



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

BİTKİ KORUMA ANABİLİM DALI

**KUMKALE OVASI'NDAN ALINAN SEDİMENT VE SU
ÖRNEKLERİNDE PESTİSİT KALINTILARININ QUECHERS
YÖNTEMİ İLE ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZÜBEYDE NUR TOP

Tez Danışmanı

Prof. Dr. OSMAN TİRYAKİ

ÇANAKKALE – 2023



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BİTKİ KORUMA ANABİLİM DALI

**KUMKALE OVASI'NDAN ALINAN SEDİMENT VE SU ÖRNEKLERİNDE
PESTİSİT KALINTILARININ QUECHERS YÖNTEMİ İLE ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZÜBEYDE NUR TOP

Tez Danışmanı

Prof. Dr. OSMAN TİRYAKİ

ÇANAKKALE – 2023



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Zübeyde Nur TOP tarafından Prof. Dr. Osman TİRYAKİ yönetiminde hazırlanan ve 31/01/2023 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Kumkale Ovası’ndan Alınan Sediment ve Su Örneklerinde Pestisit Kalıntılarının QuEChERS Yöntemi ile Araştırılması**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Bitki Koruma Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

..... Jüri Üyeleri	İmza
Prof. Dr. Osman TİRYAKİ (Danışman)	
Doç. Dr. Burak POLAT	
Dr. Öğr. Üyesi Tarık BALKAN	

Tez No :
Tez Savunma Tarihi : 31/01/2023

.....
Doç. Dr. Yener PAZARCIK
Enstitü Müdürü

.././2023

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Zübeyde Nur TOP

31/01/2023

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması sürecinde hep yardımlarını gördüğüm, engin bilgi ve tecrübeleriyle beni her zaman destekleyen danışman hocam Prof. Dr. Osman TİRYAKİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın kromotografi kısmı için Çanakkale İl Gıda Kontrol Müdürlüğüne ve yardımlarını esirgemeyen Pestisit Kalıntıları Laboratuvarı'nda çalışmakta olan Ziraat Yüksek Mühendisi Uğur ÇİFTÇİ'ye teşekkürü borç bilirim.

Tez yazım sürecimde hep yanımda olan ve beni destekleyen Oğuz ERGÜL'e teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca hep bana inanan, çalışmam boyunca zorlukları benimle göğüsleyen annem Nurten TOP'a, babam Tekin TOP'a ve kardeşim Beyza TOP'a çok teşekkür ederim.

Zübeyde Nur TOP
Çanakkale, Ocak 2023

ÖZET

KUMKALE OVASI'NDAN ALINAN SEDİMENT VE SU ÖRNEKLERİNDE PESTİSİT KALINTILARININ QUECHERS YÖNTEMİ İLE ARAŞTIRILMASI

Zübeyde Nur TOP

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Bitki Koruma Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Osman TİRYAKİ

31/01/2023, 55

Sucul sistemlerin pestisitlerle kontaminasyonu son senelerin önemli çevresel problemlerinden biridir ve su için önemli bir risktir. Bu çalışmada Çanakkale-Batak Ovası bölgesinden alınan sediment ve su numunelerinde pestisit kalıntıları araştırılmıştır. Pestisit analizleri modifiye edilmiş QuEChERS LC-MS/MS sisteminde gerçekleştirilmiştir. Metot doğrulama çalışmasında için kör sediment ve su numuneleri üzerine, pestisitlerin 1 ve 8*LOQ seviyelerinde fortifikasyon uygulanmıştır. Tüm metodun geri alımı, su ve sediment numuneleri için sırasıyla, %89,14 ve %80,68 olarak bulunmuştur. Bu bulgular tekrar edilebilirlik ve geri alım limitleri ile uyumludur. 13 nolu sediment örneğinde 42 adet pestisit bulunmuştur. 15 numaralı örnekte 39 adet, 12 numaralı örnekte 36 adet pestisit bulunmuştur. 12 numaralı örnek çeşme kenarlarından alınan sediment numunesidir. Çeşme dibeginden alınan 30 nolu su örneğinde 12 adet pestisit bulunmuştur. Buna pestisit ambalajlarının çeşmede yıkanması sebep olmuş olabilir. 30 nolu su örneğinde 1,17 µg/kg terbutyrin ve 3,06 µg/kg pyraclostrobin bulunmuştur. Bu değerler, sırasıyla, su kalitesi için belirlenen 0,34 ve 0.08 µg/kg lik limitlerin üzerindedir. Sağlık riski değerlendirmesi pestisitler için LADD ve HQ değerlerine göre yapılmıştır. Sediment ve su numunelerinde bulunan pestisit kalıntıları, maruz kalma riski seviyelerinin kabul edilen seviyelerinden (HQ < 1.0) daha düşük bulunmuştur. Tespit edilen pestisit kalıntıları için sağlık riski maruziyeti bulunmamıştır.

Anahtar Kelimeler: Sediment, Su, Pestisit Kalıntısı, Metot Doğrulama, QuEChERS

ABSTRACT

INVESTIGATION OF PESTICIDE RESIDUES IN SEDIMENT AND WATER TAKEN FROM KUMKALE PLAIN BY QUECHERS METHOD

Zübeyde Nur Top

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Plant Protection

Supervisor: Prof. Dr. Osman TIRYAKI

31/01/2023, 55

In recent years, contamination of aquatic systems with pesticides is an important environmental problem and a significant risk for water. In the present work, pesticide residues in sediment and waters, sampled from Batak Ovası – Çanakkale, were investigated. Pesticide analyses were carried out with the modified QuEChERS LC-MS/MS system. Blank sediment and waters were fortified at 1 and 8*LOQ of pesticides in the method verification study. Whole recovery of the method was 89,14 and 80,68% for the water and sediment samples, respectively. These values are fit with required repeatability and recovery limits. Forty two pesticides were found in sediment sample no.13. Thirty nine pesticides were found in in sediment sample no. 15 and 36 pesticides in sediment sample no. 12. Sample no 12 is the sediment sample taken from the edges of the fountain. Twelve pesticides were found in water sample no 30, taken from the bottom of the fountain. This may have been caused by the pesticide packaging being washed in the fountain. In the water sample no. 30, 1.17 µg/kg terbutyrin and 3.06 µg/kg pyraclostrobin were found. These values are above the limits of 0.34 and 0.08 µg/kg for water quality, respectively. The health risk assessment carrid out based on LADD and HQ's for pesticides. Pesticide residues found in sediment and water samples were lower than exposure risk levels (HQ <1,0). No health risk exposure was found for pesticide residues.

Keywords: Sediment, Water, Pesticide Residues, Method Verification, QuEChERS

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	x
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. Pestisit tanımı ve sınıflandırılması.....	1
1.2. Pestisit kullanımı ve sorunları	2
1.3 Türkiye’de pestisit kullanımı.....	3
1.4. Pestisitlerin çevredeki akıbetleri.....	4
1.5. Kalıntı analizlerinin tarihçesi.....	7
1.6 Kalıntı ve MRL.....	9
1.7. QuEChERS metodunun bulunuşu ve avantajları.....	11
1.7.1. QuEChERS metodunun versiyonları	12

İKİNCİ BÖLÜM

KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

3

2.1.	Metot doğrulama (Verification).....	16
2.1.1.	Metot dayanıklılığı, sağlamlığı (Robustness/Ruggedness).....	17
2.1.2.	Özgünlük (Specifity)	17
2.1.3.	Doğruluk (Accuracy).....	17
2.1.4.	Kesinlik (Precision).....	17
	Tekrarlanabilirlik (Repeatability-r)	18
	Tekrarüretilebilirlik (Reproducibility-R)	19
2.1.5.	Geri alım (Recovery).....	19
2.1.6.	Tespit limiti (Limit of Detection-LOD).....	20
2.1.7.	Hesap limiti (Limit of Quantification-LOQ).....	20
2.1.8.	Doğrusallık (Linearity).....	20
2.2.	Metot geçerliliği ile ilgili yapılmış çalışmalar.....	21
2.3.	Su ve sediment numunelerinde kalıntı analizi.....	24

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL YÖNTEM

29

3.1	Materyal.....	29
3.1.1.	Kimyasallar ve çözücüler.....	29

3.1.1	Cihazlar ve kromatografik koşullar.....	29
3.1.3.	Diğer araç ve gereçler.....	29
3.2.	Yöntem.....	29
3.2.1.	Sediment ve su numunelerinin toplanması.....	20
3.2.2	Sediment ve su numunelerinde kalıntı analizi yöntemi.....	31
	Homojenizasyon.....	32
	Ektraksiyon.....	32
	Clean-up.....	33
	Kromatografi.....	33
3.2.3.	Analiz metodunun doğrulanması (verification).....	35
3.2.4.	Sağlık riski değerlendirme.....	36
	DÖRDÜNCÜ BÖLÜM	38
	ARAŞTIRMA BULGULARI	
4.1.	Metodunun performansı.....	38
4.2.	Analiz sonuçları.....	44
4.2.1.	Sediment numuneleri.....	44
4.2.2	Su numuneleri.....	44
4.3.	Petisitlere maruziyet riski değerlendirme	47
4.3.1	Sediment numunelerinde risk değerlendirme	48
4.3.2	Su numunelerinde risk değerlendirme	49

BEŞİNCİ BÖLÜM
SONUÇ ve ÖNERİLER

50

KAYNAKÇA	52
EKLER	I
EK TABLO 1 Numune alma noktaları ve koordinatları.....	I
EK TABLO 2 Sediment numunelerinde tespit edilen pestisitler.....	III
ÖZGEÇMİŞ	IX

SİMGELER VE KISALTMALAR

AA	Asetik Asit
AB	Avrupa Birliği
ADI	Kabul Edilebilen Günlük Alım Miktarı (Acceptable Daily Intake)
AOAC	Resmi Analitik Kimyacılar Derneği (Association Official Analytical Chemists)
ARfD	Akut Referans Doz (Acute Reference Dose)
AP	Analitik Porsiyon
AT	Ortalama Süre (Averaging Time)
BKÜ	Bitki Koruma Ürünü
BW	Vücut Ağırlığı (Body Weight)
CAC	Kodeks Alimentarius Komisyonu (Codex Alimentarius Commission)
CDI	Kronik Günlük Alım (Chronic Daily Intake)
CF	Dönüşüm Faktörü (Conversion Factor)
Cs	Kirletici Konsantrasyonu (Pollutant Concentration)
ÇKS	Çevresel Kalite Standartı
DDT	Dikloro Difenil Trikloroetan
ED	Maruz Kalma Süresi (Exposure Duration)
EF	Maruz Kalma Sıklığı (Exposure Frequency)
dk	Dakika
HQ	Tehlike Katsayısı (Hazard Quotient)
EDI	Tahmini Günlük Alım (Estimated Daily Intake)
EMDL	Tahmini Yöntem Tespit Limiti
FAO	Gıda ve Tarım Organizasyonu (Food Agricultural Organization)
GC	Gaz Kromatografisi (Gas Chromatography)
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
GLP	İyi Laboratuvar Uygulamaları (Good Laboratory Practices)
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (High Performance Liquid Chromotography)
ICM	Entegre Ürün Yönetimi (Integrated Crop Management)
IR	Yutma Oranı (Ingestion Rate)
IEDI	Uluslararası Tahmini Günlük Alım (International Estimated Daily

	Intake)
IDL	Her Bir Pestisit İçin Cihaz Tespit Limiti
IPM	Entegre Mücadele Yönetimi (Integrated Pest Management)
KOK	Kalıcı Organik Kirleticiler
LADD	Yaşam Boyu Ortalama Günlük Doz (Lifetime Average Daily Dose)
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografisi-Kütle/Kütle Spektrometresi
LOD	Tespit” Limiti (Limit Of Detection)
LOQ	Hesaplama Limiti (Limit Of Quantification)
MAK-ÇKS	İzin Verilebilir Maksimum Çevresel Kalite Standartı
MeCN	Asetonitril
MgSO ₄	Magnezyum Sülfat
MRM	Çok Boyutlu Yöntem (Multiple Reaction Monitoring)
MRL	Maksimum Kalıntı Seviyesi (Maximum Residue Limit)
MPI	İzin Verilen Maksimum Alım (Maximum Permissible Intake)
NaAC	Sodyum Asetat
NOAEL	Olumsuz Etki Gözlemlenmeyen Doz (No Observed Advers Effect Level)
RfD	Referans Doz (Reference Dose For)
PPDB	Pestisit Özellikleri Veri Tabanı (Pesticide Properties Database)
PSA	Primary Seconder Amin
Rpm	Dakikada Devir Sayısı (Revolutions Per Minute)
R ²	Konsantrasyon Sınırları ve Korelasyon Katsayıları
OC	Organklorlu Pestisitler
OP	Organofosforlu Pestisitler
SANTE	Sağlık ve Gıda Güvenliği Genel Müdürlüğü (Directorate-General for Health and Food Safety)
SD	Standart Sapma (Standard Deviation)
Sn	Saniye
TGK	Türk Gıda Kodeksi
tR	Alıkonma Zamanı (Detention Time)
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
TURKAK	Türk Akreditasyon Kurumu
WHO	Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)

TABLULAR DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	AOAC Official Metot 2007.01 ve Standard Metot EN 15662 farkları	15
Tablo 2	Analit konsantrasyonlarına göre geri kazanım limitleri ve RSD değerleri	19
Tablo 3	Analizlerde kullanılan diğer araç ve gereçler	30
Tablo 4	Fungisitlerin, alıkonma zamanları (tR), kalibrasyon denklemleri (5 seviyeli), konsantrasyon aralıkları ve korelasyon katsayıları (R ²)	38
Tablo 5	İnsektisitlerin, alıkonma zamanları (tR), kalibrasyon denklemleri (5 seviyeli), konsantrasyon aralıkları ve korelasyon katsayıları (R ²)	39
Tablo 6	Herbisitlerin, alıkonma zamanları (tR), kalibrasyon denklemleri (5 seviyeli), konsantrasyon aralıkları ve korelasyon katsayıları (R ²)	39
Tablo 7	Sediment numuneleri ile metot doğrulama çalışmaları, LOQ, geri alım ve RSD değerleri	41
Tablo 8	Su numuneleri ile metot doğrulama çalışmaları, LOQ, geri alım ve RSD değerleri	43
Tablo 9	Su numunelerinde bulunan pestisitler	46
Tablo 10	Sediment numunelerinde risk değerlendirmesi	45
Tablo 11	Su numunelerinde risk değerlendirmesi	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Kullanıldıkları zararlı organizmaya göre pestisitlerin sınıflandırılması	1
Şekil 2	Yıllara göre pestisit kullanım miktarları	2
Şekil 3	Türkiye 2021 yılı tarımsal ilaç kullanımı	3
Şekil 4	Biyomagnifikasyon şeması	4
Şekil 5	Pestisitlerin doğadaki davranışları	5
Şekil 6	QuEChERS metodu ile toprak analizinin prosürü ana hatları [Toprak örneği elekten geçirilir (a), tartılır (b), Asetik Asit ilave edilir, karıştırılır.MeCN eklenir karıştırılır (c), MgSO ₄ ve NaAc eklenir (d), vorteks ile karıştırılır (e), santrifüj edilir (f), süpernatant falcon tüpe alınır, çalkalanır (g), viyale aktarılır (h), viyal (i)]	11
Şekil 7	Çoklu pestisit kalıntı analizlerinin şematik gösterimi	14
Şekil 8	QuEChERS'in orijinal ve resmi versiyonlarındaki adımlar	15
Şekil 9	Metot doğrulama (verification) parametreleri	15
Şekil 10	Sediment (SED) ve su (SU) örneklerinin alındığı noktalar	28
Şekil 11	Analizlerde izlenen QuEChERS yönteminin analitik basamakları	31
Şekil 12	Su numunelerinden birinin alındığı yer (a), hava ile kurutma (b), kırma ve eleme (c), kimyasalların tartımı (d ve e), ekstraksiyon kiti (f), vorteks (g), santrifüj (h) ekstrakte edilmiş örnek (i), clean-up kiti (j), clean-up kiti üzerine ekstrakt ilavesi (k), şırınga ile filtreleme işlemi (l)	32



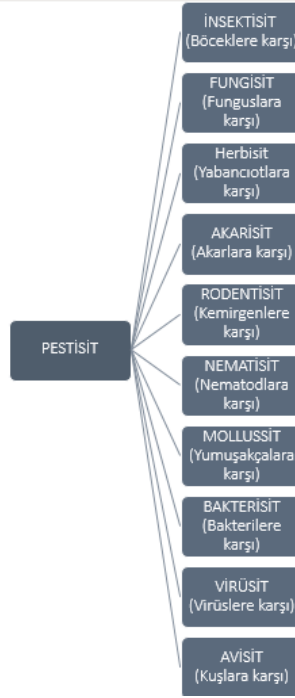
BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1.1.Pestisit Tanımı ve Sınıflandırılması

Pestisit, ürünlerde zarar yapan organizmaları kontrol altına alabilmek ya da zararlarını en az seviyeye indirmek amacıyla kullanılan madde veya maddelerin bir araya gelmesiyle oluşturulan bileşiklerdir. Bitki koruma ürünü ve zirai ilaç olarak da bilinmektedir.

Pestisitlerin farklı sınıflandırmaları vardır. En önemli sınıflandırma şekli etkili oldukları zararlı organizma gruplarına ve etkili maddenin kimyasal yapısına göre yapılan sınıflandırmalardır. Etkili oldukları zararlı organizma gruplarına göre yapılan sınıflandırmada; fungusit, herbisit ve insektisit en önemlileridir (Tiryaki vd., 2010). Diğerleri ise nematisit, akarisit, bakterisit, mollussit ve rodentisittir (Şekil 1).



Şekil 1. Kullanıldıkları zararlı organizmaya göre pestisitlerin sınıflandırılması

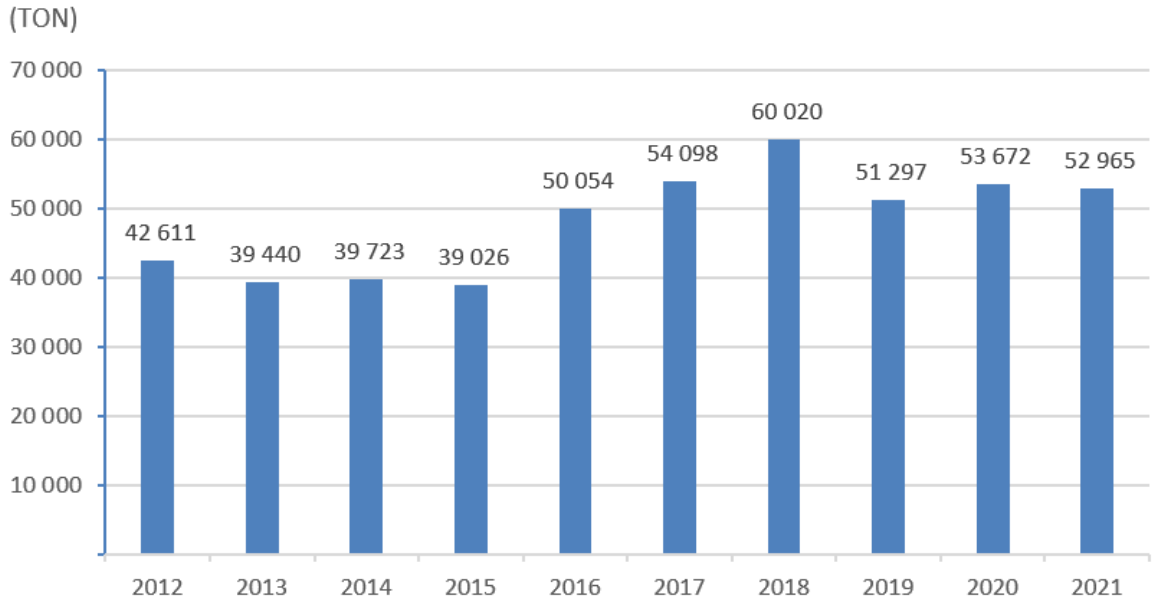
Kaynak: Tiryaki vd., 2010

1.2.Pestisit Kullanımı ve Sorunları

Pestisitlerin birçok zararlı etkisi vardır. Uygulanan alanlardaki evaporasyon (buharlaşıma), sürüklenme gibi durumlarda ekosistemin kirlenmesine yol açar. Bu kirlilik topraktaki biyoçeşitlilik azaltır ve bazı durumlarda verimde ciddi düşüslere neden olur (BMGK, 2017). Yoğun ve bilinçten uzak kullanım sonucu, doğum anormallikleri, kanser, sinir sistemi zararlanmaları ve kronik oluşan yan etkilere sebebiyet verirler. Pestisitler ve/veya degradasyon ürünleri toksiktir. Bazı degradasyon ürünleri de ana pestisitten daha kalıcı ve toksiktir. Pestisitler, özelliklerine ve püskürtme uygulamalarına bağlı olarak, çevresel kirliliğe sebep olmakta, yüksek düzeyde buharlaşanlar ise teneffüs ettiğimiz havayı kirletebilmektedirler (Tiryaki vd., 2010).

1.3.Türkiye’de Pestisit Kullanımı

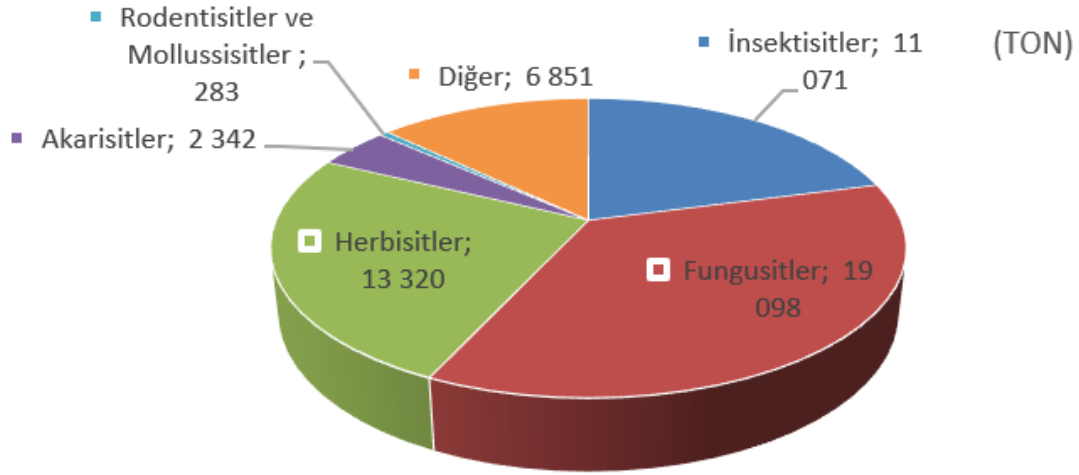
Türkiye’de 2012 yılından günümüze kadar olan pestisit kullanım miktarları Şekil 1’deki grafikte verilmiştir (TUIK, 2022).



Şekil 2. Yıllara göre pestisit kullanım miktarları

Kaynak: TUIK, 2022

Türkiye’de 2021 yılına ait tarımsal ilaç kullanımına bakıldığında, toplam pestisit kullanımı 52,965 tondur (Şekil 2). Kullanılan pestisitlerin 11,071 tonu insektisitler, 19,098 tonu fungusitler, 13,320 tonu herbisitler, 2,342 tonu akarisitler, 283 tonu rodentisitler ve mollussisitler ve 6,851 tonu diğer tarım ilaçlarıdır (Şekil 3).



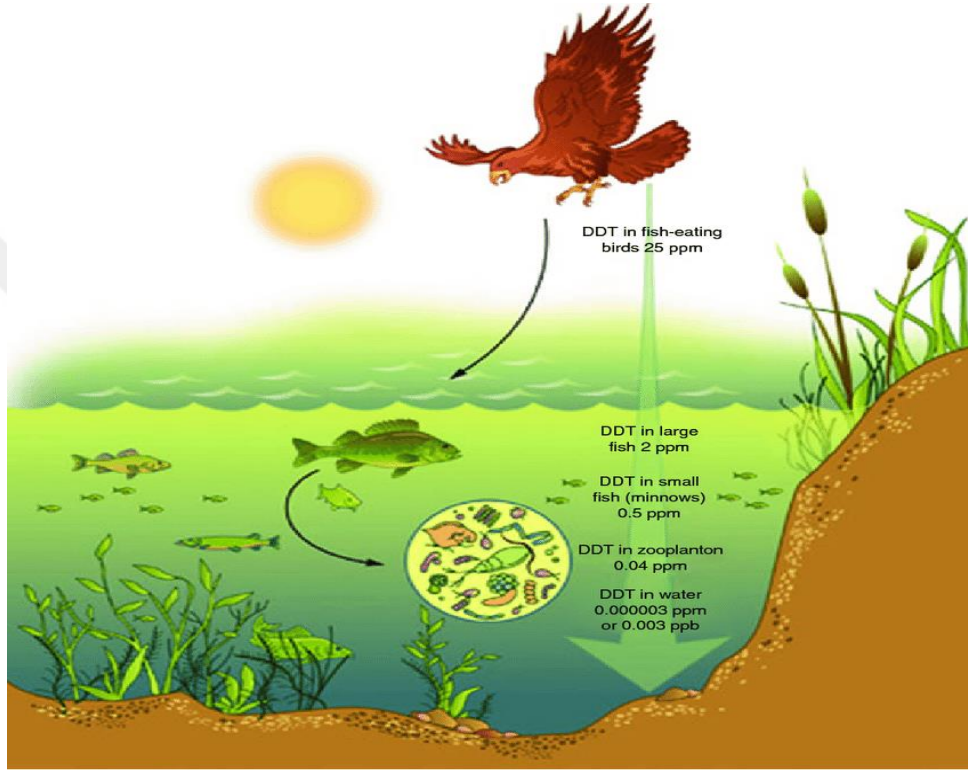
Şekil 3. Türkiye 2021 yılı tarımsal ilaç kullanımı

Kaynak: *TUIK, 2022*

1.4. Pestisitlerin Çevredeki Akıbetleri

Ülkemizdeki yerleşim yerlerinin birçoğu içme suyu ihtiyaçlarını kuyulardan sağladıkları için yeraltı suyu kirliliği ülkemiz adına oldukça önemlidir. Sularda bulunan insektisit kalıntıları çoğunlukla çözünmemektedir. Bu kalıntılar süspansiyon şeklinde sedimentlerde, çürüme artıklarında, çamurda, organik maddelerde ve planktonlarda tutunur. Bu sayede besin zincirine dahil olarak, suda yaşamakta olan omurgasızlarda veya balıklarda kolaylıkla birikim oluşturabilirler. Sularda, planktonlarda ve bakterilerde tutunan insektisit, balıkların dahil olduğu besin zincirine girer; balıklarda en yüksek yoğunlukta bulunur. Balıklarla beslenen canlılarda ise daha üst düzeye ulaşır. Bu olaya biyolojik birikim denir. (Şekil 4) (Altıkat vd., 2009).

Bir pestisitın yeraltı sularına yönelik tehdidini topraktaki kalıcılığı ve hareketliliği etkiler. Bir pestisitın kalıcılığı, biyolojik ve kimyasal bozunmaya uğramasına bağlıdır (Atasoy, 2019).



Şekil 4. Biyomagnifikasyon şeması

Kaynak: *Anonim, 2023a*

Dünya nüfusundaki artış ve tarım yapılan alanların azalmasına bağlı olarak gelecekte pestisit kullanımı artacaktır. Kullanıldıkları hedef alanların çok dışında tespit edilen pestisitler ve birikimleri üzerine yapılan çalışmalar, pestisit kullanım sorunlarını gündeme getirmektedir. Bir bölgede uygulanan tarım ilaçlarının birçok canlı türünü tehdit etmesi, sorunun küresel anlamda ele alınmasını gerektirir. Su sistemine bulaşan organoklorlular, suda yaşayan canlıları olumsuz etkiler ve sedimentte birikerek dipteki canlı yaşamını tehlikeye sokar (Aydın vd., 2003).

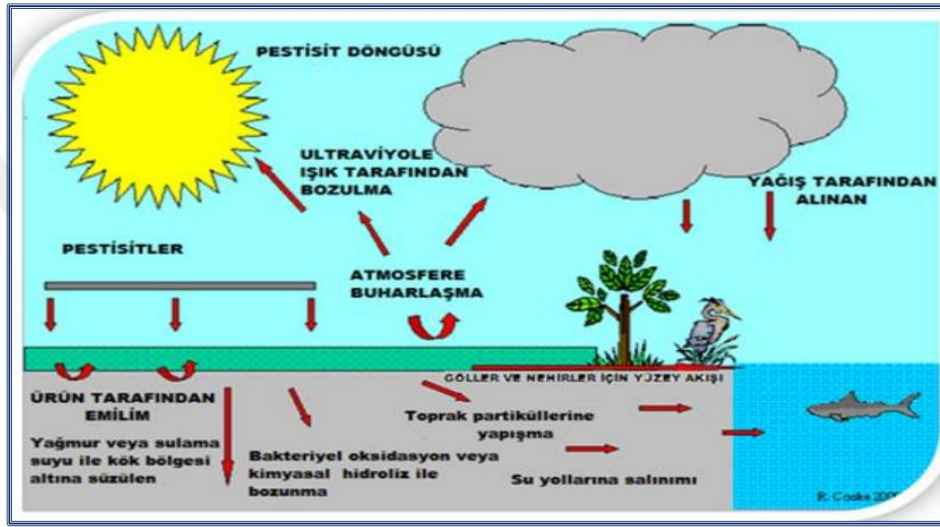
Pestisitler, toprağın yüzeyinden akan suya en yakın drenaj kanalına veya su yoluna kadar eşlik edebilir. Şiddetli yağmur sırasında toprak doymuş hale gelir ve ardından yağmur suyu yüzeyden akar ve beraberinde çözünen maddeler ve toprak partiküllerini taşır (erozyon). Püskürtme ile şiddetli yağmur arasındaki süre ne kadar uzun olursa, pestisitlerin derelere ve nehirlerle karışma riski o kadar azalır. Ayrıca yüzeysel akış riski, ilaçlama yapılan alandaki toprak tipiyle de ilişkilidir. Yapısal olarak zayıf siltli ve ince kumlu zeminler, stabil bir yapıya sahip killi zeminlere veya yüksek geçirgenliğe sahip kaba kumlara göre daha fazla yüzeysel akış riskine sahiptir. Uluslararası araştırmalar, farklı karşı önlemlerin uygunluğunun belirlenmesinde topografya, toprak özellikleri, toprak işleme ve mahsul gibi yerel koşulların kritik öneme sahip olduğunu göstermektedir (Anonim, 2022).

Su kaynaklarının bulaşması, çevrenin korunması ve sürdürülebilirliği yönüyle önemli bir problemdir. Bu yüzden çevre ve insan sağlığı için toksik etki gösterebilen bu kimyasallar, ruhsat bilgileri dikkate alınarak uygulanması gerekir. Sedimentler sucul sistemlerde fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlerin birleşmesi ile meydana geldiklerinden, analizlerde sedimentler de ele alınmalıdır, çünkü (Brondi vd., 2011).

Pestisit kalıcılığı çoğunlukla yarı ömür ile ifade edilir. Bu, pestisit miktarının yarısının parçalanması için gereken süredir. Örneğin, bir pestisit 15 günlük yarı ömrüne sahipse, uygulanan pestisitlerin %50'si uygulamadan 15 gün sonra ve bu miktarın yarısı (orijinalinin yüzde 25'i) 30 gün sonra mevcut olacaktır. Çoğunlukla, yarı ömür ne kadar uzun olursa, pestisitlerin hareketinin potansiyeli o kadar artar. Pestisitler yarı ömürlere göre üç sınıfa ayrılabilir; yarı ömrü 30 günden az olan pestisitler, 30 ila 100 gün yarı ömrüne sahip orta derecede kalıcı pestisitler veya 100 günden fazla yarı ömrüne sahip kalıcı pestisitler (Anonim 2009; Tiryaki ve Temur, 2010).

Türkiye'de yasaklanan, chlorpyrifos-etil, endosulfan, DDT vb pestisitlerin yeraltı sularına bulaşması dikkat çekilmesi gereken bir durumdur. Eğer bu pestisitler belirli yerlerde ÇKS (Çevresel Kalite Standartı) değerlerini aşarsa, bu pestisitler yasa dışı olarak satılıyor ve tarımsal alanlarda kullanılıyor demektir. Diğer bir seçenek de yarılanma

ömürleri çok uzun olan klorlu bileşikler önceki yıllarda uzun periyotlarda çok miktarda uygulandığı için dikey taşınma ile yeraltı sularına ulaşmaktadır (Şekil 5). Neticede eğer yeraltı suyunda ÇKS değerlerinin üzerinde çıkan pestisitler kalıcılığı yüksek, iyi adsorbe olan ve yeraltı sularına ulaşması tahmin edilmeyen kimyasallar ise çok fazla sulama, bilinçsiz ve yüksek düzeyde pestisit kullanımı, yükselen yeraltı suyu seviyeleri; pestisit bulaşmalarına asıl sebep olarak görülebilir (Atasoy, 2019).



Şekil 5. Pestisitlerin doğadaki davranışları

Kaynak: Anonim, 2021

1.5. Kalıntı Analizlerinin Tarihçesi

Kuşkusuz, pestisit analizine yönelik en verimli yaklaşım, çok sınıflı, çok boyutlu yöntemlerin (MRM'ler) kullanılmasını içermektedir. İlk kayda değer MRM, 1960'larda ABD Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) kimyageri P.A. Mills tarafından geliştirilen Mills yöntemidir. O zamanlar, polar olmayan organoklorlu pestisitler (OC'ler) analiz için ana odak noktasıdır. Mills yöntemiyle, OC'ler ve diğer polar olmayan pestisitler, yağsız gıdalardan asetonitril (MeCN) ile ekstrakte edilmektedir. Bu daha sonra suyla seyreltilmekte ve pestisitler, polar olmayan bir çözücüye (petrol eteri) bölünmektedir. Sonuç olarak, bazı organofosforlu pestisitler (OP'ler) gibi nispeten polar pestisitler, bu adım sırasında kısmen kaybolmaktadır.. Tarımda daha fazla polar OP'leri ve diğer

pestisitleri analiz etme ihtiyacı, Mills yöntemi ile ekstrakte edilmeyen bileşikleri belirlemek için alternatif prosedürlerin geliştirilmesini başlatmıştır. Bu yöntemler genellikle ilk MeCN özütünü kullanarak, ancak farklı bölümlenme, temizleme ve belirleyici adımlarla Mills prosedürünü basitçe değiştirmiştir (Anastassiades vd 2003).

1970'lerde, ekstraksiyon çözeltilisini asetonitrilden asetona çevirerek analitik polarite aralığını organoklorlu, organofosforlu ve organonitrojenli pestisitleri kapsayacak şekilde genişletmek için yeni yöntemler geliştirilmiştir. Luke ve Specht-Tilkes su fazını doydurmak için sodyum klorür eklemiştir. Böylece polariteyi artırılmış ve daha yüksek geri kazanımlar elde edilmiştir. Luke yöntemi, birkaç yıl sonra Resmi Analitik Kimyacılar Derneği'nin (Association of Official Analytical Chemists, AOAC) Resmi Yöntemi 985.22 haline gelmiştir. 2003 yılında Anastassiades ve Lehotay (2003) pestisit kalıntı analizlerinde kullanılmak üzere QuEChERS adlı uygun maliyetli yeni bir yöntem geliştirmiştir. Yöntem, basitliği, düşük miktarlarda asetonitril kullanımı, çok sayıda pestisit için birkaç adımda analiz edilebilmesi ve yüksek verimlilik nedeniyle çeşitli sebze ve meyve numunelerinde fazla sayıda pestisit için avantaj sağlamıştır. Pestisit kalıntı analizleri genel olarak 4 temel aşamadan (örnek hazırlama-homojenizasyon, ekstraksiyon, clean-up ve kromatografi) oluşmaktadır.

Numune hazırlama bölümü, pestisitlerin cihazlar aracılığı ile belirlenmesinden (instrumental analiz) hemen önce yapılması gereken en çok zaman harcanan, en zor, en masraflı, lakin büyük ihtimalle de en önemli basamaktır. Bu sebeple özellikle düşük konsantrasyonlardaki pestisitlerin hassas ve düzgün bir biçimde tespit edilmesi için uygun ekstraksiyon ve clean-up yöntemlerinin yürütülmesi oldukça önemlidir. Kalıntı analizlerinde numune hazırlama işlemi numunenin homojen bir duruma dönüştürülmesidir. Ekstraksiyon için örnekler, yağlı numuneler, kuru numuneler ve orta veya yüksek su içeriğine sahip olanlar (taze meyve ve sebzeler) olarak üç sınıfta değerlendirilir. Bu özelliklere uygun olan ekstraksiyon metodu tercih edilir. Geçmişten bugüne kadar uygulanmış geleneksel ekstraksiyon metodu, organik solventler kullanılarak bir karıştırıcı veya homojenizatör yardımıyla kalıntıların non-polar numunelerden ayrıştırılmasıdır. En fazla tercih edilen organik solventler, aseton, asetonitril, metanol ve etil asetatdır. Suyla

karışabilen asetonitril benzeri solventlerin, değişik oranlarda sulu karışımları kullanılarak yüksek su içeriğine sahip numunelerin de ekstraksiyonu başarılı bir şekilde yapılabilmektedir (Yavuz ve Aksoy, 2016).

Ekstraksiyon sırasında birtakım istenmeyen maddeler çözücünün içerisine geçer. Bu bulunması tercih edilmeyen maddeler daha sonraki kromatografik tahlillerde interferens ya da matris etkisi oluşturur. Ekstraksiyon çözeltilisine aktarılan bu istenmeyen bileşiklerden temizlenmesi ve arındırılması adımına clean-up denir. Clean-up aşaması ile matristen analizin yanlış sonuçlanmasına neden olabilecek, aranan maddenin dedekte edilmesini önleyebilecek ve analiz yapılan cihazın kirlenmesine sebep olabilecek kirliliklerin ekstraksiyondan uzaklaştırılması işlemini gerçekleştirmek için kullanılır (Tiryaki, 2017).

Pestisit kalıntı analizlerinde kullanılmak üzere pek çok sayıda analitik metot geliştirilmiştir. Sıvı Kromatografisi-Tandem Kütle Spektrometresi (Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, LC-MS/MS) kromatogramda interferenslerin daha düşük seviyelerde görülmesi ve yüksek seçiciliği ile çok güçlü bir ayırma, tanımlama ve miktar belirlemesi yapılabilmesi ile bilinmektedir. LC-MS/MS yönteminin başka bir faydası ise aynı türdeki pestisitlerin teşhis ve doğrulamasını etkili bir biçimde sağlamasıdır. Bu nedenle günümüzde sağladığı avantajlar ile en fazla kullanılan cihaz LC-MS/MS'dir. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) ise çoğu pestisitte olduğu gibi polar olmayan ve oldukça uçucu maddelerin analizinde de son derecede etkili bir metot olmasına rağmen, karbamatlar ve herbisitler gibi polar maddelerin analizinde yetersiz kalmaktadır (Yavuz ve Aksoy, 2016).

1.6. Kalıntı ve MRL

Bitkileri zararlı, hastalık ve yabancı otlara karşı korumak için kullanılan bitki koruma önlemleri farklı yöntemleri içeriğinde barındırsa da en yoğun kullanılan yöntem kimyasal mücadeledir. Zira kimyasal savaş bilinçli ve kontrollü bir şekilde uygulanırsa

diğer yöntemlere göre daha etkili ve hızlı sonuç verir. Ürünü, özellikle tarla koşullarında mikotoksin kontaminasyonundan korur ve çok bilinçli bir pestisit seçimi yapıldığı takdirde bitki gelişiminin istenildiği gibi hızlanmasını veyahut yavaşlamasını sağlar.

Fakat pestisitler öneriler doğrultusunda kullanılmadığı zaman bitkilerde, ürün üzerinde veya içinde, toprakta, havada ya da suda bazı pestisit kalıntıları bırakırlar. Kalıntı, tarım ürünlerinin iç tüketimini ve dış pazarını da oldukça olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Diğer taraftan üretim, formülasyon hazırlama, taşıma, yükleme ve uygulama sırasında solunum veya deri yolu ile maruz kalma (akut zehirlenme) biçiminde, zehirlenme kaynaklı mesleki hastalıklara neden olabilirler.

Çoğunlukla karbamatlılar ve organik fosforular akut zehirlenmeye sebebiyet verirler. Bunlar vücutta kolinesteraz enzimini engellemektedir ve asetilkolin birikimine yol açmaktadır. Çok fazla dozlarda alınmadıkça organik klorlu pestisitlerin insanlarda akut zehirlilikleri nadirdir. Bu bileşikler genellikle kronik zehirlenmelere neden olmakta, karaciğere zarar vermekte ve sinir sistemini etkilemektedir (Tiryaki vd., 2010).

MRL (Maximum Residue Limits), hayvansal ve bitkisel ürünlerin içeriğinde ya da üzerinde bulunan ve bunlara kanunen izin verilen maksimum kalıntı limitidir ve mg/kg olarak ifade edilir. MRL her ülkeye göre değişebilir. Bunun nedenlerinden birkaçı; pestisitlerin toksikolojik özellikleri, kullanıldığı ürünün yetiştirilme biçimi, mücadele yöntemi, ilaçlama sıklığı, hasat yapılan mahsulü tüketen topluluğun beslenme şekli ve ürünün gelişme süresi olarak sıralanabilir (TOB, 2021).

Fakat son dönemlerde küreselleşen dünyada, bilhassa uluslararası ticareti yapılan ürünlerde problem oluşmaması açısından MRL hakkında uluslararası çevrede geçerliliği olabilecek MRL listeleri çok daha önem kazanmıştır. Bu konuda Avrupa Birliği (AB) ve FAO Kodeks Limit seviyeleri uluslararası alanda özel öneme haizdir (Tiryaki vd., 2010).

Pestisit kalıntıları ile ilgili bazı toksikolojik kavramlarını şöyle sıralayabiliriz;

Olumsuz Etki Gözlemlenmeyen Doz (No Observed Advers Effect Level, NOAEL), eldeki verilerden tespit edilebilir herhangi bir yan etki göstermeyen en yüksek dozu belirler.

Kabul Edilebilir Günlük Alım (Acceptable Daily Intake, ADI), ADI seviyesinin belirlenmesi için NOAEL seviyesinin kullanılması gereklidir. NOAEL seviyesi güvenlik faktörüne (100) bölünerek ADI değeri bulunur. Kişinin bir günde almasına izin verilen günlük petisit miktarını mg/kg olarak ifade eden değerdir.

Günlük Alınmasına İzin Verilen En Fazla Miktar (Maximal Permissible Intake, MPI, mg/kişi/gün), her bir gıda farklı oranda tüketildiği için tüm gıdaların farklı maksimum tüketim miktarının bulunması gereklidir. Her gıda için MRL değerinin bulunması MPI değerinin bilinmesi ile mümkündür.

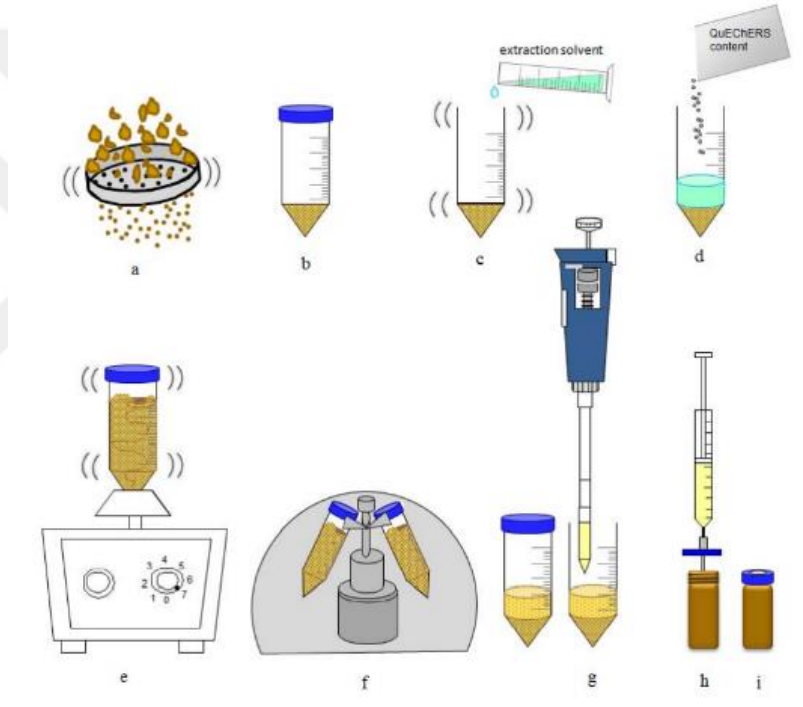
Gözlenebilir En Düşük Olumsuz Etki Seviyesi (Lowest Observable Adverse Effect Level, LOAEL), insanlar üzerindeki herhangi bir yan etkinin gözlemlendiği seviyeye denir.

Akut Referans Doz (Acute Reference Dose, ARfD), insan sağlığını tehdit etmeden tek bir öğünde tüketebileceği miktardır

1.7. QuEChERS Metodunun Bulunuşu ve Avantajları

Hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam, güvenli (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) analiz yöntemi olan QuEChERS kalıntı analizlerinde yeni bir başlangıç olmuştur. Anastassiades vd(2003) tarafından geliştirilmiştir ve 2003 yılında yayımlanan orijinal metottan sonra iki değişik versiyonu daha (AOAC Official Method 2007.01 ve EN (European Norm) Method 15662) yayımlanmıştır. O döneme kadar Avrupa'da en çok tercih

edilen yönteme göre solvent, sarf malzeme ve zaman tasarrufu sağlamıştır. Bu yöntemle çok fazla sayıda pestisit ekstraksiyonu mümkündür ve çok farklı örnek matrislerinde kullanılabilir. Ekstraktların LC/MS(/MS) ve GC/MS(/MS) sistemlerine uygun olması sebebiyle analizlerin hassasiyeti ve seçiciliği yüksektir. Yöntemin modifikasyonlara karşı sağlam ve esnek olması farklı koşullarda uygulanabilirliğini arttırmaktadır. QuEChERS yöntemi sayesinde ekstraksiyon ve temizleme işleminde oldukça az çözücü kullanılır (Açar, 2015). QuEChERS yöntemi kullanılarak yapılan toprak analizinin prosedürü ana hatları ile Şekil 6’da verilmiştir.

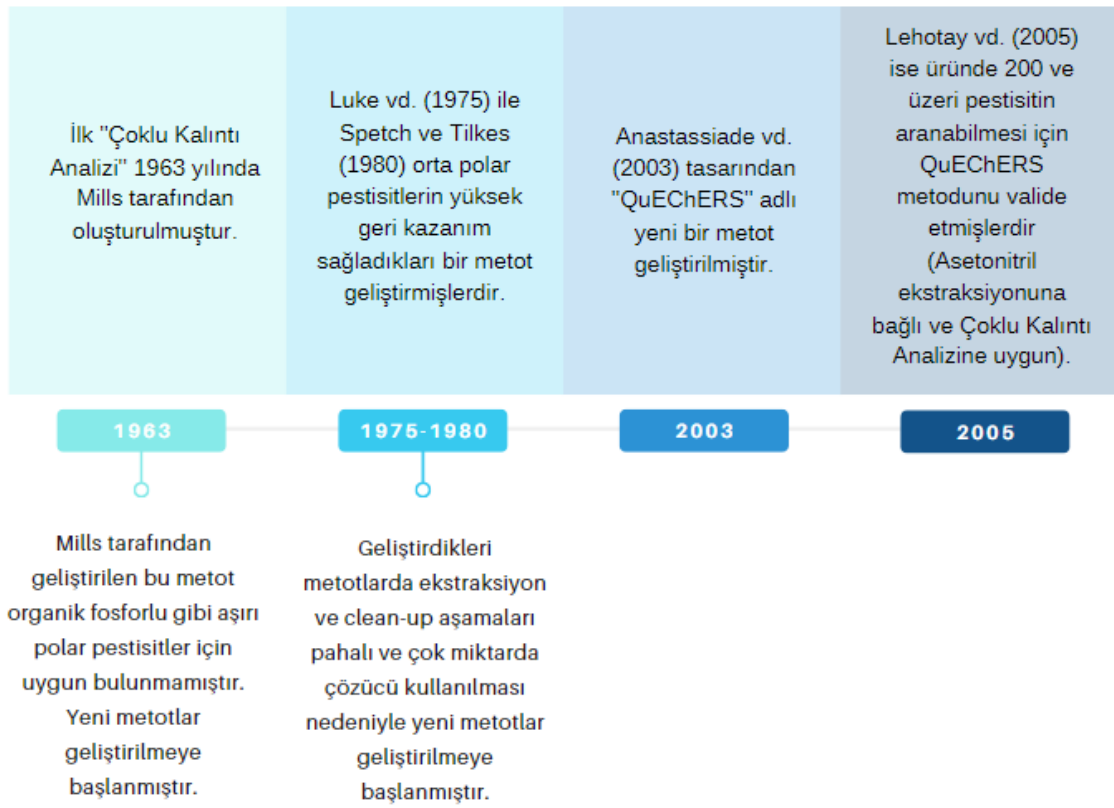


Şekil 6. QuEChERS metodu ile toprak analizinin prosedürü ana hatları [Toprak örneği elekten geçirilir (a), tartılır (b), Asetik Asit ilave edilir, karıştırılır.MeCN eklenir karıştırılır (c), MgSO₄ ve NaAc eklenir (d), vorteks ile karıştırılır (e), santrifüj edilir (f),süpernatant falcon tüpe alınır, çalkalanır (g), viyale aktarılır (h), viyal (i)]

Kaynak: Vera vd., 2013

1.7.1 QuEChERS Metodunun Versiyonları

Çoklu kalıntı analizleri, pestisit kalıntı analizlerinde en çok kullanılan yöntemdir. İlk çoklu kalıntı analiz aşamasından günümüze kadar olan analiz aşamaları kronolojik olarak Şekil 7’de belirtilmiştir/gösterilmiştir. Günümüzde kalıntı analizlerinde en çok QuEChERS metodu kullanılmaktadır.



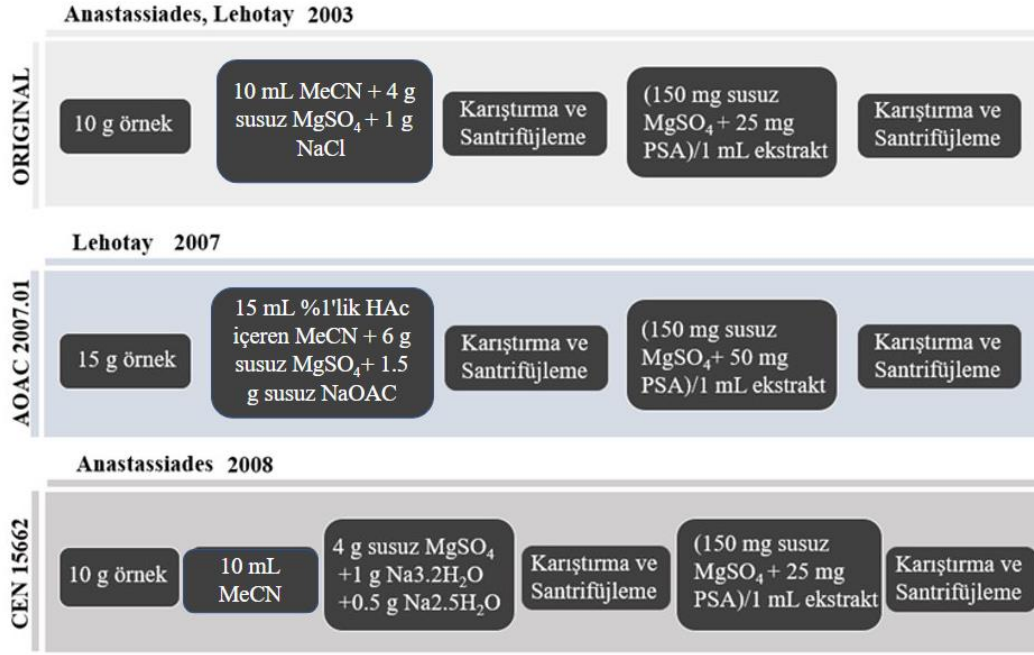
Şekil 7. Çoklu pestisit kalıntı analizlerinin şematik gösterimi

Kaynak: *Luke vd. 1975; Spetch ve Tilkes, 1980; Anastassiades vd. 2003; Lehotay vd. 2005.*

Anastassiades vd (2003) tarafından geliştirilmiştir ve yayınlanmış olan orijinal QuEChERS yöntemi, solvent (asetonitril) ile ekstraksiyon, NaCl ve MgSO₄ benzeri

tuzlarla suyun ortamdan alınması ve farklı adsorbanlar (primer/sekonder aminler, C₁₈ vb.) ile clean-up basamaklarından oluşmaktadır. Kullanılan tuzlar ile luşan organik çözücü-su faz ayrımı ile suda çözünenler (metamidofos gibi) dahil olmak üzere çok sayıda pestisit in ekstraksiyonu başarı ile gerçekleştirilmektedir (Yavuz ve Aksoy, 2010).

Daha sonra orijinal QuEChERS yönteminin iki değişik modifikasyonu olan AOAC Official Method 2007.01 ve EN Method 15662 sunulmuştur. Orijinal QuEChERS yöntemi ile kısıtlı miktarda GC ile pestisit analizi yapılabilmesine rağmen yöntemin bu ilk orijinal versiyonu fazla sayıda ürün grubunda çok sayıda pestisit in tahlilinde uygulanmıştır. Sonraki yıllarda, yapılan çalışmalarda yöntemin bu versiyonunda birtakım pestisitlerin daha az stabilite gösterdiği veya geri kazanım oranlarının pH'ya bağlı olduğu görülmüştür. QuEChERS yöntemini geliştiren grup tarafından, ekstraksiyon esnasında pH'nın 3-5 seviyelerinde olması araştırılmıştır. pH'ya karşı hassas birtakım pestisitler için (örn: thiabendazole, imazalil, pymetrozine) matris yapısından bağımsız olarak kabul edilebilir geri kazanım (> %70) elde edilebilmesi için en uygun dengeyi bu pH aralığının sağladığı gözler önüne serilmiştir. Bu açıdan, orijinal yöntemi ortaya koyan grubun iki üyesi, Anastassiades ve Lehotay, farklı modifikasyonlar üzerine çalışmalar yapmaya yönelmişler ve Lehotay vd. (2010) nispeten güçlü asetat tamponlama koşulları kullanarak metodu modifiye etmişlerdir. Anastassiades vd. (2003) daha zayıf sitrat tamponlama koşullarını kullanmayı tercih etmişlerdir. Metodun her iki şeklinde de çok fazla laboratuvar çalışması yapılmış, farklı matrislerde, farklı seviyelerde fortifikasyon yapılmış yve çok sayıda pestisit üzerinde ve GC-MS ve LC-MS/MS sistemlerinde analizler yapılmıştır. Sonuç olarak Lehotay vd. (2010) ortaya koyduğu asetat tamponlama versiyonu "AOAC Official Method 2007.01"; Anastassiades vd. (2003) ortaya koyduğu sitrat tamponlama versiyonu ise 16 "European Committee for Standardization (CEN) Standard Method EN 15662" olarak kabul edilmiştir. Şekil 8'de görüldüğü gibi ekstraksiyon safhasında AOAC Official Method 2007.01 versiyonunda %1'lik HAc içeren 15 ml MeCN ve 6 g susuz MgSO₄ , 1.5 g susuz NaOAc kullanılmakta olup , EN 15662" versiyonunda ise 10 ml MeCN ve 4 g susuz MgSO₄ , 1.0 g Na₃Cit.2H₂O, 0.5 g Na₂Cit.5H₂O kullanılmaktadır. Çoklu kalıntı analizleri, pestisit kalıntı analizlerinde en çok kullanılan Bu her iki versiyon da günümüzde rutin çoklu pestisit analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Açar, 2015).



Şekil 8. QuEChERS'in orijinal ve resmi versiyonlarındaki adımlar

Kaynak: Lehotay vd., 2010

Tablo 1. AOAC Official Metot 2007.01 ve Standard Metot EN 15662 farkları

Metot	Örnek Boyutu	Solvent	Eksrasyonu reagentleri
AOAC Official Metot 2007.01	15 g	15 ml %1'lik asetik asit içeren asetonitril	6 g susuz MgSO ₄ 1.5 g susuz sodyum asetat
CEN Metot 15662	10 g	10 ml asetonitril	4 g susuz MgSO ₄ 1 g Na ₃ Cit.2H ₂ O 0,5 g Na ₂ Cit.5H ₂ O

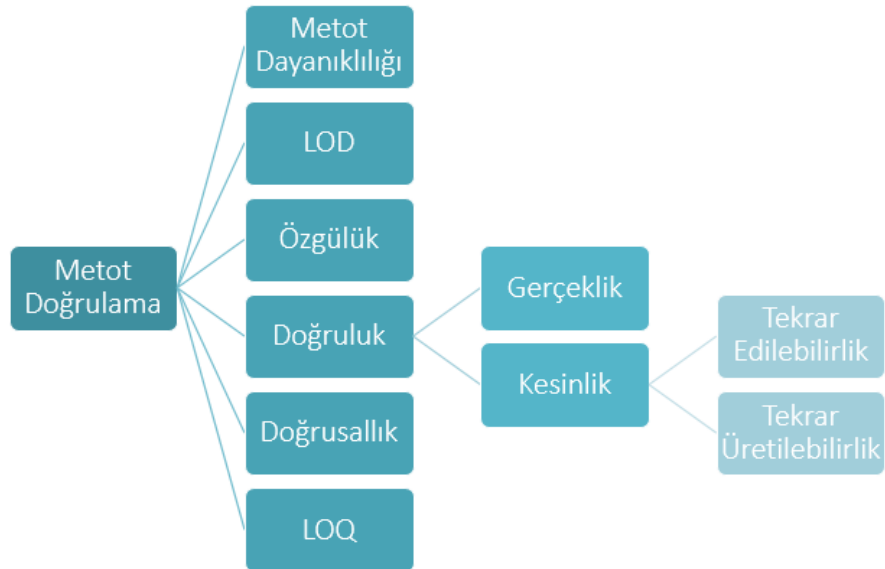
İKİNCİ BÖLÜM

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Metot validasyonu, aslında bir hata değerlendirme süreci ya da analitik hatalar üzerine yoğunlaşılması olarak bilinir.

2.1. Metot Doğrulama (Verification)

Metot doğrulama geliştirilmekte olan ve valide edilen bir metodun kendi laboratuvar şartlarında işleyip, gerekli olan performans koşullarını karşıladığının saptanmasıdır (EUROCHEM, 2014; TURKAK, 2019). Validasyon ve doğrulama çalışmalarında birden fazla parametre bulunmaktadır. Kantitatif tahlillerde laboratuvar tarafından yeni bir yöntem oluşturulduğunda validasyon parametreleri uygulanır. Bu parametreler; geri alım (recovery), doğruluk (accuracy), tespit limiti, kesinlik, dayanıklılık, hesaplama limiti, doğrusallık ve özgülük olarak sıralanabilir (EUROCHEM, 2014). Metot doğrulama parametreleri Şekil 9’da verilmiştir.



Şekil 9. Metot doğrulama (verification) parametreleri

2.1.1. Metot Dayanıklılığı, Sağlamlığı (Robustness/Ruggedness)

Robustness; bir laboratuvarında birçok araştırmacının ayrı günlerde ayrı kalibrasyon eğrileri ile yaptıkları analizlerin değerlendirilmesidir. Ayrıca geliştirmiş oldukları metodu koordineli bir şekilde valide etmeleri gerekmektedir. Ruggedness; analitik metodun farklılık ve değişimlerine karşı dayanıklılığıdır (Tiryaki, 2017). Her iki parametre için laboratuvar koşullarında bir eksiklik var mı, temizliği yapılmış mı, kullanılacak olan kimyasalların tarihleri geçmiş mi ve kullanılacak olan cihazın kontrolleri yapılmış mı gibi soruların yanıtları verilmelidir. Hataların düşük olması analiz sonucunda olumlu bir etki yaratırken, hatanın büyük olması olumsuz etkileri beraberinde getirmektedir (Çetinkaya-Açar ve Diler, 2018).

2.1.2. Özgünlük (Specificity)

Özgünlük, bir metotla aranan bir pestisitinin diğer pestisitlerin olduğu örnek içinden ayırt edilebilmesi olarak tanımlanmaktadır. Bu parametre diğer metotlar üzerinde çalışılarak belirlenir. Sağlık ve Gıda Güvenliği Genel Müdürlüğü (Directorate-General for Health and Food Safety, SANTE) dokümanlarında bu parametre, dedektörün analiti belirleyecek kriteri sağlama yeteneğidir (Anonim, 2019; SANTE, 2021).

2.1.3. Doğruluk (Accuracy)

Bir ölçüm sonucunun referans (gerçek) değere yakınlığını temsil eder. Doğruluğun kesinlik ve gerçeklik olmak üzere iki basamağı vardır (SANTE, 2021)

2.1.4. Kesinlik (Precision)

Kesinlik parametresi, gelişigüzel hataların dağılımı üzerine değerlendirme yapmaktadır ve herhangi bir değere bağlı değildir. Kısaca dağılım göstergesi olarak

düşünülebilmektedir. Standart sapma (SD) ve Relative Standard Deviation (RSD) değerleri ile ifade edilmektedir (EURACHEM, 2014). Kesinlik parametresinin iki temel bileşeni vardır: tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik.

Tekrarlanabilirlik (Repeatability-r)

Herhangi bir analitin ölçümünün (genellikle geri alım testleriyle veya referans materyal analizleriyle elde edilen) aynı metotla, aynı laboratuvarında, aynı kişilerce, aynı ekipman ile farklı günlerde elde edilen analiz sonuçlarının kesinliğidir.

Tablo 2

Analit konsantrasyonlarına göre geri kazanım limitleri ve RSD değerleri

Konsantrasyon sınırı (mg/kg)	RSD, %	Ortalama geri alım limitleri
$\leq 0,01$	30	60-120
$> 0,01-\leq 0,1$	20	70-120
$> 0,1-\leq 1,0$	15	70-110
>1	10	70-110

Kaynak: *Anonim, 1999; SANCO, 2004; Dülger, 2021*

Tekrarüretilebilirlik (Reproducibility-R)

Farklı laboratuvar koşullarında farklı araştırmacılar tarafından farklı ekipmanlar kullanılarak yöntemin uygulanabilirliğinin test edilmesidir. Aynı yöntem olmalıdır. Konsantrasyonun tekrare dilebilirlik değerinde olduğu gibi bu parametrede de ne seviyede

olduğu öğrenilmelidir. Bu parametreler ikiye ayrılmaktadır; birincisi laboratuvarlar arası tekrarüretebilirlik ve ikincisi laboratuvarlar içi tekrar üretebilirliktir (Anonim, 2019).

2.1.5. Geri alım (Recovery)

Geri alım parametresi metot performansının en çok kullanılan parametresidir. Geri alım çalışması, fortifikasyon (zenginleştirme) ve diğer analiz basamakları ile elde edilir. Bu parametre için 1 LOQ seviyesinde 5 tekerrür, 10 LOQ tekerrür olacak şekilde analiz en az iki fortifikasyonlu yapılmalıdır (SANTE, 2020). Geri alım limitleri için analit konsantrasyonuna bağlı olarak değerlendirme yapılabilir. Farklı örnek konsantrasyonlarında belirlenen %RSD değerleri Tablo 4, Tablo 5 ve Tablo 6’te verilmektedir. Ancak son yıllardaki SANTE dökümanlarında geri alım limiti %60-140, RSD değerlerinin ise %20 den yüksek olmaması istenmektedir (SANTE, 2021).

2.1.6. Tespit limiti (Limit of Detection-LOD)

Tespit limiti metodun laboratuvar şartlarında numunedeki varlığını tespit edebildiği en az analit konsantrasyonudur. Kalıntı analizlerinde LOD, kromatografik sistemdeki gürültü, sinyal oranlarından hesaplanabildiği gibi kalibrasyon eğrisinin denkleminde de hesaplanabilmektedir. Ancak yeni sistem LCMS/MS ve GC-MS/MS sistemlerin yazılımları (software) LOD değerini kendisi otomatik olarak hesaplamaktadır.

2.1.7. Hesaplama Limiti (Limit of Quantification-LOQ)

Tayin/hesaplama limiti, bir metodun çalışma aralığının alt sınırıdır. Ölçülebilen en az analit konsantrasyonu olarak da tanımlanmaktadır. LOQ değerleri için geri alım çalışmaları yapılmalı ve ardından uygun değer olan %70-120 sınırında olup olmadığı kontrol edilmelidir. Bu parametrenin RSD değerleri ise %20’den az bulunmalıdır. En az konsantrasyon değerleri LOQ olarak alınmalıdır. MRL değerinden de düşük olmalıdır. Kalıntı analizlerinde LOQ, kromatografik sistemdeki gürültü, sinyal oranlarından hesaplanabildiği

gibi kalibrasyon eğrisinin denkleminde de hesaplanabilmektedir. Ancak yeni sistem LC-MS/MS ve GCMS/MS sistemlerinin yazılımları LOQ değerini kendisi otomatik olarak hesaplamaktadır.

2.1.8. Doğrusallık (Linearity)

Doğrusallık, pestisit kalıntı analizlerinde çoğunlukla kullanılan bir validasyon parametresidir. Kalibrasyondaki farklılık üzerine çalışılan aktif maddenin özelliğine bağlıdır. Bu parametrenin analiz metoduyla da bir ilgisi vardır. Analizlerde kalibrasyon eğrilerinin oluşturulabilmesi en az 3 farklı konsantrasyon aralığında hazırlanan standart çözeltilere bağlıdır. Çözeltilerin her birinden kromatografik cihaza iki tekrarlı enjeksiyonlar aktarılır. Korelasyon katsayısı, denklem, eğim, kesişim ve doğrusal eğri olarak sonuçlar ortaya çıkmalıdır (EUROCHEM, 2014)

2.2. Metot Geçerliliği ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Aysal vd. (2007) etil asetat ile modifiye edilmiş QuEChERS metodu ile sebze meyvelerde pestisit kalıntı analiz metodunu valide etmişlerdir. Geri alımları 22 pestisit için ,yeşil fasulye, domates ve elma için ortalama %93 olduğunu tespit etmişlerdir. LOD değerleri ise 0,005-0,1 mg/kg arasında değişmiştir. Temur vd. (2012) ise QuEChERS analiz metodunun, toprak numunelerine uygulanma bileceğini belirtmişler ve toprakta trifluralin analizi için metodu valide etmişlerdir.

Brondi vd (2011) QuEChERS yöntemi ve GC-MS ile sediment ve su numunelerinde pestisitleri analiz etmişlerdir. Geri alım değerlerini sediment numuneleri için %16 RSD ile %48-115 arasında, su numuneleri için %12 RSD ile %63-116 arasında, bulmuşlardır. Sediment ve su numuneleri için LOQ değerlerini, sırasıyla, 0,02 mg/kg ve 0,003 mg/l olarak bulmuşlardır.

Hollosi vd. (2012) yaptıkları bir çalışmada, üzüm, bebek maması ve buğday unu matrislerindeki 48 pestisit eşzamanlı olarak belirlenmesi için numune hazırlama yöntemini açıklamışlardır. Doğrudan LC-MS/MS cihazı ile birleştirilmiş numune temizliği için türbülanslı akış kromatografisi yöntemi uygulanmıştır. Yöntemin amacı toplam analiz süresini azaltmak, manuel laboratuvar çalışmasını ortadan kaldırmak, temiz ekstraktlar sağlamak ve tekrarlanabilir sonuçlar elde etmektir. Bebek maması için 0,8 – 6,0 ng/g ve diğer matrisler için 0,8-10,3 ng/g arasında tespit limitlerini belirleyen tekli laboratuvar metodu validasyonu (single method validation) yapılmıştır. Gün içi kesinlik değerleri %4-20 arasında değişirken günler arası kesinlik %5-22 sınırında açıklanmıştır. Metot geri kazanımı %67-124 arasında değişmiştir.

Yiğit vd. (2012) 19 pestisiti HPLC-Diode Array Dedektörü kullanarak analiz etmişlerdir. Patlıcan, şeftali, domates, mandalınadan pestisit içermeyen örnekler metot validasyon çalışmaları için kullanılmış ve analiz sonuçları kabul edilebilir seviyede bulunmuştur. Her pestisit için Alet Tespit Limiti (IDL) ve Tahmini Yöntem Tespit Limiti (EMDL) hesaplanmıştır. Matris uyumlu kalibrasyon grafiklerinden elde edilen korelasyon katsayısı 0,99'dan yüksek bulunmuştur. Ortalama olarak geri kazanımlar %75,39-121,95 arasında bulunurken doğruluk için bağıl standart sapmalar (%RSD) %20'den düşük bulunmuştur. Ayrıca kesinlik (gün içi tekrarlanabilirlik ve günler arası tekrarlanabilirlik) için hesaplanan RSD %10'dan az olduğu görülmüştür. Hindistanda Gomati Nehri sularında pestisitleri GC-MS/MS ile analiz için metot validasyonu çalışmasında geri alım değerleri %14 RSD ile %76,6-96,2 arasında bulunmuştur. (Trivedi vd., 2016).

Souza vd. (2016) yaptıkları bir çalışmada, üzüm suyunda 25 pestisit miktarını ölçmek LC-MS/MS cihazını kullanmışlardır. Bu yöntem, Brezilya'da üzüm kültüründe yaygın olarak kullanılan pestisit eşzamanlı olarak belirlenmesi için Ulusal Metroloji, Standardizasyon ve Endüstriyel Kalite Enstitüsü (Instituto Nacional de Metrologia Qualidade Tecnologia, INMETRO)' ne göre optimize etmişler ve doğrulanmışlardır. Örnekler QuEChERS metodunun AOAC Resmi Yöntem 2007.01 ve Standart Yöntem EN 15662 versiyonu ile analiz etmişlerdir., Her iki yöntemle istatistiksel olarak eşdeğer geri alımlar ve RSD ler bulunmuştur. Hiçbir pestisit içermeyen üzüm suyu örnekleri, 0,005 ve 2

mg/l seviyelerinde spike edilmiş (fortifikasyon) geri alım değerleri %101-112 arasında ve RSD değerleri de %11-16 arasında bulunmuştur.

Türköz ve Hışıl (2018) yaş üzümde, 61 aktif maddeyi GC kullanarak analiz etmişlerdir. Sonuçlar kabul edilir seviyede bulunmuştur. LOD ve LOQ değerleri MRL'den düşük, matrisli kalibrasyonlardan elde edilen korelasyon katsayıları (R^2) 0,99'dan yüksek, geri kazanımlar % 70-120 arasında ve RSD %20'den düşük bulunmuştur. Dülger ve Tiryaki (2021) üç pestisit ile (chlorpyrifos, boscalid ve tebuconazole) 0,1 X MRL, 1,0 X MRL ve 10 X MRL seviyelerinde nektarin ve şeftaliye spike yaparak QuEChERS metodunu doğrulamışlardır. Ekstraksiyon ve clean up işlemi QuEChERS 2007.1 gerçekleştirilerek, örnekler kromatografik analizler LC-MS/MS'de yapılmıştır. Üç pestisitinin tespit sınırı AB MRL'nin altında bulunmuştur. Nektarin için toplam geri kazanım oranı %113,61 olarak bulunmuştur. Bu değerler geri kazanım ve tekrarlanabilirlik sınırları içindedir. Şeftali için boscalid, chlorpyrifos ve tebuconazolenin geri kazanımlar sırasıyla %122,25, %108,36 ve %109,90 bulunmuştur. Şeftali için toplam geri kazanım %113,51 olmuştur. Nektarin için boscalid, chlorpyrifos ve tebuconazolenin geri kazanımları sırasıyla %124,45, %108,11 ve %109,94 olarak bulunmuştur.

Durmaz ve Tiryaki (2018) araştırmada QuEChERS metodu ile Starking Delicious ve Golden Delicious elma çeşitlerinde chlorpyrifos etkili maddesinin kalıntı analizi için 0,05, 0,5 ve 5,0 mg/kg seviyelerinde fortifikasyon yaparak metodo valide etmişlerdir. Elmalarda imidacloprid ve indoxacarb analizleri için QuEChERS geri alımı %95,46 bulunmuştur

Çatak ve Tiryaki (2019) Çanakkale'de Cuma pazarından örneklenen hıyar numunelerinde pestisit kalıntılarının araştırılması konusunda çalışmışlardır. Araştırmacılar çalışmalarının metod validasyonu bölümünde geri kazanım aralıklarını acetamiprid, chlorpyrifos ve formetanate hidroklorür için sırasıyla %69,95-%116,67 (ortalama %89,13), %66,4-%106,42 (ortalama %84,14), %75-123 (ortalama %111,18) bulmuşlardır. QuEChERS yönteminin tüm geri kazanımı %94,00 RSD değeri ile %18,35 olarak bulmuşlardır (n=63).

Balkan (2021) yaptığı çalışmada, toprak numunelerinde chlorsülfuron ve pendimenthalin analizi için bir yöntemi doğrulamıştır. Toprak numunesi, üç farklı konsantrasyon seviyesinde (0.01, 0.05 ve 0.1 mg/kg) belirli miktarda pestisit ilave etmiş ve modifiye edilmiş QuEChERS yöntemiyle ekstrakte etmiştir. Çalışmasında 5 farklı modifiye QuEChERS yöntemi ile geri kazanım çalışmaları yapmıştır. T4 yönteminde daha iyi geri kazanımlar elde etmiştir. Geri kazanımlar %70-120 sınırında ve RSD değerleri %15'in altında olduğunu bulmuştur. Klorsülfuron ve pendimenthalin Tespit Limiti (LOD'ler) sırasıyla 0,96 ve 1,30 µg/kg ve Hesaplama Limiti sınırları (LOQ'lar) sırasıyla 3,19 ve 4,34 µg/kg bulunmuştur.

2.3. Su ve Sediment Numunelerinde Kalıntı Analizi

Koçyiğit ve Sinanoğlu (2019) QuEChERS metodu ile Alanya ve çevresinin su kaynağı olan Alara Çay'ında pestisit kalıntılarını araştırmışlardır. Simazine ve birtakım diğer herbisitlerin de analiz edildiği araştırmada, pestisitlerin dedeksiyon limitleri 0,23 ve 9,67 µg/kg arasında değişmiştir. Analiz sonuçlarına göre pestisit kalıntılarının dedeksiyon limitlerinin altında olduğu tespit edilmiştir. Araştırmacılar 1 numaralı (Alarahan-Çakallar Bölgesi) su numunelerinde 1,35 µg/kg simazine kalıntısı bulmuşlar ve bunun maksimum izin verilebilir çevresel kalite standardı olan 4 µg/kg'dan düşük olduğunu belirtmişlerdir.

AbdelGhani ve Hanafi (2016) tarafından yürütülen araştırmada sularda pestisit analizi için QuEChERS-GC-MS yöntemini geliştirmişler ve valide etmişlerdir. Geri kazanımların %1,8-15,4 sınırlarındaki RSD değerleri ile %85,3 -107 arasında olduğunu tespit etmişlerdir. Dedeksiyon limiti 0,3-4 µg/l arasında bulunmuştur. Matris etkisinin de araştırıldığı çalışmada valide edilmiş metotla Nil Nehri'nden toplanan örneklerde çalışmalar yapılmıştır. Örneklerin hiçbirinde dedeksiyon limitinin üzerinde kalıntı tespit edilmemiştir.

Yurtkuran ve Saygı (2013) Kızılırmak Deltası-Karaboğaz Gölü çevresinde sediment ve sular da pestisit kalıntı analizlerini QuEChERS yöntemiyle gerçekleştirmişlerdir. 8 adet pestisit kalıntısı bulmuşlardır. Bunlardan ikisi linuron ve molinate herbisitidir. Sediment ve su numunelerinde en çok kalıntısı bulunanlar, sırasıyla tebufenozide ve etofenprox'dur. Molinate herbisiti en fazla kalıntı değerlendirmesinde ikinci sırada bulunmuştur. Akuatik risk değerlendirmesinde malathion, oxamyl ve etofenprox kabul edilemez seviyede bulunmuştur.

Yıldırım ve Özcan (2007) Troya Bölgesi'nde yaptıkları çalışmada 13 farklı yerde su örnekleme yapmışlardır. 4 örneklemede α -endosulfan, β -HCH, β -endosulfan, α -HCH ve methoxychlor bulmuşlardır. Bunlar arasında endosulfan en çok tespit edilen pestisit olmuştur.

Polat ve Tiryaki (2022)'nin Troia tarım arazilerinin insektisit yükünün belirlenmesi için gerçekleştirdikleri araştırmada 49 adet toprak numunesi toplamışlardır. Toplam 23 adet insektisit kalıntısı tespit edilmiştir. Toprakta insektisit kalıntıları 0,99- 77,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ arasında değişmiştir. Tespit edilme sıklık sırası şu şekilde bulunmuştur; chlorantraniliprole> imidacloprid> pyridaben> clothianidin> indoxacarb.

QuEChERS yönteminin çoğunlukla tarımsal ürünlerde (Anastassiades vd., 2003; Lehotay, 2007), özellikle de sebze ve meyvelerde, pestisit kalıntılarının analizlerin de başarılı bir biçimde kullanıldığı belirtilmektedir (Polat ve Tiryaki, 2019; Çatak ve Tiryaki, 2020; Polat ve Tiryaki, 2020; Polat, 2021; Balkanve Karaağaçlı, 2023). Bu metot aynı zamanda toprak (Nagel, 2009; Temur vd., 2012; Zaidon vd., 2019; Vickneswaran vd., 2021), su ve sediment numunelerinde de verimli bir biçimde kullanılmaktadır (AbdelGhani ve Hanafi, 2016; Brondi vd., 2011; Koçyiğit ve Sinanoğlu (2019).

Atasoy (2019), ülkemizde çok sık tercih edilen ve yeraltı sularında bulunan bazı pestisit türlerinin özellikleri, kullanım alanları ve miktarları dikkate alarak yaptığı bu çalışmada, özellikle bölge tarımındaki yanlış uygulamalar dikkate alınarak sızma,

adsorplama ve bozunma eğilimleri ve oluşabilecek çevre kirliliği araştırmıştır. Bu bağlamda, dichlorvos, fenbutatin oxide, chlorpyrifos-Etil, ethalfluralin ve diflubenzuron isimli beş pestisit çeşidi incelemiş ve yeraltı suyuna erişme risklerini araştırmıştır. Çok fazla sulama, lüzumsuz pestisit kullanımı ile pestisit ve toprak özelliklerinin yeraltı suları kirliliğinde fazlaca etkili olduğu belirtilmiştir.

Aydın vd. (2003) yaptıkları araştırmada Konya Ana Tahliye Kanalı boyunca belirlenen 6 farklı noktadan alınan sediment ve su numunelerinde zirai faaliyetler sırasında genellikle kullanılan lindan, aldrin, heptachlor, p,p-DDD, o,p-DDE, dieldrin, metoxychlor ve mirex gibi organoklorlu pestisitler araştırılmıştır. Su numunelerinde araştırılan organoklorlu pestisitlerin miktar ve türlerinin tespiti için Standart Metot 6630, sediment numuneleri içinse Alman DFG S19 metodu kullanılmıştır. Çalışmada sediment örnekleri için geri kazanım oranı % 98-124, atıksu örnekleri için ise geri kazanım oranı % 72-100 arasında bulunmuştur. Analizler Hewlett Packard 5890 Seri II Gaz Kromatografisi ile yapılmıştır. Yapılan tahliller sonucunda Ana Tahliye Kanalında belirlenen 6 farklı noktada sedimentte bulunan organoklorlu pestisit konsantrasyonları 0,02-175,86 ng/g, suda bulunan organoklorlu pestisit konsantrasyonları ise 0,01-16,08 µg/l arasında değişmektedir.

Trivedi vd. (2016) Lucknow'daki Gomati Nehri'nin suyundaki fizikokimyasal özellikleri, pestisit kalıntılarını ve ağır metalleri belirlemek için bir çalışma yürütmüştür. Bu çalışmada α -HCH, γ -HCH, β -HCH, op-DDT, pp-DDE, pp-DDT, op-DDE, pp-DDD, op-DDD, δ - endosülfan, endosülfan, β α -endosülfan, SO₄, dicofol, heptachlor, alachlor, atrazin, butachlor, pendimethalin etkili maddeleri ve Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni, Fe ve Mn ağır metalleri analiz edilmiştir. Analizler GC-ECD ile yapılmış ve GC-MS/MS ile doğrulanmıştır. Çalışma sonuçları nehir suyunun HCH, DDT, alachlor, heptachlor ve butachlor ile kirlendiğini ve bunun nehrin ekosisteminde toksisiteye katkıda bulunabileceğini ortaya koymuştur. Geri alım %76,6 ila %96,2 arasında değişirken, nispi standart sapmalar %14'ün altında seyretmiştir. Sonuçlar, nehir suyunun nehir ekosisteminde toksisiteye katkıda bulunabilecek Σ HCH (ND- 0,024 µg/ml), endosülfan (ND- 0,127 µg/ml), dicofol (ND- 0,041 µ/ml), alachlor (ND- 0,035 µg/ml), heptachlor (ND

– 0,107 µg/ml) ve butachlor (ND – 0,135 µg/ml) ile kirlendiğini ortaya koymuştur. Su kalitesi sivil tüketim için güvensiz bulunmuştur.

Pazı vd. (2013)'nin yaptıkları araştırmada Bafa Gölü'nden alınan kefal balığı (*Mugil cephalus*, Linnaeus 1758) ve sediment numunelerinde endüstriyel kaynaklı PCB ve pestisit gibi organik kirleticilerin kalıntıları ölçülmüştür. Bu bileşiklerin yayılımları, olası kaynakları ve oluşabilecek biyolojik riskler üzerine çalışmıştır. Sedimentte Endrin baskın kirletici olarak belirlenmiştir. Sediment numunelerinde analiz edilen DDT ve metabolitleri, dieldrin, heptaklor ve lindan konsantrasyonları sediment kalite indekslerine göre bakıldığında, kirleticilerin göldeki canlı yaşamına olumsuz etkilerinin olmadığı belirlenmiştir. Σ PCB konsantrasyonlarının ise göl kıyısında bulunan sanayi tesislerine yakın olan istasyonlarda yalnızca az değerli etki sevisini aşmış, diğer bütün istasyonlarda canlılar için herhangi bir risk oluşturmayacağı tespit edilmiştir. *Mugil cephalus* karaciğer dokusu için hesaplanan biyota sediment akümülyasyon faktörü (BSAF) 0,44-3,16 arasında değişmektedir. Bafa Gölü *Mugil cephalus* numunelerinde ölçülen kirletici konsantrasyonları dikkate alındığında Gıda ve Tarım Kurumu (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütüne (WHO) göre Aldrin, Heptaklor, Dieldrin, Endrin ve DDT türevleri için hesaplanan Günlük Alım Miktarı değerlerinin, Kabul Edilebilir Günlük Alım miktarlarının (ADI) büyük ölçüde altında olduğu belirlenmiştir. Fakat, balık numunelerindeki PCB seviyelerinin WHO tarafından belirlenen ADI limitinin üstünde olduğu saptanmıştır.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasallar ve Çözücüler

Pestisit standartları Dr. Ehrenstorfer GmbH (Wesel, Germany) ve Chem Service (West Chester, PA, USA) firmalarından temin edilmiştir. Ekstraksiyon için QuEChERS ekstraksiyon kiti [6 g susuz magnesium sülfat ($MgSO_4$) + 1,5 g sodyum asetat (NaOAC)], clean up için ise QuEChERS clean-up kiti [1,2 g $MgSO_4$ + 400 mg primary and secondary amine (PSA, 40 μm partikül büyüklüğü) + 400 mg C_{18}], filtre için 0,22 μm şırınga filtre (Membrane Solutions, Plano, TX, USA) kullanılmıştır. Asetonitril (MeCN), asetik asit (HAc) ve sodyum klorür (NaCl) gibi kullanılan diğer solventler analitik saflıktadır.

3.1.2. Cihazlar ve Kromatografik Koşullar

Pestisit analizleri, Acquity UPLC BEH C_{18} kolon (1,7 mm, 100 x 2,1 mm) bağlanmış LC-MS/MS cihazında gerçekleştirilmiştir. Akış oranı 0,35 ml/dak, enjeksiyon hacmi 1 μl ve toplam koşum süresi 15 dak' dır. Gradyent program olarak metanol içinde 10 mM $NH_4CH_3CO_2$ (B) ve 10 mM $NH_4CH_3CO_2$ su içinde pH 5 (A) kullanılmıştır.

3.1.3. Diğer Araç ve Gereçler

Analizler sırasında kullanılan diğer araç ve gereçler Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3

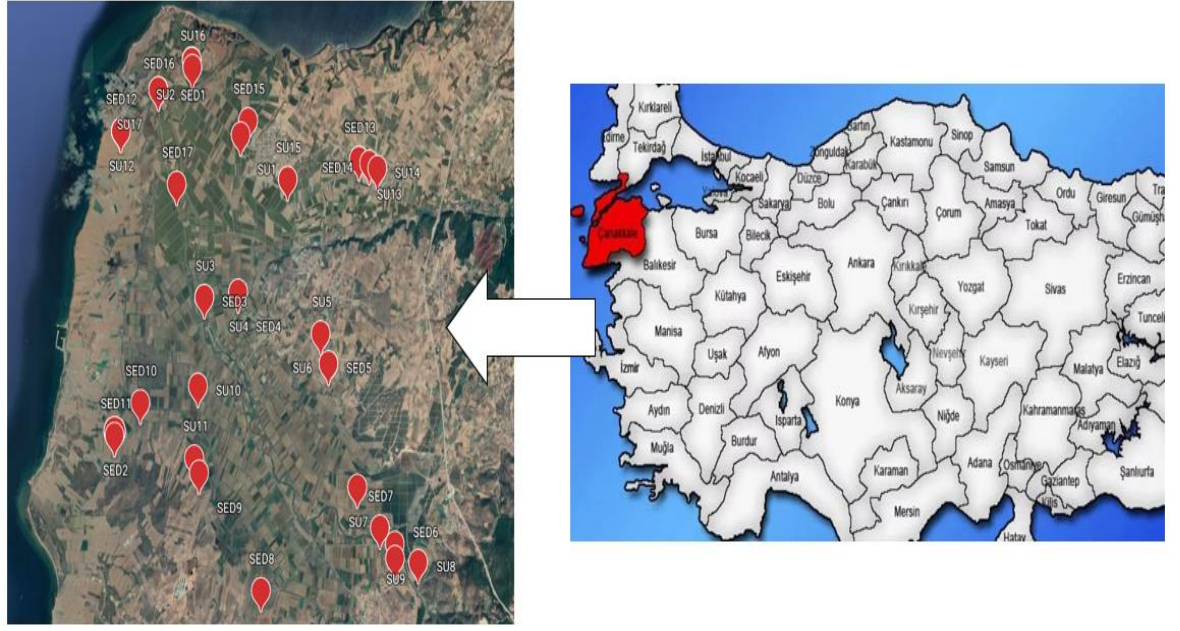
Analizlerde kullanılan araç ve gereçler

Mikrosantrifüj (Eppendorf 5418, 1,5 ml'lik tüpe uygun)
Santrifüj (Hettich EBA 280, 4500 rpm)
Vorteks (VELP Scientifica),
Hassas tartım aleti (Shimadzu ATX224, $\pm 0,0001$ g) ve tartım kapları,
Hamilton şırınga, Mikropipet,
Agilent GC viyali, (1,5 ml),
Balon joje
Elek (2 mm)

3.2.Yöntem

3.2.1. Sediment ve Su Numunelerinin Toplanması

Çalışma alanı, tarımsal faaliyetlerin çok yoğun yapıldığı Çanakkale'nin Merkez ilçesine bağlı Kumkale ovasıdır. Bu bölgedeki Kumkale, Teyfikiye, Çıplak, Halileli, Pınarbaşı ve Kalafat köylerine bağlı arazilerden 2021 yılının Nisan ayında, 17 sediment ve 17 su örneği alınmıştır.



Şekil 10. Sediment (SED) ve su (SU) örneklerinin alındığı noktalar

Sediment ve su numunelerinin alındığı noktaların uydu görüntüsü Şekil 10'da verilmiştir. GPS-UTM sistemi ile belirlenen koordinatları ise Ek Tablo 1'de verilmiştir.

Su örnekleri cam şişelerde laboratuvara buz kutusu ile taşınmıştır. Sediment örnekleri temiz plastik polietilen kilitli poşetlere konarak laboratuvara taşınmıştır (Adeyinka vd., 2019, Zaidon vd., 2019). Örnekler analize başlanana kadar derin dondurucuda (-20°C) saklanmıştır. Derin dondurucudan çıkarılan sediment örnekleri açık havada korunaklı bir şekilde kurutulmuştur. Hava kuru sediment örnekleri 2 mm elekten geçirilmiştir (USEPA, 2007). Kör (blank) su ve sediment örnekleri pestisit içermediği bilinen alanlardan alınmış, geri alım denemelerinde ve matrisli kalibrasyonlarda kullanılmıştır.

3.2.2. Sediment ve Su Numunelerinde Kalıntı Analizi Yöntemi

Spike edilmiş ve örneklenmiş sediment ve su örneklerinin analizinde modifiye edilmiş QuEChERS metodu kullanılmıştır (Brondi vd., 2011; Zaidon vd., 2019;

Vickneswaran vd., 2021). 10 g su veya sediment örneği 50 ml'lik santrifüj tüpüne konmuştur. Ardından gelen analiz adımları Şekil 11'da gösterilmiştir. Kromatografik analizler Çanakkale İl Gıda Kontrol Laboratuvarında, LC- MS/MS ile yapılmıştır. Kullanılacak olan yöntemin bütün analitik aşamaları (homojenizasyon, ekstraksiyon, clean-up ve kromatografi), Şekil 11'de kısaca verilmiştir.

Homojenizasyon

Su örnekleri cam kaplarda laboratuvara buz kutusu ile taşınmıştır. Sediment örnekleri temiz plastik polietilen kilitli poşetlere konarak laboratuvara taşınmıştır. Her biri 0,5 lt olan su örnekleri kendi içerisinde homojen hale getirilmiştir. Her biri yaklaşık 2 kg olan sediment örnekleri açık havada kontrollü bir şekilde kurutulduktan sonra kırılmış ve 2 mm elekten geçirip kendi içinded jomojen hale getirilmiştir.

Ekstraksiyon

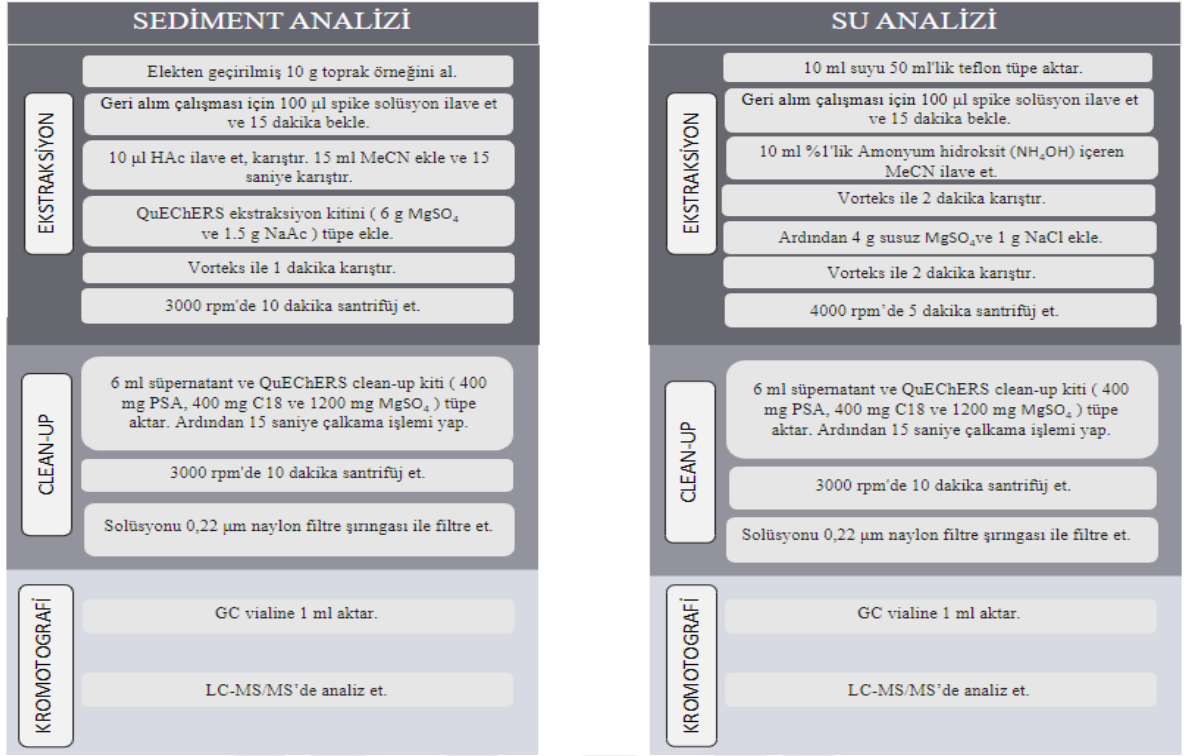
QuEChERS metodunun ekstraksiyonunda elekten geçirilen sediment örneği ve 10 g tartılıp 50 ml'lik falcon tüpünün içine aktarılmıştır. Sediment örnekleri üzerine 100 µl HaC eklenip ardından 15 ml MeCN ilave edilmiştir. Su örnekleri üzerine ise %1 oranında amonyum hidroksit içeren 10 ml MeCN eklenerek çalkalanmıştır. Ardından sediment örnekleri 15 sn, su örnekleri 2 dak vortekslenmiştir. Daha sonra sediment örneklerine ekstraksiyon kiti , su örneklerine 4 g MgSO₄ ve 1,5 g NaCl eklenerek bekletilmeden sediment örnekleri 1 dak ve su örnekleri 2 dak boyunca vortekslenmiştir. Ekstraksiyon aşamasının son basamağı olarak sediment örnekleri 3000 devirde (rpm) 10 dk, su örnekleri 4000 rpm'de 5 dk santrifüj edilmiştir.

Clean-up

QuEChERS yönteminin ikinci aşaması olan clean-up'ta santrifüjden çıkan örneklerden 6 ml üst faz alınmış ve clean-up kiti (400 mg PSA+ 400 mg C₁₈+ 1200 mg MgSO₄) bulunan falkonlara eklenmiştir. PSA ve C₁₈ birlikte kullanılarak ekstrakte edilmiş solüsyondaki yağları organik asitleri ve bazı pigmentleri uzaklaştırırken MgSO₄ ekstrakte edilmiş solüsyondaki suyun tutulmasını sağlar (Anonim, 2023b). Daha sonra 15 sn çalkalanmıştır. Clean-up işleminin son basamağında ekstrakt 3000 rpm hızında 10 dak santrifüj edilmiştir. Ardından üstteki sıvı alınıp 15 ml'lik santrifüj tüpüne aktarılır ve 0,22 µm naylon filtre şırıngasından geçirilmiştir.

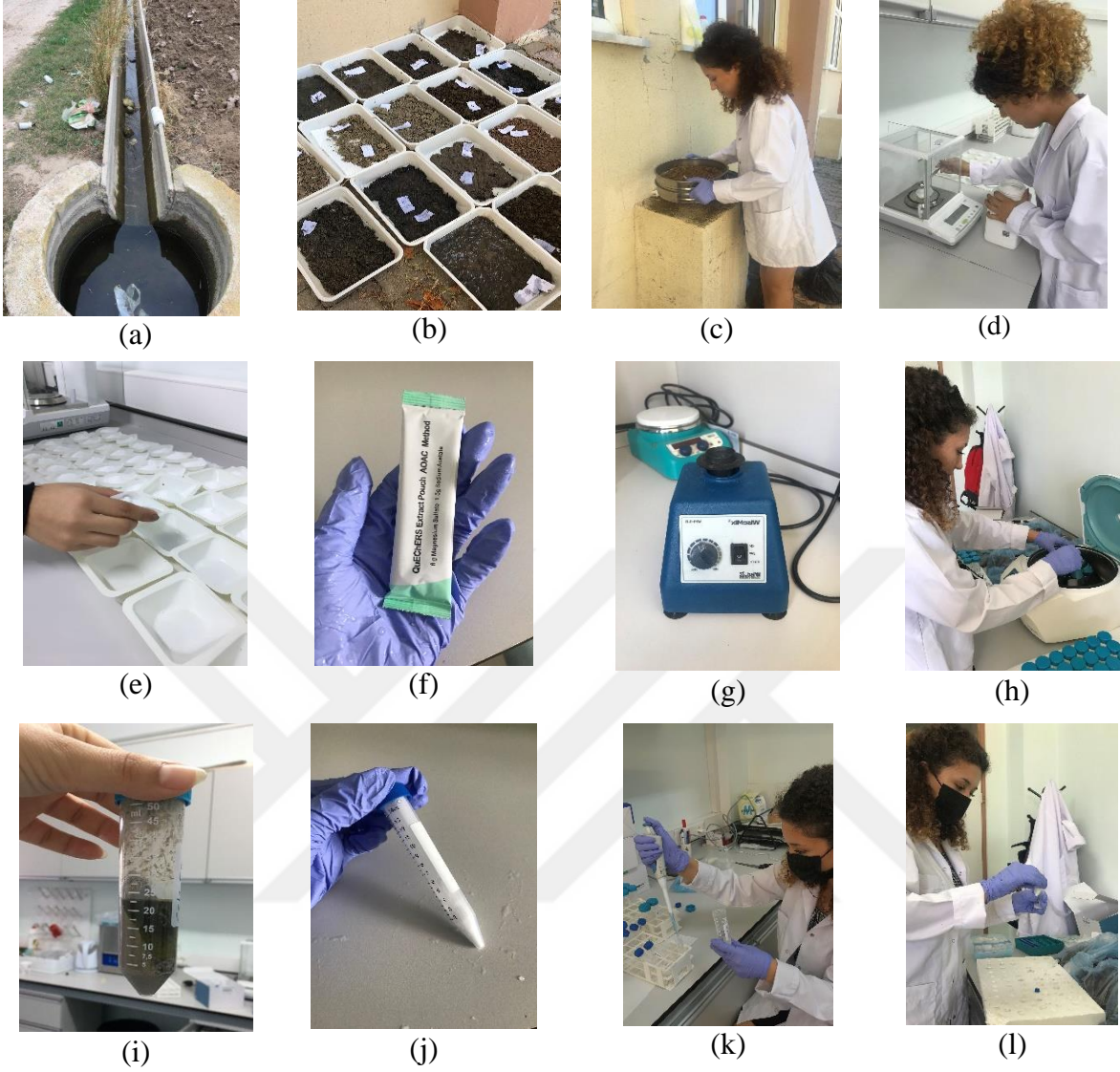
Kromatografi

Ekstraksiyon ve clean-up aşamaları bittikten sonra her bir GC viyaline 1000 µl ekstrakt koyulmuştur ve LC/MS-MS cihazında analize tabi tutulmuştur. Kromatografik analizler LC-MS/MS (Waters I Class Plus UPLC + Xevo TQ-S micro MS Detector; ESI + mode) cihazına bağlanmış Acquity UPLC BEH C₁₈ kolonu (1,7 µm, 2,1 x 100 mm) sisteminde ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 11. Analizlerde izlenen QuEChERS yönteminin analitik basamakları

Ayrıca analizdeki tüm bu basamaklar ve uygulanan işlemler Şekil 12'de görsel olarak verilmiştir.



Şekil 12. Su numunelerinden birinin alındığı yer (a), hava ile kurutma (b), kırma ve eleme (c), kimyasalların tartımı (d ve e), ekstraksiyon kiti (f), vorteks (g), santrifüj (h) ekstrakte edilmiş örnek (i), clean-up kiti (j), clean-up kiti üzerine ekstrakt ilavesi (k), şırınga ile filtreleme işlemi (l)

3.2.3. Analiz Metodunun Doğrulanması (Verification)

Metot doğrulanması, kesinlik, geri alım, doğrusalık ve LOQ gibi SANTE (2021) raporunda belirtilen parametrelere göre yapılmıştır. Fortifikasyon çalışması için her etkili maddenin 1x LOQ ve 8x LOQ spike seviyesine karşılık gelecek şekilde 100 µl pestisit spike solüsyonu 10 g kör toprak numunesine ilave edilmiştir. Bu analiz tekrarlı yapılmıştır. Şekil 11’de gösterilen analiz basamakları takip edilmiştir. Pestisit kalıntılarının miktarsal

hesabı matrisli kalibrasyon eğrisi ile yapılmıştır. Geri alım verileri Denklem 1'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Geri alım (\%)} = \frac{\text{Bulunan Konsantrasyon}(\mu\text{g}/\text{kg})}{\text{Spike edilen konsantrasyon}(\mu\text{g}/\text{kg})} \quad (1)$$

3.2.4. Petisitlere Maruziyet Riski Değerlendirmesi

Pestisit bulaşmış sahaların ölçülen değerleri üzerinden sağlık riski değerlendirmeleri yapılmıştır. Değerlendirmeler yetişkinler (60 kg vücut ağırlığı) ve çocuklar (16 kg vücut ağırlığı) ve yetişkinler için 24 yıl boyunca kirli topraklara maruz kalma ve çocuklar için yıllarca maruz kalma açısından yapılmıştır. Sağlık risk analizleri, EPA (1998), Jing vd (2021) Sadeghi-Yarandi vd (2020) ve "Kirlenmiş Alanların Risk Değerlendirmesine İlişkin Teknik Yönergeler"e göre yapılmıştır (Anonymous, 2014).

LADD (Yaşam boyu ortalama günlük doz) ve HQ (Tehlike Katsayısı) aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{LADD} = \frac{\text{Cs} \times \text{IR} \times \text{CF} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \quad (2)$$

$$\text{HQ} = \frac{\text{CDI}}{\text{RfD}} \quad (3)$$

LADD = Yaşam boyu ortalama günlük doz, mg/kg/gün).

Cs = Kirletici konsantrasyonu (mg/kg veya mg/l).

IR = Yutma oranı (toprak için: yetişkinler için 100 mg/gün ve çocuklar için 200 mg/gün su için: yetişkinler için 1,4 l/gün ve çocuklar için 0,87 l/gün).

CF = Dönüşüm faktörü (10^{-6} kg/mg).

EF = Maruz kalma sıklığı (350 gün).

ED = Maruz kalma süresi.

BW = Vücut ağırlığı.

AT = Ortalama süre (EF × ED günler).

CDI = Kronik günlük alım(=LADD, mg/kg /gün).

RfD = Referans doz (mg/kg/gün) (Anonymous, 2014; EPA, 2000; EPA, 2003; EPA, 2019).

HQ değeri için endişe düzeyi 1 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle, $HQ \geq 1$ değerleri insan sağlığı için potansiyel bir riski ve $HQ < 1.0$ değerleri kanserojen olmayan riski temsil etmektedir(Jingvd.,2021).



DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Metodun Performansı

Sekiz adet herbisit, on dört adet fungusit ve yirmi altı adet insektisit standartının kalibrasyon eğrisi çeşitli konsantrasyon aralıklarında (matrisli kalibrasyon) ve 0,999 korelasyon katsayıları (R^2) ile doğrusal olarak belirlenmiştir. (Tablo 4, Tablo 5 ve Tablo 6). Matrisli kalibrasyonlarda kalibrasyon denklemi analitik fonksiyon olarak bilinir ve miktarsal hesaplamada bu denklem kullanılır (Tiryaki vd., 2008).

Tablo 4.

Fungisitlerin alıkonma zamanları (tR), kalibrasyon denklemleri (5 seviyeli), konsantrasyon aralıkları ve korelasyon katsayıları (R^2)

Pestisit	Alıkonma zaman tR, dak	Analitik fonksiyon	Korelasyon katsayısı, R^2	Konsantrasyon sınırı, pg/µl
Fungisit	Metalaxyl	$y=-34,53x^2+147192x+7206,6$	0,9998	1-200
	Metrafenone	$y=-40,63x^2+64981,6x+3880,8$	0,9999	1-200
	Myclobutanil	$y=-49,46x^2+54755,7x+5400,4$	0,9995	1-200
	Penconazole	$y=-63,59x^2+74181,7x+1777,2$	0,9999	1-200
	Prochloraz	$y=-60,85x^2+75503,6x+920,9$	0,9999	1-200
	Propiconazole	$y=-58,10x^2+56039,3x+3451,4$	0,9997	1-80
	Pyraclostrobin	$y=-59,16x^2+116422x+2442,0$	0,9998	1-200
	Pyrimethanil	$y=-1,79x^2+8438,6x+664,8$	0,9999	2-400
	Quinoxifen	$y=-9,03x^2+19698,1x+1084,8$	0,9999	1-200
	Tebuconazole	$y=-62,67x^2+82525,6x+4202,1$	0,9998	1-200
	Tetraconazole	$y=-462,15x^2+74047,4x-2041,0$	0,9999	1-20
	Triadimefon	$y=-40,74x^2+46297,7x+7448$	0,9999	1-200
	Triadimenol	$y=-5,45x^2+20843,1x+1555,4$	0,9999	1-200
	Trifloxystrobin	$y=-130,35x^2+138745x-505,8$	0,9999	1-200

Tablo 5.

İnsektisitlerin alıkonma zamanları (tR), kalibrasyon denklemleri (5 seviyeli), konsantrasyon aralıkları ve korelasyon katsayıları (R²)

Pestisit	Alıkonma zaman tR, dak	Analitik fonksiyon	Korelasyon katsayısı, R ²	Konsantrasyon sınırı, pg/µl
İnsektisit	Acetamiprid	$y = -71,68x^2 + 108657x + 294,5$	0,9998	1-200
	Bifenthrin	$y = -1,76x^2 + 10550,5x + 745,8$	0,9999	1-200
	Buprofezin	$y = -170,77x^2 + 185037x + 3374,5$	0,9999	1-200
	Chlorantraniliprole	$y = -9,74x^2 + 14384x - 708,4$	0,9999	1-200
	Chlorpyrifos	$y = -0,452x^2 + 2023,83x - 197,6$	0,9999	2-400
	Chlorpyrifos-M	$y = -0,00x^2 + 444,257x - 399,0$	0,9999	20-4000
	Clofentezine	$y = -37,75x^2 + 33418,1x - 61,8$	0,9999	1-200
	Cyhalothrin-lambda	$y = -0,03x^2 + 1418,16x + 1139,4$	0,9999	10-2000
	Cypermethrin	$y = -0,01x^2 + 2962,79x + 1248,4$	0,9999	10-200
	Deltamethrin	$y = -0,28x^2 + 3382,47x - 515,6$	0,9999	1-200
	Dimethoate	$y = -41,32x^2 + 87195,4x + 176,3$	0,9999	1-200
	Etozazole	$y = -175,84x^2 + 237612x + 16003,1$	0,9999	1-200
	Flubendiamide	$y = -11,112x^2 + 11290,5x + 1704,8$	0,9998	1-200
	Hexythiazox	$y = -19,66x^2 + 37913x + 926,07$	0,9998	1-200
	Imidacloprid	$y = -5,76x^2 + 12261,9x - 35,9641$	0,9998	1-200
	Indoxacarb	$y = -7,27x^2 + 7726,08x - 571,225$	0,9999	1-200
	Lufenuron	$y = -8,63x^2 + 2235,18x + 422,16$	0,9999	1-200
	Metaflumizone	$y = 0,11x^2 + 3653,8x + 511,94$	0,9999	10-2000
	Methoxyfenozide	$y = -297,83x^2 + 82874,9x - 3970,2$	0,9999	1-200
	Novaluron	$y = -0,70x^2 + 6529,42x + 323,1$	0,9997	1-200
	Pirimicarb	$y = -86,99x^2 + 180575x - 2330,9$	0,9999	1-200
	Pirimiphos-methyl	$y = -3,72x^2 + 22931x - 1893,03$	0,9999	1-200
	Pyridaben	$y = -127,96x^2 + 116395x + 8582,8$	0,9997	1-200
	Pyriproxyfen	$y = -148,31x^2 + 211042x + 8640,8$	0,9998	1-200
	Tebufenozide	$y = -462,15x^2 + 74047,4x - 2041,0$	1,0000	1-20
	Tebufenpyrad	$y = -27,83x^2 + 30813x + 1796,9$	0,9998	1-200

Tablo 6.

Herbisit alıkonma zamanları (tR), kalibrasyon denklemleri (5 seviyeli), konsantrasyon aralıkları ve korelasyon katsayıları (R²)

Pestisit	Alıkonma zaman tR, dak	Analitik fonksiyon	Korelasyon katsayısı, R ²	Konsantrasyon sınırı, pg/µl
Herbisit	Ethofumesate	$y = -25,0734x^2 + 24389,9x + 192,919$	0,9999	1-200
	Linuron	$y = -12,3204x^2 + 18068,3x - 326,992$	0,9998	1-200
	Metolachlor/Metolach	$y = -63,8246x^2 + 109998x - 8956,44$	0,9999	1-200
	Pendimethalin	$y = -1,6281x^2 + 8724,81x + 262,007$	0,9999	2-400
	Simazine	$y = -19,8021x^2 + 38340x - 54,627$	0,9999	1-200
	Terbuthylazine	$y = -46,2291x^2 + 65181,6x + 12932,8$	0,9999	1-200
	Terbutryn	$y = -164,11x^2 + 219500x - 13366,6$	0,9999	1-200
	Thiobencarb	$y = -12,7382x^2 + 25225,4x + 555,149$	0,9999	1-200

Denklem 1 ile her iki spike seviyesinde hesaplanan pestisit geri alım, RSD ve LOQ değerleri sediment ve su örnekleri için, sırasıyla, Tablo 7 ve Tablo 8’de verilmiştir.

Tablo 7’da görüldüğü gibi, sediment numunelerinden herbisitlerin geri alımları, %1,35-18,70 arasındaki RSD değerleri ile %63,68-96,24 arasında bulunmuştur. Fungisitlerin geri alımları, %1,67-13,11 arasındaki RSD değerleri ile %60,0-99,22 arasında bulunmuştur. İnsektisitlerin geri alımları, %1,10-19,95 arasındaki RSD değerleri ile %60,60-110,65 arasında bulunmuştur.

Tablo 7

Sediment numuneleri ile metot doğrulama çalışmaları, LOQ, geri alım ve RSD değerleri

Pestisit	Spike seviyesi							Geri alım, % (Doğruluk parametresi)	RSD % (Kesinlik parametresi) ***
	1xLOQ				8xLOQ				
	LOQ µg/kg	Bulunan, n, µg/kg	Geri alım, %*	RSD, % **	Bulunan, µg/kg	Geri alım, %*	RSD, % **		
Metalaxyl	1	0,75	74,72	6,08	6,70	83,74	2,86	79,23	7,40
Metrafenone	1	0,76	76,00	6,14	7,24	90,56	3,20	83,28	10,21
Myclobutanil	1	0,69	69,12	5,34	7,46	93,26	2,36	81,19	16,06
Penconazole	1	0,78	77,60	6,79	7,94	99,22	2,09	88,41	13,58
Prochloraz	1	0,65	65,40	6,45	6,16	77,02	2,90	71,21	9,69
Propiconazole	1	0,71	71,36	6,06	6,75	84,34	3,66	77,85	9,89
Pyraclostrobin	1	0,78	78,56	5,06	7,33	91,64	2,16	85,10	8,82
Pyrimethanil	2	1,38	69,2	12,42	11,98	74,86	4,18	72,03	9,42
Quinoxifen	1	0,60	60,0	5,89	6,52	81,55	3,92	70,77	16,66
Tebuconazole	1	0,70	69,76	4,54	6,73	84,12	1,67	76,94	10,28
Tetraconazole	1	0,74	73,60	7,09	7,59	94,90	2,43	84,25	14,07
Triadimefon	1	0,80	79,52	13,11	7,91	98,88	3,12	89,20	14,03
Triadimenol	1	0,60	60,2	10,20	6,92	86,46	3,89	73,33	19,92
Trifloxystrobin	1	0,79	78,88	4,79	7,4	92,46	1,90	85,67	8,96
Acetamiprid	1	0,74	73,76	4,09	7,36	92,06	2,22	82,91	11,99

Tablo 7'in devamı

İnsektisit	Bifenthrin	1	0,79	79,2	6,64	8,36	104,55	1,67	91,87	15,09
	Buprofezin	1	0,73	73,44	3,21	6,66	83,22	2,06	78,33	7,03
	Chlorantraniliprole	1	0,76	76,48	1,40	6,92	86,52	2,36	81,50	6,76
	Chlorpyrifos	2	1,43	71,4	19,95	13,83	86,41	4,25	78,9	15,97
	Chlorpyrifos-M*	20	15,73	78,63	10,32	124,69	77,93	10,45	78,28	9,80
	Clofentezine	1	0,72	72,00	3,26	7,24	72,42	2,39	81,26	12,29
	Cyhalothrin-lambda*	10	7,29	72,90	7,97	71,14	88,92	1,73	80,91	11,55
	Cypermethrin*	10	6,39	63,87	4,44	74,04	92,55	2,09	78,12	19,55
	Deltamethrin	2	1,84	91,90	12,83	17,70	110,65	1,52	101,27	12,52
	Dimethoate	1	0,84	84,00	3,87	8,14	101,72	2,87	92,86	10,53
	Etoxazole	1	0,74	73,60	1,72	6,63	82,86	1,10	78,23	6,38
	Flubendiamide	1	0,65	65,44	7,41	7,28	91,06	2,86	78,25	17,88
	Hexythiazox	1	0,8	80,32	1,51	6,79	84,92	3,44	82,62	3,89
	Imidacloprid	1	0,84	84,16	6,43	7,23	90,38	2,97	87,27	5,95
	Indoxacarb	1	0,74	73,60	11,79	8,38	104,7	4,68	89,15	19,84
	Lufenuron	1	0,77	76,64	7,06	6,6	82,52	4,98	79,58	6,89
	Metaflumizone	10	6,39	63,88	7,20	74,24	92,80	2,10	78,34	19,91
	Methoxyfenozide	1	0,79	79,52	4,75	7,25	90,6	1,30	85,06	7,53
	Novaluron	1	0,76	76,20	11,97	7,52	94,00	3,84	85,10	13,44
	Pirimicarb	1	0,64	63,6	9,28	6,83	85,40	3,70	74,5	16,54
	Pirimiphos-M	1	0,61	60,60	9,16	7,02	87,81	1,33	74,21	19,99
	Pyridaben	1	0,79	78,80	8,79	8,23	103,00	5,57	90,85	15,59
	Pyriproxyfen	1	0,71	71,04	2,91	6,79	84,90	1,13	77,97	9,57
	Tebufenozide	1	0,74	73,60	5,70	7,22	90,24	2,16	81,92	11,35
	Tebufenpyrad	1	0,69	69,28	3,97	6,80	84,98	2,48	77,13	11,14
	Ethofumesate	1	0,85	84,48	7,23	7,70	96,24	1,03	90,36	8,24
	Herbisit	Linuron	1	0,670	67,4	5,99	6,76	84,48	2,24	75,76
Metolachlor/ Metolachlor-S		1	0,8	80,00	2,92	7,22	92,20	1,99	85,10	6,73
Pendimethalin		2	1,398	69,92	2,66	12,23	76,42	1,76	73,17	5,13

Tablo 7'in devamı

Simazine	1	0,717	71,68	1,69	7,037	88,00	1,35	79,82	10,84
Terbuthylazine	1	0,70	70,40	2,67	6,89	86,13	1,99	78,26	10,81
Terbutryn	1	0,66	66,25	7,33	6,88	85,94	2,24	77,19	14,10
Thiobencarb	1	0,64	63,68	6,92	5,597	69,96	18,70	66,82	14,64
Tüm metodun geri alımı (doğruluk): %80,68 (n=480; SD=12,76; RSD%= 15,83)									

*5 tekerrürün (analitik porsiyon) ortalaması; **n=5; ***n=10

Yurtkuran ve Saygı (2013) QuEChERS metodu ile linuron herbisitinin geri alımını su numunelerinde %97, sediment numunelerinde ise %92 olarak bulmuşlardır, Brondi vd. (2011) ise QuEChERS- GC-MS sistemi ile su ve sediment numunelerinde pestisit geri alım değerlerini su örnekleri için %63-116 arasında olduğu, sediment örnekleri için ise %48-115 arasında olduğu tespit edilmiştir. AbdelGhani ve Hanafı (2016) de sularda pestisit geri alım değerlerini %1,8-15,4 sınırlarındaki RSD değerleri ile, %85,3-107,0 arasında bulmuşlardır.

Tablo 8'da görüldüğü gibi, su numunelerinden herbisitlerin geri alımları, %81,60-105, RSD değerleri ise, %0,65-5,64 arasında olduğu bulunmuştur. Fungisitlerin geri alımları, %71,89-102,76, RSD değerleri %0,80-5,77 arasında olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde insektisitlerin geri alımları %76,48-107,96, RSD değerleri %1,40-5,50 arasında bulunmuştur.

Tablo 8.

Su numuneleri ile metot doğrulama çalışmaları, LOQ, geri alım ve RSD değerleri

Pestisit	LOQ µg/kg	Spike seviyesi						Geri alım, % (Doğruluk parametresi olarak)	RSD % (Kesinlik parametresi olarak) ***	
		1xLOQ			8xLOQ					
		Bulunan, µg/kg	Geri alım, %*	RSD, %*	Bulunan, µg/kg	Geri alım, %*	RSD, % **			
Fungisit	Metalaxyl	1	0,92	92,48	5,12	8,22	102,76	2,79	97,62	6,71
	Prochloraz	1	0,77	77,44	5,77	6,91	86,41	0,80	81,93	6,85
	Pyraclorobin	1	0,72	71,89	2,75	6,4	80,01	1,00	75,95	5,94
	Tebuconazole	1	0,87	86,51	4,50	8,02	100,25	1,72	93,38	8,33
İnsektisit	Acetamiprid	1	0,88	87,79	4,52	8,3	103,76	1,58	95,77	9,28
	Clorantpriliprole	1	0,76	76,48	1,40	6,92	86,52	2,36	81,65	6,76
	Dimethoate	1	0,95	95,15	4,39	8,64	107,96	2,45	101,55	7,40
	Metoxifenozone	1	0,86	85,97	5,50	7,85	98,15	2,36	92,06	7,94
Herbisit	Metolachlor/Met olachlor-S	1	0,88	82,8	3,82	7,68	95,95	1,51	89,36	8,19
	Simazine	1	0,87	86,51	4,21	8,00	100,04	2,65	93,23	8,30
	Terbutylazine	1	0,82	81,60	5,64	7,58	94,76	1,41	88,18	8,66
	Terbutryn	1	0,89	89,9	3,88	8,37	105,0	0,65	97,3	8,35
Tüm metodun geri alımı (doğruluk): %89,14 (n=80; SD=13,62; RSD%= 15,27)										

* 5 tekrerrüt ortalaması; **n=5 ; *** n=10

Her pestisit için veri sayısı (n) 10 adettir. Sediment numuneleri için çalışılan metodun tüm geri alımı (Tablo 6), %15,83 RSD değeri ile %80,68 olarak bulunmuştur (n=480). Su numuneleri için çalışılan metodun tüm geri alımı (Tablo 8) %15,27 RSD değeri ile %89,14 olarak bulunmuştur(n=120). Bu geri alımlar, %60-140 arasında belirtilen değerler ve RSD (\leq %20) ile uyumludur (SANTE, 2021). Bu veriler QuEChERS yönteminin su ve sediment numunelerinde pestisit analizi için uygun bir yöntem olduğunu göstermektedir.

4.2. Analiz Sonuçları

Yapılan analizler sonucunda sediment ve su numunelerinde 8 adet herbisit, 14 adet fungusit ve 26 adet insektisit bulunmuştur. Bunlardan simazine terbutryn ve thiobencarb yasaklı herbisit, propiconazole, triadimenol, triadimefon, quinoxifen yasaklı fungusit ve novaluron, chlorpyrifos-methyl ve bifenthrin yasaklı insektisitlerdir. Örneklerinin alındığı yerler ile ilgili bilgiler Ek Tablo 1’de de verilmiştir. Ayrıca PPDB veri bankasından alınan ilgili pestisitlerin ekotoksikolojik ve çevresel özellikleri Tablo 9’da görülmektedir (PPDB, 2022).

4.2.1. Sediment Numuneleri

Sediment numunelerinde bulunan pestisitler Ek Tablo 2’de görülmektedir. 13 numaralı numunede chlorpyrifos-methyl en yüksek seviyede (7004,28 µg/kg) bulunmuştur. İkinci sırada 12 numaralı örnekte bulunan cyhalothrin-lambda (3171,65 µg/kg) tespit edilmiştir. Ardından yine 13 numaralı örnekte terbuthylazine kalıntısı (2878 µg/kg) bulunmuştur. Terbuthylazine için bu sırayı 15 numaralı örnek (2479 µg/kg) ve 12 numaralı örnek (960 µg/kg) izlemiştir. En çok sayıda numunede tespit edilen pestisit pyridabendir (toplam 14 örnekte). Bunu terbucanazole (toplam 11 örnek), methoxyfenozide (toplam 10 örnek) ve cypermethrin, deltamethrin, indoxacarb, novaluron ve terbuthylazine (her birinde 9 örnek) izlemektedir. En fazla sayıda pestisit içeren 13 numaralı örnekte (42 adet) pestisit bulunmuştur. İkinci olarak 15 numaralı örnekte 39 adet pestisit tespit edilmiştir. Bunu takiben çeşme kenarından alınan 12 numaralı sediment örneğinde 36 adet pestisit bulunmuştur. 13 ve 15 numaralı numune ise arklardaki su çekilmiş yerlerden alınmıştır. (Ek Tablo 1).

4.2.2. Su Numuneleri

Su numunelerinde bulunan pestisit kalıntıları da Tablo 9’da verilmiştir. Otuz numaralı numunede terbuthylazine en yüksek seviyede (524 µg/kg) bulunmuştur. İkinci sırayı ise yine 30 numaralı örnekte metolachlor/metolachlor-S (148,5 µg/kg) almıştır. 30

numaralı numunede 4 adet herbisit (metolachlor/metolachlor-S, simazine, terbuthylazine ve terbutryn), 4 adet fungusit (metalaxyl/metalaxyl-m, prochloraz, pyraclostrobin, tebuconazole) ve 4 adet insektisit (acetamiprid, chlorantraniliprole, dimethoate, methoxyfenozide) bulunmuştur. 31 numaralı numunede ise 2 adet (Metolachlor/Metolachlor-S ve terbuthylazine) herbisit ve 1 adet insektisit (methoxyfenozide) bulunmuştur.

30 numaralı örnekte bulunan pyraclostrobin kalıntısı (3,06 µg/kg) sular için izin verilen kalite standardında (Resmî Gazete, 2015) belirtilen limitin (0,08 µg/kg) üzerindedir. Yine 30 numaralı numunede bulunan terbutryn kalıntısı (1.17 µg/kg) bu standartta verilen sınırın (0,34 µg/kg) üstündedir. 30 numaralı örnek çeşme altı su haznesinden (dibek) alınmıştır. 30 numaralı örneğin alındığı bölgenin fotoğrafı Şekil 13'te verilmiştir.



Şekil 13. Otuz numaralı su numunesinin alındığı yer

Koçyiğit ve Sinanoğlu (2019) Alara çayından toplanan 1 numaralı (Alarahan-Çakallar bölgesi) su numunelerinde 1,35 µg/kg simazine tespit etmişler ve bunun MAK ÇKS olan 4 µg/kg den düşük olduğunu belirtmişlerdir.

Tablo 9.

Su numunelerinde bulunan pestisitler

Pestisit		Numune kodu	Sonuç ± SD, µg/kg	MAK ÇKS Nehirler ve Göller/ Kıyılar ve Geçiş suları (µg/kg)**
Herbisit	Metolachlor/Metolachlor-S	30	148.5 ± 10.12	
		31	0.72 ± 0.01	
	Simazine	30	1.38 ± 0.08	4/4
	Terbutylazine	30	524 ± 0.08	0.2/3.5
		31	0.05 ± 0.02	
Terbutryn	30	1.17 ± 0.08	0.34/ 0.034	
Fungisit	Metalaxyl/Metalaxyl-M	18	1.36±1.19	
		26	0.03±0.91	
		30	1.64±0.11	
	Prochloraz	30	0.94±0.06	11/13
	Pyraclostrobin	30	3.06±0.26	0.08/0.08
	Tebuconazole	30	3.28±0.08	23/121
İnsektisit	Acetamiprid	30	5.48±0.71	42/42
	Chlorantraniliprole	30	1.57±0.56	
	Dimethoate	30	8.32±0.62	15/15
	Methoxyfenozide	30	78.64±5.47	11/110
		31	0.88±0.03	

*Su için izin verilen çevre kalite standardı (Resmî Gazete, 2015).

Su ve sediment numunelerinde bulunan simazine'nin kullanımı 2011'de durdurulmuştur. Su numunelerinde tespit edilen fungusitler ve insektisitler, WHO tehlike sınıflandırmaları da dahil olmak üzere Tablo 9 de verilmektedir. 17 numuneden 4'ü (%23,53) farklı konsantrasyonlarda pestisit kalıntıları içermektedir. Genel olarak, farklı konsantrasyonlarda 12 pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. 4 fungusit, 4 insektisit ve 4 herbisit tespit frekansları Tablo 9'da verilmiştir. En sık tespit edilen pestisit; 3 numunede bulunan metalaxyl'dir. Ardından ikişer numunede bulunan methoxyfenozide, metolachlor, terbutryn gelmektedir. Kalan pestisitlerin her biri sadece 1 numunede tespit edilmiştir. Su numunelerindeki insektisit kalıntılarının ortalama konsantrasyonu 0,03-78,64 mg/kg arasında değişirken, en düşük değer (0,03 µg/l) metalaxyl için örnek 26'de ve en yüksek

değer (78,64 µg/l) methoxyfenozidet için örnek 30'da bulunmuştur. 30 numaralı numunede 12 adet pestisit kalıntısına rastlanmıştır. Örnek 30, 4 fungusit, 4 insektisit ve 4 herbisit ile en çok pestisit bulunan örnektir. Bu örnek çeşme dibeginden alınmıştır. çeşme dibeginden alınan su numunelerinde ve çeşmenin yakındaki su giderleri çevresinden alınan sediment numunelerindeki kalıntılar dikkat çekicidir.

4.3. Petisitlere Maruziyet Riski Değerlendirmesi

Sağlık riski değerlendirme tüm pestisitler için LADD ve HQ değerlerine göre yapılmıştır (Tablo 10 ve Tablo 11).

Pestisit kalıntısı tespit edilmiş örneklerde ölçülen kalıntı değerleri üzerinden sağlık riski hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplamalar yetişkinler için 60 kg vücut ağırlığı ve çocuklar 16 kg vücut ağırlığı baz alınarak yapılmıştır. Yetişkinler için 24 yıl süreyle pestisit kalıntısı bulunan topraklara maruz kalma ve çocuklar için yıllarca maruz kalma açısından yapılmıştır. Sağlık riskleri, Jing vd (2021) prosedürlerine uygun olarak hesaplanmıştır.

4.3.1. Sediment Numunelerinde Risk Değerlendirmesi

Yapılan sağlık risk değerlendirmeleri sonucu sediment numunelerinde bulunan pyridaben insektisiti için yetişkinlerde ve çocuklarda HQ değeri sırası ile 200833E-10 ve 753125E-10 olarak bulunmuştur. Yine tebuconazole fungusiti için HQ değeri yetişkinlerde ve çocuklarda sırası ile 94106E-10 ve 60844.4E-10 olarak bulunmuştur. Herbisitlerden metolachlor için ise HQ değeri yetişkinlerde ve çocuklarda sırası ile 171400E-10 ve 110819E-10 olarak bulunmuştur.

Bulgulardan anlaşıldığı üzere sediment numunelerinde bulunan pestisit kalıntıları için yapılan risk hesaplamalarında tüm parametreler için HQ<1,0 olduğundan herhangi bir maruziyet riski bulunmamıştır.

Tablo 10.

Sediment numunelerinde risk değerlendirmesi

Pestisit	LADD (mg kg ⁻¹ bw gün)				HQ			
	Çocuk		Yetişkin		Çocuk		Yetişkin	
	Sınır	Ortalama	Sınır	Ortalama	Sınır	Ortalama	Sınır	Ortalama
Pyridaben	26.25E-10≈22106.9E-10	3.765.63E-10	7E-10≈5895.17E-10	1.004.17E-10	5250E-10≈442140E-10	753125E-10	140 E-10≈11790.3E-10	200833E-10
Methoxyfenozide	50.625E-10≈4503.75E-10	695.063E-10	13.5E-10≈1201.0E-10	1.85.35E-10	506.25E-10≈45037.5E-10	6.950.63E-10	270 E-10≈24020 E-10	3707 E-10
Tebuconazole*	6.25E-10≈8.74188E-10	1764.49E-10	1.66667E-10≈23311.7E-10	470.53E-10	215.517E-10≈301444 E-10	60844.4E-10	333.333E-10≈466233E-10	94106E-10
Cypermethrin	300.625E-10≈148214E-10	31214.8E-10	80.1667E-10≈39523.7E-10	8323.95E-10	5010.42E-10≈24702.3E-10	5.202470E-10	16033.3E-10≈7904730E-10	1664790E-10
Deltametrin	48.125E-10≈7479.38E-10	2320.88E-10	12.8333E-10≈1.994.5E-10	618.9E-10	14583.3E-10≈226650E-10	7032950E-10	2566.67E-10≈398900 E-10	123780 E-10
Metolachlor/ Metolachlor-S	0.675E-10≈1625E-10	3213.75E-10	18E-10≈4333.33E-10	857E-10	2327.59E-10≈560345E-10	110819E-10	360E-10≈866667E-10	171400E-10
Pendimethalin	63.75E-10≈48.8125E-10	11368.8E-10	17E-10≈13.0167E10	3031.67E-10	1062.5E-10≈813.542E-10	189479E-05	3400E10≈2603.33E-10	606333E-10
Simazine	443.75E-10≈1987.5E-10	923.125E-10	118.333E-10≈530E-10	246.167E-10	134470E-10≈602273E-10	279735E-10	23666.7E-10≈106000E-10	4923330E-10
Terbutylazine	220E.-10≈17.9875E-10	44.3375E-10	58.6667E-10≈4.79667E-10	11.8233E-10	44000E-10≈3597.5E-10	8867.5E-10	11733.3E-10≈959.333E-10	2364.67E-10
Terbutryn	1365.63E-10≈40.6875E-10	15506.3E-10	364.167E-10≈10.85E-10	4135E-10	1365.63E-10≈40.6875E-10	15506.3E-10	72833.3E-10≈2170E-10	827000E-10
Thiobencarb	325E-10≈271.25E-10	132.938E-10	86.6667E-10≈72.333E-10	35.45E-10	11206.9E-10≈9353.45E-10	4584.05E-10	17333.3E-10≈14466.7E-10	7090E-10

4.3.2. Su Numunelerinde Risk Değerlendirmesi

Su numunelerinde bulunan pestisitler için yapılan HQ değerlendirmesine göre methoxyfenozide insektisiti yetişkinlerde ve çocuklarda sırası ile 57.652E-10 ve 216.195E-10 olarak bulunmuştur. Yine metalaxyl fungusiti için HQ değeri yetişkinlerde ve çocuklarda sırası ile 1.83063E-10 ve 6.86484E-10 olarak bulunmuştur. Herbisitlerden metolachlor için ise HQ değeri yetişkinlerde ve çocuklarda sırası ile 135.231E-10 ve 507.115E-10 olarak bulunmuştur.

Bulgulardan anlaşıldığı üzere su numunelerinde tespit edilen pestisit kalıntıları için yapılan risk hesaplamalarında tüm parametreler için $HQ < 1,0$ olduğundan herhangi bir mazuriyet riski bulunmamıştır.

Tablo 11.

Su numunelerinde risk değerlendirmesi

Pestisit	LADD (mg kg ⁻¹ bw gün)				HQ			
	Çocuk		Yetişkin		Çocuk		Yetişkin	
	Sınır	Ortalama	Aralık	Ortalama	Sınır	Ortalama	Sınır	Ortalama
Metalaxyl*	16.3125E-10~89.175E-10	0.54918E-10	0.435E-10~23.78E-10	0.14645E-10	20.3906E-10~1146.9E-10	6.864E-10	5.4375E-10~297.25E-10	1.83063E-10
Methoxyfenozide	0.4785E-10~42.7605E-10	21.6195E-10	0.1276E-10~11.4028E-10	5.7652E-10	4.785E-10~427.605E-10	216.195E-10	1.276E-10~114.028E-10	57.652E-10
Metolachlor/Metolachlor-S	3.915E-10~80.7469E-10	40.5692E-10	1.044E-10~215325E-10	10.8185E-10	48.9375E-10~1009.34E-10	507.115E-10	13.05E-10~269.156E-10	135.231E-10
Terbutylazine	0.271875E-10~0.310481E-10	142.463E-10	0.0725E-10~0.082795E-10	3.799E-10	3.39844E-10~3.88102E-10	1780.78E-10	0.90625E-10~1.03494E-10	474.875E-10

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada su ve sediment numunelerinde pestisit kalıntıları araştırılmıştır. Bulunan bazı pestisitlerin konsantrasyonları LOQ değerlerinden düşük bulunmuş olsa da bazı örneklerde birden çok pestisit bulunması dikkat çekicidir. Su numunelerinde, 30 numaralı numunede 12 adet pestisit bulunmuştur. Bu su numunesi çeşme dibeginden alınmıştır dolayısıyla ilaç kutularının çeşmede yıkanması sonucu bu kirliliğin olabileceği düşünülmektedir. Sediment numunelerinde ise en fazla sayıda pestisit içeren örneğin 13 numaralı numune olduğu tespit edilmiş ve 42 adet pestisit bulunmuştur. Pestisit tespit sıralamasına göre ikinci sırada, 39 adet pestisit tespit edilen 15 numaralı örnek gelmektedir. Bunu takiben üçüncü olarak, 12 numaralı numunede 36 adet pestisit bulunmuştur. Yine 12 numaralı örnek de çeşme kenarından alınan sedimenttir.

Su numunelerinden 30 numaralı numunede 1,17 µg/kg terbutyirin bulunmuştur. Tespit edilen bu değer su kalitesi yönetmeliğinde belirtilen 0,34 µg/kg 'lik limitdeğerinin üzerinde olduğu belirkenmiştir. Aynı örnekte bulunan pyraclostrobin kalıntısı 3,06 µg/kg bulunurken, bu da sular için izin verilebilir kalite standardında belirtilen 0,08 µg/kg sınırının üzerindedir.

Sediment numunelerinde bulunan pestisitlerin tespit sıklıkları sırasıyla; tebuconazole> methoxyfenozide> cypermethrin> deltamethrin> indoxacarb> novaluron> terbuthylazine şeklindedir. Tebuconazole WHO zehirlilik sınıflandırmasına göre orta derecede kalıcı ve orta derece tehlikeli (II) olarak listelenmiştir. Ancak EPA sınıflandırmasında ise tebuconazole memeliler, balıklar ve suda yaşayan organizmalar için toksik olarak kabul edilir. Methoxyfenozide ise WHO zehirlilik sınıflandırmasına göre orta derece kalıcı ve akut tehlike oluşturma olasılığı düşük (U) şeklinde verilmiştir.

Su numunelerinde bulunan pestisitlerin tespit sıklığı ise sırasıyla; metalaxyl/metalaxyl-m> metolachlor/metolachlor-s>terbuthylazine> methoxyfenozide şeklindedir. WHO zehirlilik sınıflandırmasına göre metalaxyl/metalaxyl-m kalıcı değil

olarak sınıflandırılmıştır. Metolachlor/metolachlor-s ise orta derecede kalıcı ve akut tehlike oluşturma olasılığı düşük olarak listelenmiştir.

Sediment ve su numunelerinde bulunan pestisit kalıntılarının, maruz kalma riski seviyelerinin kabul edilen seviyelerden ($HQ < 1.0$) daha düşük olduğu görülmektedir. Sağlık risk değerlendirmelerine göre tespit edilen pestisit kalıntıları için sağlık riski maruziyeti bulunmamıştır. Bulgular mevcut pestisitler için güvenli seviyeler ortaya koysa da bu pestisitlerin özellikle genetik toksisitesine dikkat edilmelidir. Yasaklı herbisitlerin (simazine, terbutryn ve thiobencarb), fungusitlerin (propiconazole, triadimenol, triadimefon, quinoxifen), ve insektisitlerin (novaluron, chlorpyrifos-methyl, bifenthrin) bulunması, yasaklı olduğu halde hala kullanılıyor olabileceğini ya da daha kuvvetle muhtemel bu pestisitlerin varlığının, geçmişte aşırı ve kontrolsüzce kullanımından kaynaklanan bir kirlilik dolayısıyla olduğunu akla getirmektedir. Simazine'in 2010 yılında, triadimefon'un 2011 yılında yasaklandığı düşünülürse yasaklı pestisitlerin ruhsatlı olduğu dönemlerde kullanımı ile sediment ve suda birikim oluşturabileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada oluşan birikimin boyutları ve ne kadar kalıcı olduğu görülmektedir. Pestisit kullanımı tarım için gerekli bir unsur olsa da yüksek dozlarda ve bilinçsiz kullanımı ile oluşabilecek kalıntı riski göz ardı edilmemeli, çiftçiler bu konuda bilinçlendirilmelidir. Sediment ve su numunelerinde bulunan kalıntılar geçmişe dayalı bir birikim sonucuyla ya da örnek alınan yılın pestisit uygulamalarından sonra oluşmuş olabilir. Her iki halükarda da bitki koruma ürünlerinin daha bilinçli ve kontrollü uygulanabilmesi için çiftçilerin teşvik edilmesi gerekmektedir.

KAYNAKÇA

- AbdelGhani, S.B. and Hanafi, H.A. (2016). QuEChERS method combined with GC–MS for pesticide residues determination in water. *Journal of Analytical Chemistry*. 71 (5), 508-512.
- Adeyinka, G. C., Moodley, B., Birungi, G., Ndungu, P. (2019). Evaluation of organochlorinated pesticide (OCP) residues in soil, sediment and water from the Msunduzi River in South Africa. *Environmental Earth Sciences*. 78 (6), 1-13
- Altıkat, A., Turan, T., Ekmekyapar, F., Torun, Z. (2009). Türkiye’de Pestisit Kullanımı ve Çevreye Olan Etkileri. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*. 40 (2), 87-92. ISSN: 1300-9036
- Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D. ve Schenck, F.J. (2003). ‘‘Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce’’. *Journal of AOAC International*. 86, 412-431. <https://doi.org/10.1093/jaoac/86.2.412>
- Anonim, 1999. Guidelines for Single-laboratory Valitadion of Analytical Methods for Trace-level Concentrations of Organic Chemicals AOOC/FAO/IAEA/IUPAC Expert Consultation Meeting, Milkolc, Hungary, 8-11 November,1999. Erişim adresi: http://www.iaea.org/trc/pest-qa_val_guide.pdf
- Anonim, 2019. Kimyasal ve Fiziksel Analizlerde Metot Validasyonu/Verifikasyon Rehberi.https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/DB_Gida_Kont/Kimyasal_Fiziksel_Val_Ver_Rehberi.pdf. (Erişim Tarihi: 13.10.2022)
- Anonim, 2021. The University of Reading. Erişim Adresi: [Pesticides \(rdg.ac.uk\)](https://www.rdg.ac.uk/). (Erişim Tarihi: 04.04.2021)
- Anonim, 2022. Pathways of pesticide spread in the environment. <https://www.slu.se/en/Collaborative-Centres-and-Projects/SLU-centre-for-pesticides-in-the-environment/information-about-pesticides-in-the-environment-/pesticide-spread-in-the-environment/> (Erişim Tarihi: 29.12.2022)

- Anonim, 2023a. Biomagnification an Ever-growing Threat. <https://programs.wcs.org/india/Newsroom/Blog/ID/15443/Biomagnification-An-Ever-growing-Threat>. (Erişim Tarihi: 01.02.2023)
- Anonim, 2023b. SPEKTROTEK LAB. CİH. PAZ. PRO. VE DAN. <http://www.spektrotek.com/wp-content/uploads/2017/04/QUECHERS-FLYER.pdf> (Erişim Tarihi: 05.02.2023)
- Anonymous, (2014). Technical guidelines for risk assessment of contaminated sites. FAO FAOLEX Database. <https://www.fao.org/faolex/results/details/en/c/LEX-FAOC193194/>.
- Atasoy, A.D. (2019). Yeraltı Sularında Pestisit Kirliliğinin Pestisit Özellikleri ve Kullanım Miktarları Bakımından İrdelenmesi. *Ziraat Mühendisliği*. (368), 46-52. DOI: 10.33724/zm.627156
- Aydın M., Sarı S., Özcan S. (2003). Konya ana tahliye kanalı su ve sedimentlerinde poliklorlu bifenil (PCB) bileşiklerinin belirlenmesi. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 18(2), 9-19.
- Aysal, P., Lehotay, S. J., Cannavan, A. (2007). Validation of an efficient method for the determination of pesticide residues in fruits and vegetables using ethyl acetate for extraction. *J Environ Sci Health B*. 42(5),481-90.
- BMGK, (2017). Birleşmiş Milletler Genel Kurulu İnsan Hakları Konseyi, Otuz dördüncü toplantı, A/HRC/34/48
- Balkan, T. ve Karaağaçlı, H. (2023). Determination of 301 pesticide residues in tropical fruits imported to Turkey using LC–MS/MS and GC-MS. *Food Control*, 147: 109576.
- Balkan, T. (2021). Determination of Chlorsulfuron and Pendimethalin in Soil Samples Using Modified QuEChERS Method by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry . *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Ejosat 2021 Ek Sayı 1 , 539-544 . DOI: 10.31590/ejosat.1010792
- Brondi, S. H. G., Macedo, A. N., Vicente., G. H. L., Nogueira, A. R. A. (2011). Evaluation of the QuEChERS dethod and gas chromatography– mass spectrometry for the

analysis pesticide residues in water and sediment. *Bull Environ Contam Toxicol.* 86,18–22

Cunha, J. P., Chueca, S., Garcerá, C., Moltó, E. (2012) İspanya'daki hava püskürtmeli püskürtücülerle narenciye uygulamalarından pestisit sprey sürüklenmesinin risk değerlendirmesi. *Mahsul Koruma.* 42, 116-123.

Çatak, H. ve Tiryaki, O. (2020). Insecticide residue analyses in cucumbers sampled from Çanakkale open markets. *Turkish Journal of Entomology.* 44 (4), 449-460.

Çetinkaya-Açar, Ö. ve Diler, F. (2018). T.C Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı pestisit analizleri için metot validasyonu ve ölçüm belirsizliği hesaplanması. Erişim adresi: [https://kms.kaysis.gov.tr/\(X\(1\)S\(sb4li40ubweho5snkpraze5n\)\)/Home/Goster/58442?AspxAutoDetectCookieSupport=1](https://kms.kaysis.gov.tr/(X(1)S(sb4li40ubweho5snkpraze5n))/Home/Goster/58442?AspxAutoDetectCookieSupport=1)

Durmaz, A., Tiryaki, O. (2018). ‘‘Elmalarda chloryprifos’un QuEChERS analiz yöntemi ile metot validasyonu’’. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4, 2, 33-45. Bildiri özetleri, 227.

Dülger, H., Tiryaki O. (2021). ‘‘Verification of An Efficient Method for the Determination of Some Pesticide Residues in Nectarine and Peach’’. *ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi.* 10, 1, 69-76. <https://doi.org/10.33202/comuagri.1006612>

Dülger, H. (2021). Çanakkale’de pazarlardan örneklenen şeftali ve nektarinlerde pestisit kalıntılarının araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.

EPA, Environmental Protection Agency. 2013. Tebuconazole, pesticide tolerances, EPA-HQ-OPP-2012-0427, FRL-9392-1, Federal Register Volume, 78, 68741-68748, Document Number: 2013-27147. 68741-68748. <https://www.federalregister.gov/documents/2013/11/15/2013-27147/tebuconazole-pesticide-tolerances>.

EPA, Environmental Protection Agency. 2019. Methoxyfenozide, pesticide tolerances, EPA-HQ-OPP-2017-0494 FRL-9985-06, Federal Register Volume, 84, 8820-8825, Document Number: 2019-04458. <https://www.federalregister.gov/documents/2019/03/12/2019-04458/methoxyfenozide-pesticide-tolerances>.

- EPA, Environmental Protection Agency. Pyridaben, pesticide tolerances, 2000. Federal Register Volume, 65, Document Number: 00-17619. 43704-43713. <https://www.federalregister.gov/documents/2000/07/14/00-17619/pyridaben-pesticide-tolerance>.
- EURACHEM, (2014). The Fitness for Purpose of Analytical Methods -a Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. Second Edition, ISBN 978-91-87461-59-0. Erişim adresi: <http://www.eurachem.org>
- Hathout, A. S., Saleh, E., Hussain, O, Amer, M., Mossa, A-T., Yassen., A. A, Fouzy, A. S. M. (2022). Determination of pesticide residues in agricultural soil samples collected from Sinai and Ismailia Governorates. *Egypt. Egyptian Journal of Chemistry*. 65 (3), 415-425.
- Hollosi, L., Mittendorf, K., şenyuva, Z. H. (2012). ‘‘Coupled turbulent flow chromatography: LC–MS/MS Method for the analysis of pesticide residues in grapes’’. *Baby Food and Wheat Flour Matrices. Chromatographia*. 75, 1377-1393.
- Koçyiğit, H. ve Sinanoğlu, F. (2019). Yüzeysel sularda pestisit kalıntısının araştırılması çalışma örneği; Alanya Alara Çayı. *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*. 5(2), 224-236. DOI: 10.21324/dacd.488278.
- Lehotay, S. J. (2007). Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulphate: collaborative study. *Journal of AOAC International*. 90 (2), 485-520
- Luke, M.A., Froberg, J.E. ve Masumotoi, H.T. (1975). ‘‘Extraction and clean-up of organochlorine, organosphosphate, organonitrogen and hydrocarbon pesticides in produce for determination by gas-liquid chromatography’’. *Journal Association of Official Analytical Chemists*. 58(5), 1020-1026. <https://doi.org/10.1093/jaoac/58.5.1020>
- Nagel, T.G. (2009). The QuEChERS Method- A new approach in pesticide analysis of soils. *Journal of Horticulture. Forestry and Biotechnology*. 13, 391.
- Pazı, İ., Gönül, L. T., Küçüksezgin, F. (2013). Bafa Gölü'nde biyotik ve abiyotik ortamda pestisit ve pcb dağılımı. *Su Ürünleri Dergisi*, 30(4), 175-182.

- Polat, B. (2021). Reduction of some insecticide residues from grapes with washing treatments. *Turkish Journal of Entomology*. 45 (1), 125-137.
- Polat, B. ve Tiryaki, O. (2019). Determination of some pesticide residues in conventional grown and IPM- grown tomato by using QuEChERS method. *J.Environmental Sci. and Health B*. 54(2), 112–117
- Polat, B.ve Tiryaki, O. (2020). Assessing washing methods for reduction of pesticide residues in Capia pepper with LC-MS/MS. *Journal of Environmental Science and Health. Part B*, 55(1), 1-10.
- PPDB, (2022). Pesticides Properties Data Base, <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm> (Erişim Tarihi: 19.8.2022).
- Resmi Gazete, (2015), Yüzeysel su kalitesi yönetimi yönetmeliğinde değişiklik yapılmasına dair yönetmelik, Resmi Gazete, Tarih: 15, Nisan 2015, Sayı: 29327, <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2015/04/20150415-18.htm>, (Erişim 19 Ağustos 2022).
- SANTE, (2020). Guidance Document on Pesticide Analytical Methods for Risk Assessment and Post-approval Control and Monitoring Purposes1, SANTE/2020/12830, Rev.1. https://food.ec.europa.eu/system/files/2021-02/pesticides_mrl_guidelines_2020-12830.pdf
- SANTE, (2021). Guidance SANTE 11312/2021.Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed, SANTE, 11312/2021. <https://www.accredia.it/documento/guidance-sante-11312-2021-analytical-quality-control-and-method-validation-procedures-for-pesticide-residues-analysis-in-food-and-feed/>
- Specht, W. and Tilkes, M. (1980). Gas chromatographische bestimmung vonrückstanden an pflanzenbehandlungsmitteln nach clean-up über gel-chromatographie und minikieselgel-saulen-chromatographie. Fresenius. Journal of Analytical Chemistry. 301, 300-307. <https://doi.org/10.1007/BF00496209>
- Temur, C., Tiryaki, O., Uzun, O., Basaran, M. (2012). Adaptation and validation of QuEChERS method for the analysis of trifluralin in wind-eroded soil. *Journal of Environmental Science and Health. Part B*. 47 (9), 842-850.

- Tiryaki, O. (2016). Validation of QuEChERS method for the determination of some pesticide residues in two apple varieties. *Journal Of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*. 51(10), 722-729
- Tiryaki, O. (2017). Pestisit kalıntı snalizlerinde kalite kontrol (QC) ve kalite güvencesi (QA), Geliştirilmiş ve güncelleştirilmiş 2. Basım. Osman Tiryaki (Ed.). Ankara: Nobel Akademik Yayıncılık.
- Tiryaki, O. ve Temur, C. (2010). The fate of pesticide in the environment. *Journal of Biological and Environmental Sciences*. 4(10), 29-38.
- Tiryaki, O., Baysoyu, D., Secer, E., Aydın, G. (2008). Testing the stability of pesticides during sample processing for the chlorpyrifos and malathion residue analysis in cucumber including matrix effects. *Bull. Environ Contam. Toxicol*. 80, 38–43.
- Tiryaki, O., Canhilal, R., Horuz, S. (2010). Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 26 (2),154-169 (in Turkish)
- Türkiye Akredidasyon Kurumu, TURKAK. (2019). Metodun geçerli kılınması ve doğrulanması için bilgilendirme kılavuzu. Erişim adresi: file:///C:/Users/PAATYA/Desktop/25_HAZRN_METODUN_GEÇERLİ_KILINMA_SI_VE_DOGRULANMASI.pdf
- TOB, (2021). T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı. Erişim Adresi: <https://www.tarimorman.gov.tr/>
- Trivedi, P., Singh, A., Srivastava, A., Sharma, V.P., Pandey, C.P., Srivastava, L.Z., Malik, S. (2016). An assessment of water quality of gomati river particular relevant to physicochemical characteristics. pesticide and heavy metal. *Journal of Engineering Research and Application*. ISSN: 2248-9622. 6.(9) (Part -2),66-75.
- TUIK, (2022). Türkiye İstatistikler Kurumu, Web Adresi: <https://www.tuik.gov.tr/>, Erişim Tarihi: 30.11.2022.
- Türköz, G., Hışıl, Y. (2018). “Yaş üzümde pestisit kalıntılarının GC [Çoklu Dedektörlere (µ-ECD, MSD, Dual-FPD) sahip gaz kromatografisi] ile çoklu kalıntı tayini için analiz yönteminin geliştirilmesi”. *Dokuz Eylül Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*. 20, 60. DOI: 10.21205/deufmd. 2018206069.

- USEPA, (2007). Method 1699: Pesticides in water, soil, sediment, biosolids and tissue by HRGC/HRMS: Environmental Protection Agency. Washington, USA. EPA-821-R-08-001. 96. Erişim Adresi://www.epa.gov/methods/method_summary/9690. (Erişim Tarihi: 12.08.2022).
- Vera, J., Correia-Sá, L., Paíga, P., Bragança, I., Fernandes, V.C., Domingues, V. F., Delerue-Matos, C. (2013). QuEChERS and soil analysis. *An Overview, Research Article* DOI: 10.2478/sampre-2013-0006, 54-77.
- Vickneswaran, M. J. C. and Carolan., B. White. (2021). Simultaneous determination of pesticides from soils: a comparison between QuEChERS extraction and Dutch mini-Luke extraction methods. *Analytical Methods*. 13 (46), 5638-5650.
- Yavuz, K. ve Aksoy A. (2016). Pestisitler. *Turkiye Klinikleri J Vet Sci Pharmacol Toxicol-Special Topics*. 2:1-17.
- Yıldırım, İ. ve H. Özcan. (2007). Determination of pesticide residues in water and soil resources of Troia (Troy). *Fresenius Environmental Bulletin*. 16 (1), 63-70.
- Zaidon, S. Z. Y., Hamsan, Ho. H., Hashim, Z., Saari, N., Praveena, S. M. (2019). Improved QuEChERS and solid phase extraction for multi-residue analysis of pesticides in paddy soil and water using ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Microchemical Journal*. 145, 614-621.

EKLER

Ek Tablo 1.

Numune alma noktaları ve koordinatları

	Numune Alma Noktaları			
	Numune Kodu	Adı	Koordinat	Rakım, m
SEDİMENT ÖRNEKLERİ	1	Küçük Menderes	35S 432479 4427283	3
	2	Kanal	35S 430048 4419127	18
	3	Dere kenarı	35S 432820 4422115	14
	4	Su birikintisi	35S 433864 4422221	21
	5	Kanal	35S 436628 4420635	28
	6	Kanal	35S 438641 4416380	25
	7	Kanal	35S 438179 4417046	29
	8	Kanalet	35S 434514 4415710	23
	9	Kanal	35S 432632 4418288	16
	10	Kanal	35S 430839 4419834	20
	11	Kanal	35S 430041 4419127	23
	12	Çeşme	35S 430284 4425758	21
	13	Kanal	35S 437608 4425083	24
	14	Kanal	35S 437916 4424992	27
	15	Kanal	35S 434205 4425953	11
	16	Dere	35S 431443 4426650	3

SU ÖRNEKLERİ

17	Kanal	35S 431995 4424587	11
18	Kanalet	35S 433972 4425647	5
19	Küçük Menderes	35S 432477 4427298	3
20	Dere	35S 432826 4422111	13
21	Su birikintisi	35S 433864 4422221	21
22	Kapya altı	35S 436396 4421291	48
23	Kanal	35S 436628 4420635	28
24	Kanalet	35S 437495 4417940	30
25	Kanal	35S 439348 4410288	21
26	Kanal	35S 438637 4416689	26
27	Kanalet	35S 432612 4420179	20
28	Kanal	35S 432486 4418616	17
29	Çeşme	35S 430294 4425756	21
30	Çeşme	35S 437602 4425079	24
31	Kanal	35S 438165 4424877	27
32	Kanal	35S 435410 4424662	4
33	Kanal	35S 432498 447130	3
34	Dere	35S 431451 4426656	4

Ek Tablo 2.

Sediment numunelerinde bulunan pestisitler

Herbisit		Numune du	Sonuç \pm SD. $\mu\text{g}/\text{kg}^*$	Kalıcılık durumları (PPDB)	DT ₅₀ Yarı ömrü, gün (su- sediment)	WHO zehirlilik sınıfı**
Fungisit	Metalaxyl/Metalaxyl-M	7	3.39 \pm 0.15	Kalıcı değil	32.1	-
		12	10.24 \pm 6.1			
		13	3.78 \pm 0.88			
		15	4.38 \pm 0.44			
		16	0.82 \pm 0.02			
	Metrafenone	15	2.13 \pm 0.13	Orta seviyede kalıcı	9.3	-
	Myclobutanil	12	516.77 \pm 83.41	Orta derece kalıcı	626	II
		13	13.0 \pm 1.72			
		15	63.32 \pm			
		16	0.57 \pm 0.97			
	Penconazole	7	0.45 \pm 0.02	Orta derece kalıcı	853	III
		12	12.48 \pm 0.08			
		13	23.14 \pm 2.74			
		16	12.98 \pm 1.18			
	Prochloraz	5	0.31 \pm 0.02	Orta derece kalıcı	359	II
		12	180.12 \pm 21.50			
13		180.12 \pm 21.50				
14		1.79 \pm 9.62				
16		12.58 \pm 4.85				
17		1.34 \pm 0.48				
Propiconazole	12	180.12 \pm 21.50	Orta derece kalıcı	561	II	
	13	4.03 \pm 0.63				
	15	26.96 \pm 1.88				
	12	214.06 \pm 6.45				
	13	3.06 \pm 0.37				
	15	26.96 \pm 1.87				
Pyraclostrobin	6	0.7 \pm 0.35	Orta derece kalıcı	28	-	
	12	372.38 \pm 14.97				
	13	22.16 \pm 9.14				
	15	11.22 \pm 0.53				
Pyrimethanil	13	3.69 \pm 1.02	Orta derecede kalıcı	81	III	
	15	1.1 \pm 1.48				

insektisit	Quinoxyfen	12	3.38±611	Kalıcı	127	U
		13	1.76±0.27			
		15	2.53±0.20			
	Tebuconazole	4	0.68±0.2	Orta derecede kalıcı	365	II
		5	4.72±0.1			
		6	0.1±0.01			
		7	0.21±0.02			
		12	2.11±0.52			
		11	25.33±1566.86			
		13	139.82±5.27			
		14	0.15±0.8			
	Tetraconazole	13	29.17±4.22	Çok kalıcı	340	II
		15	19.67±1.28			
		16	0.41±0.05			
		13	29.17±4.22			
	Triadimefon	12	1.9±0.06	-	43	II
	Triadimenol	12	1.13±79.66			II
		13	6.25±0.54			
		15	2.36±0.21			
	Trifloxystrobin	13	1.23±0.35	Kalıcı değil	2.4	U
15		2.52±0.27				
Acetamiprid	5	0.57±0	Orta derecede kalıcı	2.4	II	
	12	53.81±2.15				
	13	6.71±1.11				
	15	126.01±10.59				
	16	0.72±0.02				
Bifenthrin	5	1.22±0.07	Orta derecede kalıcı	161	II	
	12	71.59±2				
	13	1.61±0.15				
	15	7.29 ±0.67				
Buprofezin	13	2.07±0.34	Kalıcı değil	49	III	
	15	0.94±0.05				
Chlorantraniliprole	5	1.38±0.08	Kalıcı	170	U	
	6	9.02±6.31				
	7	6.24±8.16				
	12	30.8±z1.03				
	13	42.93±4.03				
	15	8.51±10.86				
	16	4.79±0.07				
Chlorpyrifos	12	70.92±4.80	Kalıcı değil	36.5	II	

	13	16.5±3.09			
	15	137.26±23.6			
	16	1.76±0.06			
Chlorpyrifos-methyl	13	7004.28±1282.51	Kalıcı değil	14	III
Clofentezine	12	17.0±4.93	Orta derecede kalıcı	9.6	III
	13	0.74±0.12			
	15	33.37±50.69			
	16	1.7±0.08			
Cyhalothrin-lambda	12	3171.65±812.62	Kalıcı değil	15.1	II
	13	460.47±227.27			
	15	282.53±9.67			
Cypermethrin	3	29.32±245.68	Kalıcı değil	17	II
	4	13.52±6.55			
	5	25.07±4.29			
	7	4.81±0.81			
	12	1622.18±56.93			
	13	376.82±43.27			
	15	2371.42±126.25			
	16	27.91±2.78			
Deltamethrin	3	2.23±0.18	Kalıcı değil	65	II
	5	3.86±0.14			
	6	1.22±2.24			
	7	1.19±0.35			
	12	86.65±10.43			
	13	117.26±36.6			
	14	0.77±0.12			
	15	119.67±4.81			
Dimethoate	12	1.65±0.13	Kalıcı değil	15.5	II
	15	3.57±0.24			
Etoxazole	6	0.47±0.05	Kalıcı değil	79.5	-
	7	1.74±0.2			
	12	1.19±0.08			
	13	107.75±136.63			
	15	35.97±5.28			
Flubendiamide	12	154.59±197.55	-	500	III
	13	2.71±0.56			
	15	65.23±6.06			
	16	1.99±0.09			
Hexythiazox	5	1.99±0.09	Kalıcı değil	37	U
	12	12.69±0.1			

	13	23.1±3.6			
	15	22.27±2.75			
Imidacloprid	4	0.02±0.63	Kalıcı	129	II
	6	0.5±0.05			
	12	0.31±7.01			
	13	1.1±0.18			
	15	22.27±2.75			
Indoxacarb	3	265±17.56	Kalıcı değil	6	II
	5	0.82±0.14			
	6	0.87±0.40			
	7	2.76±1.29			
	8	4.74±0.63			
	12	74.0±21.82			
	13	113.34±21.12			
	15	216.09±120.42			
	16	2.45±0.75			
Lufenuron	12	0.34±0.07	Kalıcı	112	-
	13	0.2±0.06			
	15	5.51±0.46			
Metaflumizone	12	75.88±4.42	Kalıcı değil	451	-
	13	85.71±67.89			
	15	96.06±91.11			
Methoxyfenozide	5	0.81±0.06	Orta derecede kalıcı	208.6	U
	6	2.85±2.03			
	7	4.88±1.24			
	10	2.45±3.5			
	11	1.33±1.16			
	12	72.06±13.2			
	14	11.81±0.35			
	15	11.27±1.09			
	16	2.82±1.37			
	17	0.93±0.11			
Novaluron	2	0.75±0.11	Orta derecede kalıcı	17.5	U
	3	183.37±18.65			
	4	0.74±0.12			
	5	44.26±0.85			
	11	045±0.02			
	12	368.19±46.05			
	13	51.73±11.03			
	15	115.54±11.66			
	15	1.67±0.39			
Pirimicarb	11	3.66±0.26	Kalıcı değil	168	II
	12	0.81±0.19			

	Pymetrozine	5	0.47±0.07	Kalıcı değil	83	-	
		13	1.34±2.25				
		15	9.4±0.64				
	Pyridaben	2	1.45±0.45	Kalıcı değil	17.5	II	
		4	1.12±1.35				
		5	9.42±0.88				
		6	29.38±26.87				
		7	25.53±36.61				
		8	3.22±0.8				
		9	0.42±0.13				
		10	95.85±162.54				
		11	1.35±0.42				
		12	353.71±33.41				
		13	205.4±67.57				
	Pyriproxyfen	13	185.65±45.4	Kalıcı değil	6.5	U	
		15	98.17±4.4				
	Tebufenozide	13	4.2±0.65	Kalıcı değil	145.4	U	
	Tebufenpyrad	13	0.66±0.18	Kalıcı değil	90	II	
	Herbisit	Ethofumesate	13	3.84 ± 0.93	Orta seviyede kalıcı (tarla koşulları)	591	U
		Metolachlor/Metolachlor-S	5	6.28 ± 0.13	Orta derece kalıcı	365	II
7			1.08 ± 0.18				
12			260 ± 16.7				
14			2.59 ± 0.76				
15			37.1 ± 1.97				
Pendimethalin		16	1.45 ± 0.11	Kalıcı	16	I	
		5	2.08 ± 0.13				
		7	1.02 ± 0.14				
		12	113 ± 1.99				
		13	372 ± 75.8				
		14	1.5 ± 0.2				
Simazine		15	781 ± 16.62	Orta derece (sularda)	6	U	
		12	0.71 ± 0.17				
		13	11.8 ± 1.81				
Terbuthylazine		15	31.8 ± 35.8	Orta derece kalıcı	72	II	
		5	10.2 ± 0.17				
		7	7.66 ± 2.04				
		10	4.89 ± 4.56				
		12	960 ± 150				

		13	2878 ± 111			
		14	18 ± 1.39			
		15	2479 ± 327.2			
		16	23.2 ± 2.12			
		17	3.52 ± 0.98			
	Terbutryn	12	651 ± 20.2	Orta derece kalıcı	60	II
		13	71.3 ± 15.2			
		15	21.85 ± 1.82			
		12	651 ± 20.2			
	Thiobencarb	4	0.52 ± 0.05	Kalıcı değil	94.9	I
		15	1.52 ± 0.1			
		16	4.34 ± 0.12			

*Üç tekerrür ortalaması, **III. Hafif tehlikeli; II. Orta derece tehlikeli, U. Akut tehlike oluşturma ihtimali az

