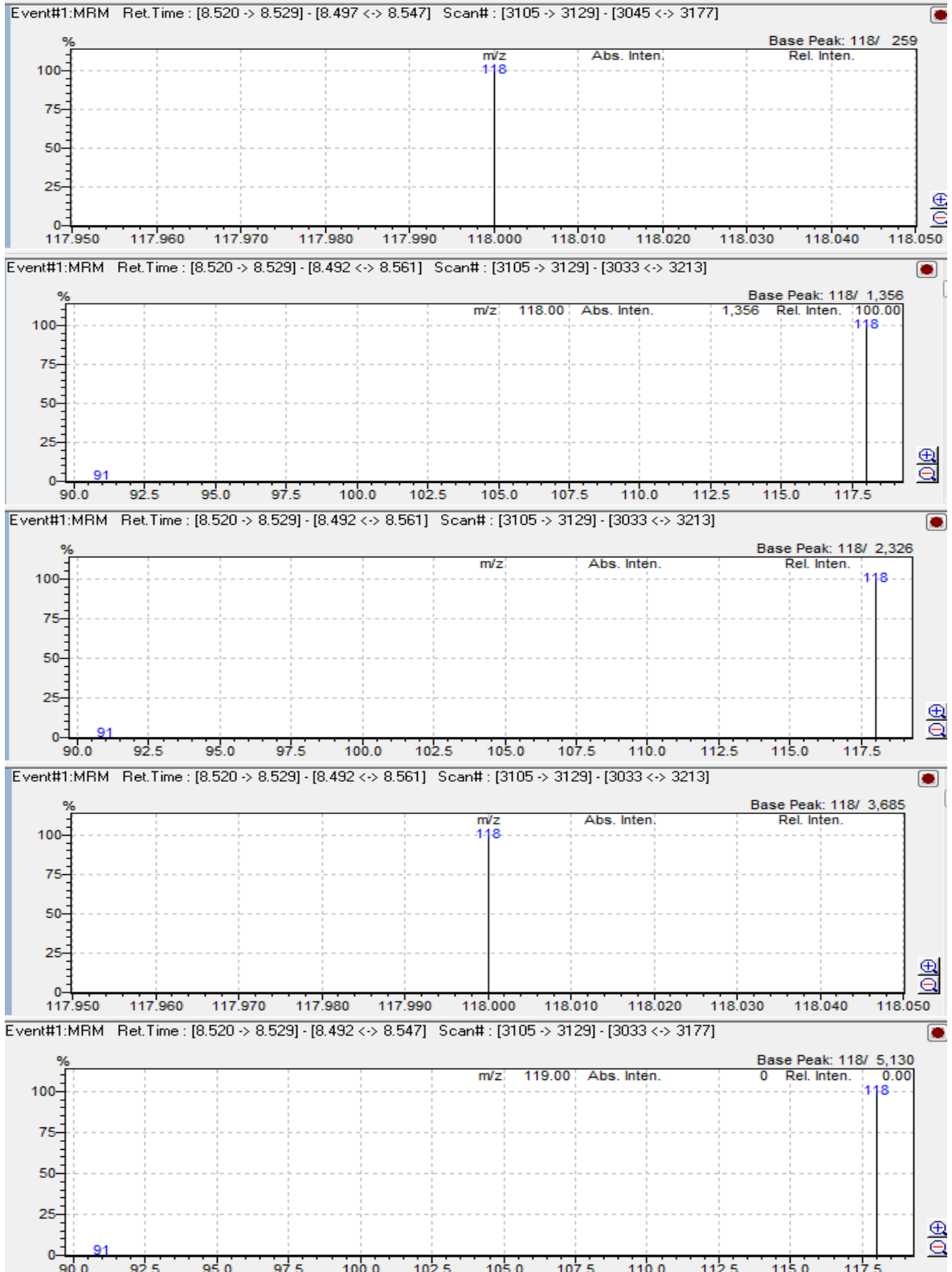
EK-102. 6 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



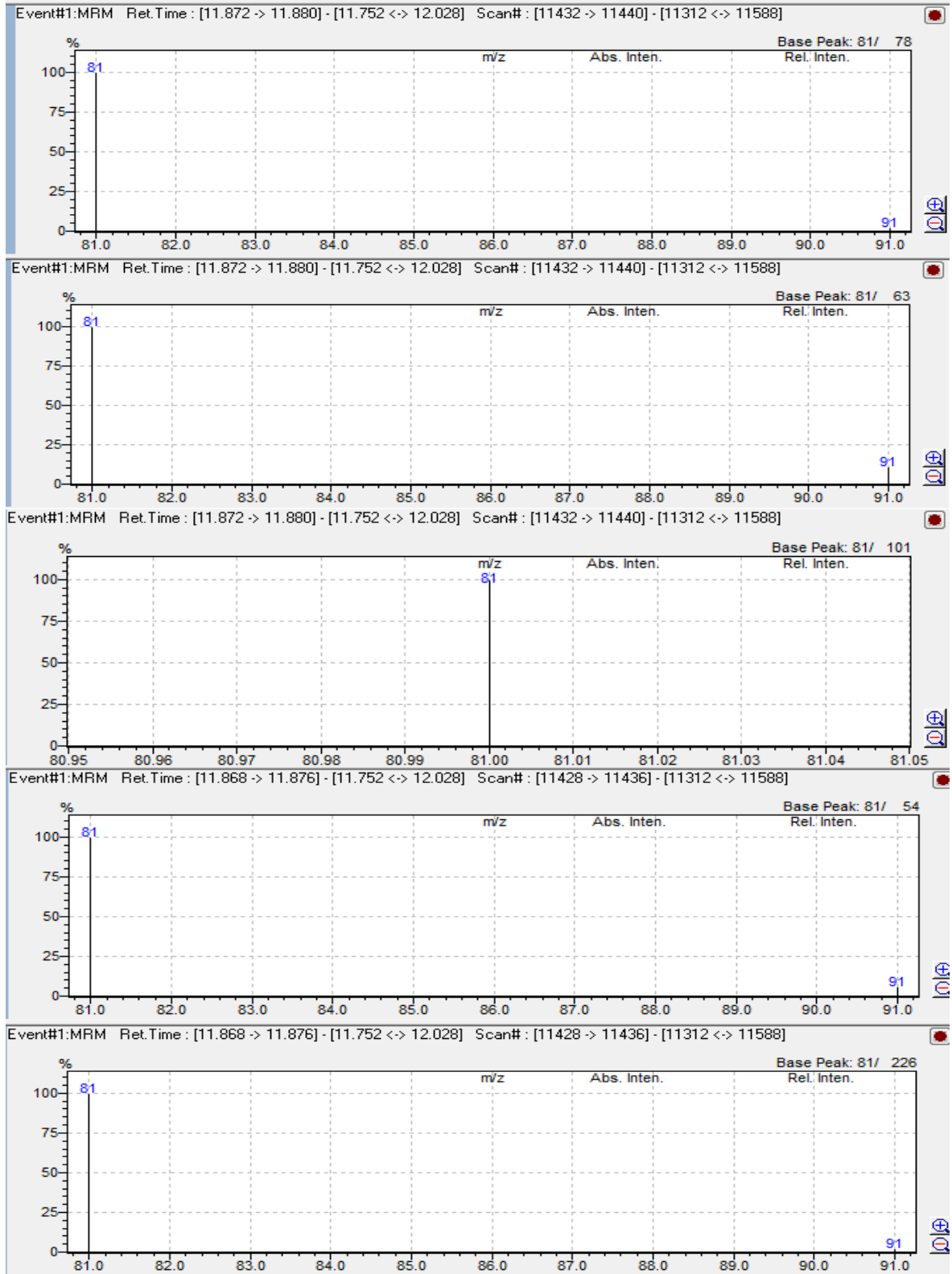
EK-103. 6 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



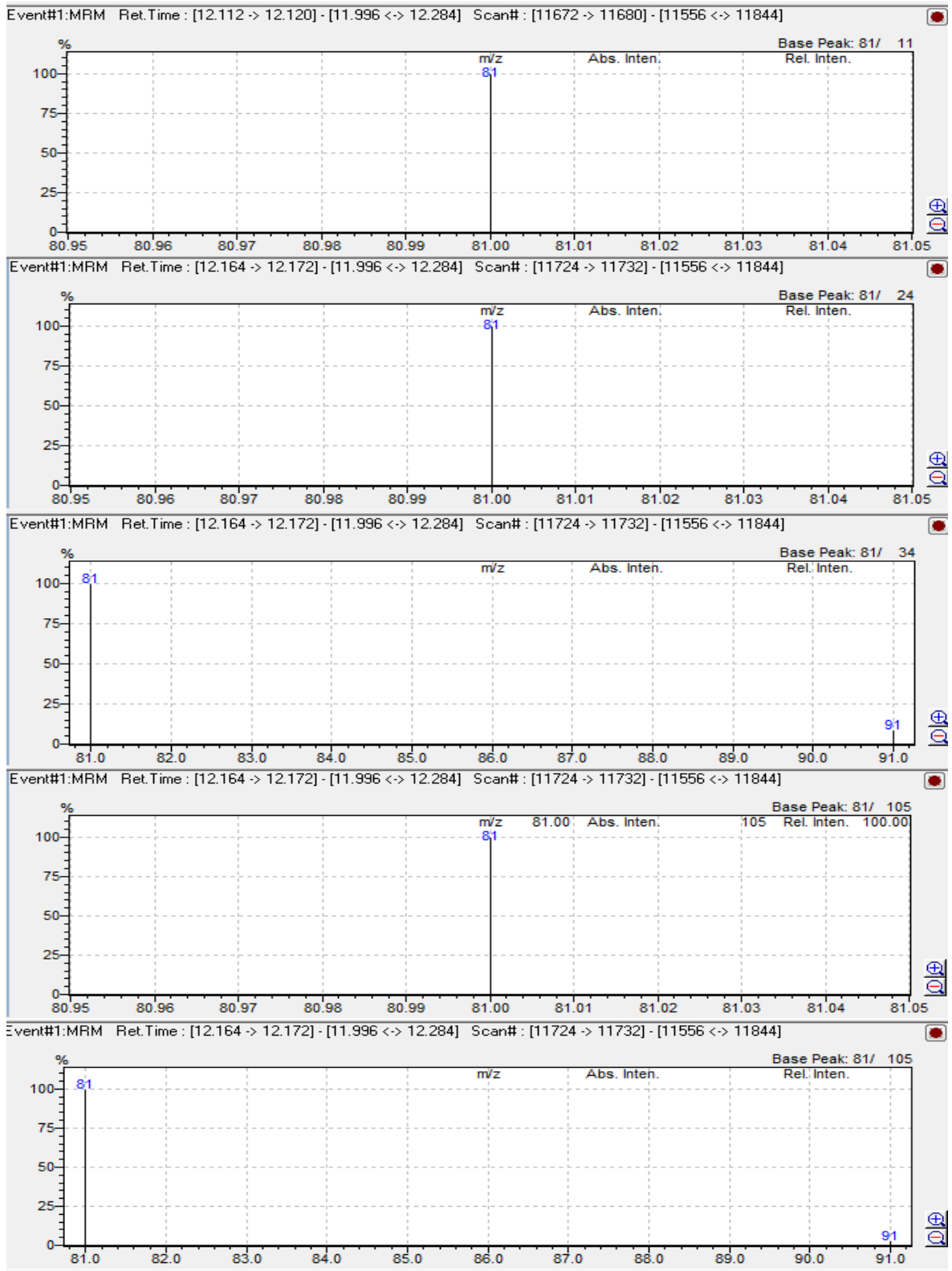
EK-104. 6 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



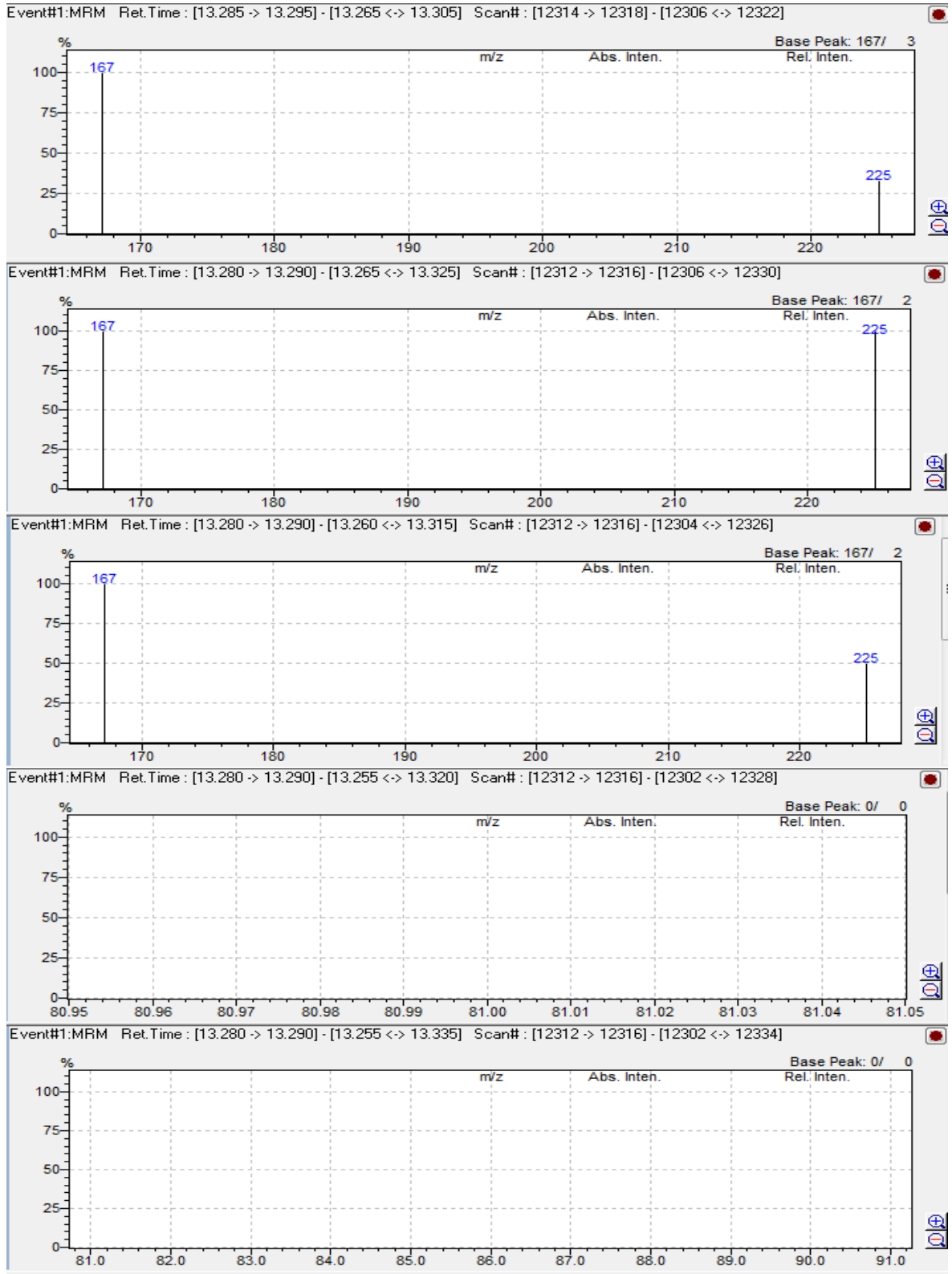
EK-105. 7 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



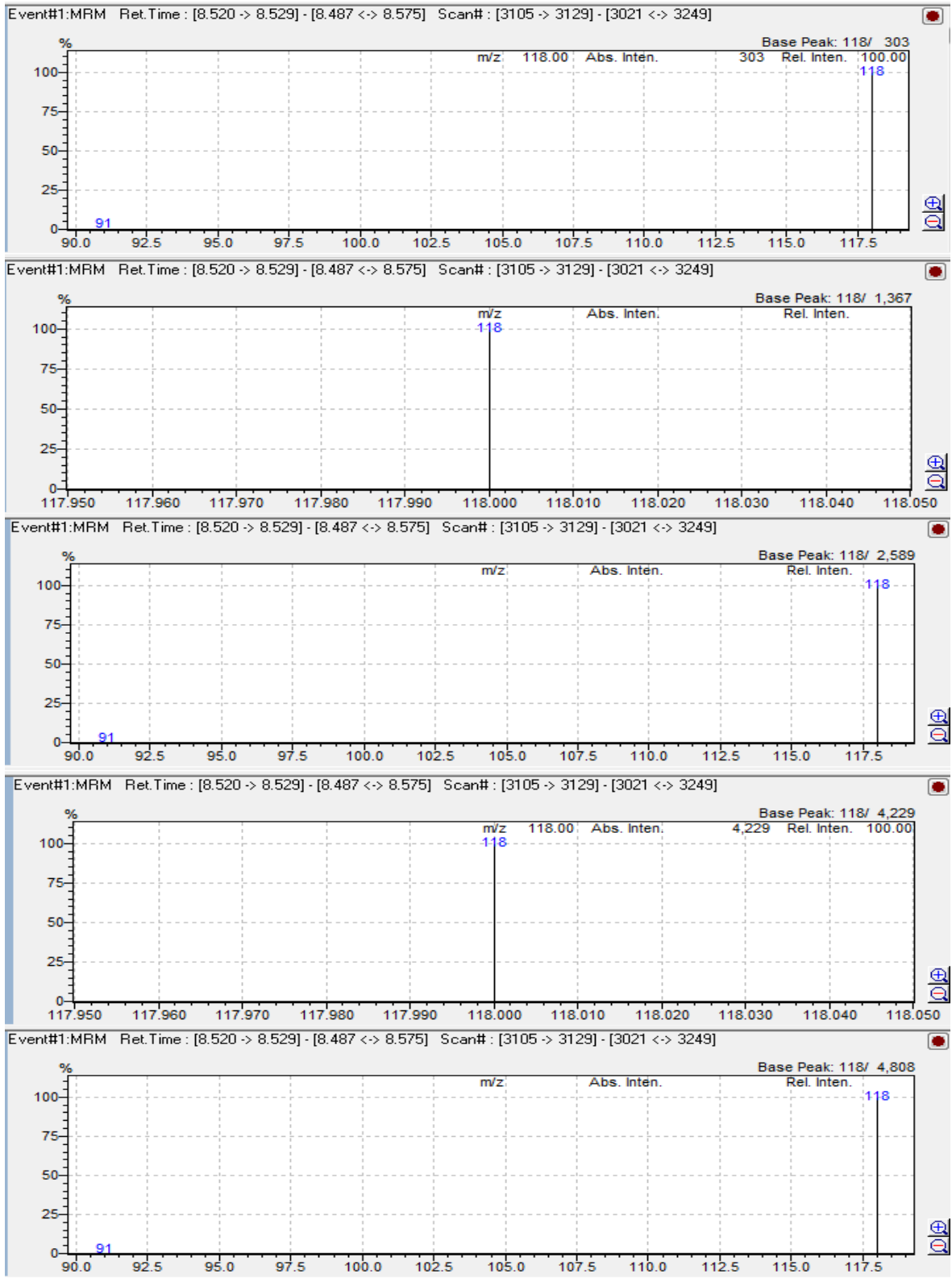
EK-106. 7 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



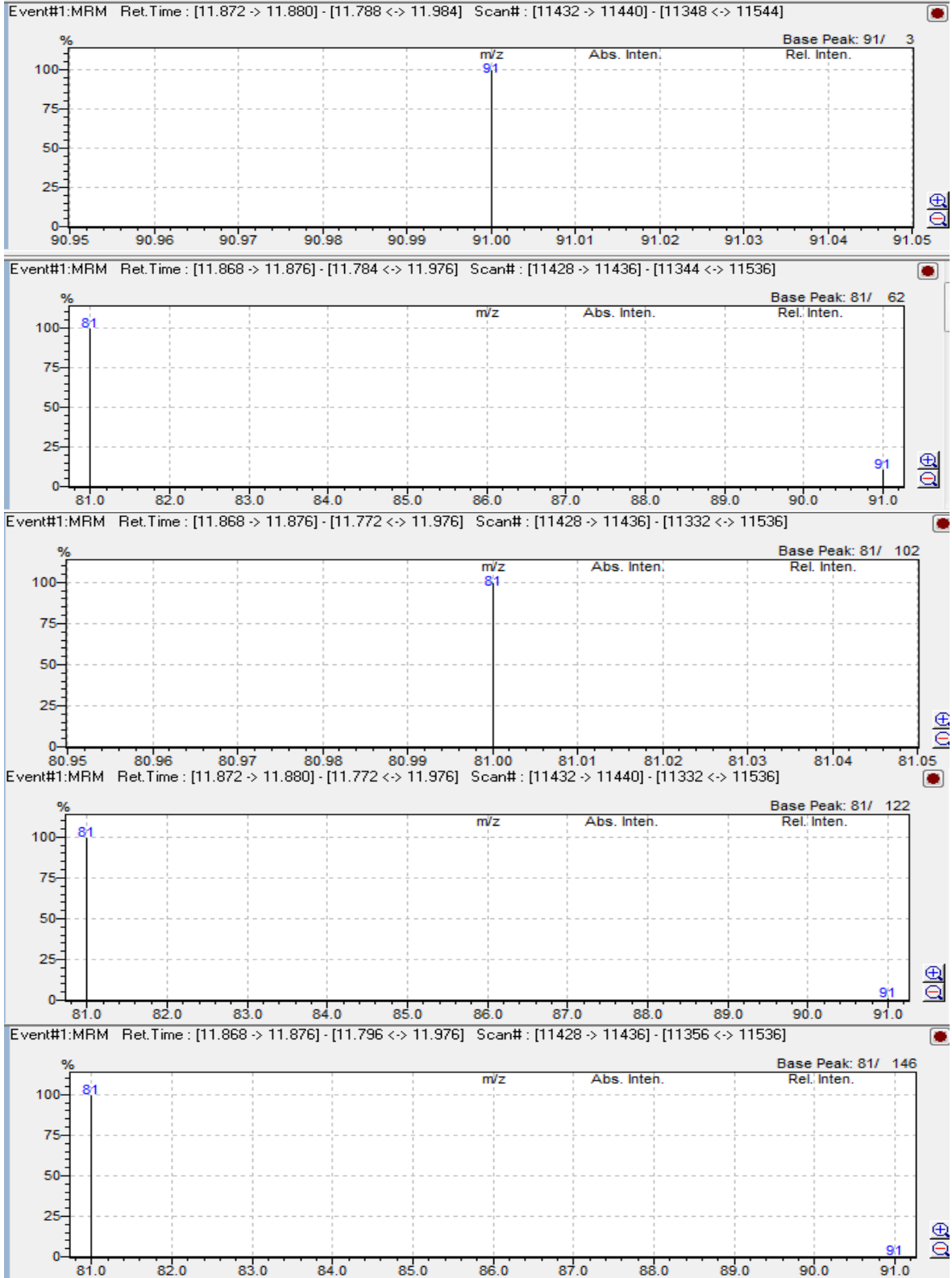
EK-107. 7 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



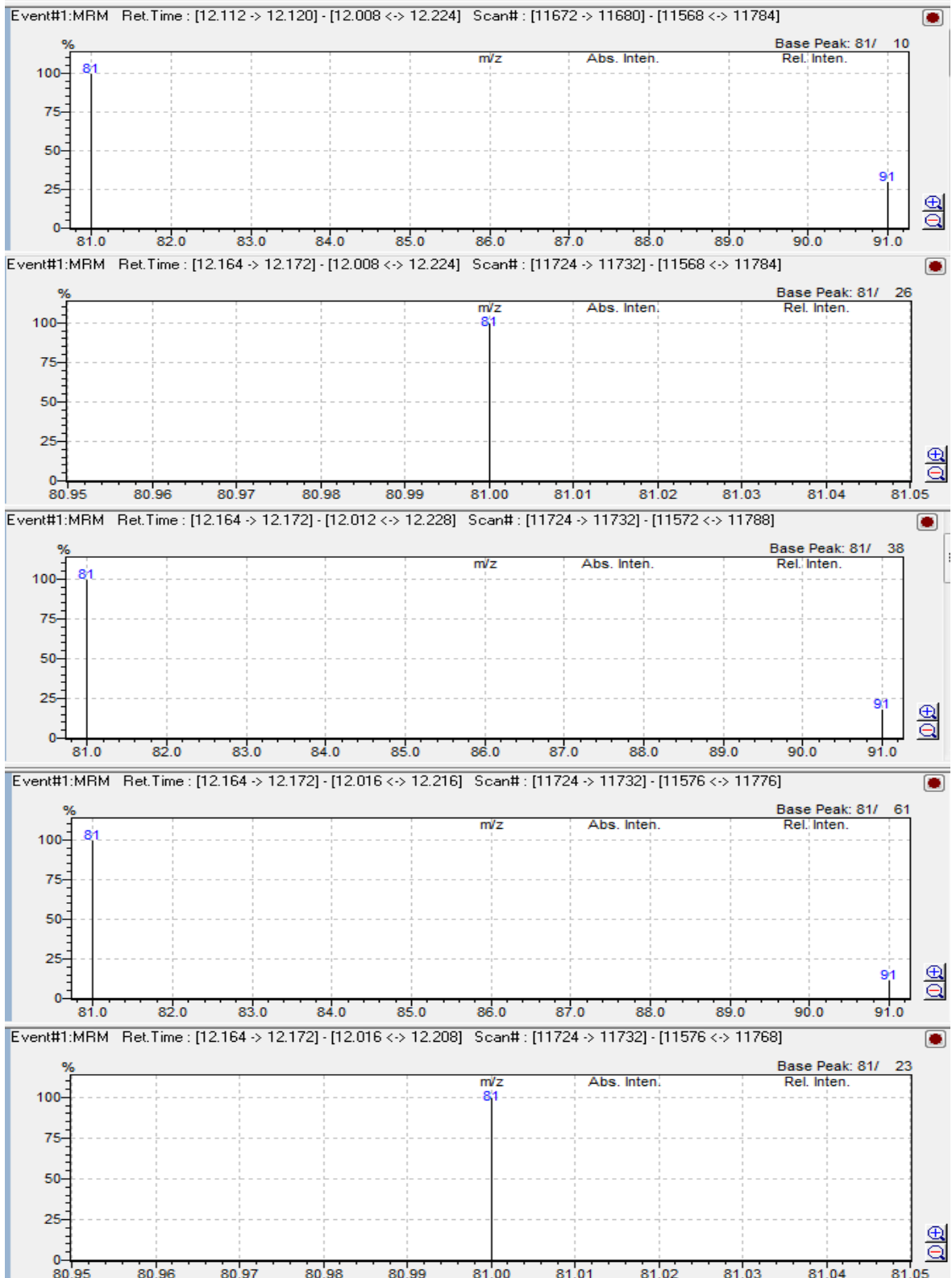
EK-108. 7 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



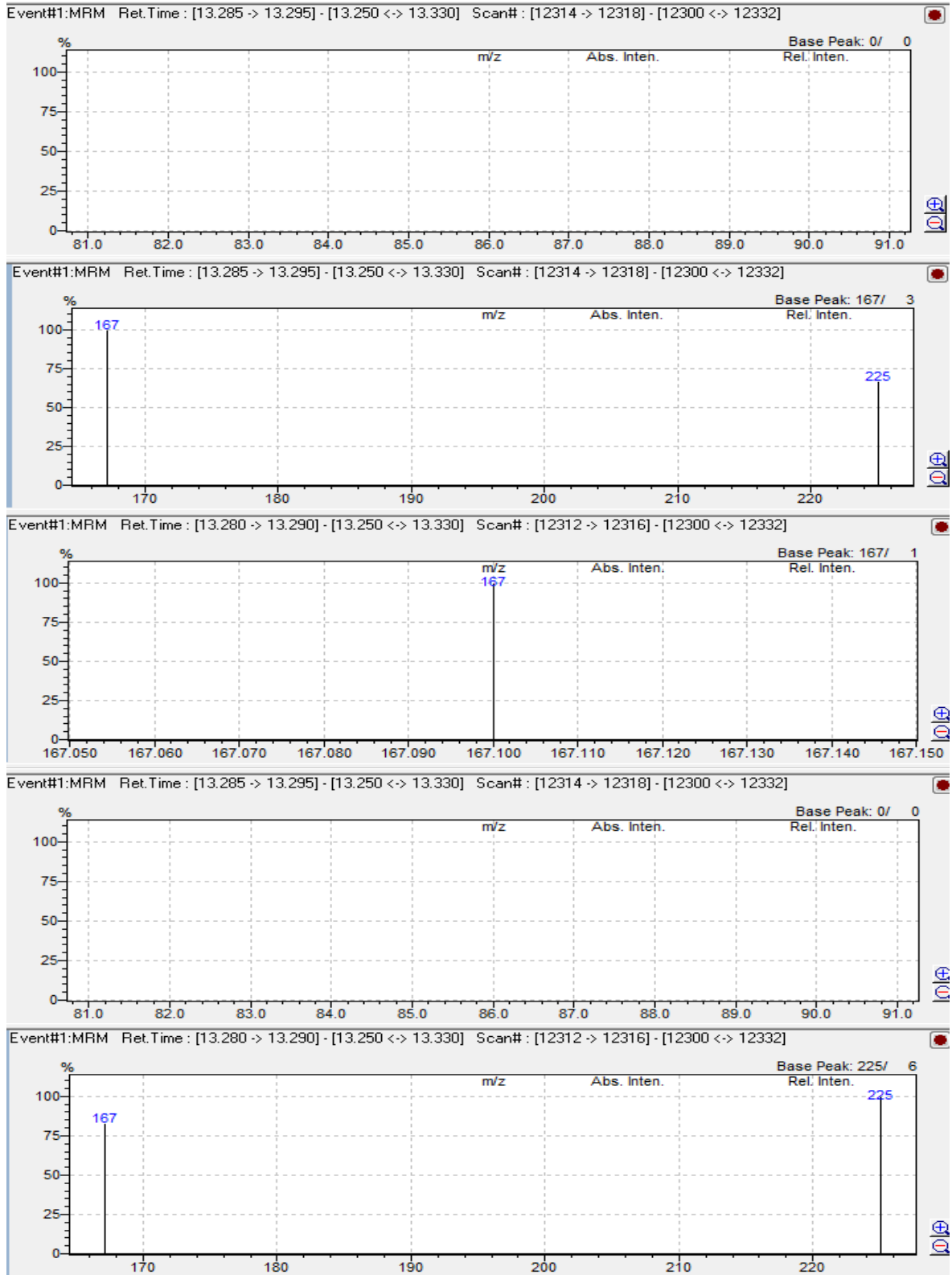
EK-109. 8 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



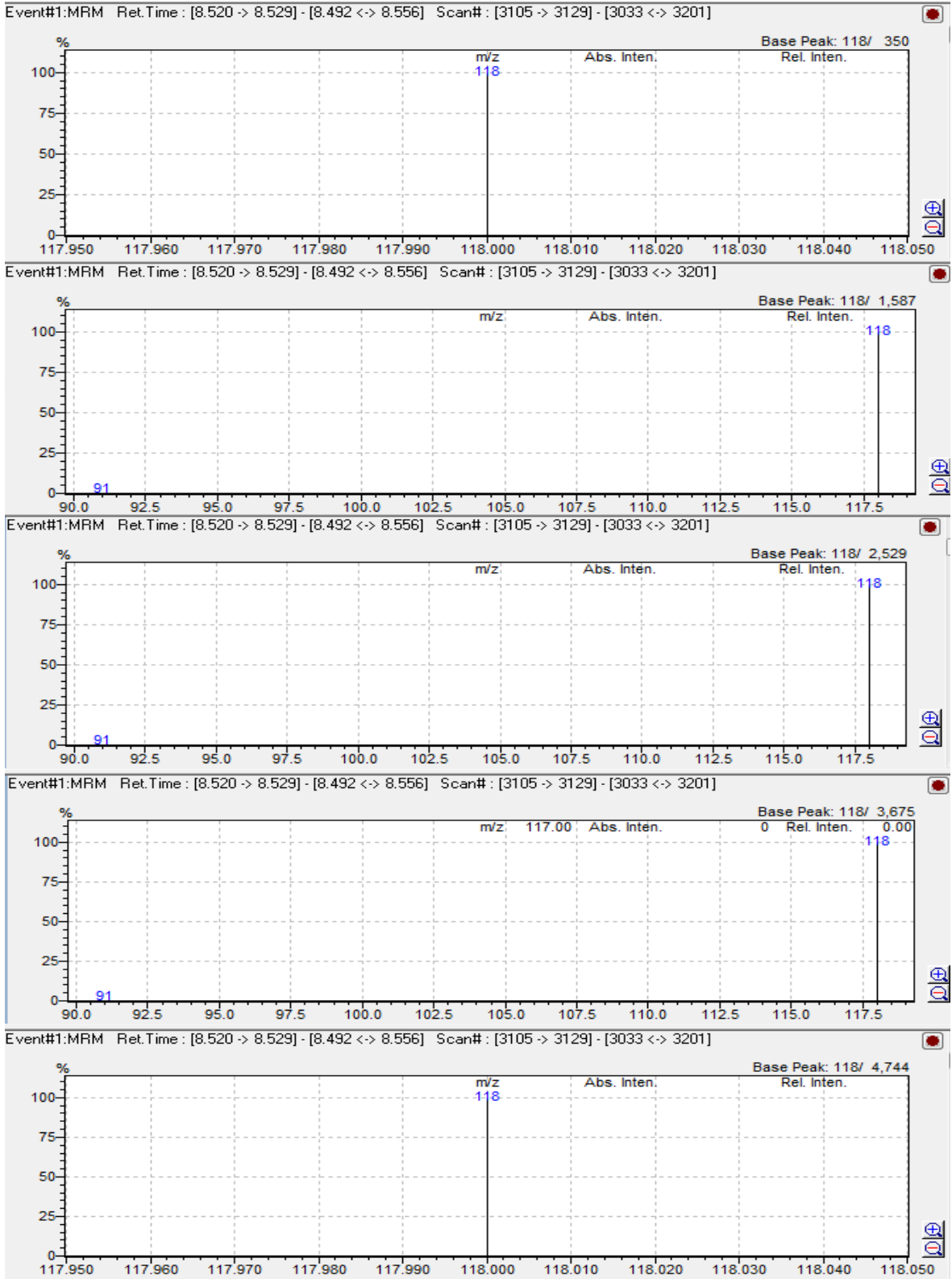
EK-110. 8 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



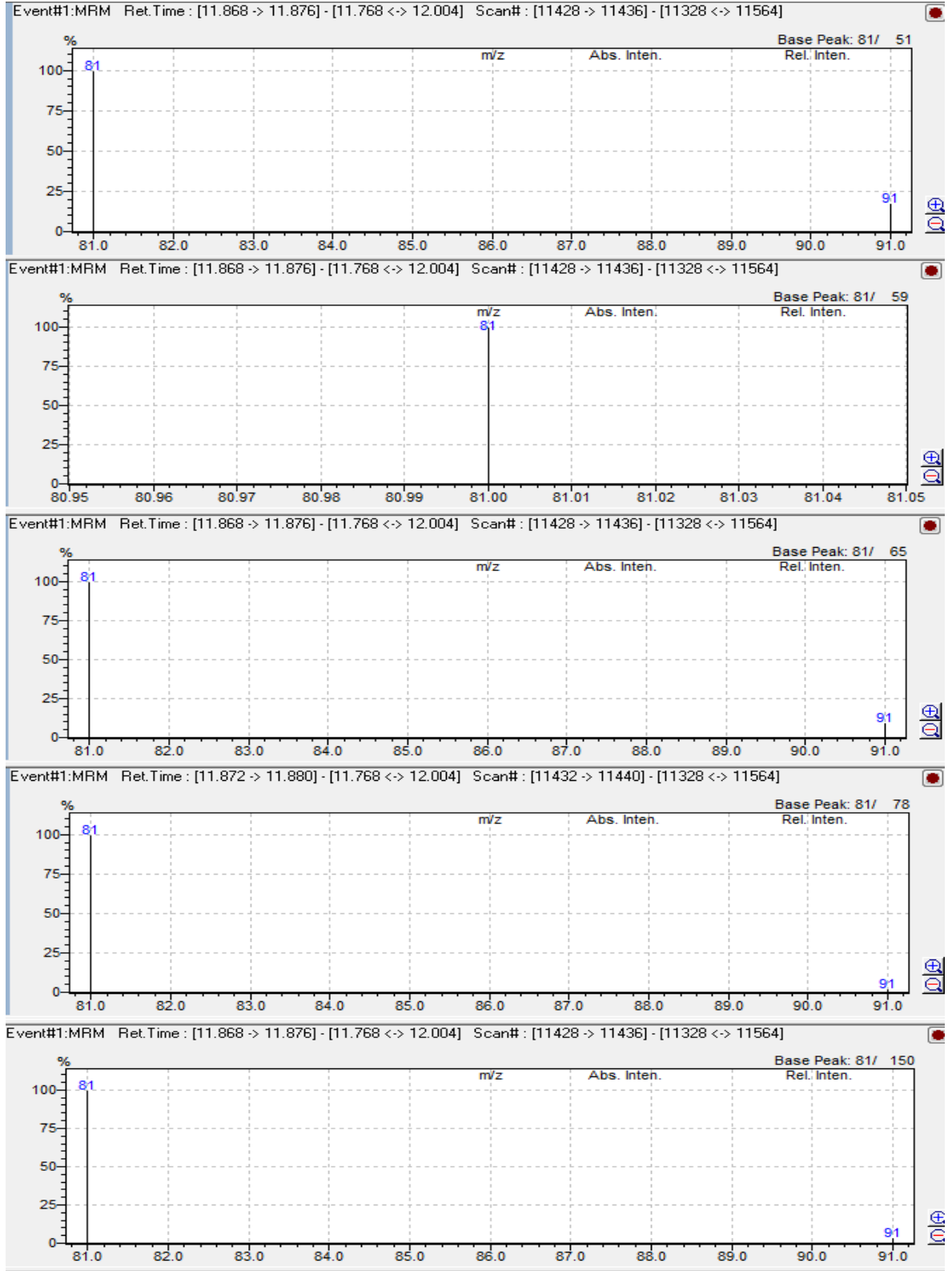
EK-111. 8 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



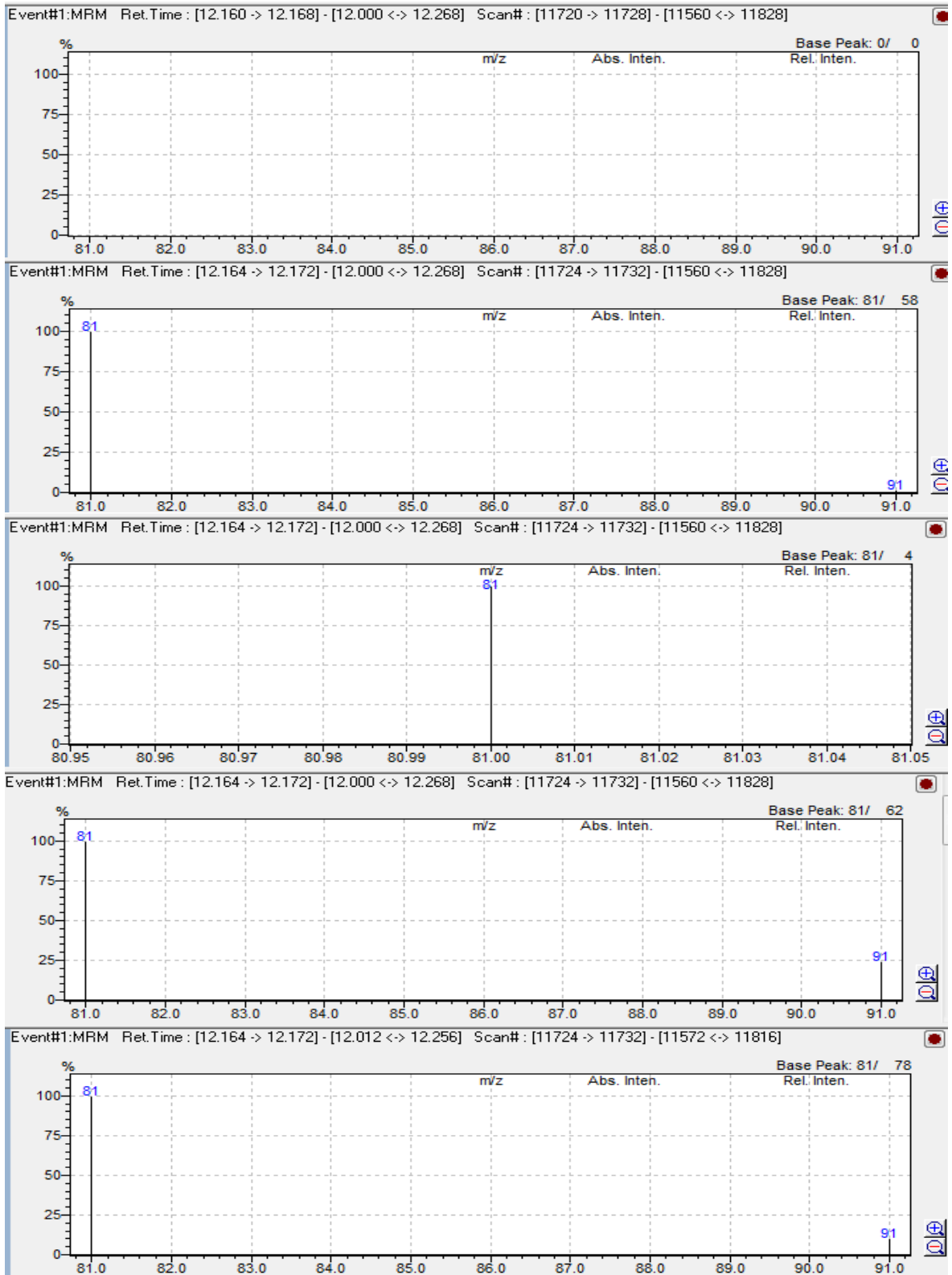
EK-112. 8 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



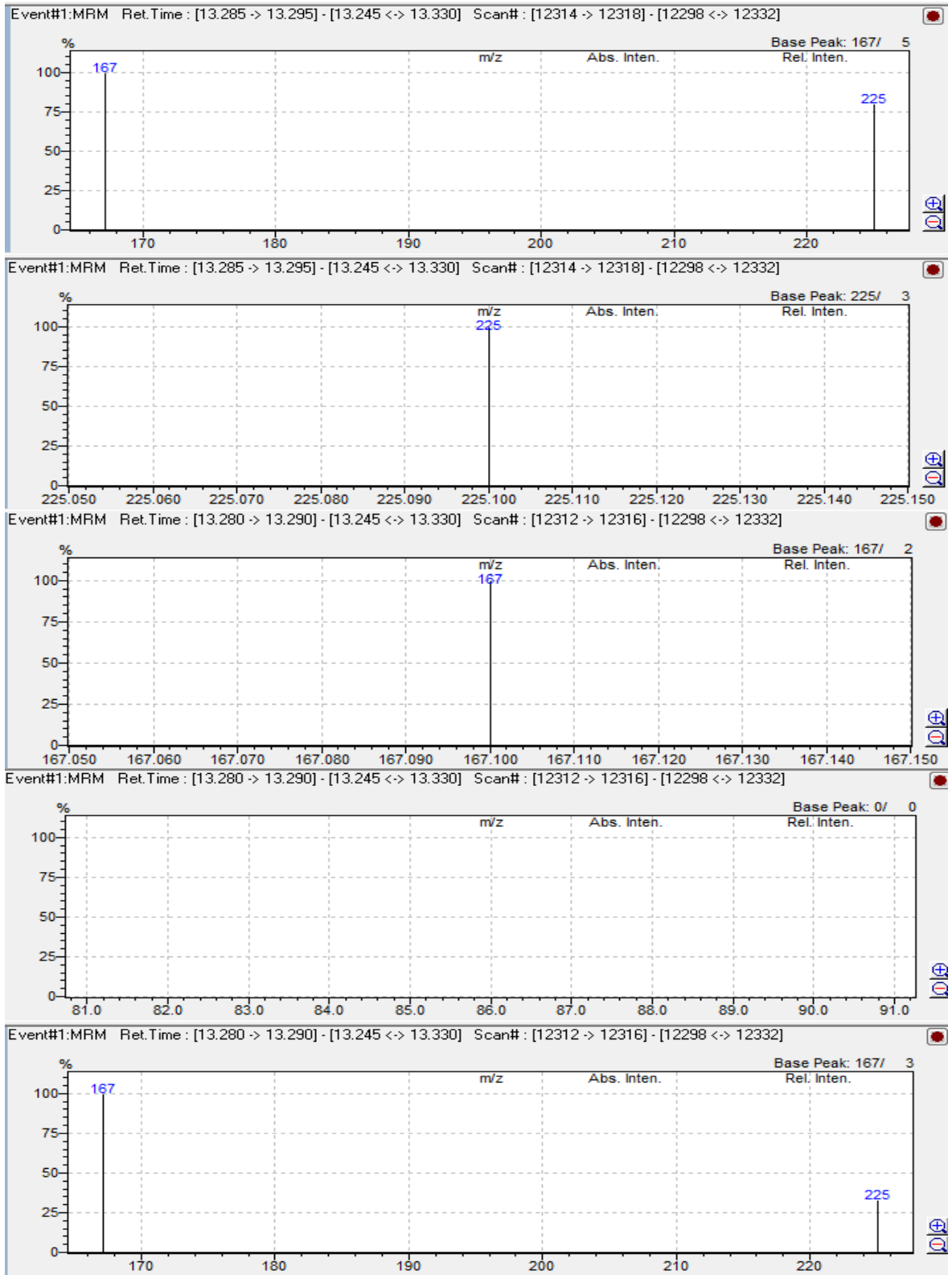
EK-113. 9 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



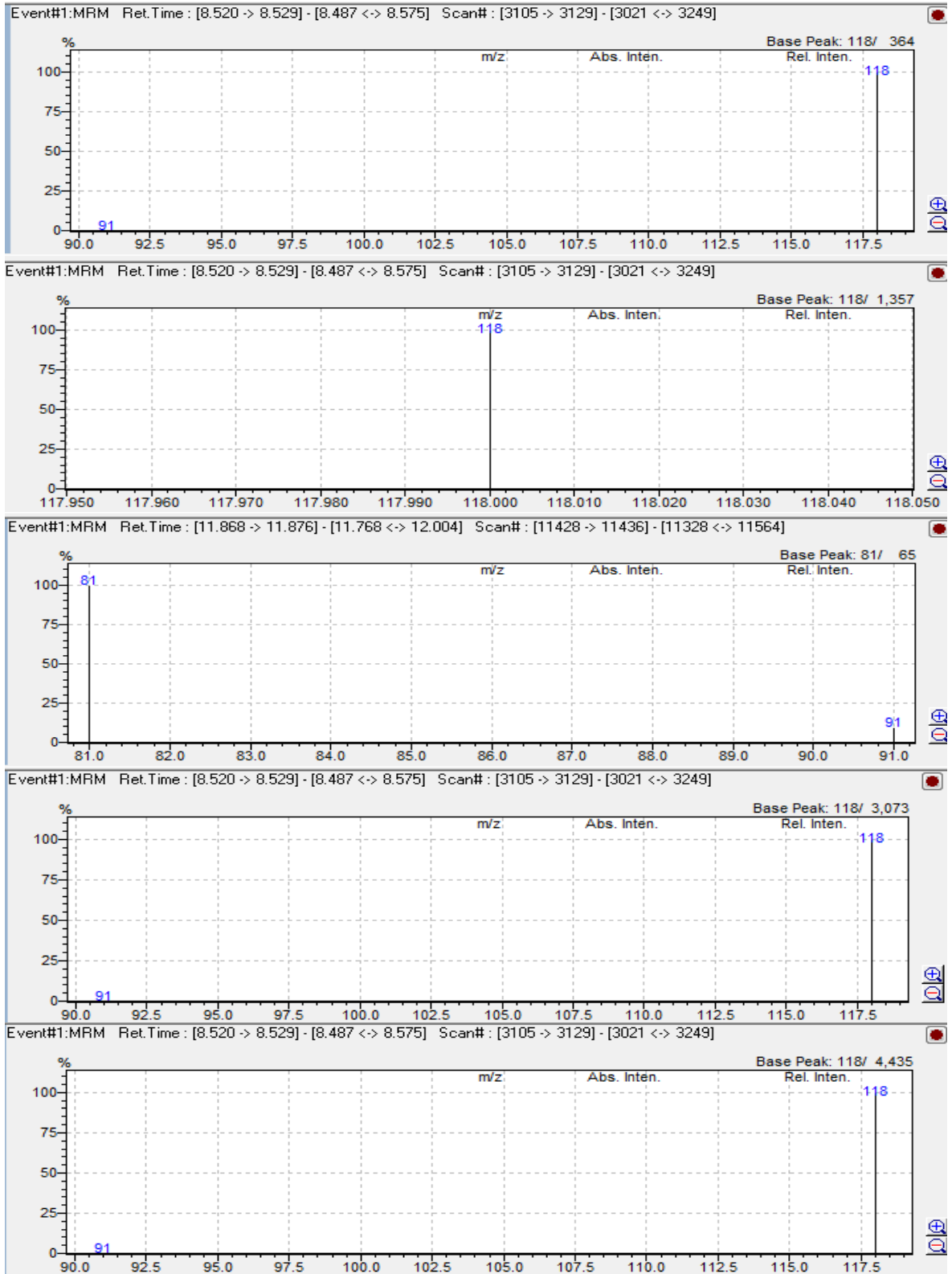
EK-114. 9 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



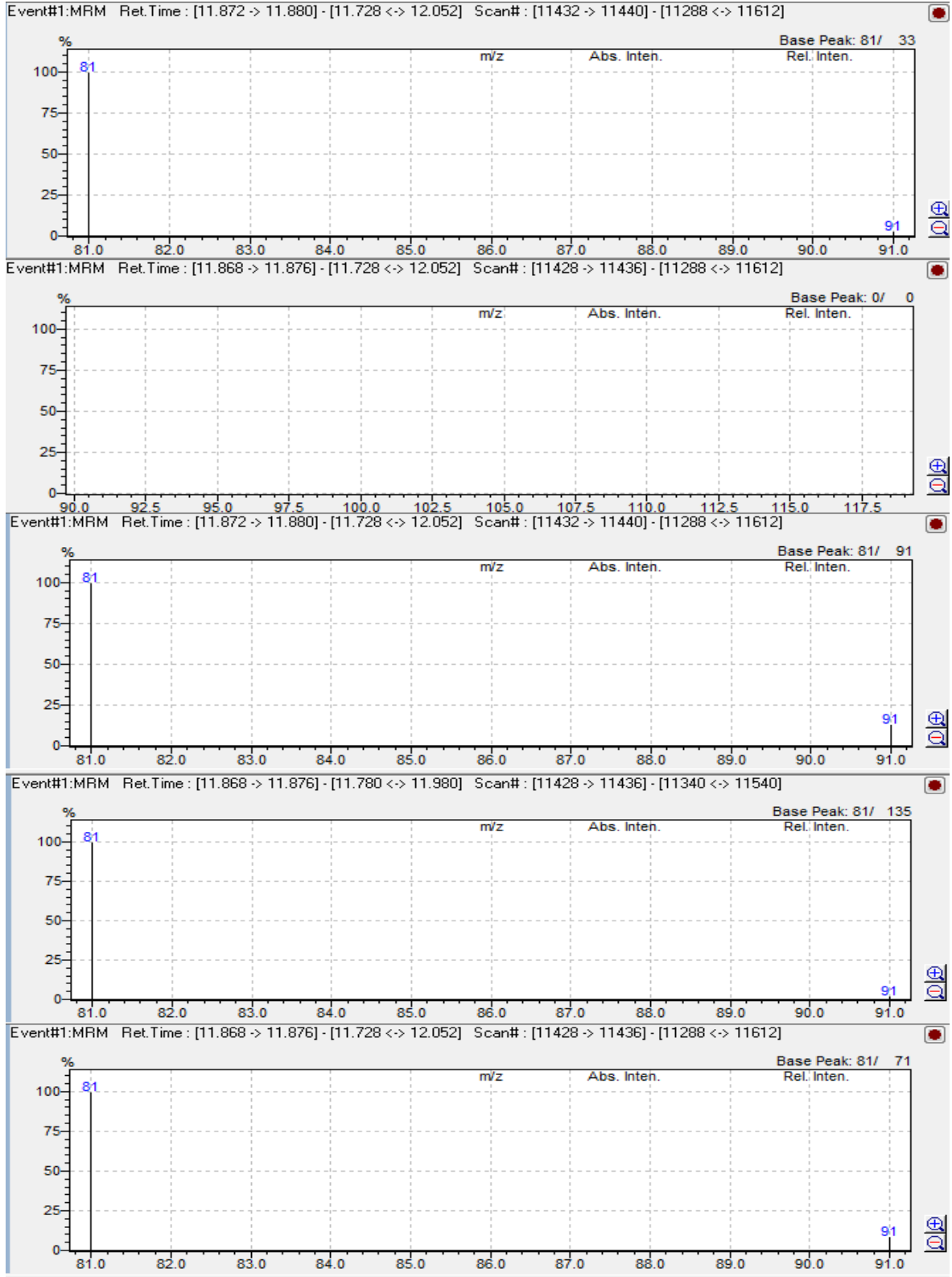
EK-115. 9 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



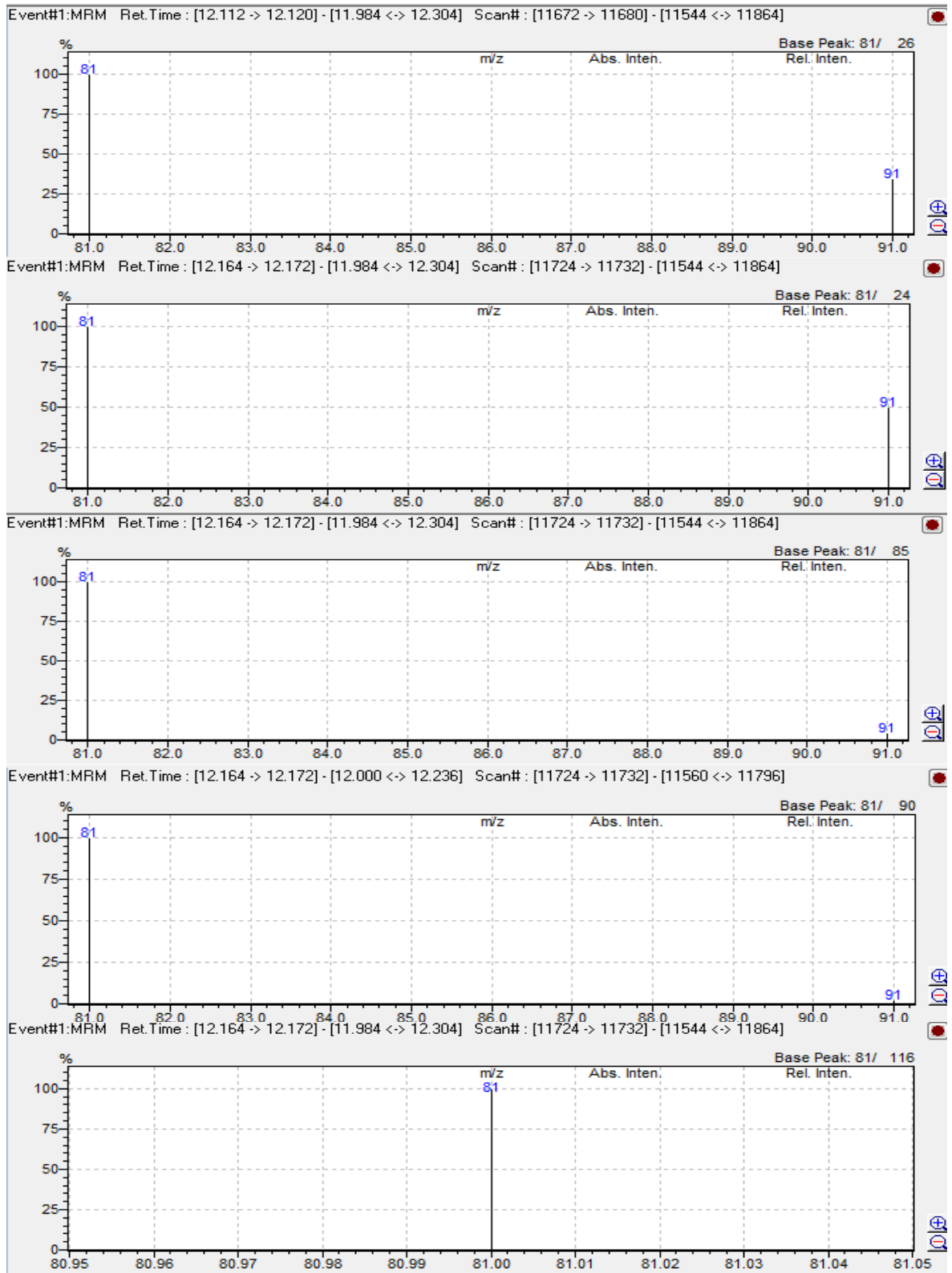
EK-116. 9 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



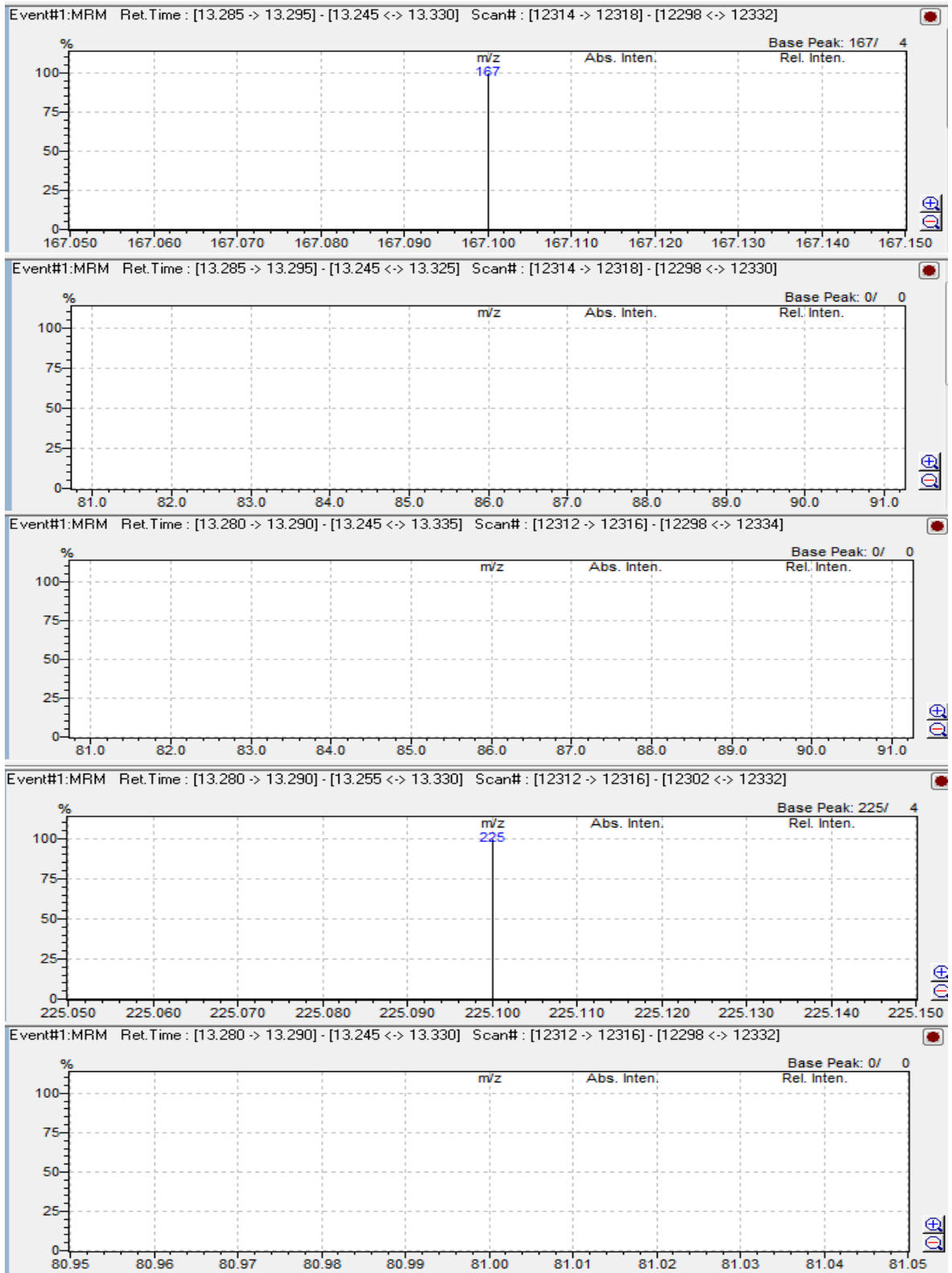
EK-117. 10 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



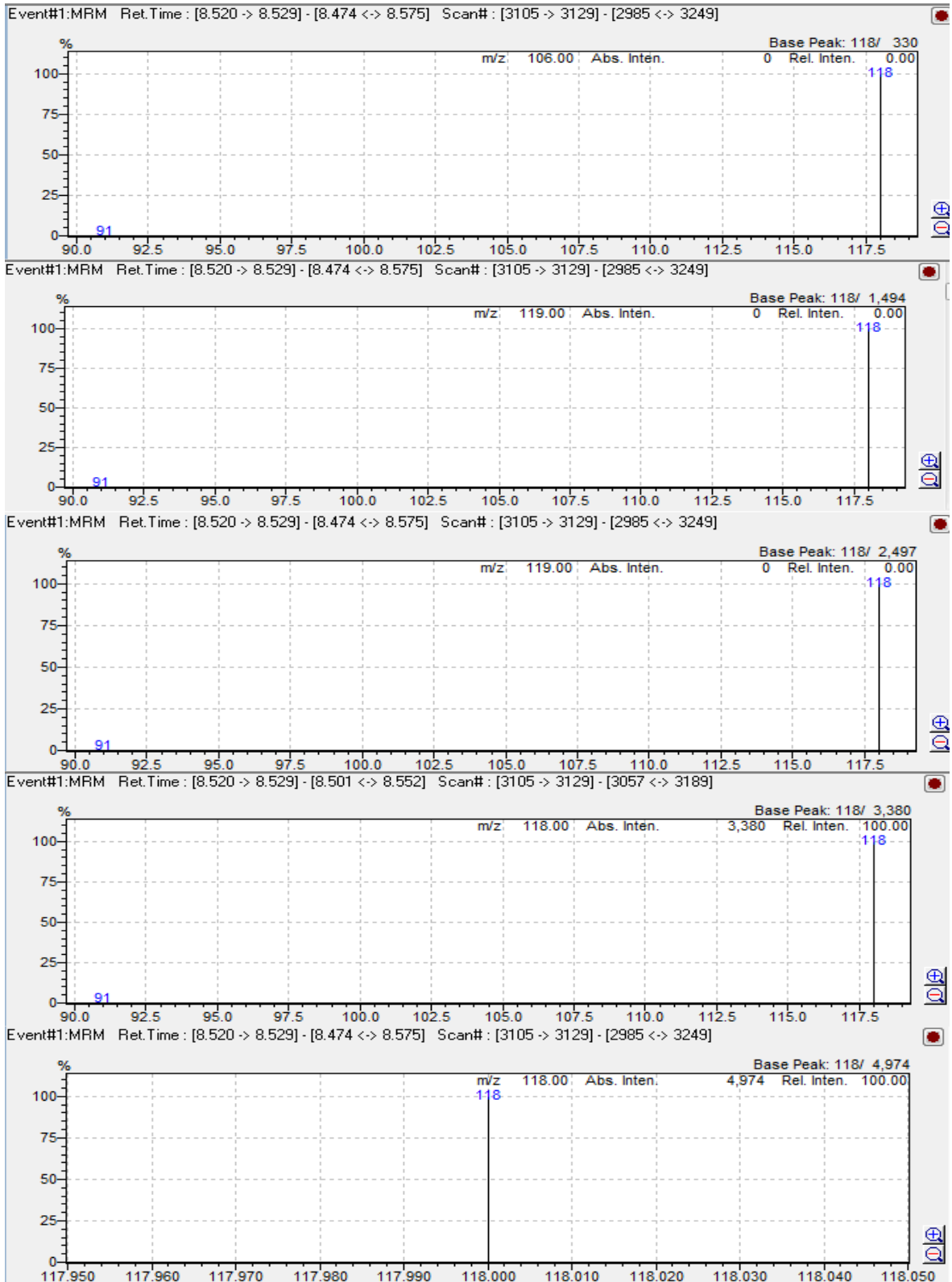
EK-118. 10 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



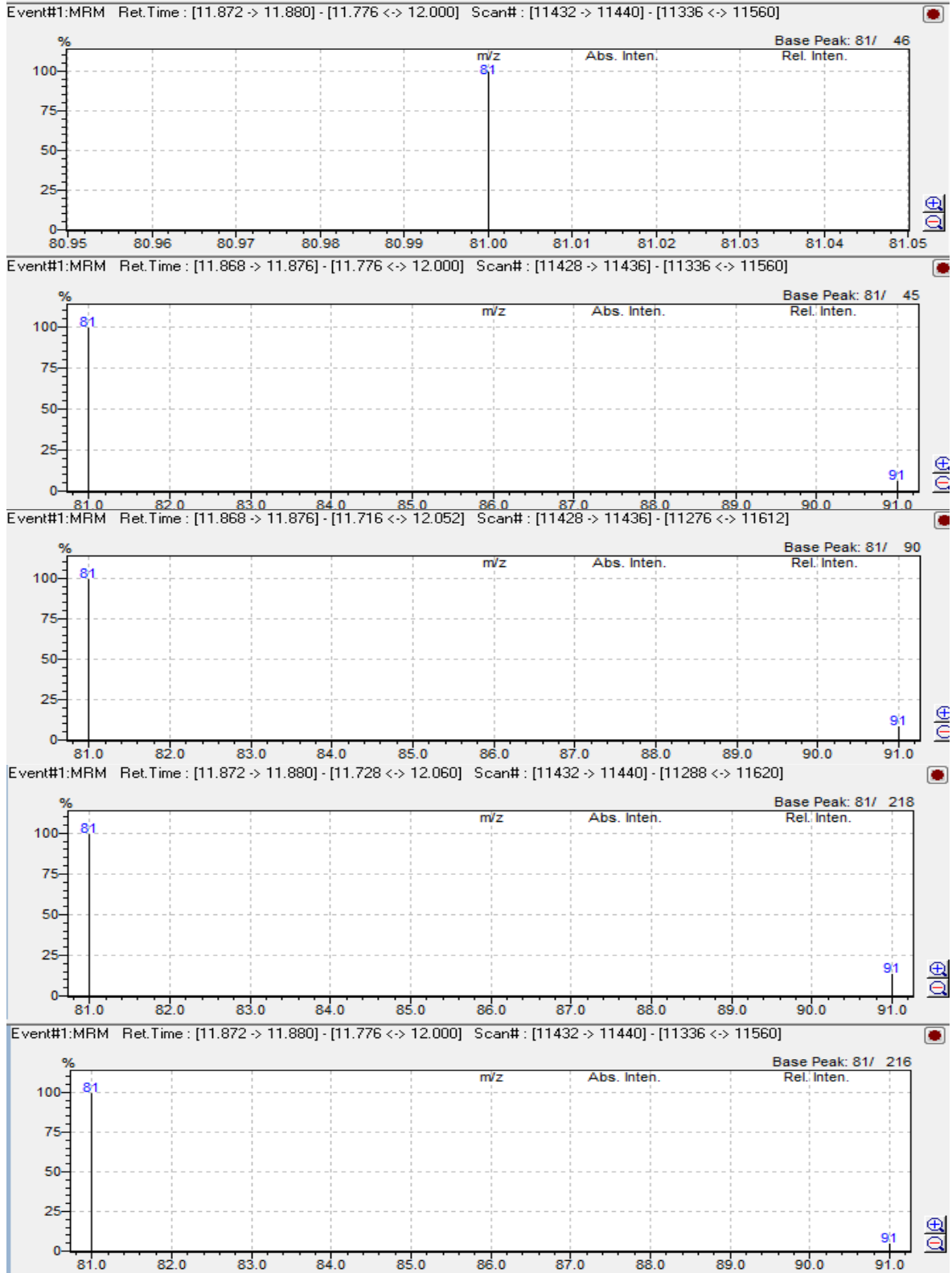
EK-119. 10 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



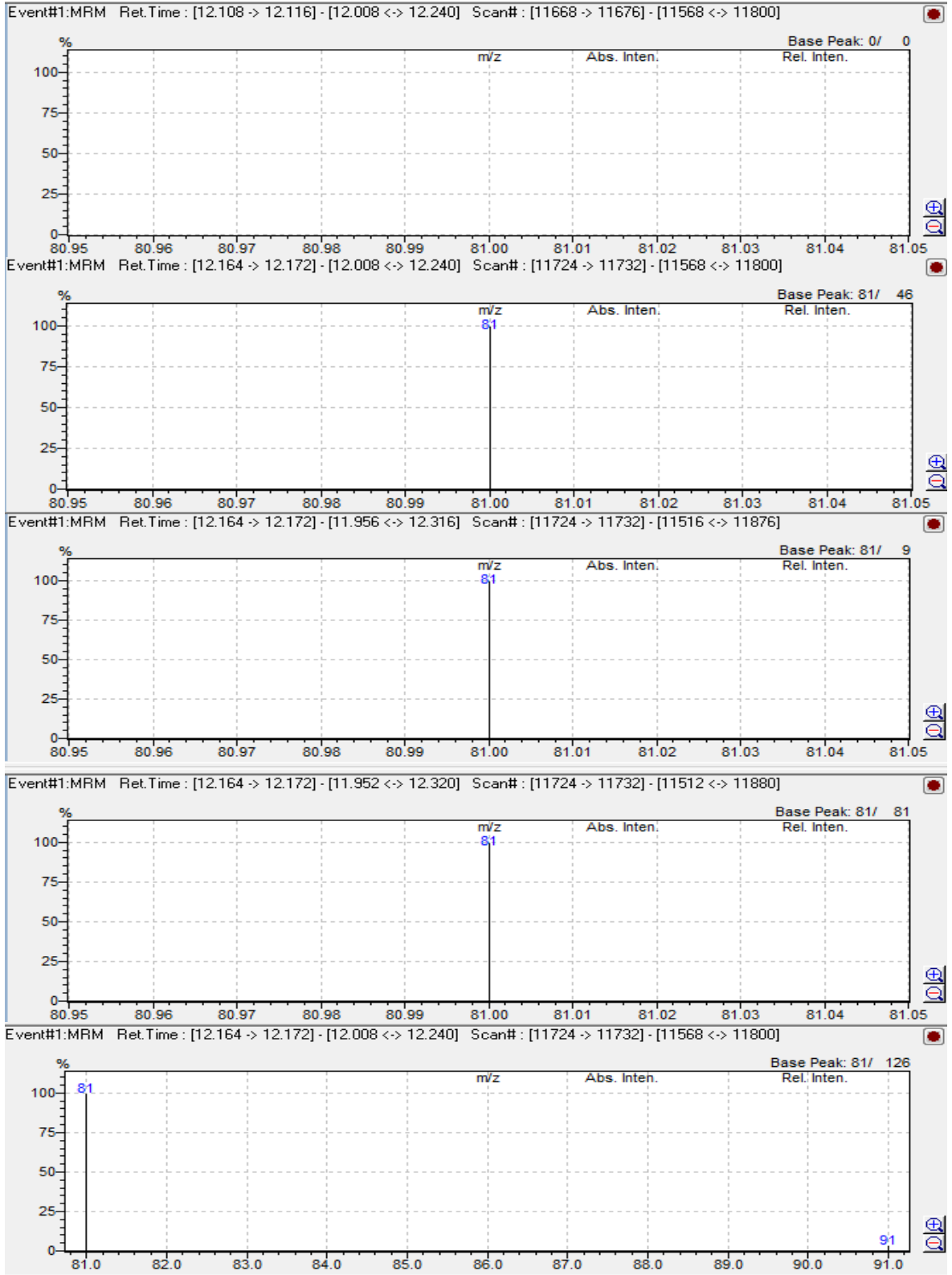
EK-120. 10 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



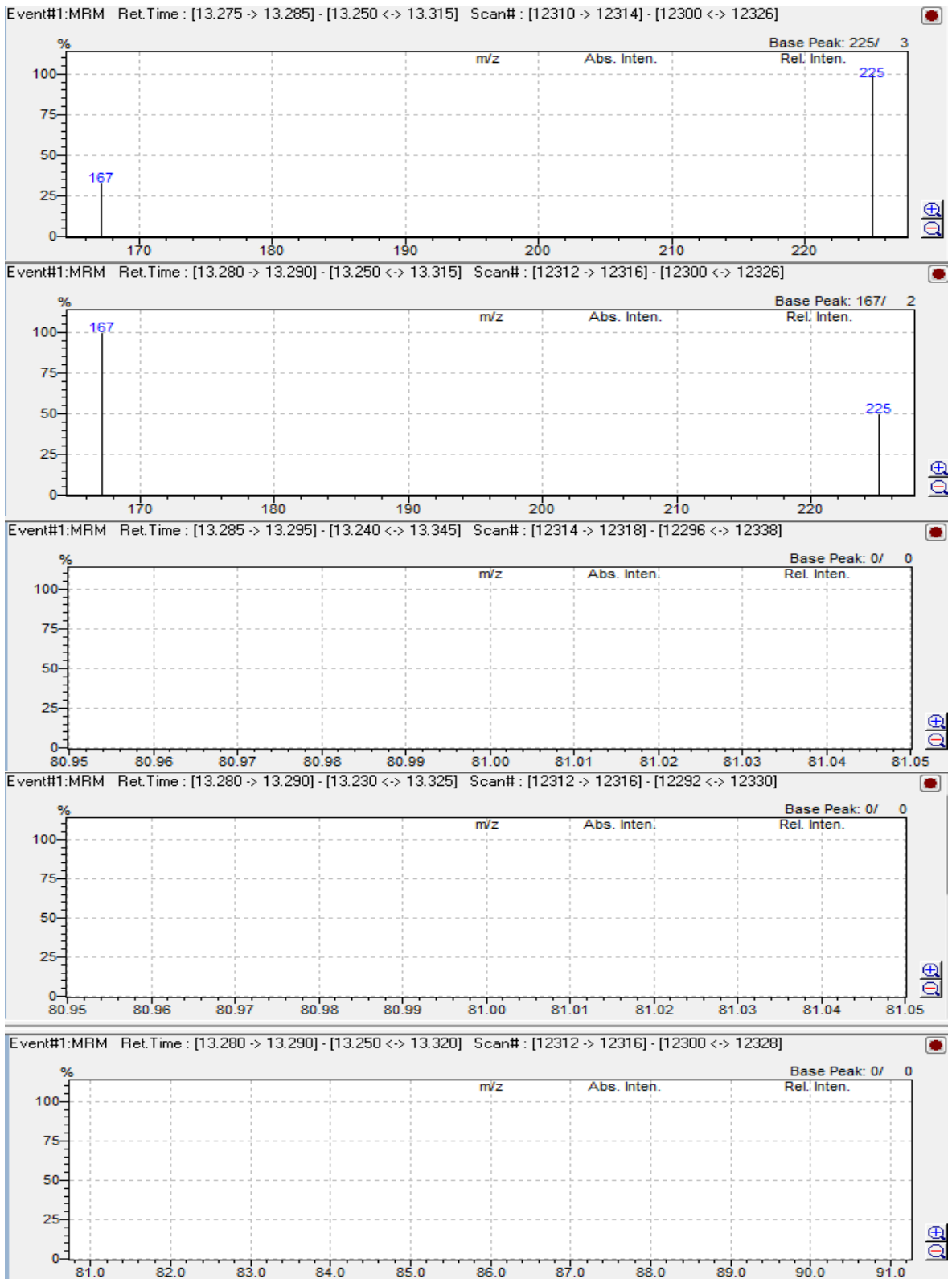
EK-121. 11 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



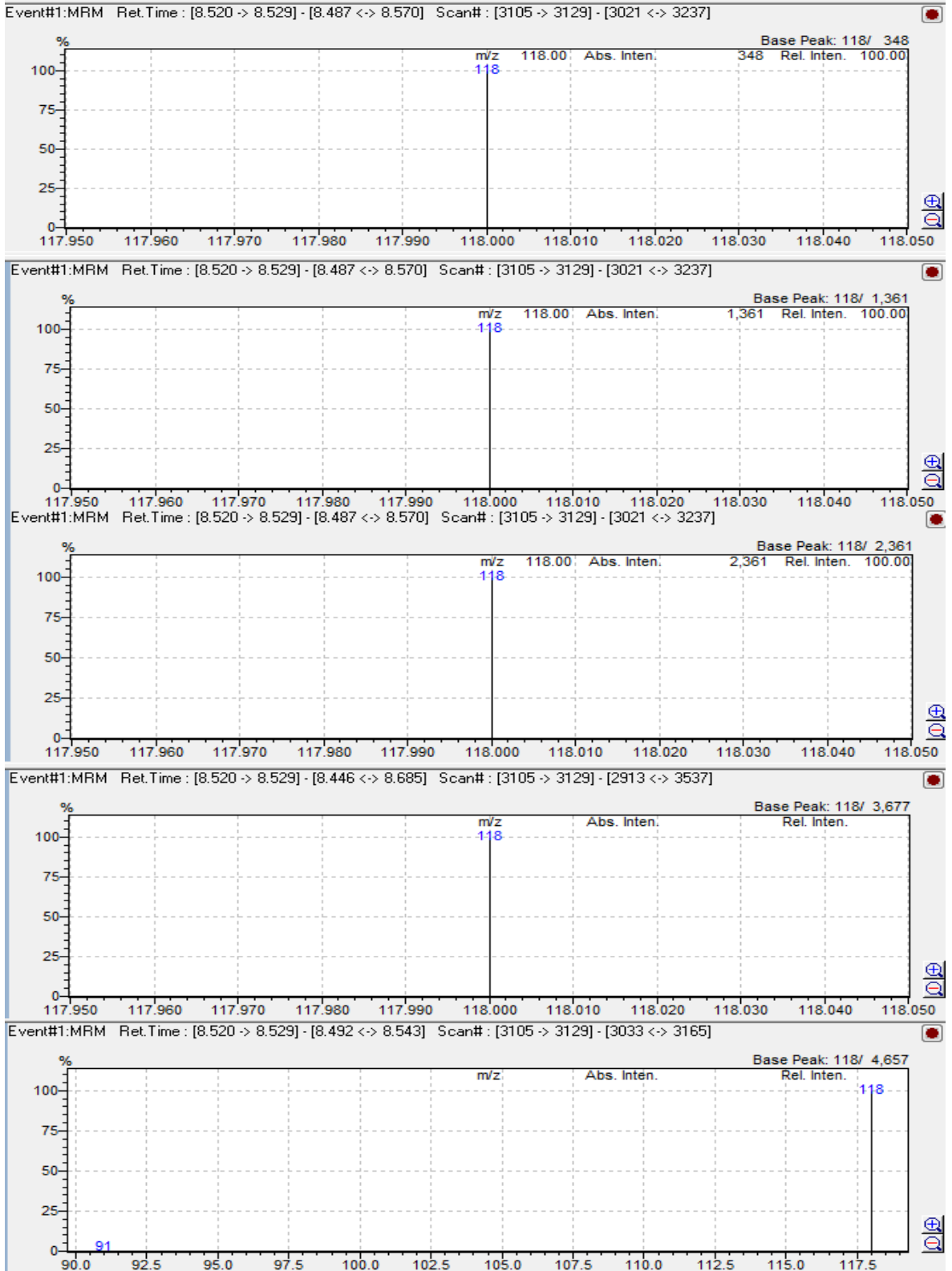
EK-122. 11 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



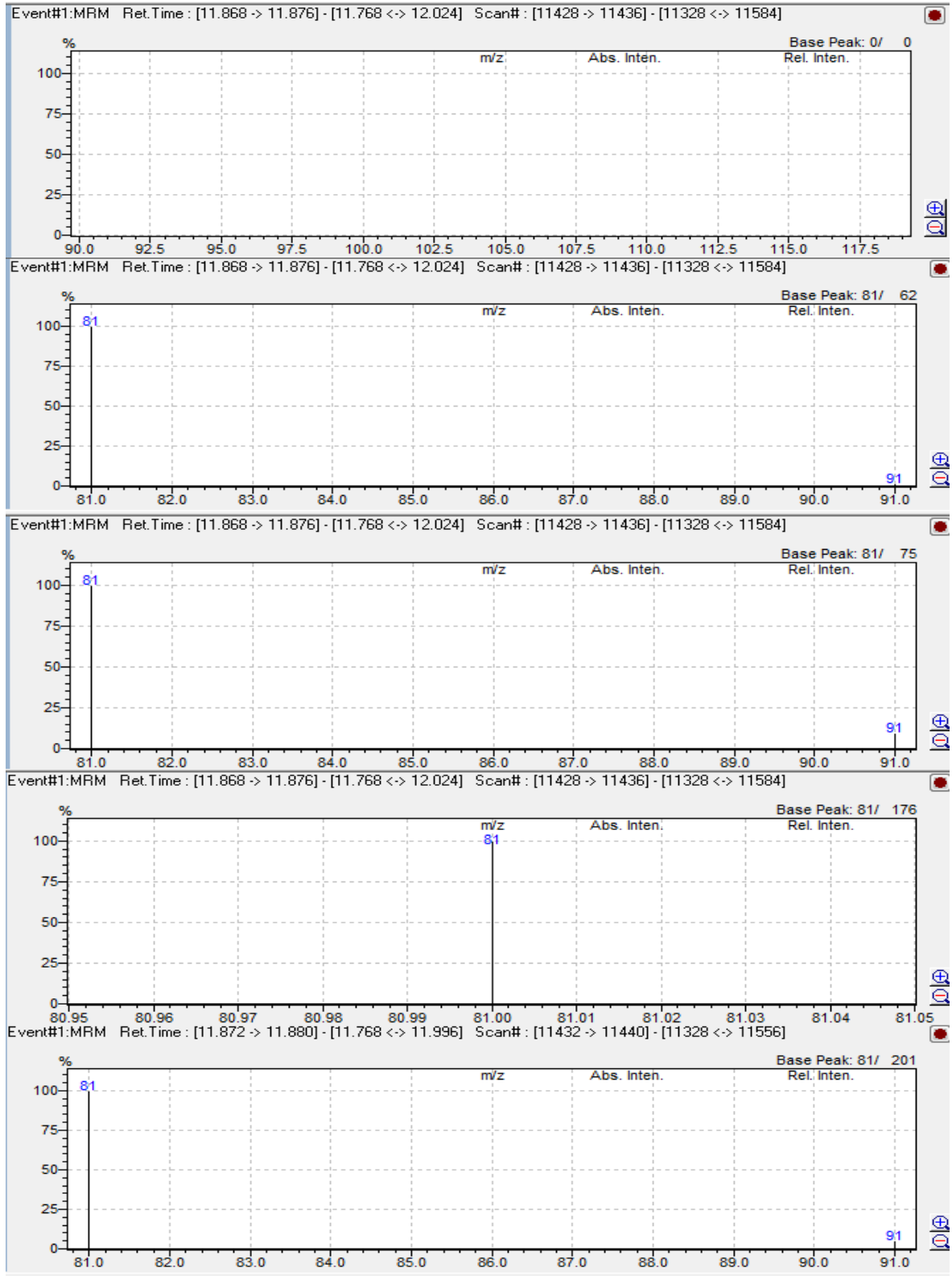
EK-123. 11 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



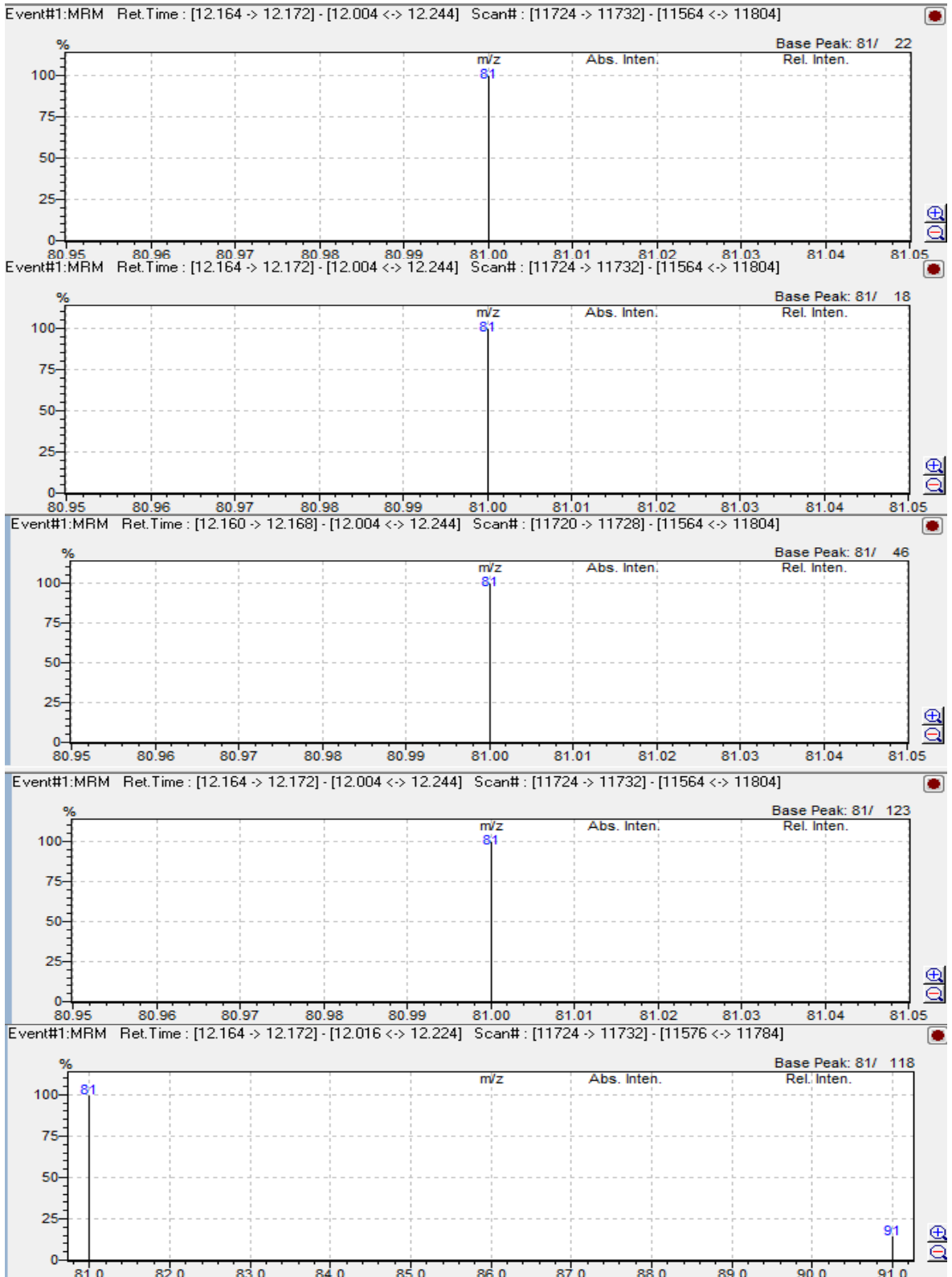
EK-124. 11 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



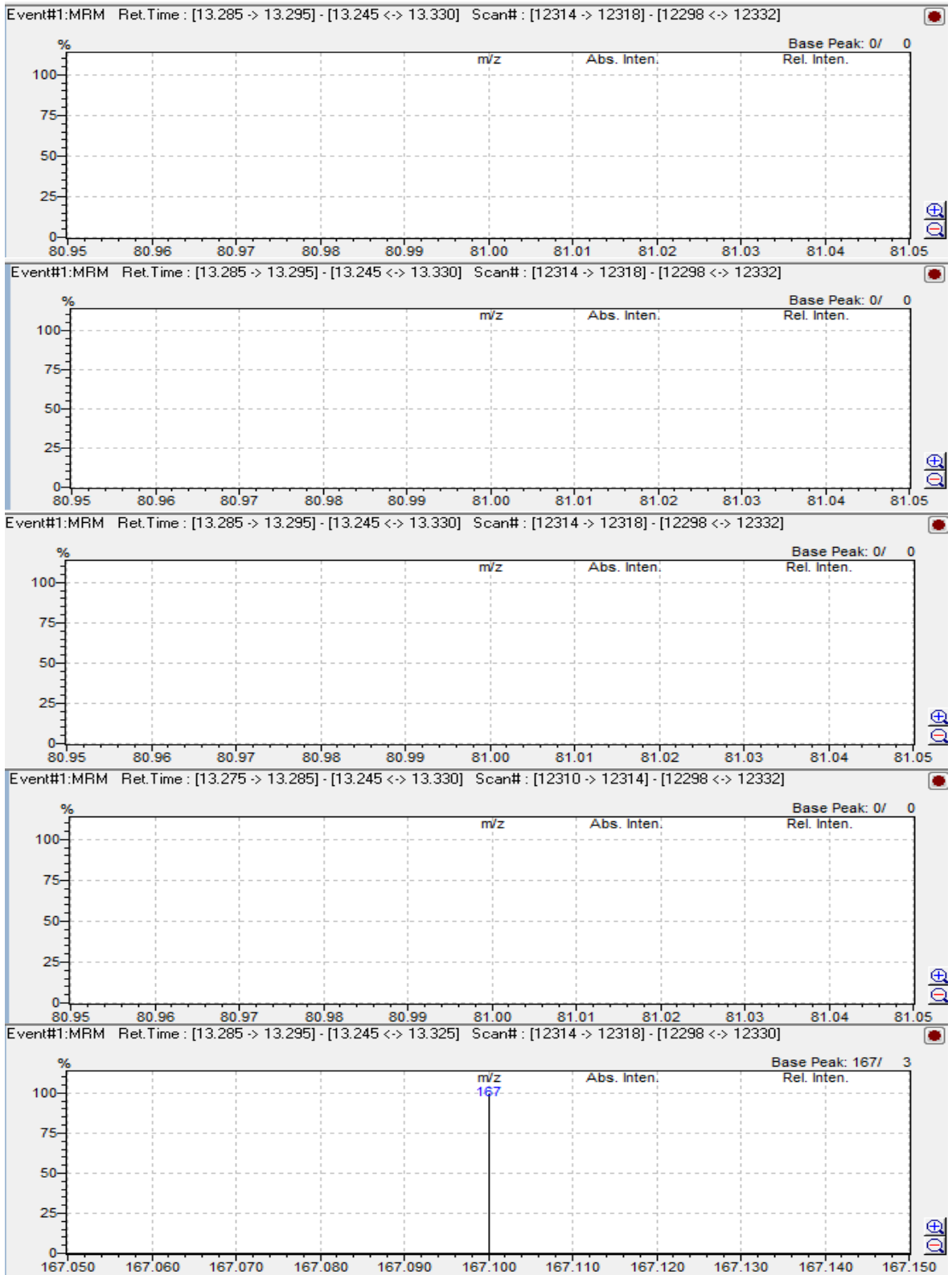
EK-125. 12 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



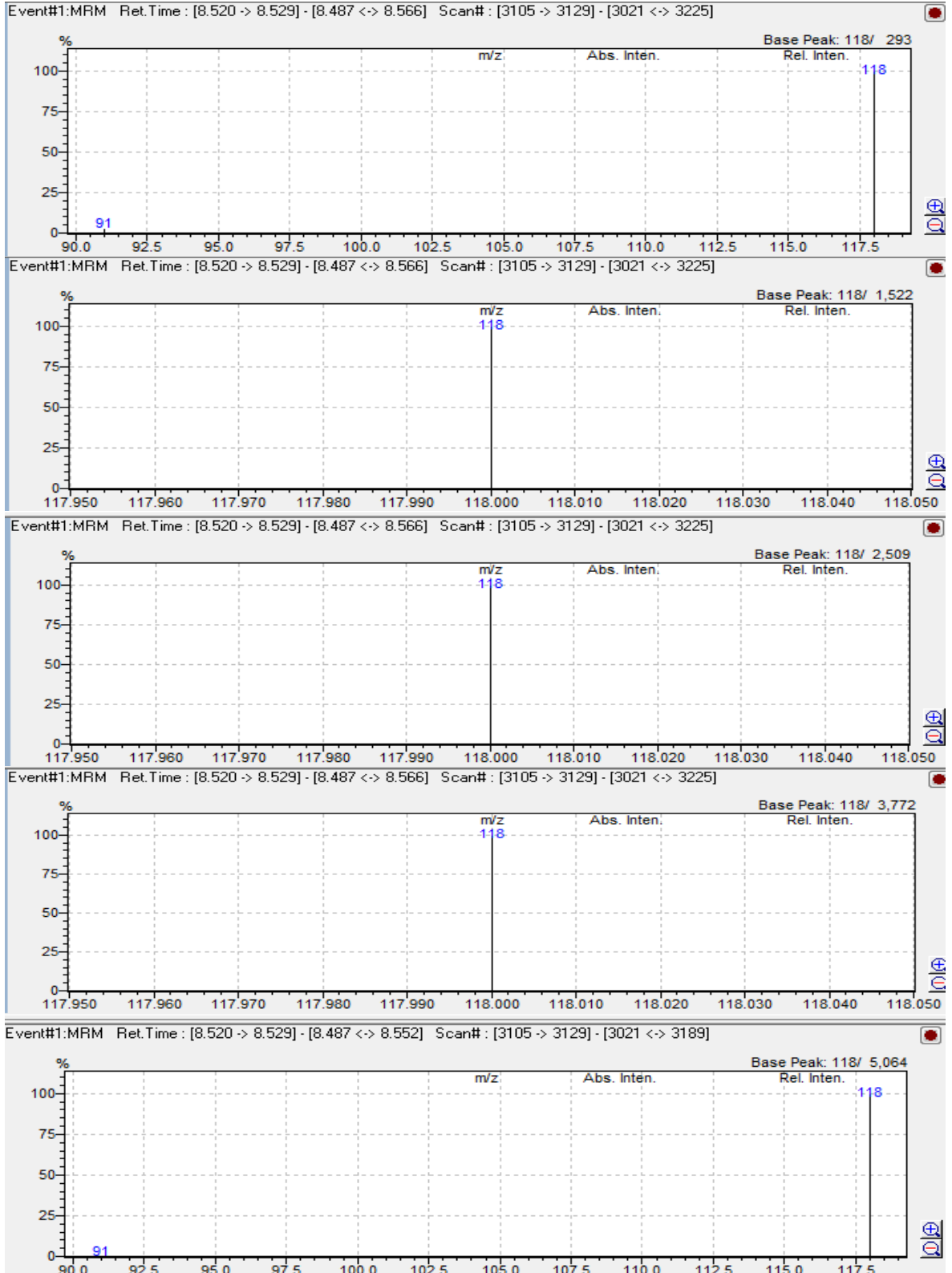
EK-126. 12 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



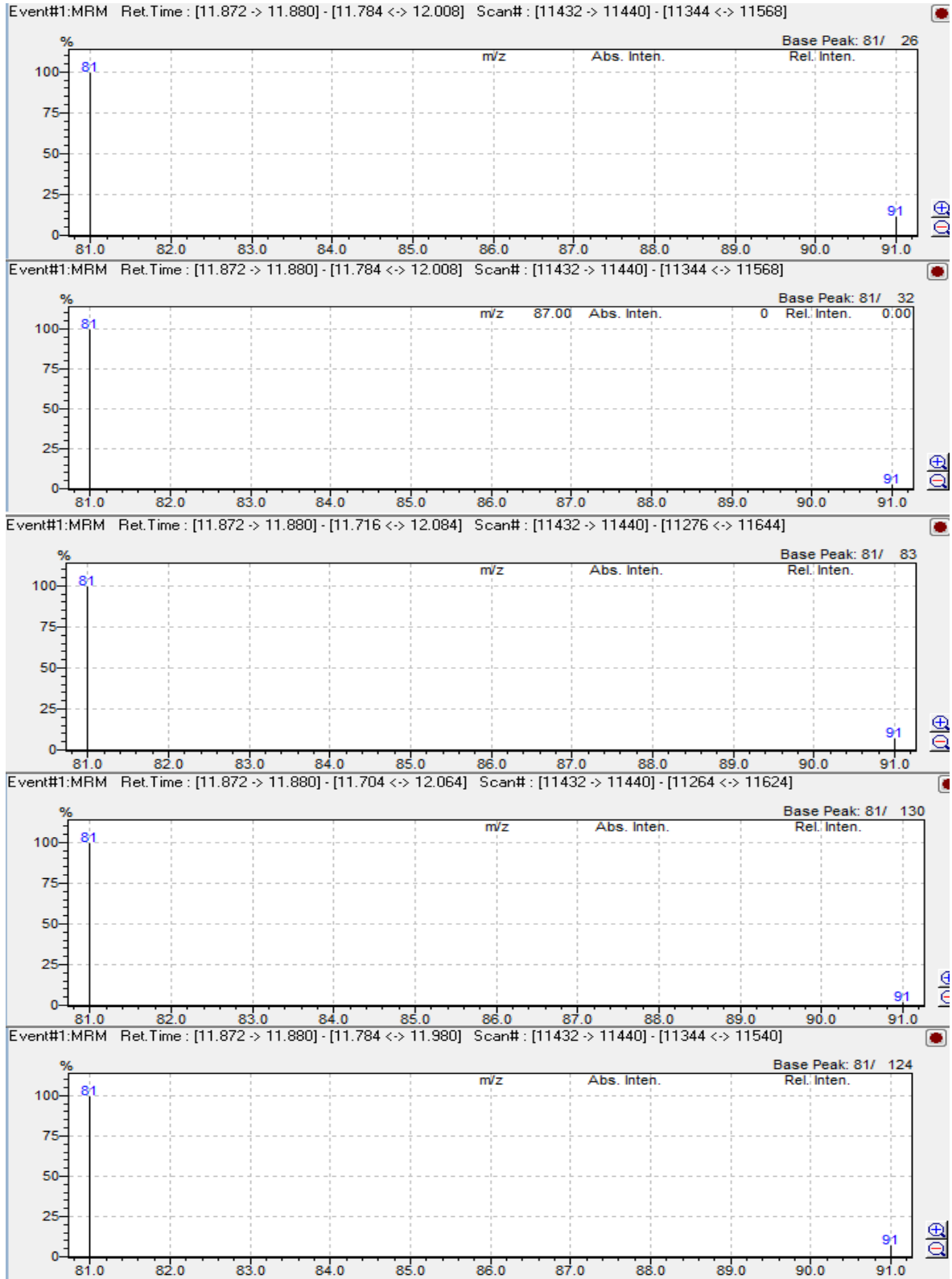
EK-127. 12 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



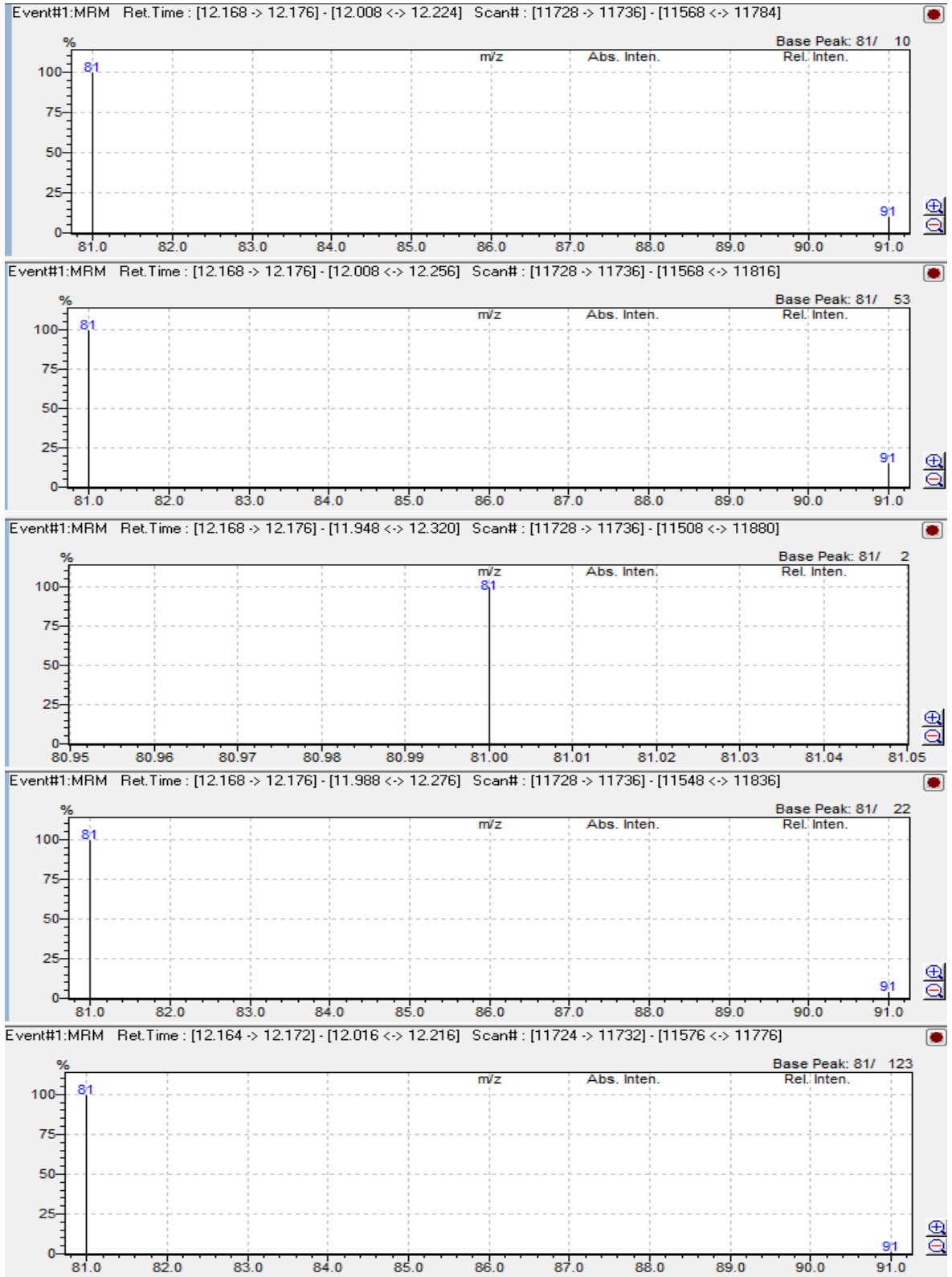
EK-128. 12 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



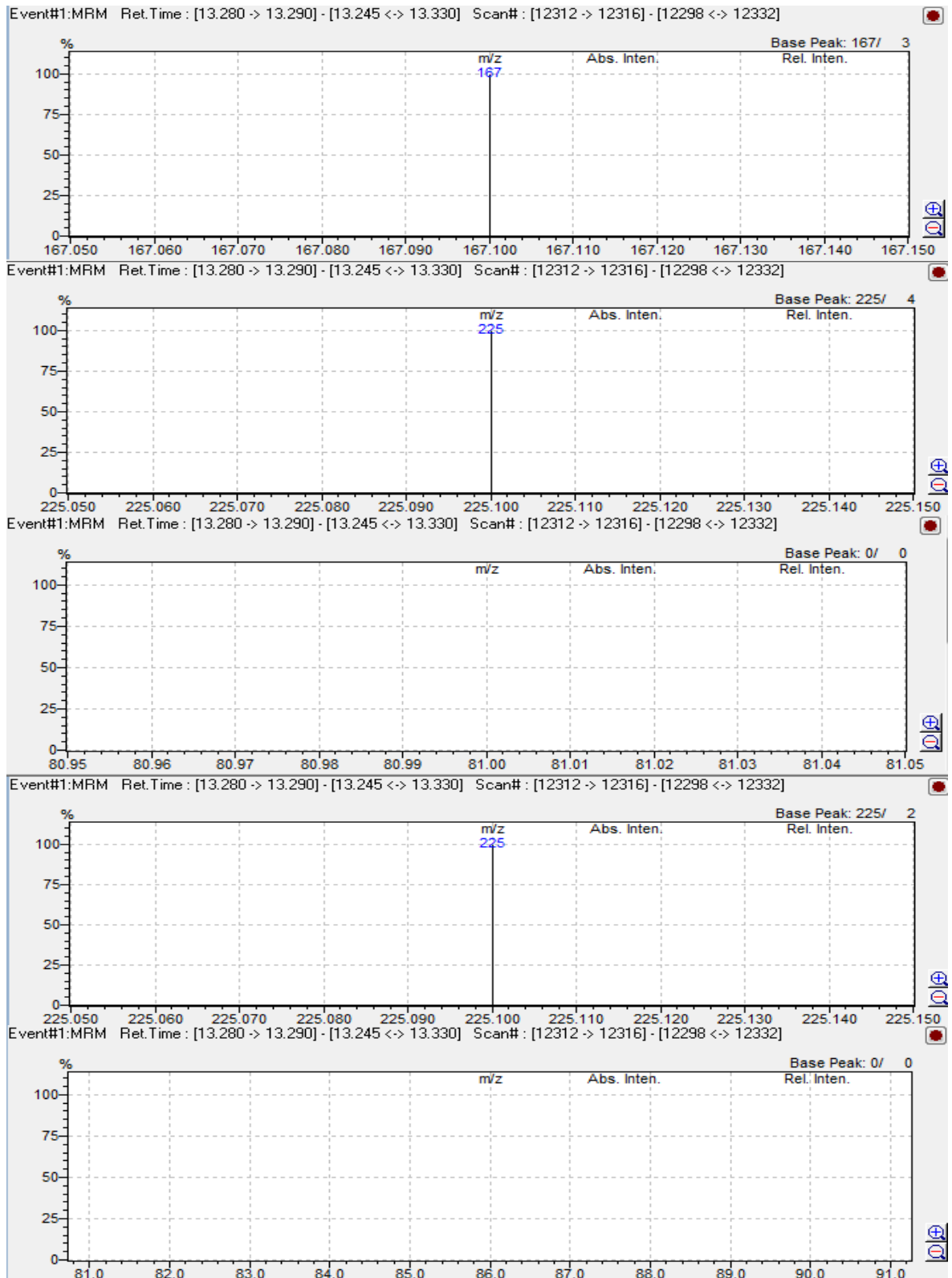
EK-129. 13 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



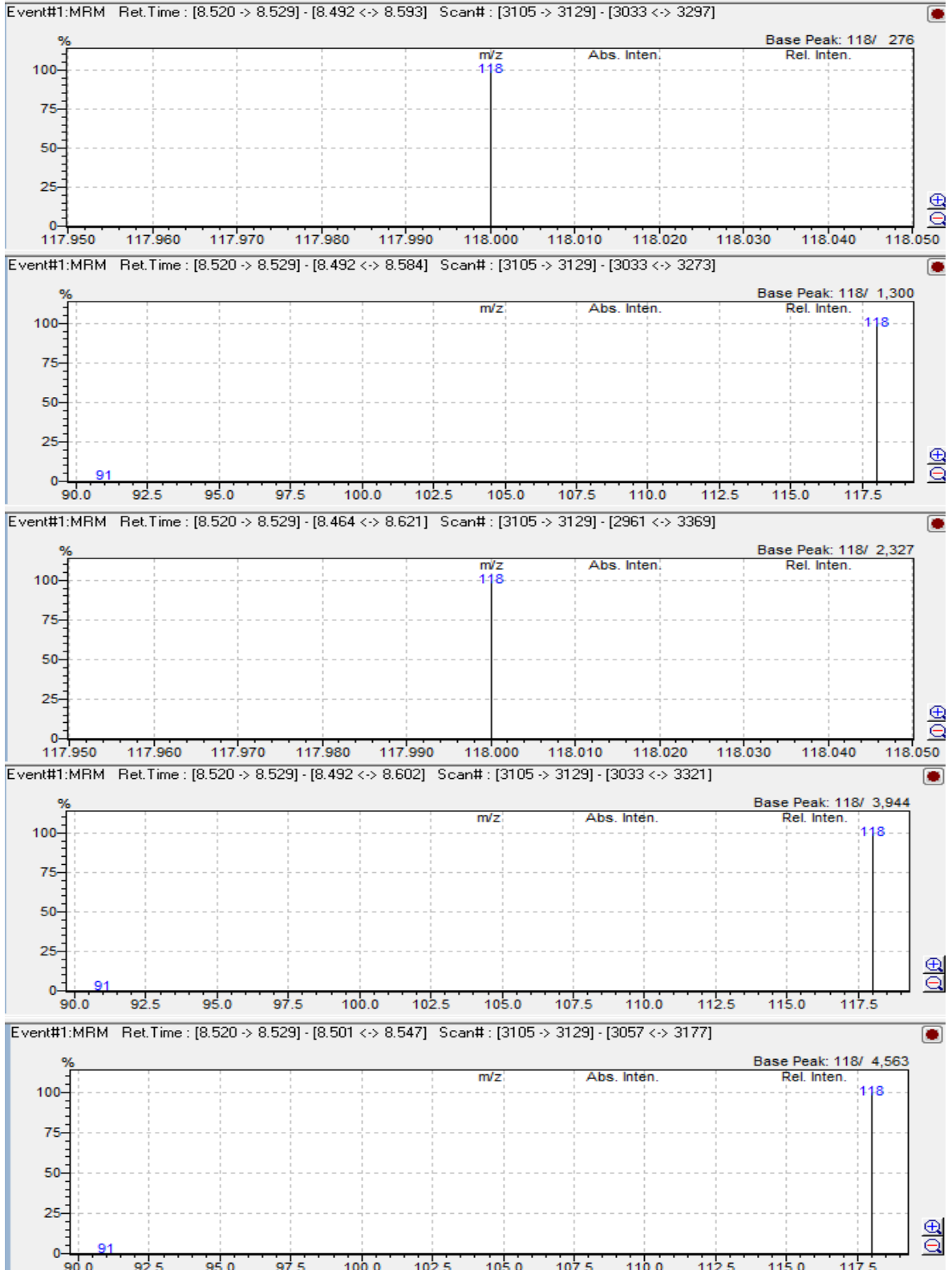
EK-130. 13 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



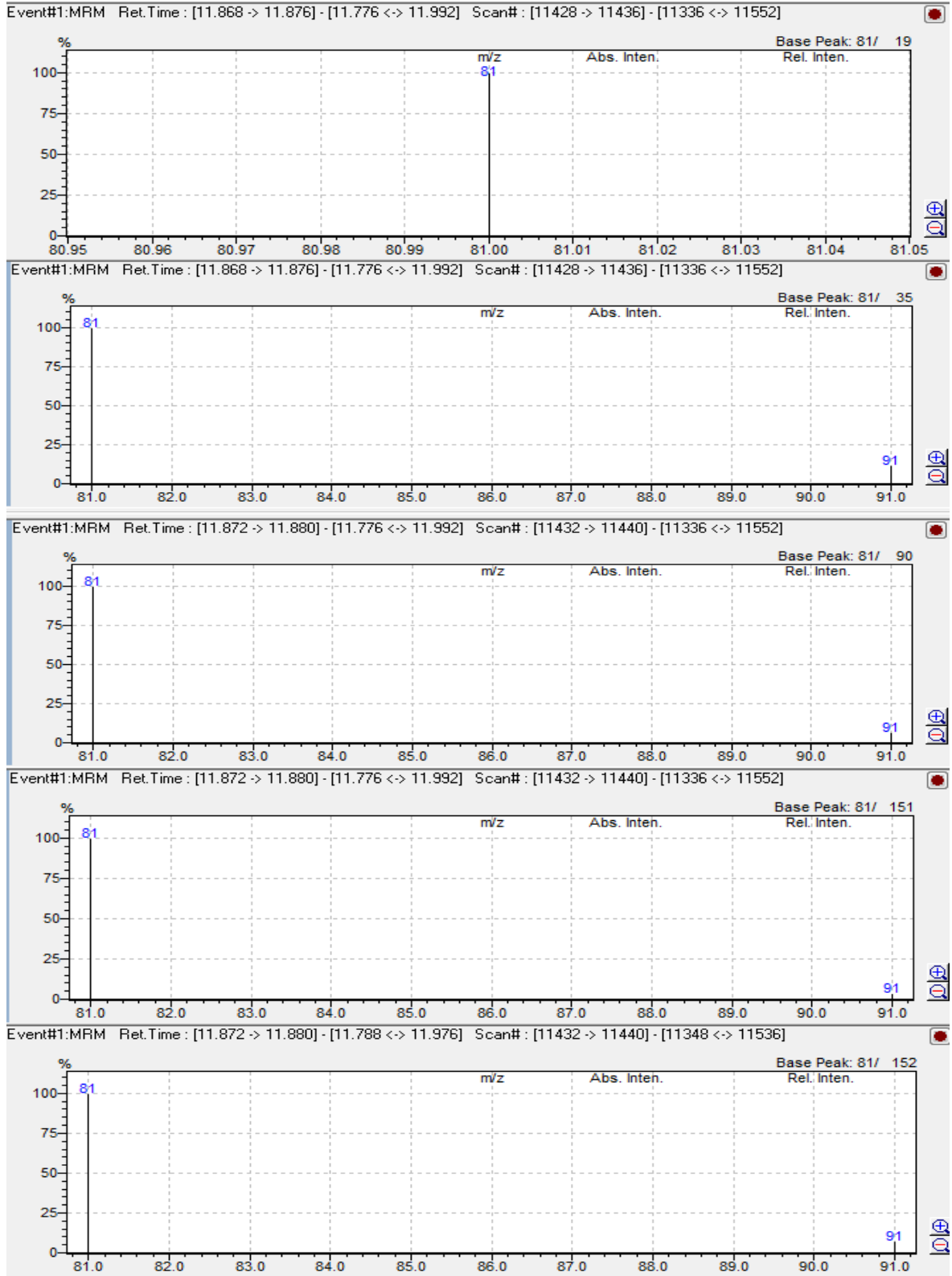
EK-131. 13 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



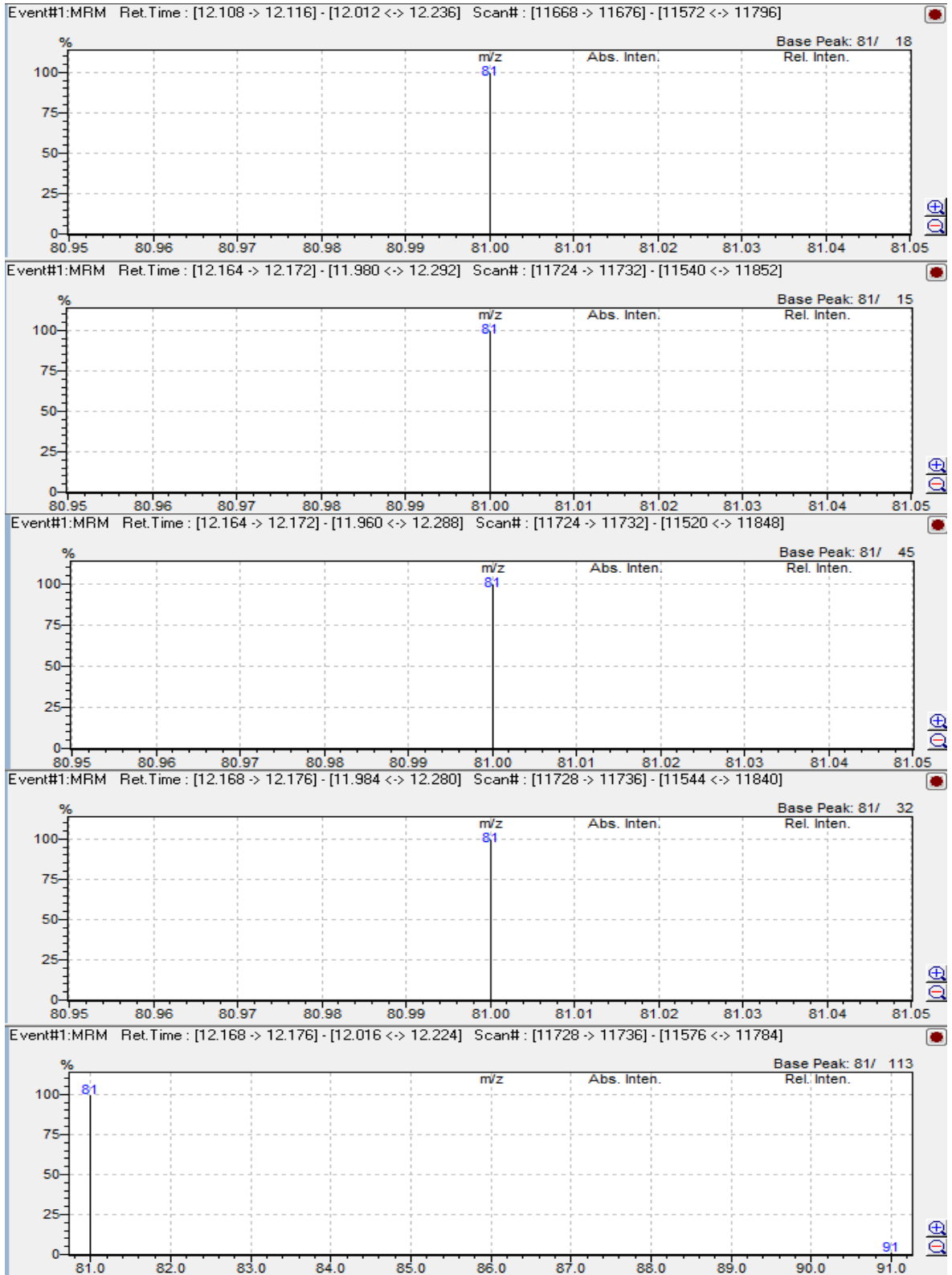
EK-132. 13 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



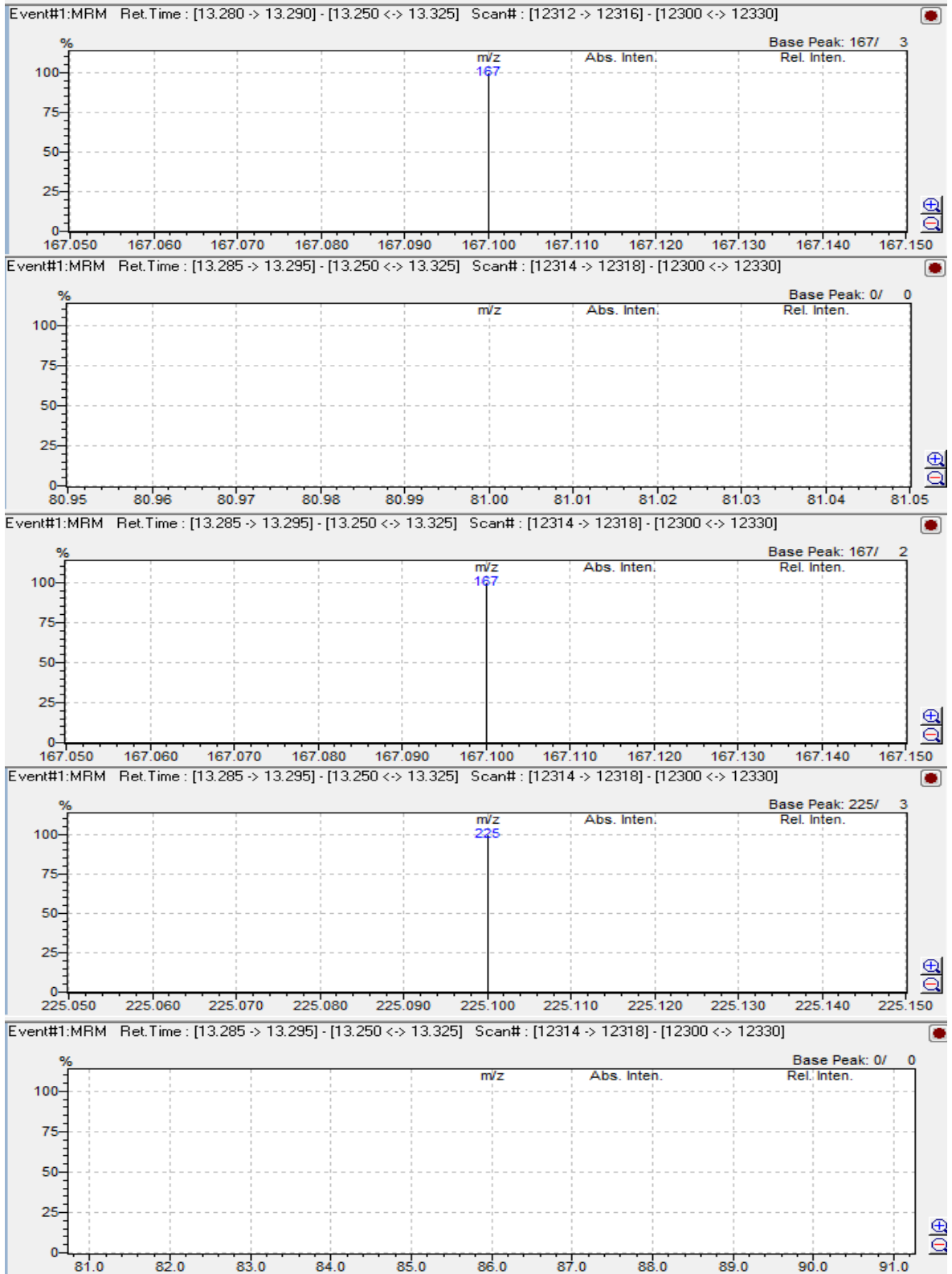
EK-133. 14 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



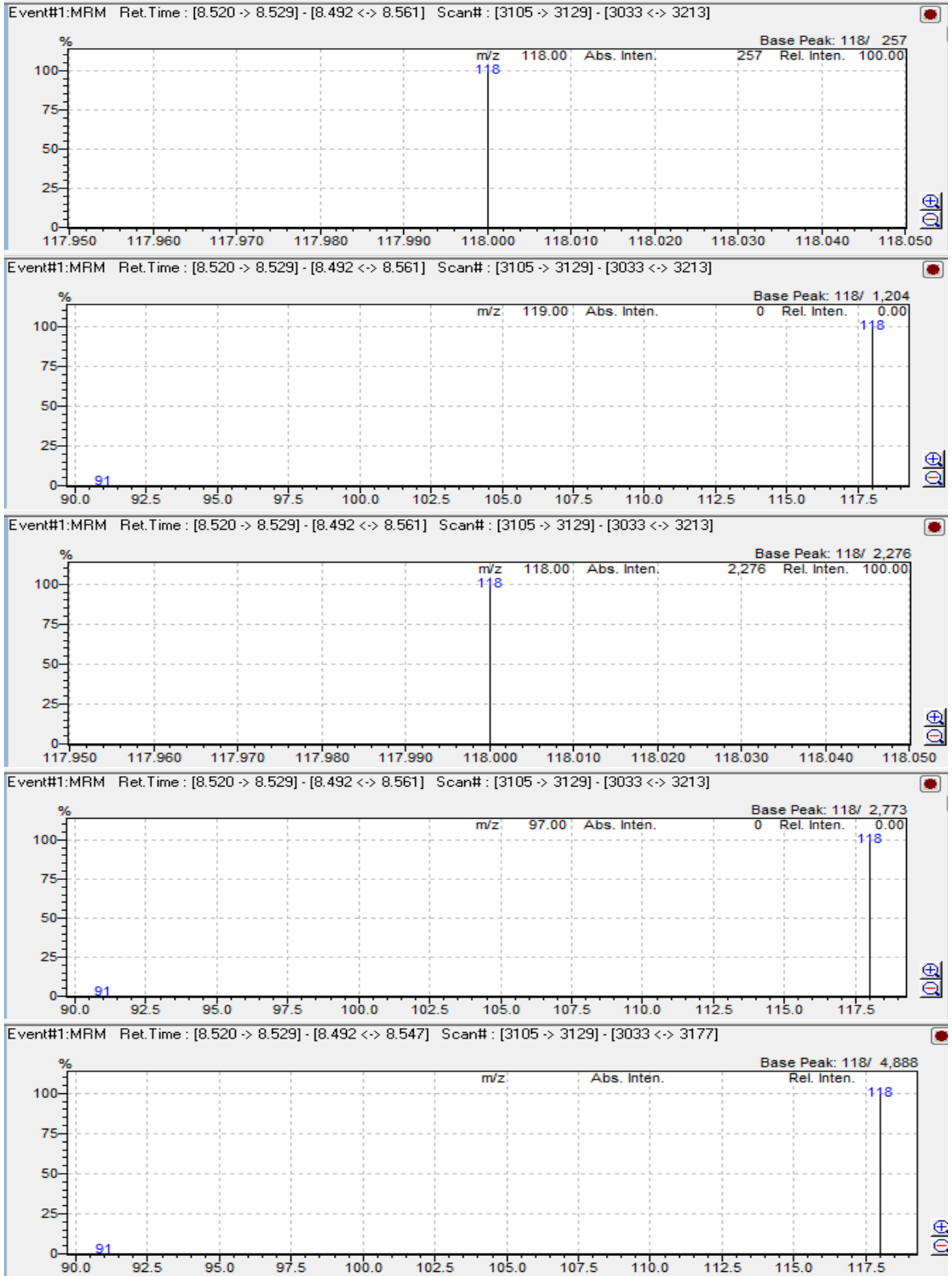
EK-134. 14 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



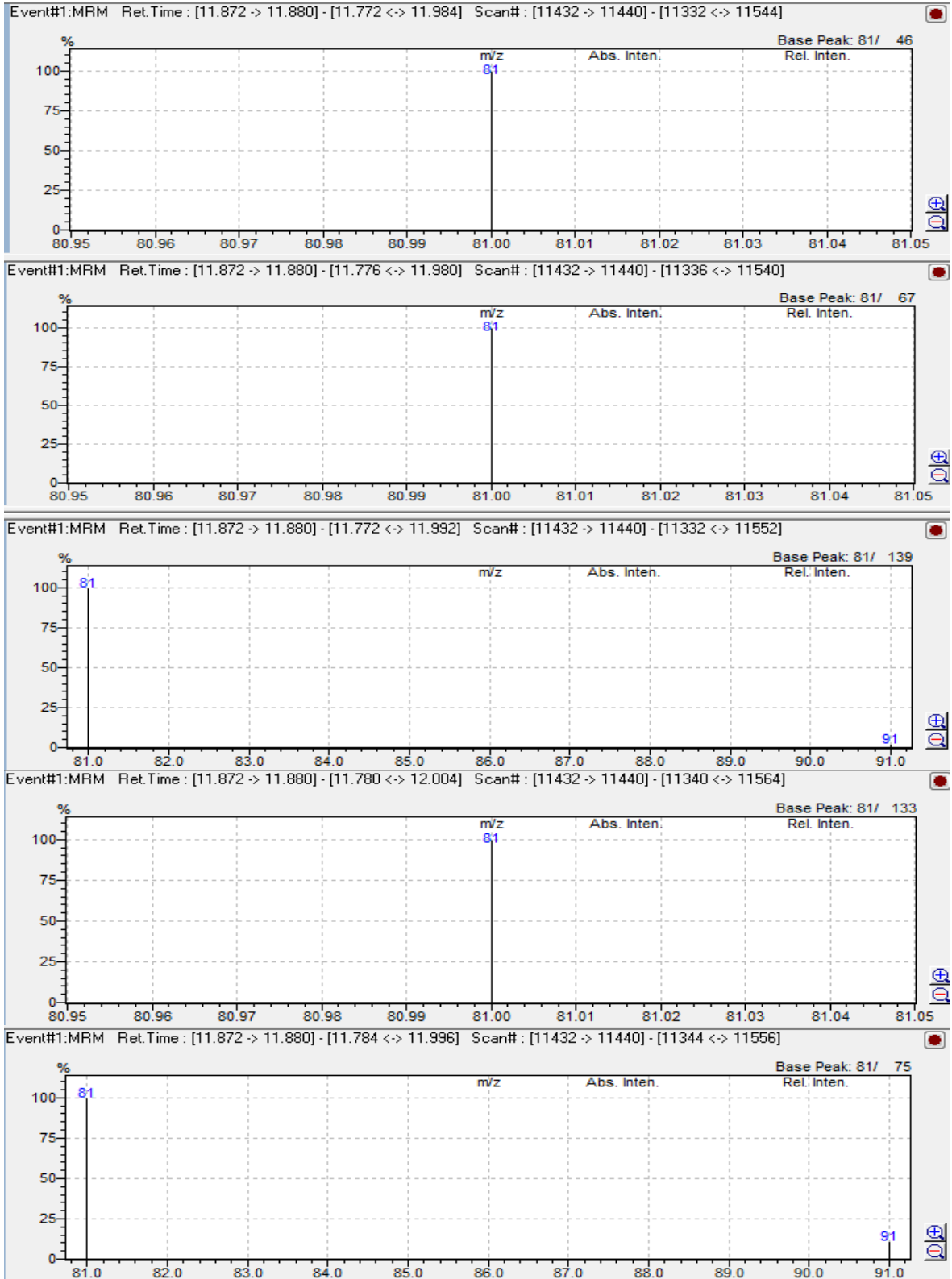
EK-135. 14 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



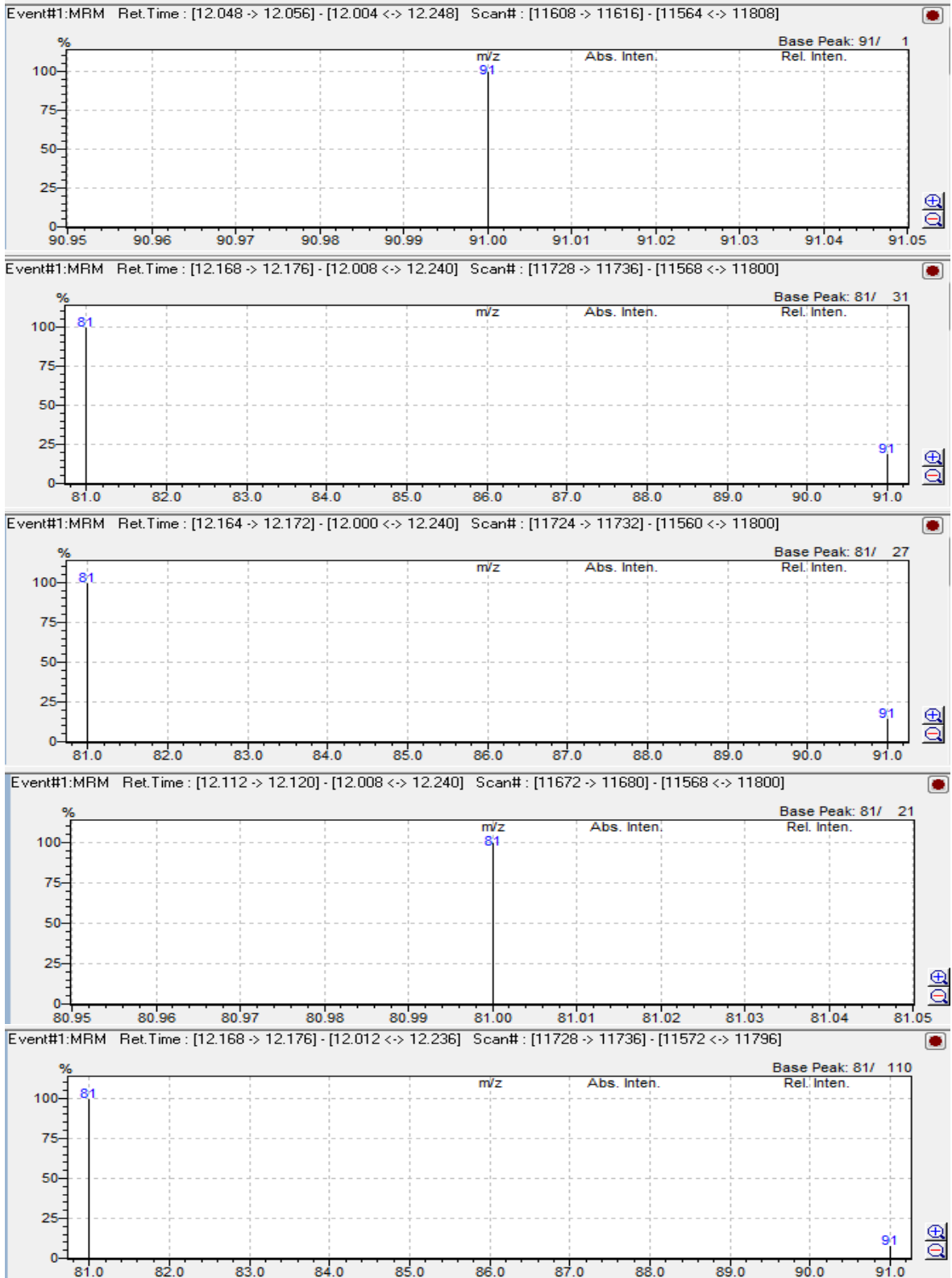
EK-136. 14 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



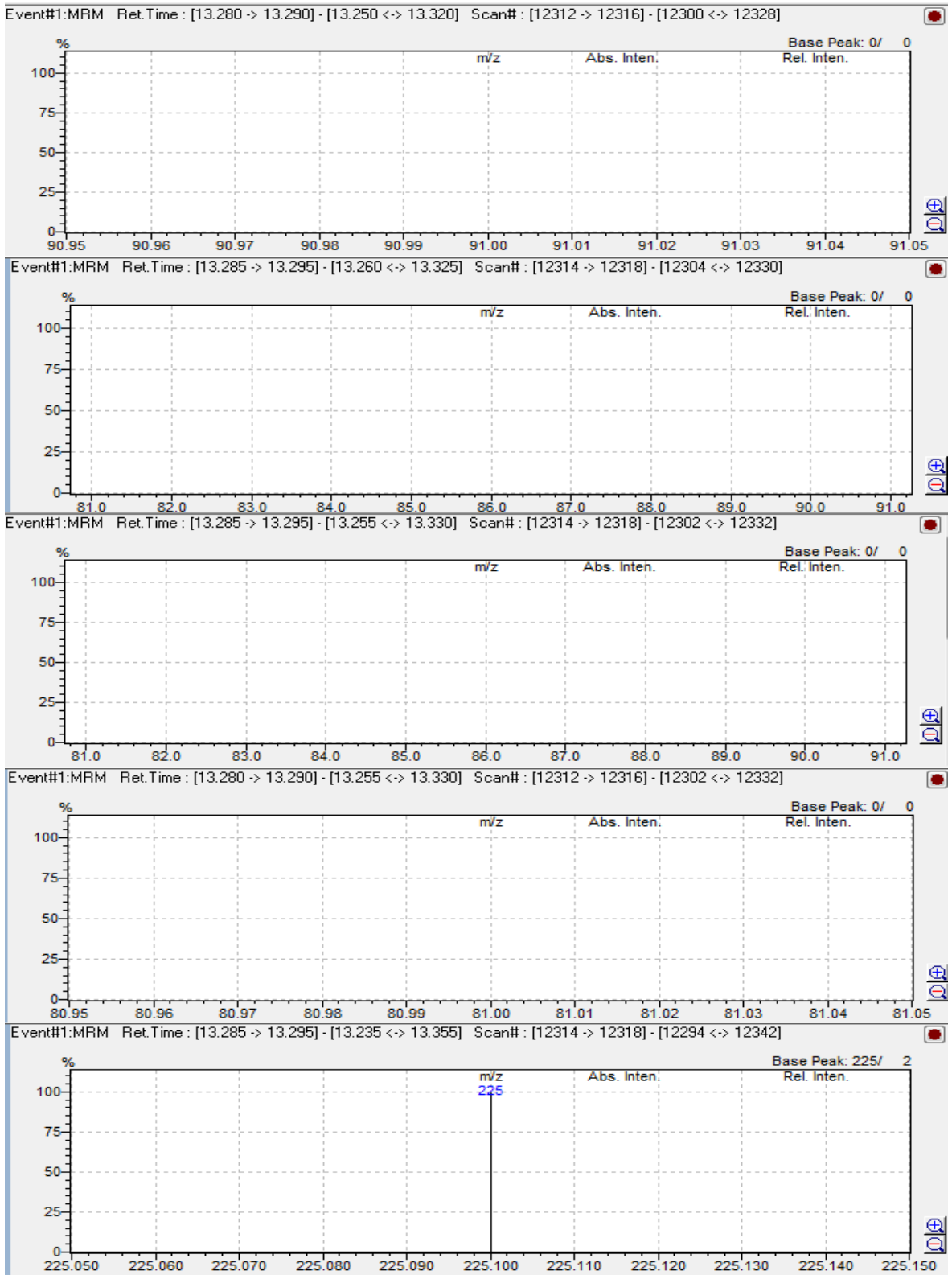
EK-137. 15 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



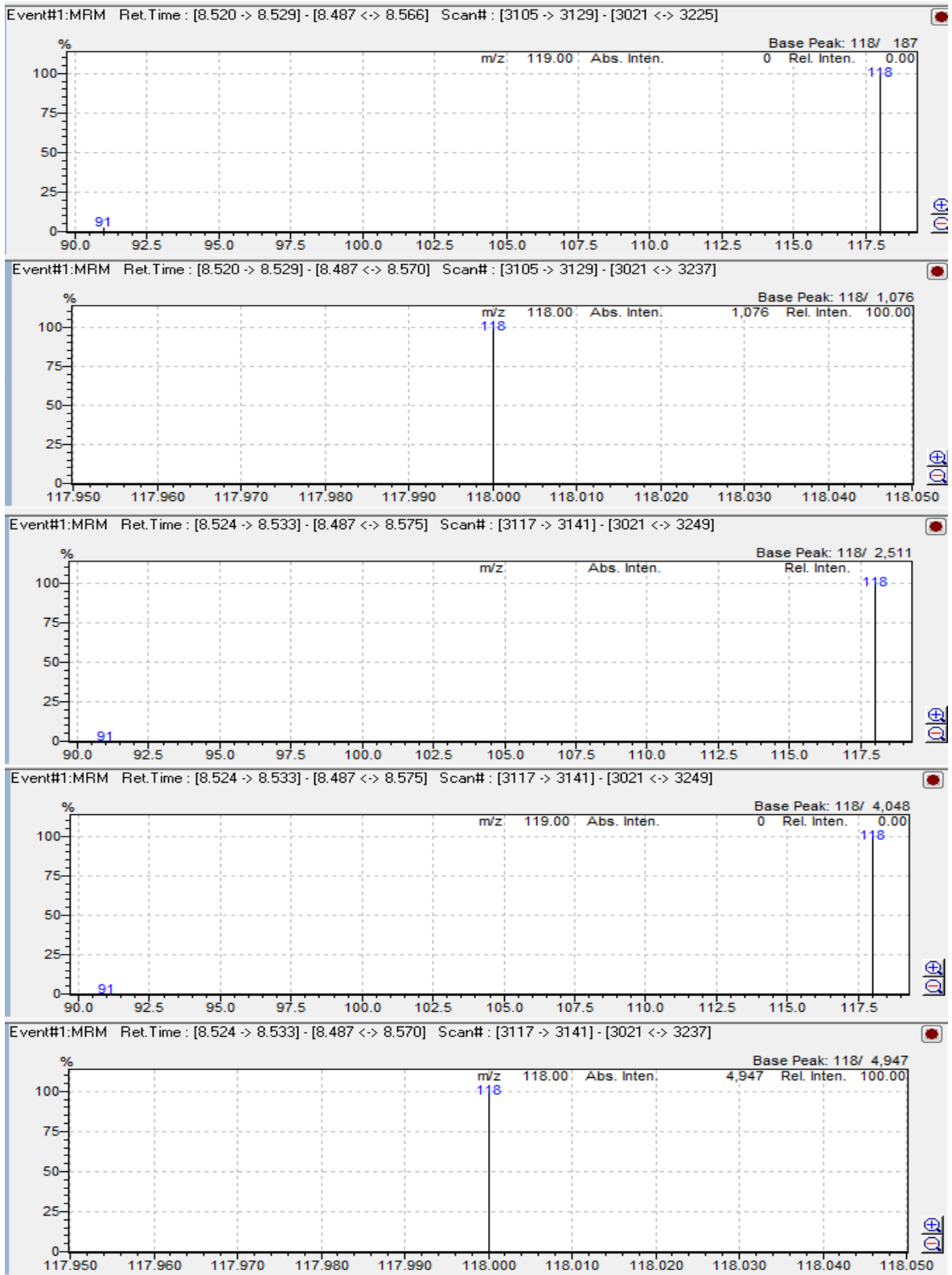
EK-138. 15 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



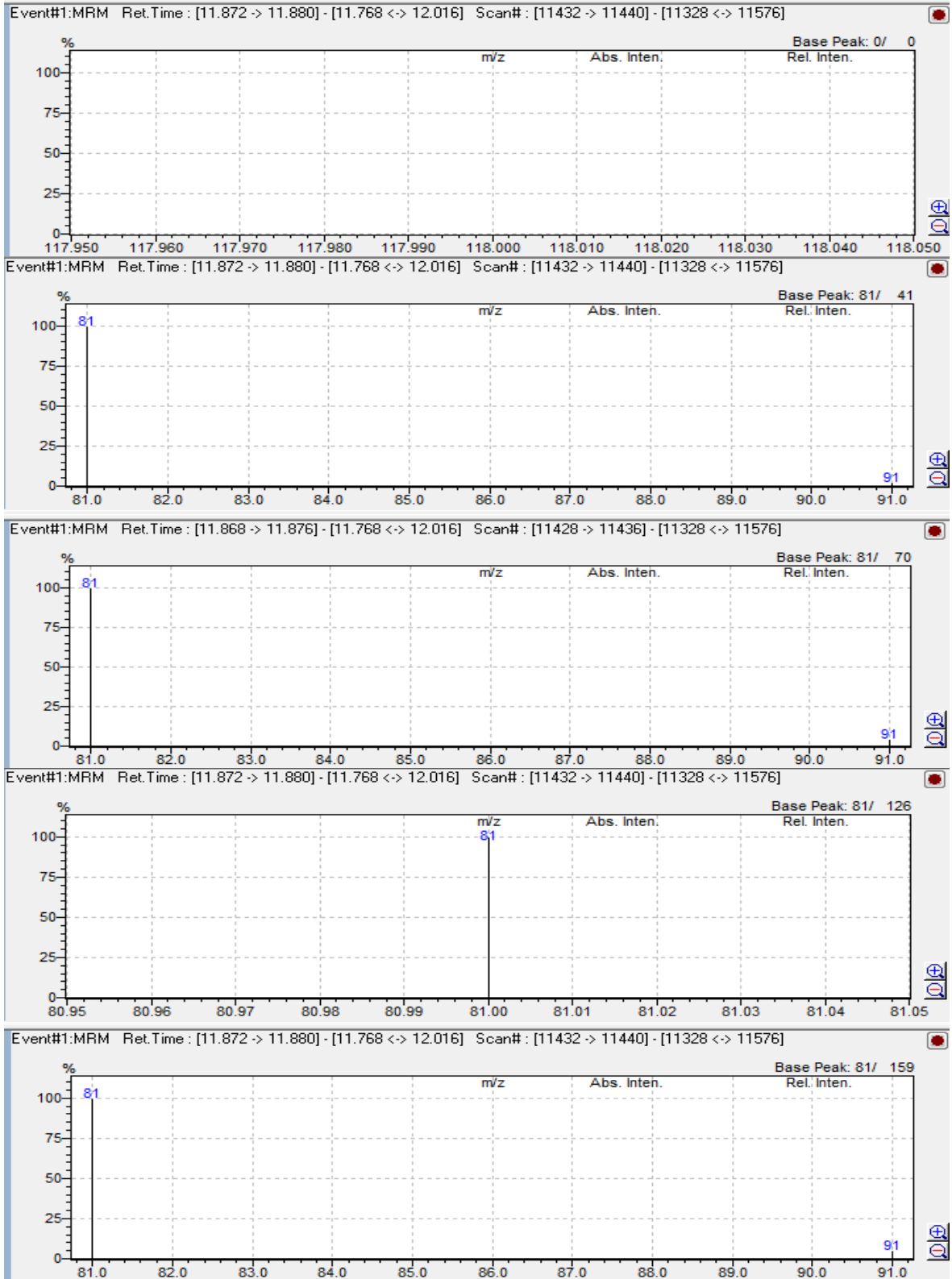
EK-139. 15 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



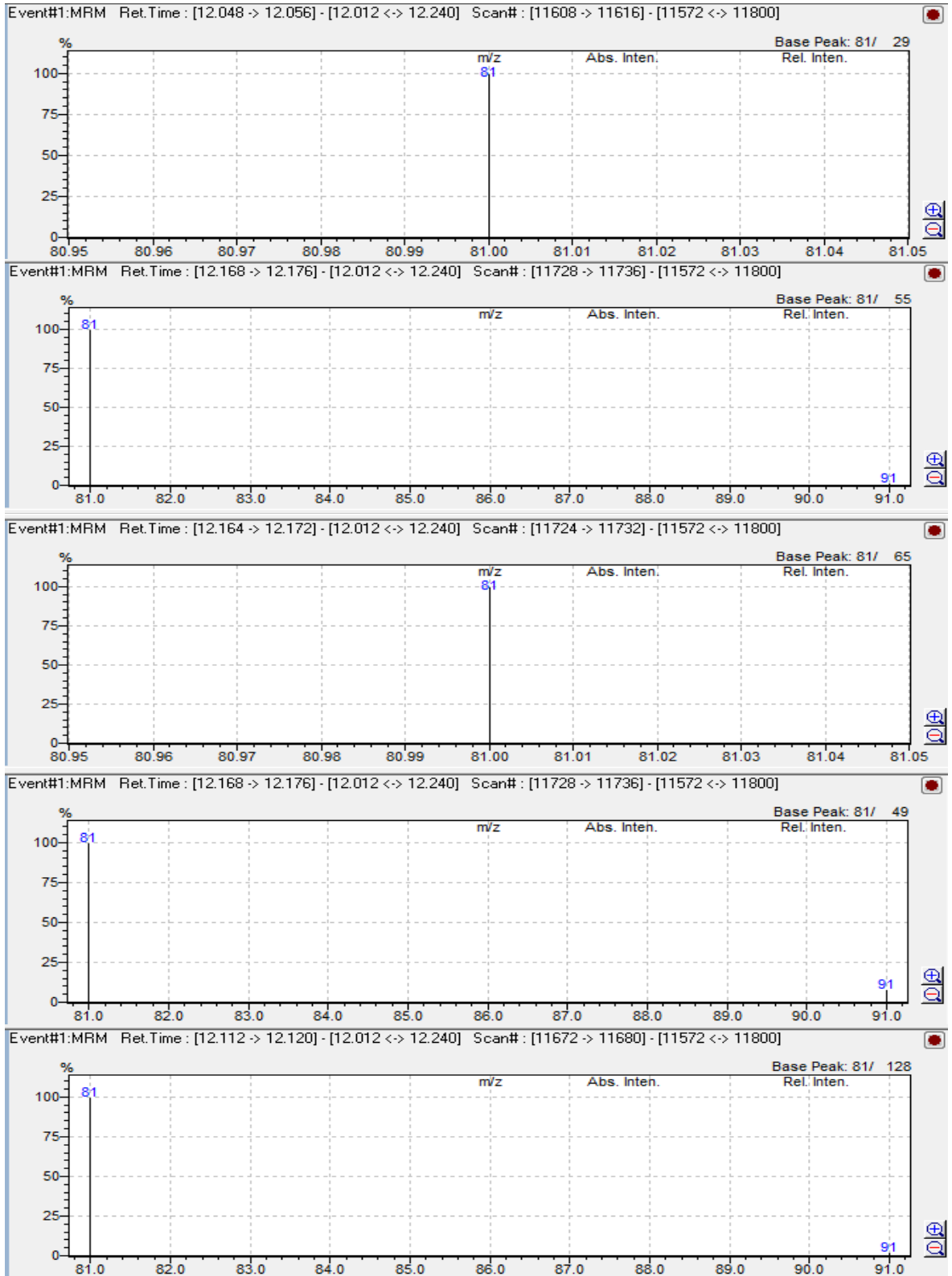
EK-140. 15 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



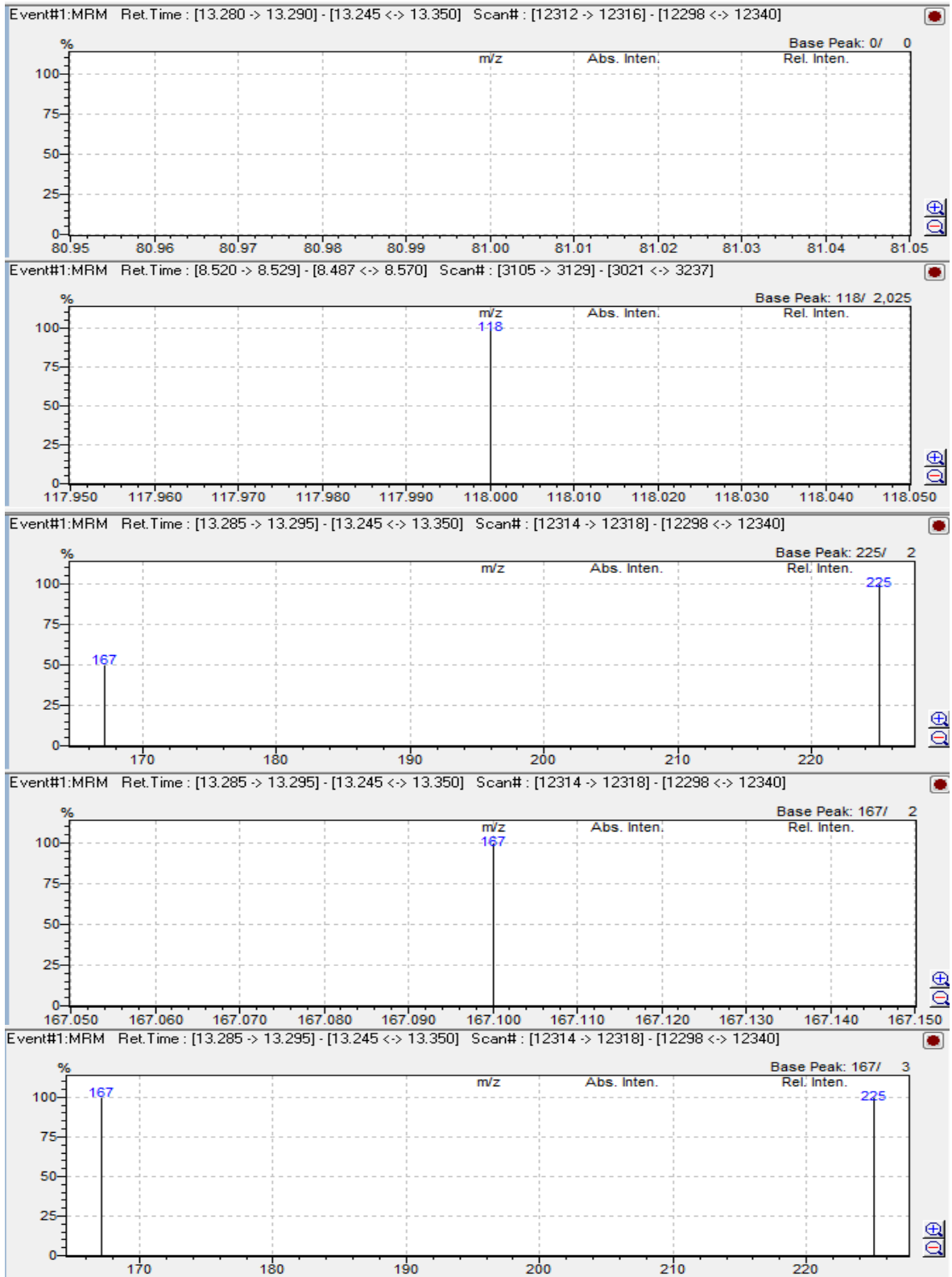
EK-141. 16 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



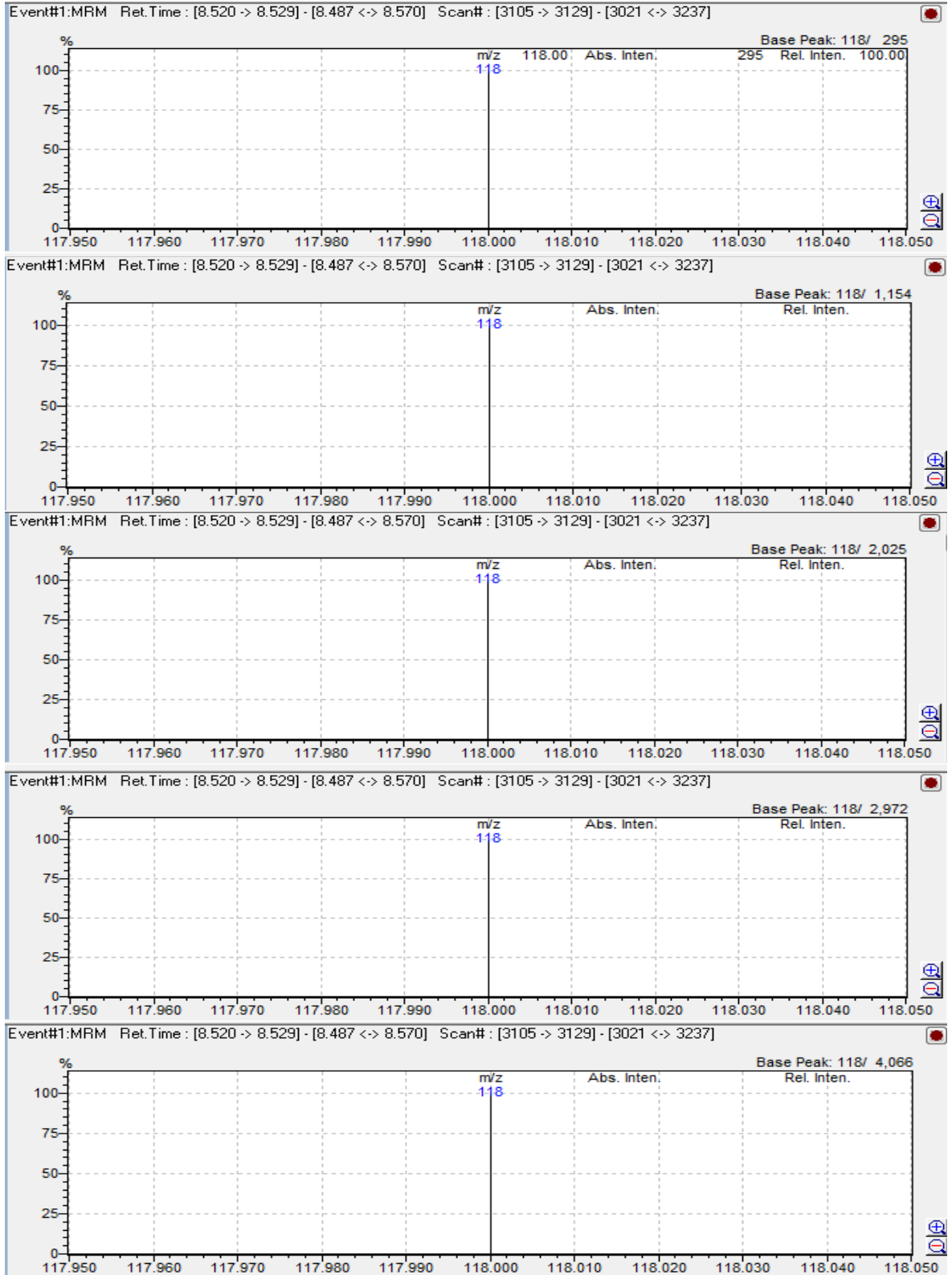
EK-142. 16 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



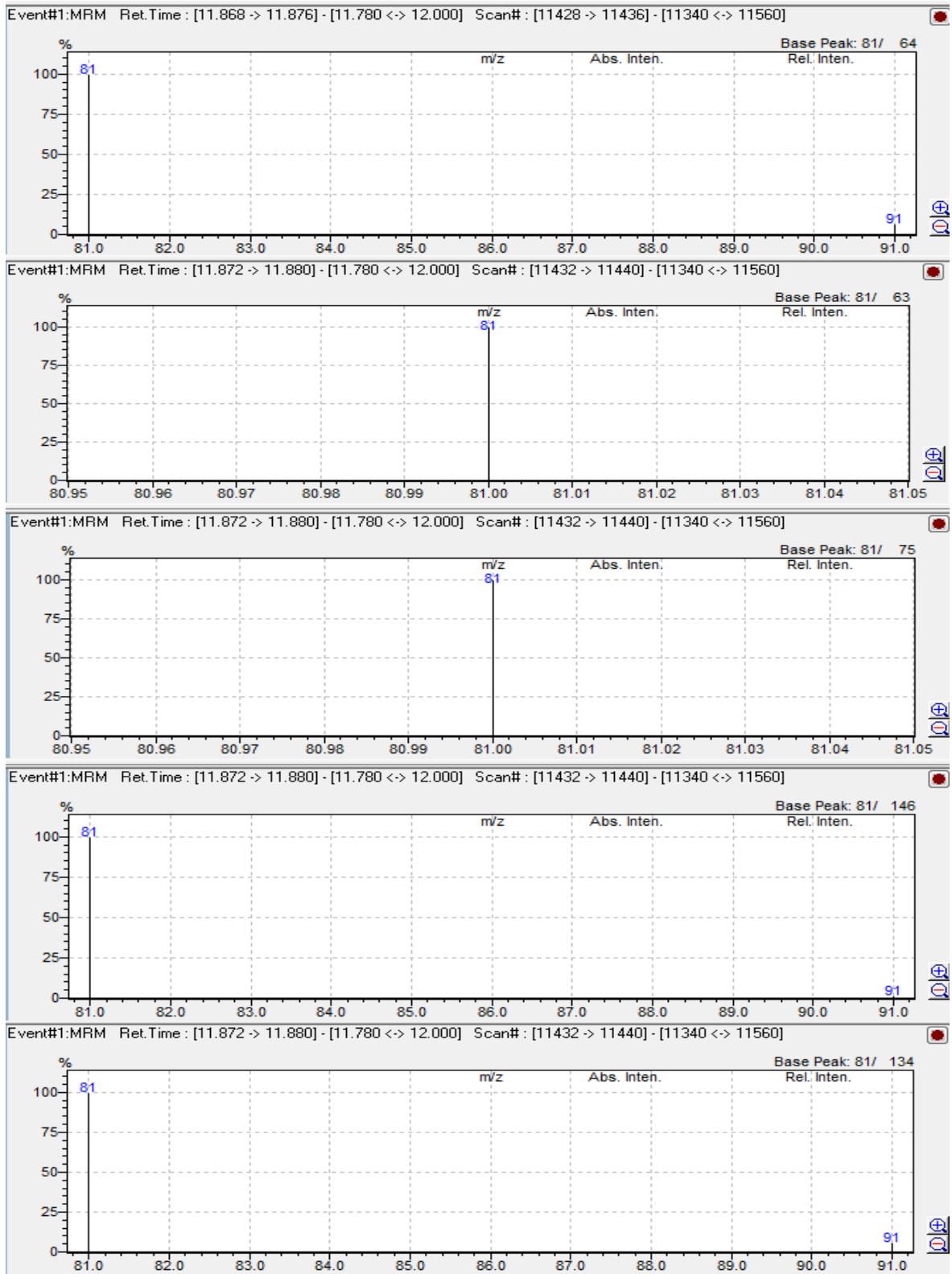
EK-143. 16 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



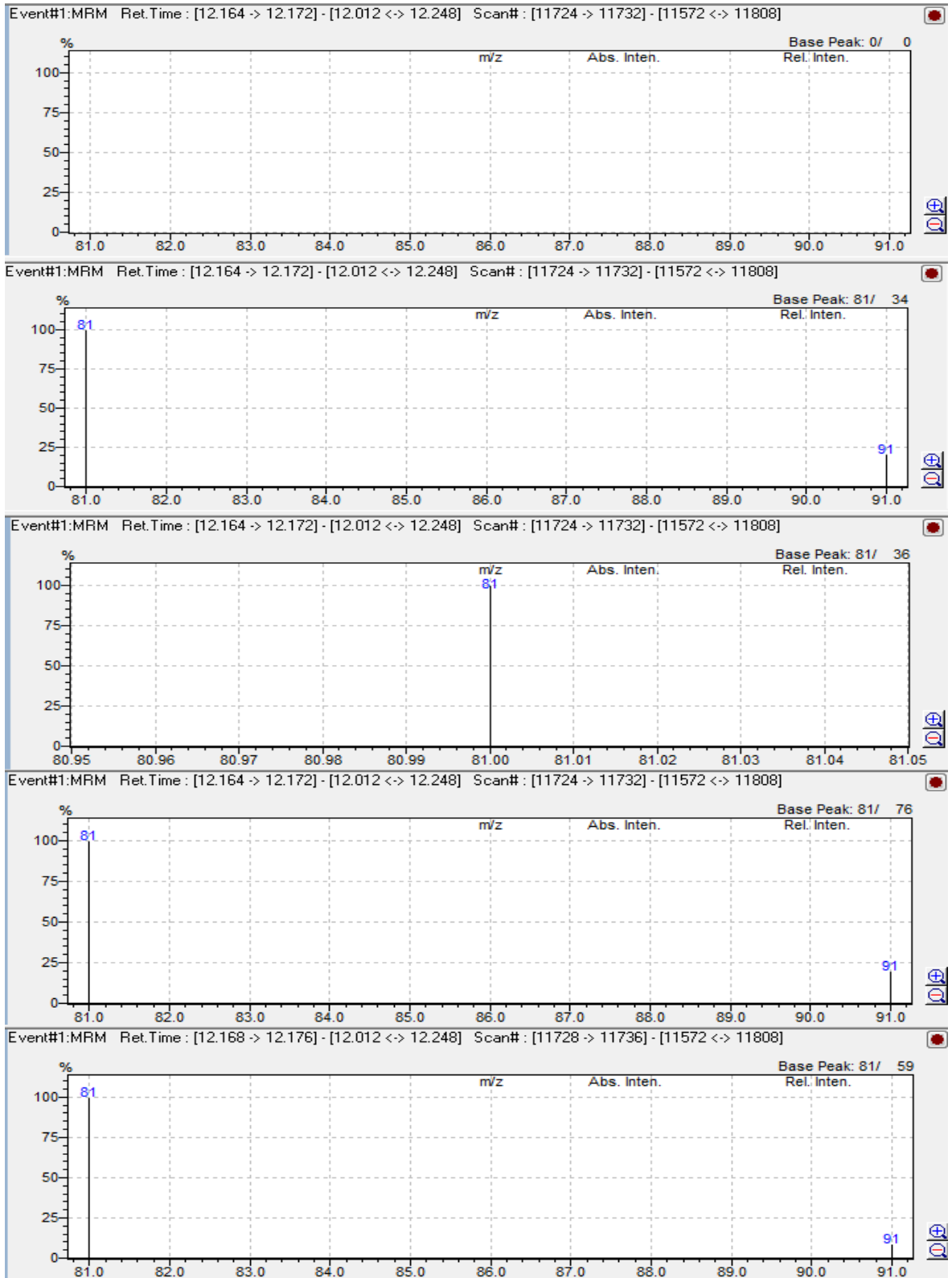
EK-144. 16 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



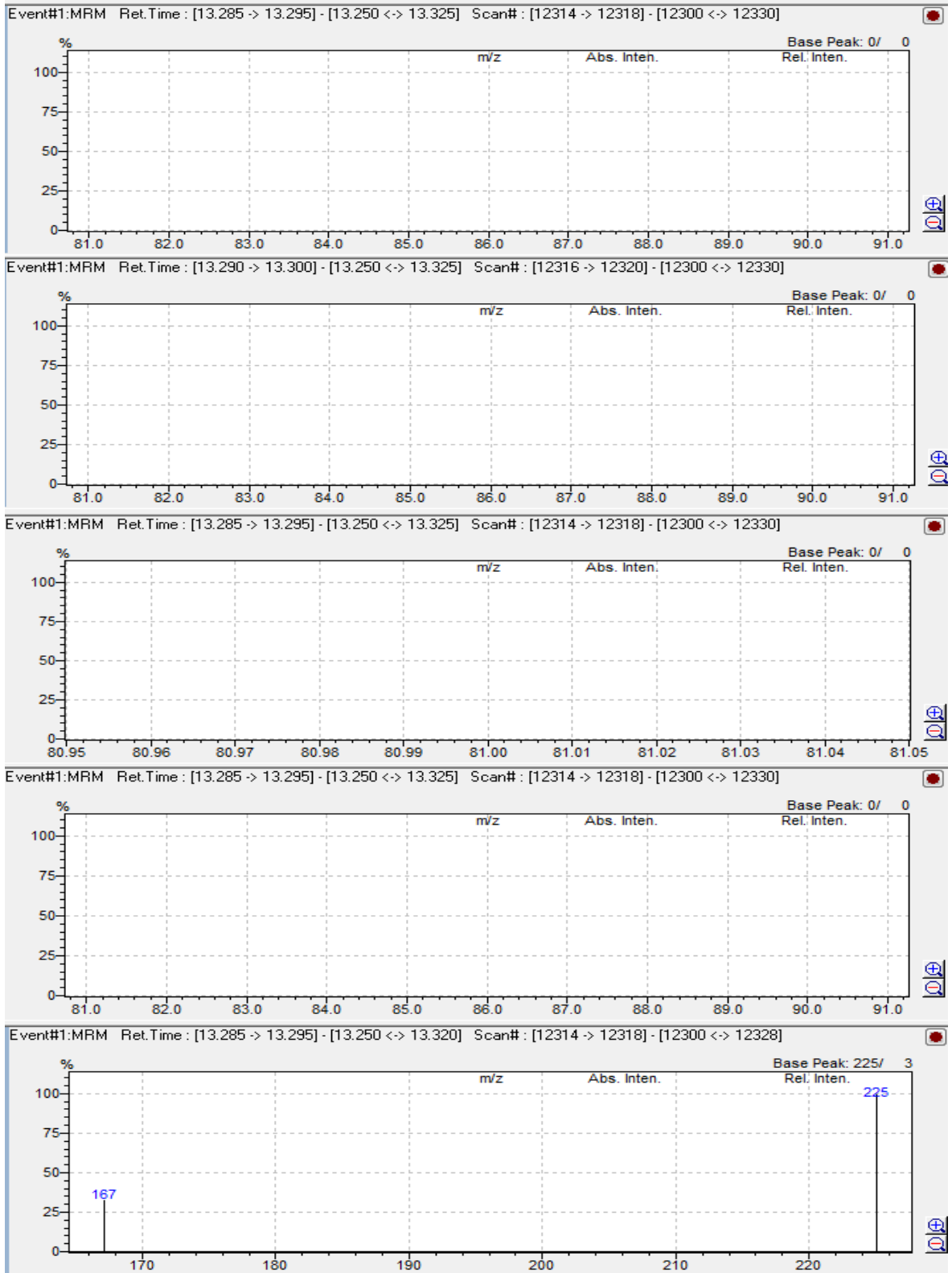
EK-145. 17 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



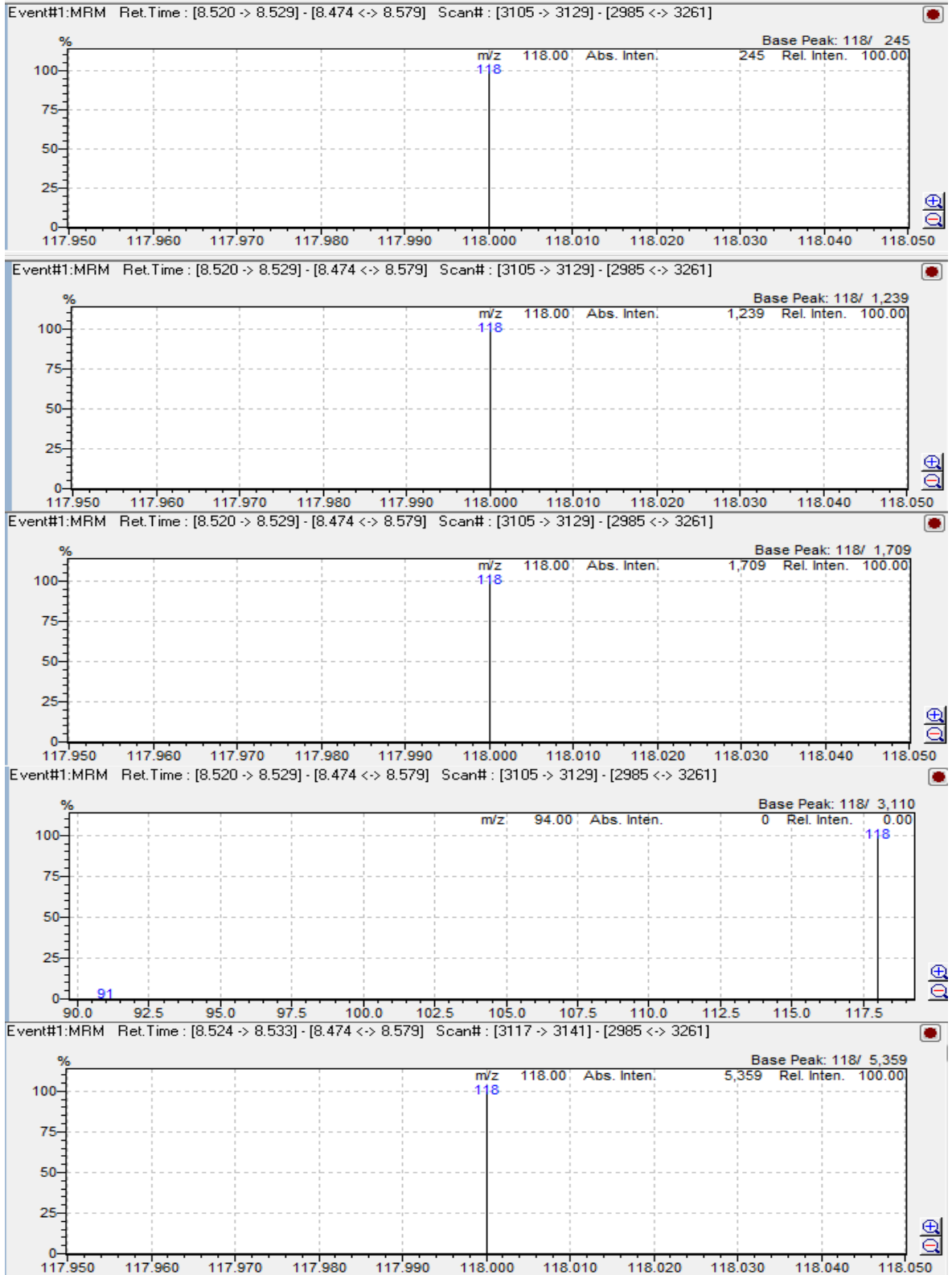
EK-146. 17 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



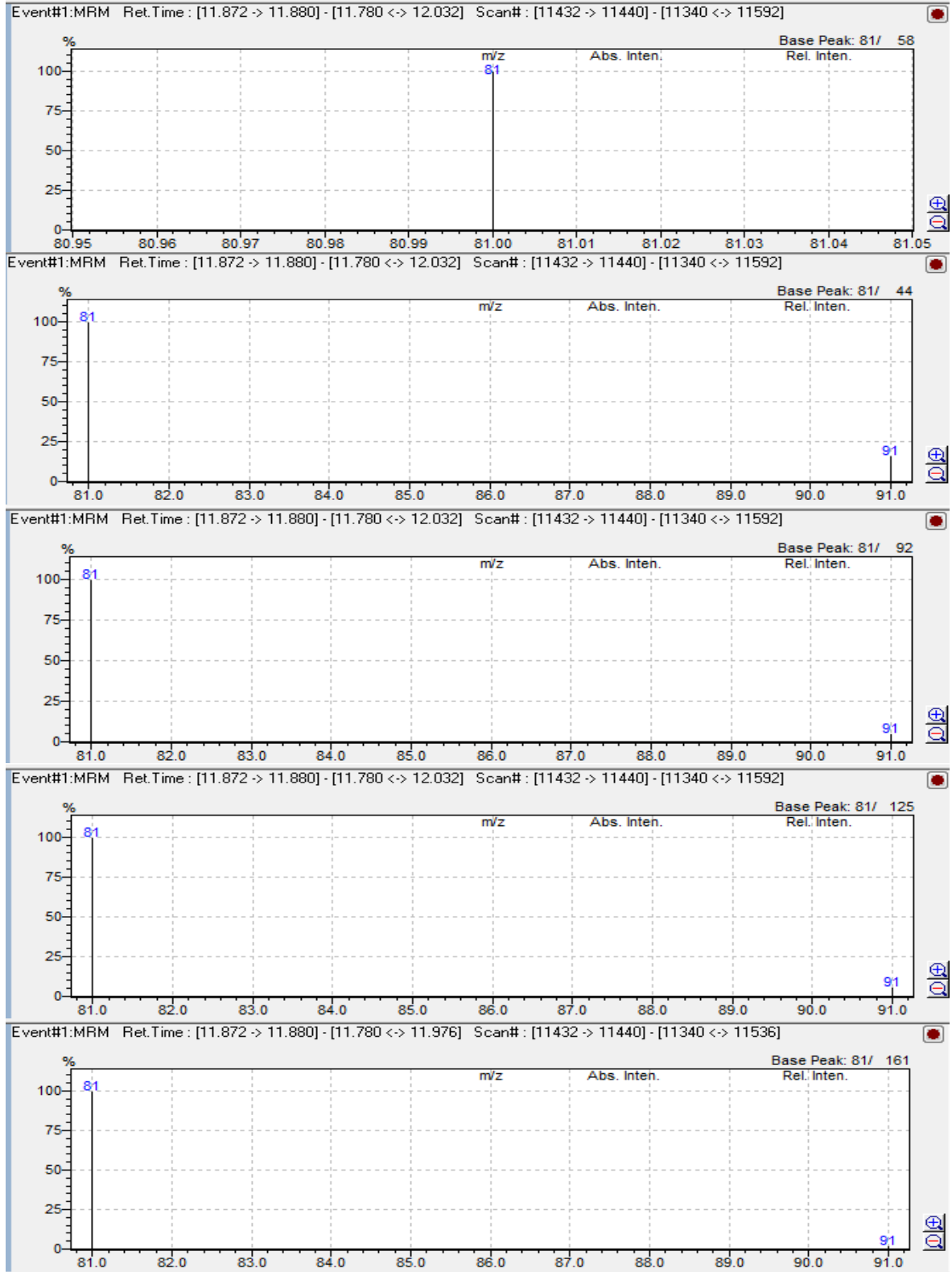
EK-147. 17 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



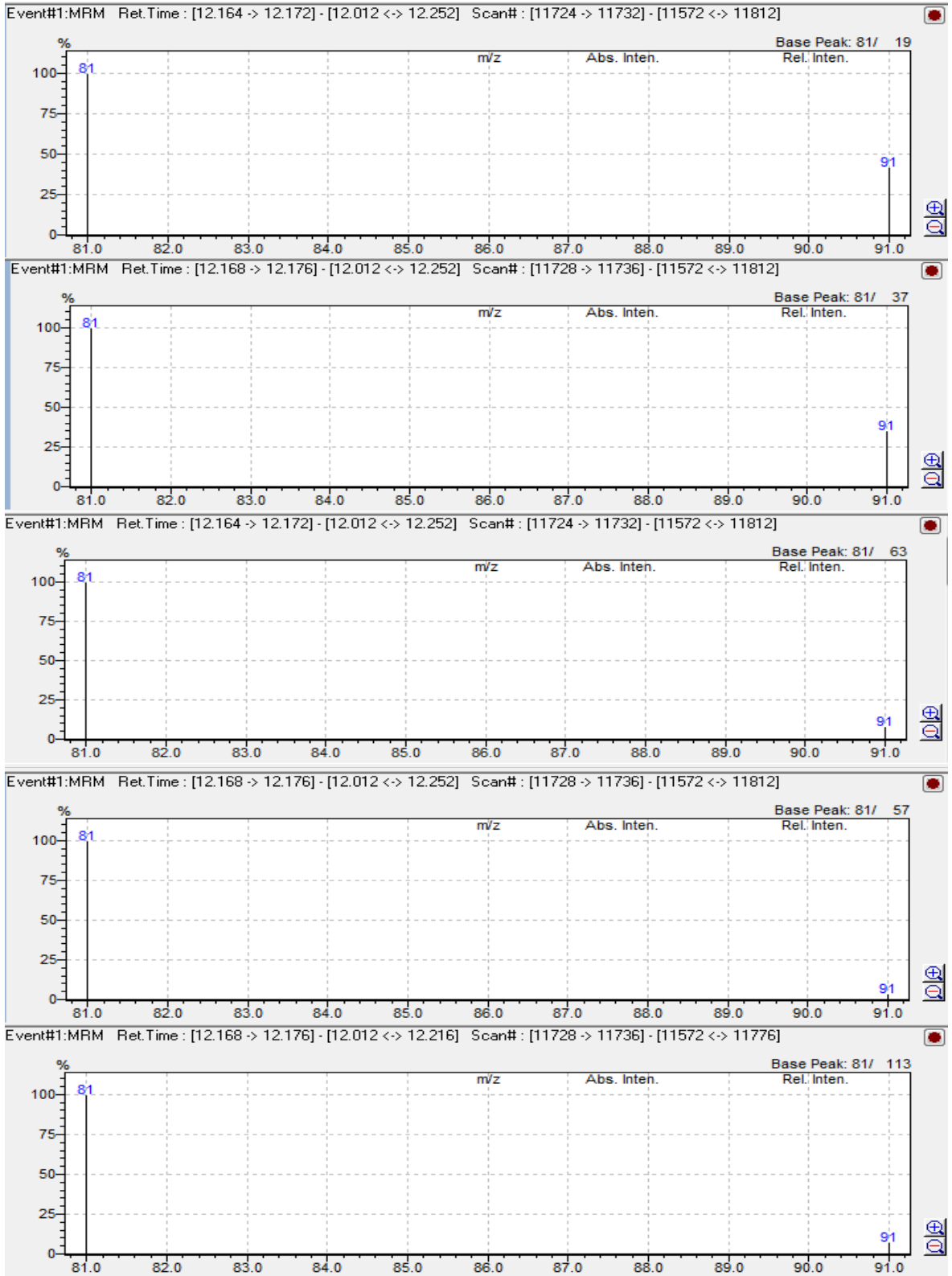
EK-148. 17 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



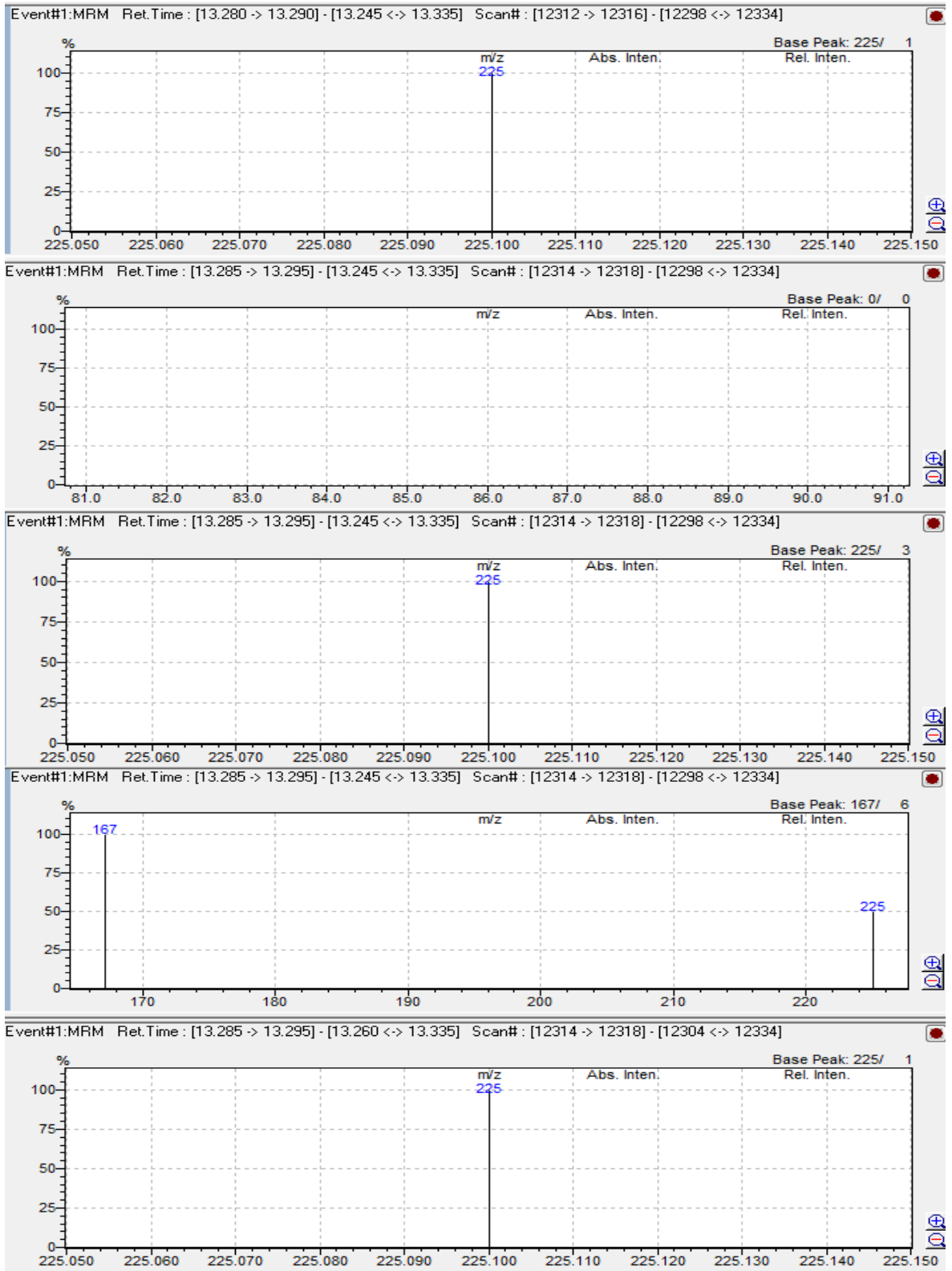
EK-149. 18 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



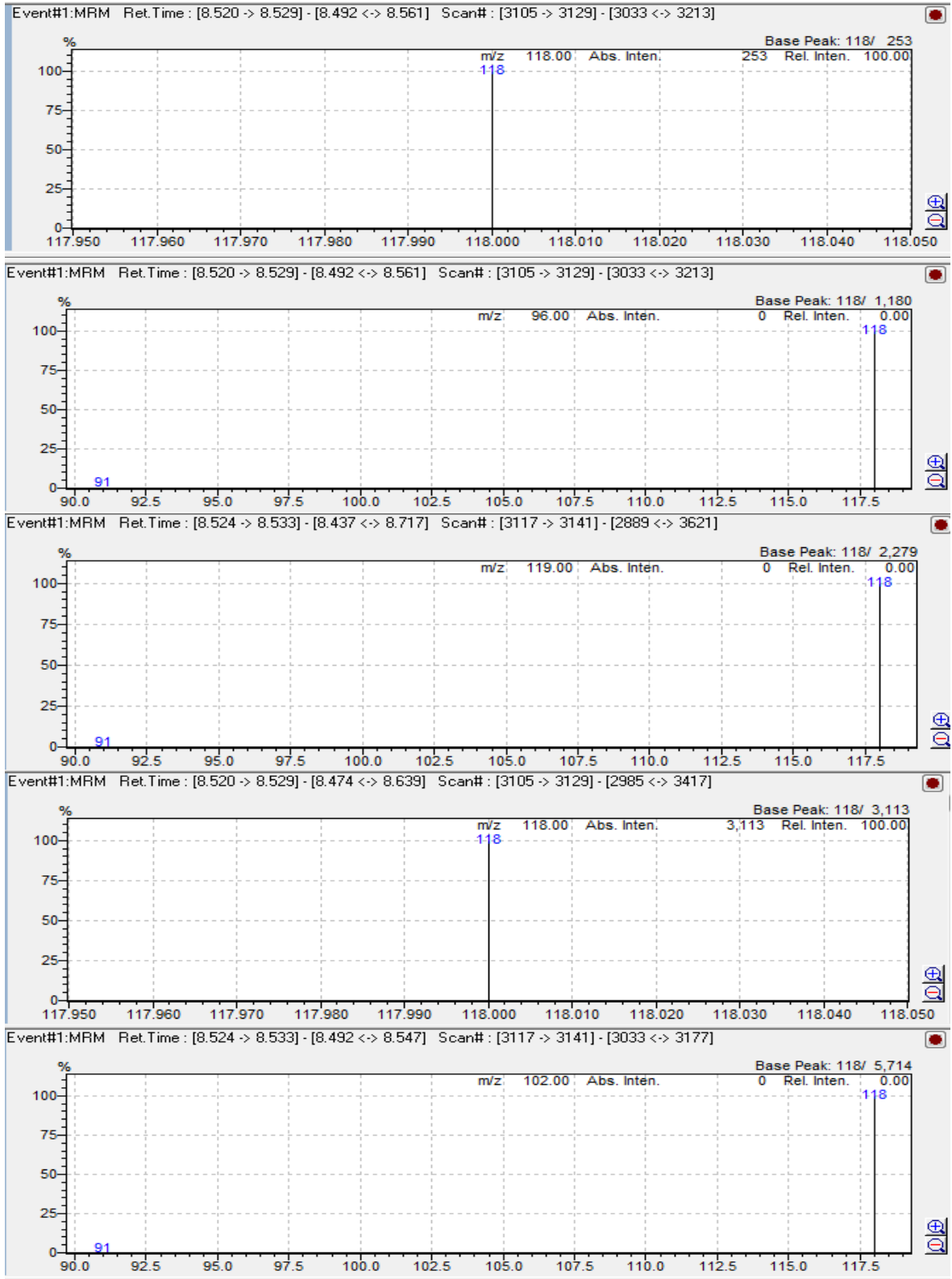
EK-150. 18 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



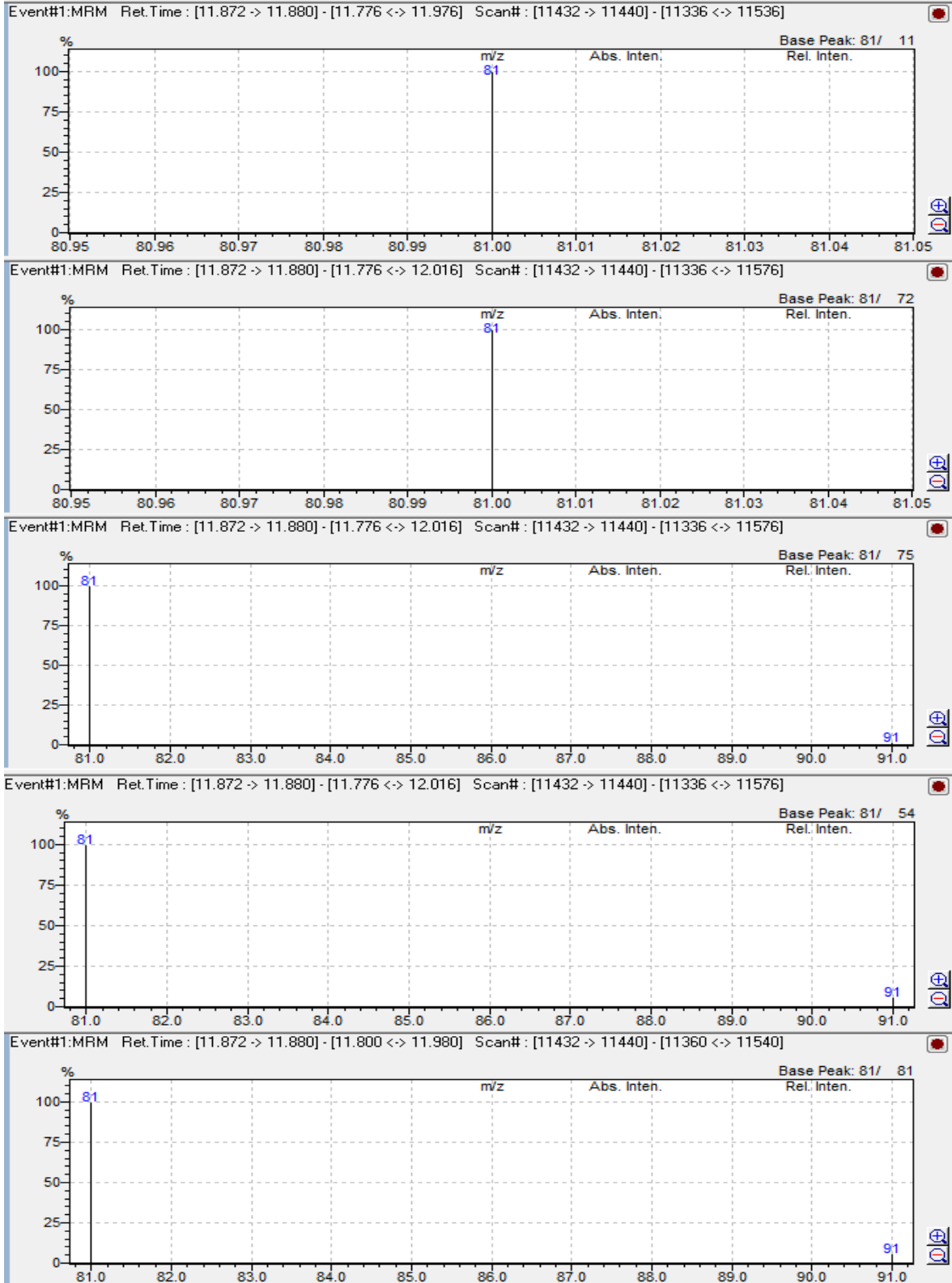
EK-151. 18 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



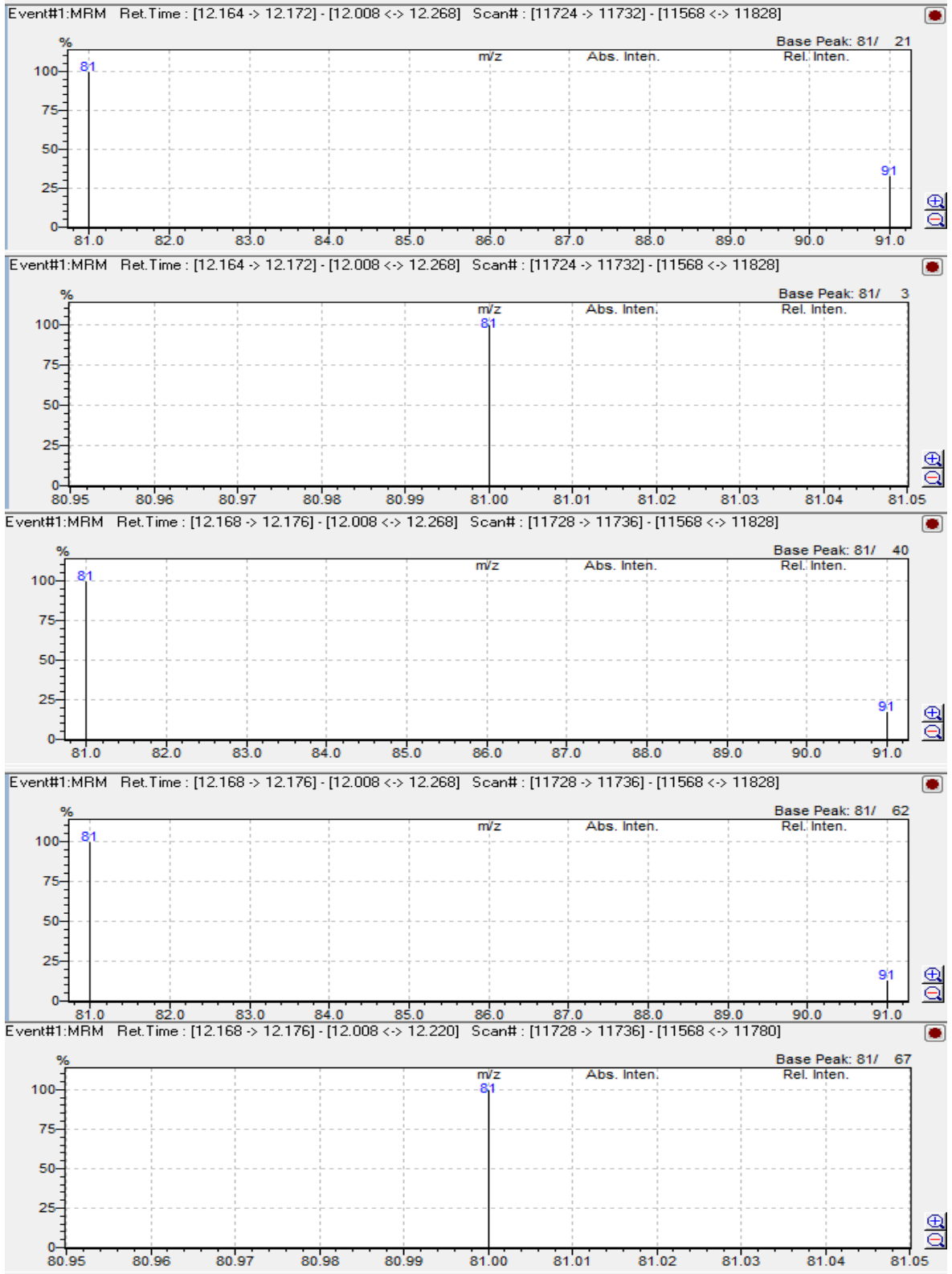
EK-152. 18 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



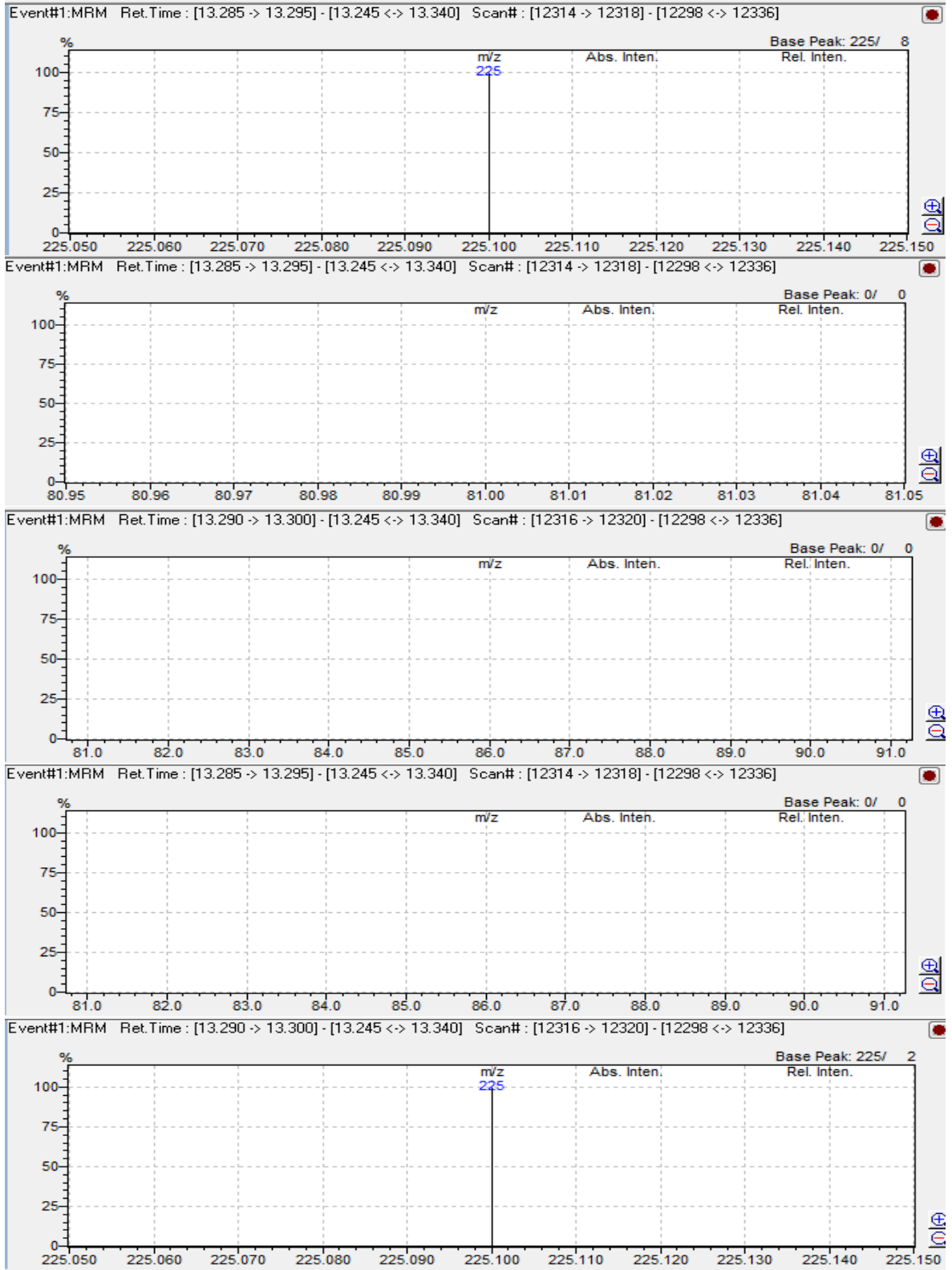
EK-153. 19 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



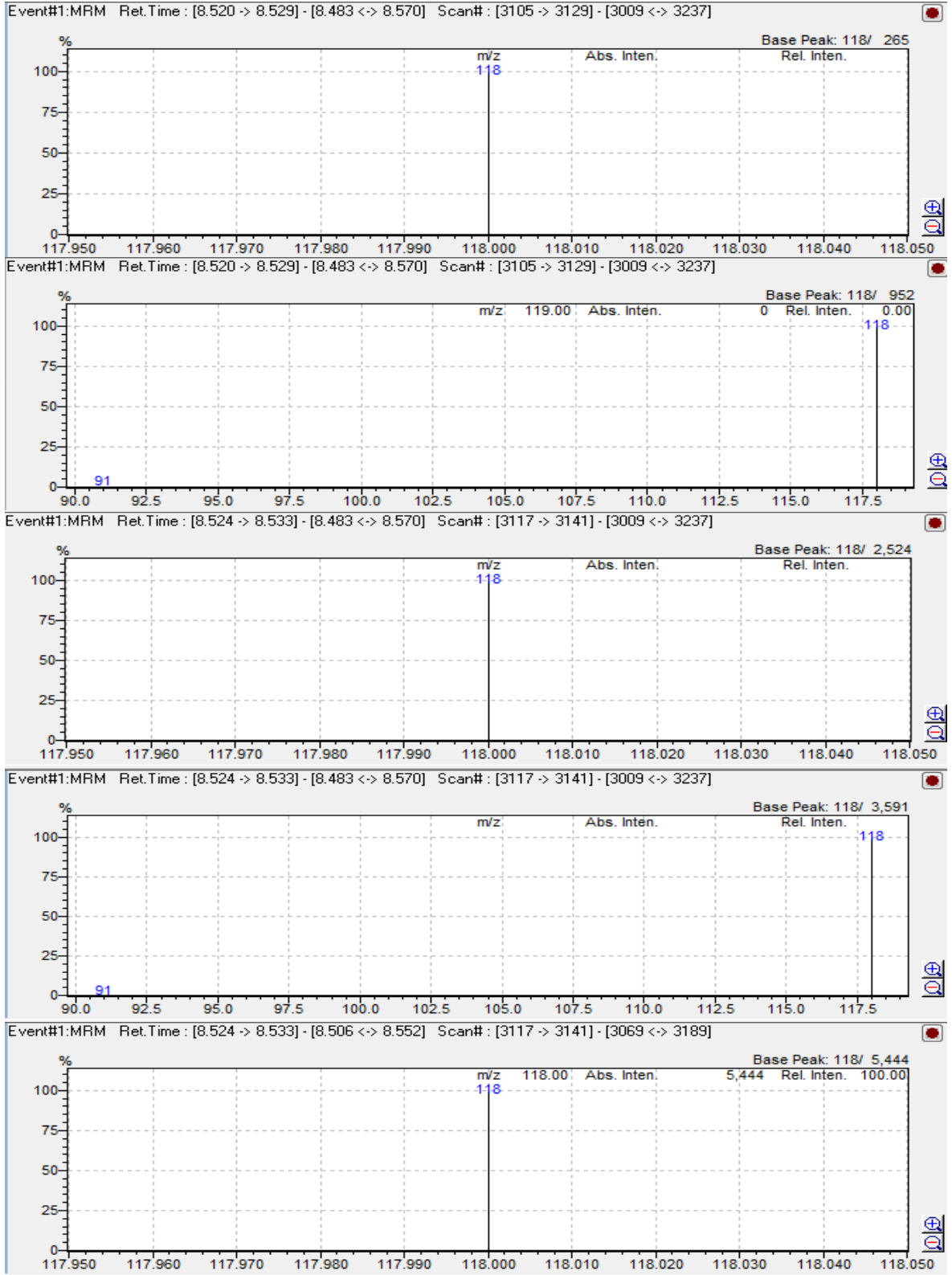
EK-154. 19 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



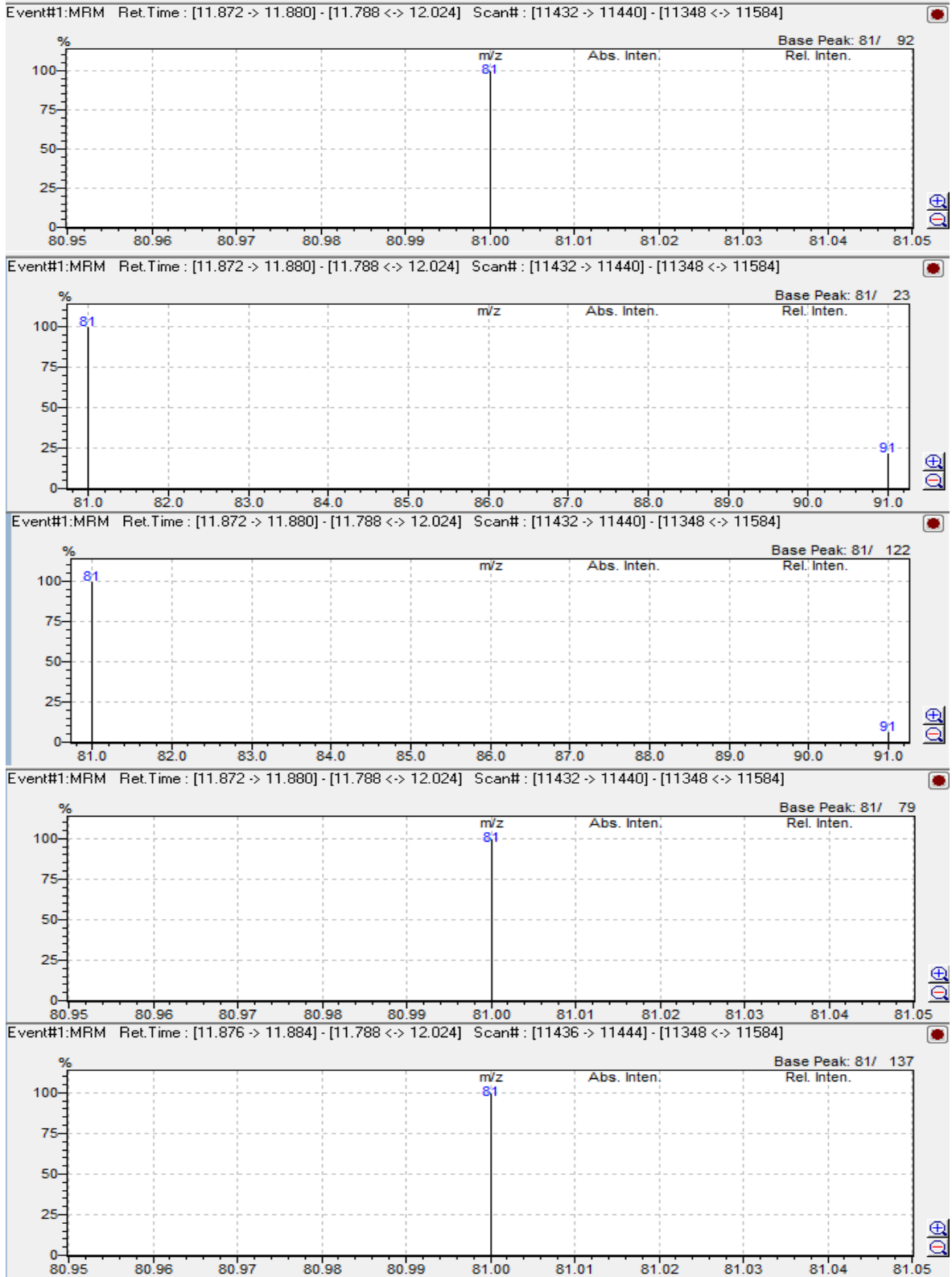
EK-155. 19 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



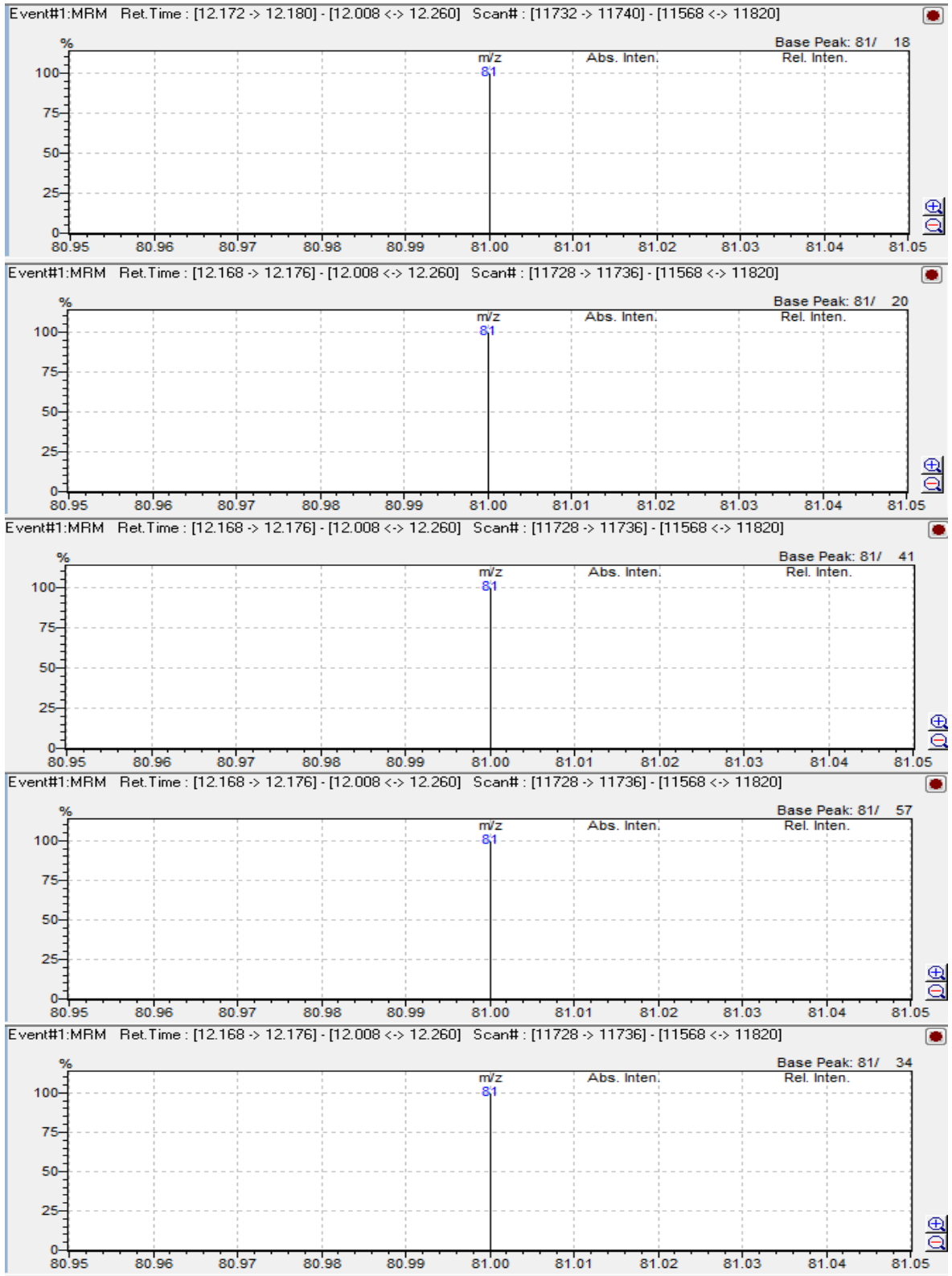
EK-156. 19 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



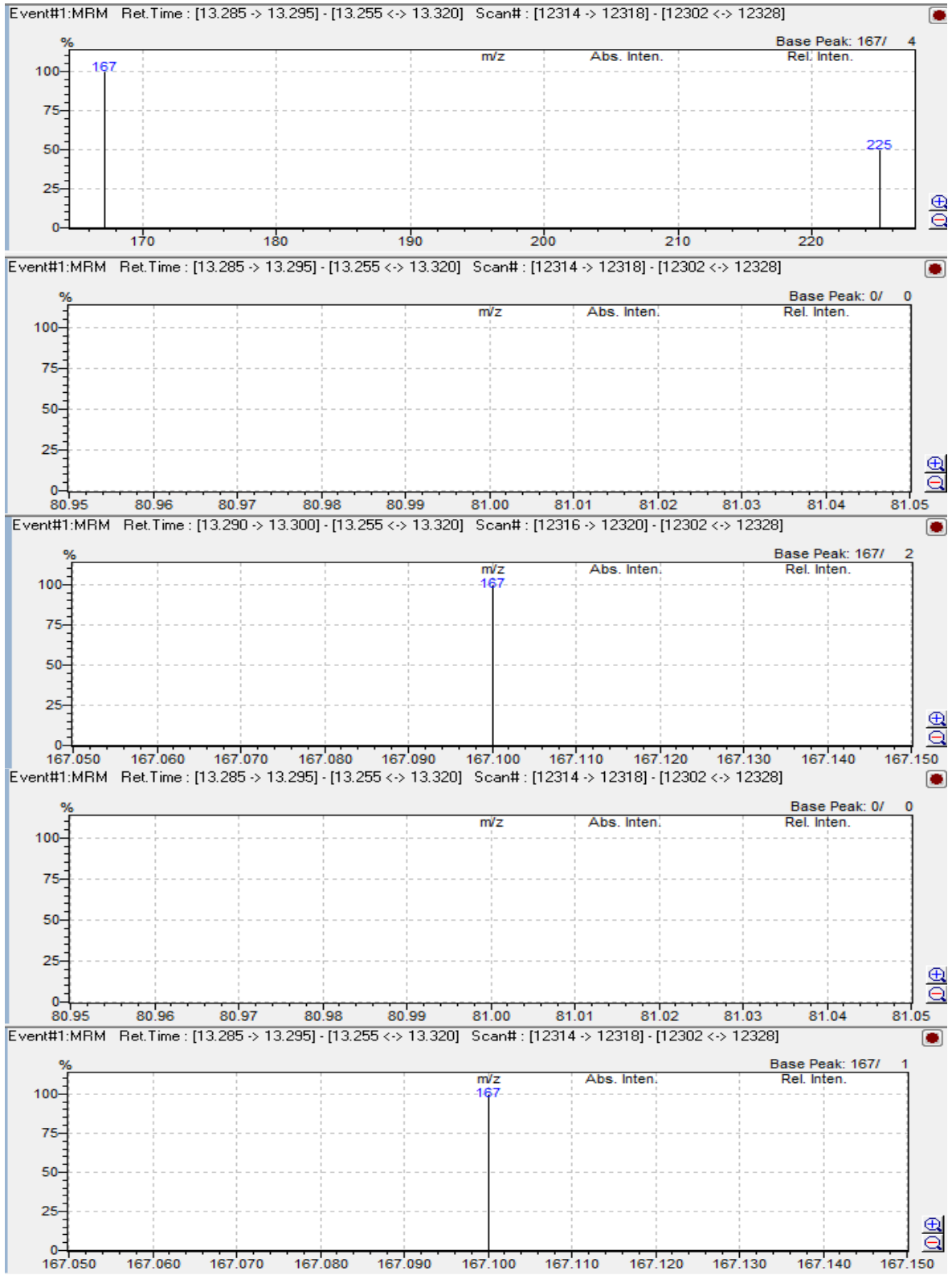
EK-157. 20 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYFLUTHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



EK-158. 20 NUMARALI ÖRNEĞE AİT CYPERMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



EK-159. 20 NUMARALI ÖRNEĞE AİT DELTAMETHRİN (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:



EK-160. 20 NUMARALI ÖRNEĞE AİT MALATHİON (SIRASI İLE 0,1 – 0,3 – 0,5 – 0,7 – 0,9 PPM) KROMATOGRAM GRAFİKLERİ:

