

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SEBZE VE MEYVELERDE PESTİSİT ANALİZ  
METODLARININ GELİŞTİRİLMESİ**

139636

139636

A. Murat YAYLA

FBE Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında  
Hazırlanan

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Göksel AKÇİN

Prof. Dr. H. Afşar  
Prof. Dr. İzzet Zor

M. Z.

İSTANBUL, 2003

TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMAN YAYIN MERKEZİ

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	v
KISALTMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
EŞİTLİK LİSTESİ.....	ix
ÖNSÖZ.....	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1 GİRİŞ.....	1
1.1 Önceki Çalışmalar.....	2
1.2 Amaç.....	5
2 GENEL BİLGİLER.....	6
2.1 Turunçgiller (Citrus Fruits) ve Portakal (Citrus Sinesis).....	6
2.2 Pestisit Kimyası ve Biyokimyası.....	7
2.2.1 Pestisitlerin Sınıflandırılması.....	8
2.2.2 İsektisitler.....	9
2.2.2.1 İnorganik Bileşikler.....	9
2.2.2.2 Organik Bileşikler.....	9
2.2.2.2.1 Organoklorlu Bileşikler.....	10
2.2.2.2.2 Organofosforlu Bileşikler.....	12
2.2.2.2.3 Organokükürtlü Bileşikler.....	14
2.2.2.2.4 Karbamatlar.....	14
2.2.2.2.5 Bitkiseller (Botanikseller).....	15
2.2.2.2.6 Sentetik Piretroidler.....	15
2.2.2.2.7 Akilüreler (Benzoilfenil Üreler).....	16
2.2.2.2.8 Böcek Büyüme Düzenleyicileri.....	16
2.2.2.2.9 Böcek İticiler.....	16
2.2.3 Mollussisitler.....	16
2.2.4 Nematisitler.....	16
2.2.5 Rodentisitler.....	17
2.2.6 Avisitler.....	17
2.2.7 İticiler.....	17
2.2.8 Fungusitler.....	17

2.2.8.1	İnorganik ve Ağır Metal Fungusitleri.....	18
2.2.8.2	Sistemik Olmayan Organik Fungusitler.....	18
2.2.8.3	Sistemik Fungusitler.....	18
2.2.9	Herbisitler.....	18
2.2.9.1	İnorganik Herbisitler.....	18
2.2.9.2	Organik Herbisitler.....	19
2.3	Numunelere Katım Yapılan Pestisitler ve Özellikleri.....	19
2.4	Kromatografi ve Uygulamaları.....	27
2.4.1	Analitlerin Fazlar Arasındaki Dağılımı.....	28
2.4.2.	Bant Yayılımı ve Kolon Verimliliği.....	29
2.4.3.	Teorik Plaka Modeli.....	29
2.4.4	Kromatografide Hız Teorisi.....	30
2.4.5	Çözünürlük.....	31
2.5	Gaz Kromatografisi Sistemi.....	32
2.5.1	Gaz Kromatografisi Sistemini Oluşturan Üniteler.....	32
2.5.2	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi.....	35
2.5.3	Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi Sistemini Oluşturan Üniteler.....	36
2.5.4	Kütle Spektrometresi İyonizasyon Metodları.....	36
2.5.4.1	Elektronik İyonizasyon (EI).....	36
2.5.4.2	Kimyasal İyonizasyon (CI).....	36
2.5.5	Quadropole Kütle Analizörü.....	37
3.	DENEL KISIM.....	39
3.1.	Kimyasal Maddeler.....	39
3.2.	Malzemeler ve Aparatlar.....	39
3.3.	Kullanılan Analitik Cihazlar.....	40
3.3.1	Gaz Kromatografisi-Elektron Yakalama ve Azot-Fosfor Seçici Dedektör Sistemi (GC-ECD/NPD).....	40
3.3.1.1	Otomatik Enjektör.....	40
3.3.1.2	Enjeksiyon Bloğu.....	40
3.3.1.3	Kapiler Kolon ve Kolon Fırını.....	40
3.3.1.4	Elektron Yakalama Dedektörü (ECD).....	41
3.3.1.5	Azot-Fosfor Seçici Dedektör (NPD).....	41
3.3.2	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi Sistemi (GC-MS).....	41
3.3.2.1	Kütle Spektrometresi Dedektörü.....	41
3.4	Deney Akış Diyagramı.....	42
3.5	Deneyin Yapılışı.....	43
3.5.1	C-18 Kolonu İçin Su-Asetonitril Karışımının Hazırlanması.....	43
3.5.2	Florisil Kartuşlar İçin Aseton-Hekzan Karışımının Hazırlanması.....	43
3.5.3	Numunenin Hazırlanması.....	43
3.5.3.1	Ekstraksiyon İşlemi.....	43
3.5.3.2	C-18 Katı Faz Ekstraksiyon Kolonunun Şartlandırılması ve Numunenin Kolondan Geçirilmesi.....	43
3.5.3.3	Organofosforlu ve Organoklorlu Fraksiyonlar.....	44
3.5.3.4	C Fraksiyonu İçin Florisil SPE' nin Şartlandırılması ve Temizlenme İşlemi.....	45
3.6	Organoklorlu ve Organofosforlu Pestisitlerin GC-ECD/NPD ve GC-MS Sistemlerinde Analizleri.....	46

4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	49
	KAYNAKLAR.....	55
	ÖZGEÇMİŞ.....	57



## SİMGE LİSTESİ

<i>A,B,C</i>	Bant Yayılımına Katkıda Bulunan Faktörler
<i>C</i>	Selsiyus
<i>fg</i>	Fentogram ( $10^{-15}$ g )
<i>H</i>	Plaka Yüksekliği
<i>K</i>	Denge Sabiti
<i>k'</i>	Alıkonma Faktörü
<i>L</i>	Kolon Uzunluğu
<i>mA</i>	Miliamper
<i>N</i>	Teorik Plaka Sayısı
<i>ng</i>	Nanogram ( $10^{-9}$ g )
<i>psi</i>	Basınç Birimi
<i>Torr</i>	Basınç Birimi
<i>t<sub>M</sub></i>	Hareketli Fazın Alıkonma Süresi
<i>t<sub>R</sub></i>	Analitin Alıkonma Süresi
<i>U</i>	Doğru Akım Voltajı
<i>u</i>	Hareketli Faz Ortalama Hızı
<i>V</i>	Alternatif Akım Voltajı
<i><math>\alpha</math></i>	Seçicilik Faktörü
<i>w<sub>1/2</sub></i>	Pikin Yarı Yüksekliğindeki Genişliği
<i><math>\mu</math>g</i>	Mikrogram ( $10^{-6}$ g )
<i>pg</i>	Pikogram ( $10^{-12}$ g )

## KISALTIMA LİSTESİ

<i>C</i>	Yapısında Halojen Bulunduran Pestisitler
<i>CI</i>	Kimyasal İyonizasyon
<i>dv</i>	Devir
<i>ECD</i>	Elektron Yakalama Dedektörü
<i>EI</i>	Elektronik İyonizasyon
<i>EPC</i>	Elektronik Basınç Kontrolü
<i>FSOTC</i>	Eritilmiş Silika Açık Tüpsel Kolon
<i>GC-MS</i>	Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi
<i>HP</i>	Hewlett Peckard
<i>LD50</i>	Öldürücü Doz 50
<i>NPD</i>	Azot-Fosfor Seçici Dedektörü
<i>P</i>	Yapısında Azot veya Fosfor Bulunduran Pestisitler
<i>SIM</i>	Seçilmiş İyonların İzlenmesi
<i>SPE</i>	Katı Faz Ekstraksiyon



<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1 $t_R$ ve $t_M$ terimlerinin gösterildiği kromatogram.....	28
Şekil 2.2 Kromatografik kolon ve var olduğu kabul edilen teorik plakalar.....	29
Şekil 2.3 Van Deemter grafiği.....	31
Şekil 2.4 Gaz kromatografisi sistemi.....	32
Şekil 2.5 Split/Splitless enjeksiyon bloğu.....	33
Şekil 2.6 Eritilmiş silika açık tüpsel kolon (FSOTC).....	33
Şekil 2.7 Quadropole kütle analizörü.....	38
Şekil 4.1 1C gurubundaki standart çözeltilerin GC/ECD kromatogramı.....	49
Şekil 4.2 2C gurubundaki standart çözeltilerin GC/ECD kromatogramı.....	49
Şekil 4.3 1P gurubundaki standart çözeltilerin GC/NPD kromatogramı.....	50
Şekil 4.4 2P gurubundaki standart çözeltilerin GC/NPD kromatogramı.....	50
Şekil 4.5 1C gurubundaki pestisitlerin katım yapıldığı örnek kromatogramı.....	51
Şekil 4.6 2C gurubundaki pestisitlerin katım yapıldığı örnek kromatogramı.....	51
Şekil 4.7 1P gurubundaki pestisitlerin katım yapıldığı örnek kromatogramı.....	52
Şekil 4.8 2P gurubundaki pestisitlerin katım yapıldığı örnek kromatogramı.....	52



## ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Turunçgillerin besin değerleri .....	7
Çizelge 2.2 Bazı organoklorlu bileşiklerin fareler üzerindeki toksiteleri (LD <sub>50</sub> , mg/kg).....	10
Çizelge 2.3 Gaz kromatografisi sistemlerinde kullanılan bazı detektörler ve özellikleri.....	35
Çizelge 2.4. Gaz kromatografisi kütle spektrometrisinde kullanılan vakum pompaları.....	36
Çizelge 3.1 Örneklere katım yapılan pestisitlerin fraksiyonları ve alıkonma zamanları.....	47
Çizelge 3.2 Örneklere katım yapılan pestisitlerin fraksiyonları ve GC-MS de SIM modundaizlenen iyonlar ve zaman aralıkları.....	48
Çizelge 4.1 Örneklere katım yapılan pestisitlerin % geri kazanım oranları ve dedeksiyon limitleri.....	53



## EŞİTLİK LİSTESİ

	Sayfa
EŞitlik (2.1).....	28
EŞitlik (2.2).....	29
EŞitlik (2.3).....	29
EŞitlik (2.4).....	29
EŞitlik (2.5).....	30
EŞitlik (2.6).....	31
EŞitlik (2.7).....	31



## **ÖNSÖZ**

Yüksek lisans çalışmalarımın en başından bu yana bana her konuda destek olan, bilgi ve deneyimleriyle çalışmamın sonuçlanmasında büyük katkıda bulunan Sayın Hocam Prof.Dr.Göksel AKÇİN'e ve tez süresince bana yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Murat TUNÇ'a , Semra EREN'e, Nihan ve Tuba ELMAS'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi borç bilirim.



## ÖZET

Bu çalışmada portakal örneklerine 150 µg/kg konsantrasyonda olacak şekilde katım yapılan farklı guruplara ait 28 pestisitın analizi; çoklu pestisit kalıntı analiz metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Pestisit katım yapılan örneklere asetonitril ekstraksiyonu uygulandıktan sonra C-18 ve Florisil katı faz ekstraksiyonu kartuşları ile temizleme (clean up) işlemi gerçekleştirildi. Hazırlanan numune çözeltileri HP-5MS kapiler kolonların kullanıldığı Azot-Fosfor ve Elektron yakalama dedektörlü gaz kromatografisi (GC-ECD/NPD) sistemleri ile tespiti ve miktarsal analizleri gerçekleştirildi. Seçilen pestisitlerin doğrulamaları aynı kolona sahip gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC-MS) sisteminde seçilen iyonları izleme modunda (SIM) gerçekleştirildi.

Analizi yapılan pestisitlerin dedeksiyon limitleri tüm pestisitler için 0,56-26,06 µg/kg arawında değişmektedir. Numunelere katım yapılan pestisitlerin %86'sının geri kazanımları %82 ile %138 arasında değişmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Pestisit, portakal, çoklu pestisit kalıntı analiz metodu, GC-ECD/NPD, GC-MS

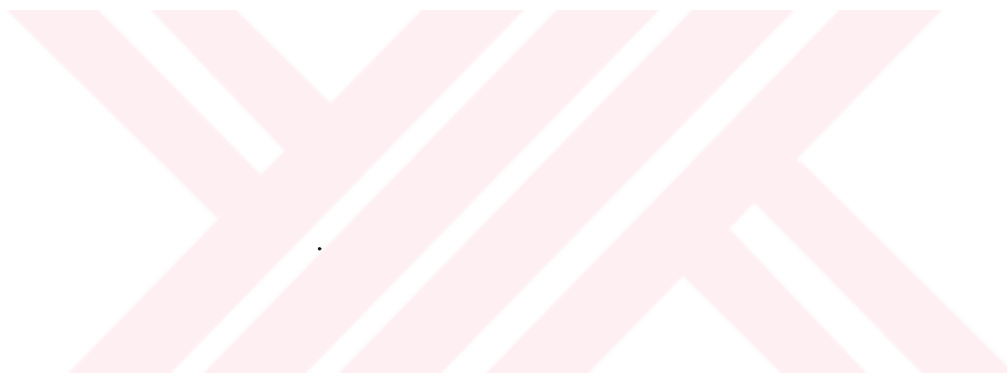
## **ABSTRACT**

In this study the analysis of orange samples containing 28 pesticides, which belongs to the different groups, were analysed by using multi residue pesticide analysis method.

After the application of acetonitrile extraction to the pesticide spiked samples, solid phase extraction clean up by using C-18 ve Florisil cartridges were performed. Prepared sample solutions identified and quantified by using gas chromatographic system which have nitrogen-phosphorus selective and electron capture detector (GC-ECD/NPD) with HP5-MS capillary gas chromatographic column. The positive identifications of selected pesticide was performed by using gas chromatography mass spectroscopy system in selected ion monitoring mode with the same type of capillary gas chromatography column.

The detection limits of all pesticides ranges between 0,56-26,06 µg/kg. The recoveries 86% of spiked pesticides ranges between 82% and 138%.

**Keywords:** Pesticide, orange, multi residue pesticide analysis method, GC-ECD/NPD, GC-MS



## 1. GİRİŞ

Günümüzde sebze ve meyvelerin beslenme üzerindeki önemi üzerinde daha sık durulmakla birlikte bir çok ülkede yapılan beslenmeyle ilgili çalışmalar; beslenmede gerçekleştirilen düzenlemelerin sağlık üzerinde olumlu etkileri olduğunu, kanser ve damar sertliği gibi bir çok hastalığa yakalanma riskini azalttığını göstermektedir.

Bugünlerde tarımsal ürünlerin verimliliğini arttırmak için zararlıların (pest) yok edilmesinde pestisit kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır. Dünya çapında 500'den fazla kayıtlı pestisit ve metaboliti mevcuttur.

Pestisitler, moleküler yapılarındaki fonksiyonel guruplarından açısından inorganik, organoazotlu, organohalojenli veya organokükürtlü veya etki mekanizmalarına göre insektisit, fungisit, herbisit, akarisit, vb. olarak sınıflandırılır.

Pestisitlerin tarımsal alanda kullanımı 2.Dünya savaşından sonra gıda üretimini arttırmak amaçlı olarak yaygınlaşmıştır.

Sebze ve meyvelerin dünya çapında ticareti gerçekleştirilmekle birlikte, bu ürünlerin tarımsal üretimlerinde hangi pestisit ne kadar kullanıldığı tam olarak bilinmemektedir. Pestisitlerin toksik etkilerinden, çok yaygın kullanılmalarından ve tüketicilerin ürünlerde hiç bir kalıntı olmamasını istemesinden dolayı bu tür ürünlerdeki pestisit kalıntılarının varlığının kontrolü çok önem kazanmaktadır.

Sebze ve meyvelerdeki çoklu pestisit kalıntı analiz metodları ekstraksiyon ve bunu takiben gerçekleştirilen numunenin temizlenmesi (clean up) ve son olarakta gerçekleştirilen kromatografik tespitten oluşur.

Ekstraksiyon her bir ürünlerdeki pestisit kalıntısının tümünü organik faza geçirecek şekilde olmalıdır. Temizlik işlemi ise gıdadan gelen bileşiklerin kromatografik sistemi ve dedektörün hassasiyetini olumsuz etkilemeyecek şekilde olmalıdır. Kısıtlı seçiciliğe sahip dedektörler için daha fazla temizlik aşamaları gerekli olabilir.

Günümüze kadar elektron yakalama ve azot-fosfor seçici dedektörlü gaz kromatografisi sistemleri pestisit kalıntı analizlerinde verimli olarak kullanılmıştır. Numuneden kalıntılarla birlikte ekstrakte edilen bir çok bileşiğe bu seçici dedektörler cevap vermezler. Bununla birlikte bazı sebze ve meyvelerden elektron yakalama dedektörünün cevap vereceği maddeler de ekstrakte edilebilir. Laboratuvarda kullanılan çoklu kalıntı analiz metodları seçici dedektörlü gaz kromatografisi sistemlerinde güvenli bir şekilde çalışabilir amaçlı olarak

geliştirilmiştir. Eşsiz ayırma gücüne sahip kapiler kolonlar analizlere büyük avantajlar sağlamaktadır. Diğer bir aşama ise analizlerde kapiler kolonlu gaz kromatografisi sistemlerinde, kütle spektrometresi dedektörlerinin kullanılmasıdır. Yazılımlar sayesinde kromatografik pikler incebilir ve tanımlanamalar yapılabilir.

Günümüzde pestisit analizlerinde element seçici dedektörlere sahip gaz kromatografisi sistemleri önemli yer tutmaktadır ve Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi çoklu kalıntı metodlarında ikincil doğrulama amaçlı kullanılmaktadır.

Kütle spektrometresi dedektörün hassasiyeti element seçici dedektörlere göre daha düşük olmakla birlikte, GC-MS uçucu pestisitlerin tespitinde ve yapısal doğrulanmalarında önemli yer tutmaktadır. Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi (HPLC) şarap ve su numunelerinin çoklu kalıntı metodlarında kullanılırken, gıda gibi karmaşık matriksli numunelerde kullanılmaz.

### **1.1 Önceki Çalışmalar**

Günümüzde yağ içermeyen numuneler için bir çok farklı ekstraksiyon metodu kullanılmaktadır. Luke vd. (1975) numunenin aseton ile ekstraksiyonundan sonra diklorometan veya diklorometan-hekzan karışımıyla sıvı-sıvı ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Koinecke vd. (1994) aseton ekstraksiyonunu takiben etil asetat ve sikloheksan ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu geliştirmişlerdir. Specht vd. (1995) bu yöntemi geçerli kılmıştır. Bu yöntem klorlu hidrokarbonların kullanımını engellediği için oldukça ilgi görmüştür.

Krijgsman ve Kamp (1976) bir çok analistin kullandığı etil asetatla ekstraksiyon yöntemini geliştirmişlerdir.

Andersson ve Polsheden (1991) yılında bu iki metodun verimliliğini karşılaştırmış ve iki metodunda kabul edilebilir ve test edilen pestisitler için eşit geri kazanım sağladıklarını göstermişlerdir.

Tindle ve Stalling (1972) pestisitlerin balık yağlarından ekstraksiyonunda ilk olarak jel geçirgenlik kromatografisini kullanmışlardır. Specht ve Tilkes (1980,1985) jel geçirgenlik metodunu evrensel olacak şekilde geliştirmiştir. Roos ve van Munsteren (1987) jel geçirgenlik kromatografisini pestisitlerin yağlardan ve diğer az uçucu polar olmayan bileşiklerin yan-ekstraktların ekstraksiyonlarında kullanmışlardır. Bu kullanım kapiler kolonların korunmasında da önemli yer tutmuştur.

Stan (1989) ilk olarak rastgele seçilmiş 76 pestisitinin analizini Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) sistemini kullanarak çoklu kalıntı analiz metoduyla

gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada kritik dedeksiyon limiti olan 0.01 ppm'e yeşil bibere katım yapılan 18 klorlu pestisitlerin tümü seçilen iyon izleme modunda (SIM) üçlü iyon izleyerek inilmiştir.

Fillion vd. (1995) sebze ve meyvelerdeki 189 pestisitlerin analizini çoklu kalıntı yöntemi ve GC-MS'de SIM modunda tespit etmiş ve miktarını hesaplamıştır. Bu çalışmada tüm iyonların izlenebilmesi için bir numunenin cihaza enjeksiyonu iki kez yapılmıştır. Pozitif tanımlama alıkonma zamanı ve izlenen iyonların oranlarını değerlendirerek yapılmıştır. Bu metod bir çok üründe pestisite göre 0.02-0.2 ppm arasında tespit limiti sağlayarak kabul edilebilir bir performans göstermiştir.

DeKok vd. (1998) sebze ve meyvedeki 365 tane pestisit (metabolit ve izomerleri dahil) çoklu kalıntı analiz yöntemiyle analizini Hollanda'da 13 yöresel laboratuvarında yürütmüştür.

Stan ve Linkerhagner (1996) pestisit kalıntı analizlerini diğer bir seçici tespit metodu olan element spesifik atomik emisyon dedeksiyonu kullanılabilirliğini ortaya koyarak bu yöntemle 385 pestisitlerin analizini gerçekleştirmiştir.

Wiley ve Quimby (1996) atomik emisyon dedektörü (AED) ve GC-MS kombinasyonu ile 400'den fazla pestisitlerin analizini gerçekleştirmişlerdir.

Stan (2000) laboratuvarlarında son yirmi yılda gerçekleştirdikleri pestisit kalıntı metodu asetonla ekstraksiyondan sonra diklorometan veya etil asetat ile sıvı-sıvı ekstraksiyon ve sonrasında ise jel geçirgenlik kromatografisinin kullanımını kapsar. Son kromatografik tespit ise SE-54, OV-17 kapiler kolonlu elektron yakalama ve azot-fosfor seçici dedektörlü sistemler ile ve SE-54 kapiler kolonlu kütle spektrometresi (MS) dedektörlü sistem iledir. Bu metod ile 400'den fazla ısıya dayanıklı pestisitlerin analizi yapılmıştır. Pestisitlerin tanımlanması kütle spektrumu kütüphanesiyle ve alıkonma zamanları ile sağlanmıştır.

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) sistemlerinin yanında katı faz ekstraksiyon(SPE) kolonları veya disklerinin kullanımı da temizlik işlemlerini kolaylaştırmaktadır.

Hopper ve King (1991) ve Lehotey ve Eller (1995) pestisitlerin çoklu kalıntı analizlerinde süperkritik akışkan ekstraksiyon (SFE) metodlarını kullanmışlardır.

Campbell vd. (1989) buğdayda klorpirifos metil, Thomson ve Chesney (1992) ekin dokularında 2,4 diklorofenol, Murugaverl vd. (1993) tavuk kaslarında bendiokarb, metiyokarb ve karbaril, Wigfield ve Lanoutte (1993) soğanda fluazifop P butil ve ana metabolitinin, Skopec vd. (1993) pirinçte organofosforlu pestisitleri atomik emisyon

dedektörü (AED) ile, King vd. (1993) tahıl numunelerinde organoklorlu, organofosforlu ve organoazotlu pestisitlerin analizlerinde süperkritik akışkan ekstraksiyon (SFE) metodları kullanmışlardır. Janda vd. (1993) numunelerin çevresel analizlerinde süperkritik akışkan ekstraksiyon (SFE) metodlarını derlemiştir.

Storherr vd.(1971) çoklu kalıntı analiz metodunda ekstraksiyon çözücü olarak ilk kez asetonytril kullanmıştır.

Anderson ve Palsheden (1991) pestisit kalıntı izleme çalışmalarında ekstraksiyon çözücü olarak aseton kullanmışlardır.

Lee vd.'nin (1991) pestisit kalıntı analizlerinde asetonytril kullanmalarının sağladığı iki avantaj vardır. Birincisi asetonytrilin oldukça kuvvetli çözücü yeteneği ve su ile karışır olması ve diğeri ise asetonytrilin sudan çok kolay bir şekilde tuz eklenerek ayrıştırılmasıdır.

Hopper ve King (1991) 31 tane pestisit analizi için çoklu kalıntı metodunda, numunelerin ekstraksiyonunu asetonla yaptıktan sonra petrol ve diklorometan karışımı kullanmışlardır. Organofosforlu ve organoazotlu bileşikler potasyum klorür termiyonik dedektörlü gaz kromatografisi (GC) sistemi ile analizleri gerçekleştirmişlerdir. Organoklorlu bileşiklerin analizlerini ekstraktların florasil temizlenmesinden (clean up) sonra elektron yakalama dedektörlü gaz kromatografisi sistemi(GC-ECD) ile gerçekleştirmişlerdir.

Luke vd. (1981) 79 pestisit analizinde benzer bir temizlik (clean up) metodu kullanmışlardır. Bu metod öncekine göre daha basit ve kısadır. Çünkü florasil temizlik (clean up) işlemi yoktur. Ekstrakt organohalojen, organoazot ve organokükürtlü pestisitlerin analizlerinde elektrolitik (ELCD), organofosforlu pestisitlerin analizlerinde ise alev fotometrik dedektör kullanılmıştır.

Hsu vd. (1991) 110 pestisit analizi için asetonytril ile ekstraksiyon ve filtrasyondan sonra asetonytril fazını azot gazı altında uçurarak ve daha sonra benzen, aseton ve metanol:su karışımında çözerek GC-ECD,GC-FPD ve HPLC ile gerçekleştirmişlerdir.

Liao (1991) 143 pestisit analizi için asetonytril ekstraksiyonundan sonra süzerek organik fazın analizini Gaz kromatografisi-Kütle Spektrometresi ile gerçekleştirmişlerdir.

Lee vd. (1991) taze meyve ve sebzelerde 150'den fazla pestisit analizi için çoklu kalıntı kromatografik analiz tekniği ile gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada numuneler asetonytril ile homojenize edilmiş, sulu asetonytril çözücü filtre edilmiş ve ters katı faz ekstraksiyon sistemi ile temizlik yapılmıştır. Filtre edilen çözelti pH ayarlanması yapılarak nötralize

edilmiştir. Asetonitril fazı kurutulmuş ve asetonla çözülmüştür. Organoklorlu ve organofosforlu pestisitler Gaz Kromatografisi (GC) sistemi ile karbamatlı pestisitler ise Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile analiz edilmiştir.

Cairns vd.(1993) yeni bir çoklu kalıntı metodu tanımlamışlardır. Bu metotta numuneler asetonla ekstrakte edip ve süzmüşlerdir. Ekstraktı C-18 kartuştan geçirdikten sonra kartuş Su:aseton (30:70) karışımından geçirilmiştir. Toplanan çözeltiliye aseton ve diklorometan eklemiştirler. Organik fazı alarak kurutmuşlardır ve aseton ve petrol eteri ile çözülmüş ve çözeltili iyon değişimi katı faz ekstraksiyon sisteminden süzümüştür. Süzüntüyü GC-MS kimyasal iyonizasyon sistemi ile analiz etmişlerdir.

Kadenzcki vd.(1992) sebze ve meyvelerdeki organoklorlu, organofosforlu pestisitlerin, piretreoidlerin ve karbamatların çoklu kalıntı analiz yöntemleriyle tespiti için metod geliştirmişlerdir.

Lehotay ve Eller(1995) çalışmalarında on-kolon enjektör kullanarak termal olarak hassas pestisitlerin kayıplarını en aza indirmiş ve pik şekillerinde gelişme sağlamışlardır.

Lee vd.(1991), Hsu vd. (1991), Blass(1991) termal olarak kararsız karbamatlı pestisitlerin analizlerinde Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi kullanmışlardır.

Fillion ve Thorp(1995) sebze ve meyvelerde 191 pestisit için analiz metodu geliştirmişlerdir. Kalıntılar asetonitril ile ekstrakte edildikten sonra katı faz ekstraksiyon kolonlardan geçirilerek Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi sisteminde, 10 tane karbamat ise Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi ile analiz edilmiştir. GC-MS sisteminde analizler İyon İzleme Modunda (SIM), doğrulama ise alıkonma zamanı ve iyon oranlarını ile gerçekleştirilmiştir.

Cook vd.(1999) pestisit kalıntı analizlerini asetonitril ekstraksiyonu ve C-18 katı faz ekstraksiyonu yaparak ve ekstrakt konsantre edildikten sonra azot, fosfor ve kükürt içeren pestisitleri asetonla çözerek geliştirmişlerdir. Halojenli pestisitler için florisil, karbamatlı pestisitler içinse aminopropil katı faz ekstraksiyon kartuşları kullanmışlardır. Tüm numuneler Gaz Kromatografisi ve Sıvı Kromatografisi sistemleri ile analiz edilmiş doğrulama ise Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi ile seçilen iyon izleme modunda yapılmıştır.

## **1.2 Amaç**

Gerçekleştirdiğimiz bu çalışmada amaç; sebze ve meyvelerdeki çoklu pestisit kalıntı analiz metodlarını değerlendirerek, bu metodların turunçgiller familyasından olan portakal örnekleri analizlerinde sorunsuz bir şekilde kullanılabilirliğini tespit etmektir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Turunçgiller (Citrus Fruits) ve Portakal (Citrus Sinesis)

Yaygın olarak beslenme amaçlı kullanılan meyvelerden olan turunçgiller Rutaceae familyası üyeleridir. Bu ailede portakal, mandalina, greyfurt, limon, ağaç kavunu ve kumkuat gibi meyveler mevcuttur. Bu meyveler C vitamini (Askorbik asit), bir çok meyve asitleri (özellikle sitrik asit) ve meyve şekeri açısından oldukça zengindir.

Özel kokulu bir yağ içeren ve turunçgiller ailesinden olan portakalın (Citrus Sinesis) anavatanı Çin'dir. Daha sonra başta İspanya ve tüm Akdeniz ülkelerinde, Güney Afrika ve Amerika gibi sıcak bölgelerde yetiştirilmeye başlanmıştır.

Portakal ağaçlarının boyu 2-10 m arasında değişmektedir. Yaprakları sert, dayanıklı ve düz kenarlıdır. Portakal kabuğundan portakal esansı elde edilmektedir. Portakalın çekirdekli ve çekirdeksiz çeşitleri olmakla birlikte çekirdeksiz cinsi olan yafa portakalı ülkemizde Finike, Mersin ve Hatay'da yetişmektedir. Dörtüyl portakalı ise çekirdekli,ince kabuklu ve suludur. Çekirdeksiz olan Washington portakalı ise Güney Anadolu ve Doğu Karadeniz'de Rize çevresinde yetişmektedir.

Portakal C vitamini açısından oldukça zengindir. Bundan dolayı grip tedavisi amaçlı olarak yaygınca kullanılır. Portakal C vitaminin yanı sıra B vitamini, potasyum, kalsiyum, magnezyum da içermektedir. Yapısındaki lifler, oranik asitler ve şeker açısından da zengin olmakla birlikte bunların tümünün vücudumuza çeşitli yararları vardır. Portakalın kanımızın temizlenmesi, karaciğeri çalıştırması, anormal doğumları engellemesi gibi bir çok olumlu etkisi vardır.

C ve B vitamini açısından zengin olan portakal, ince ve kalın damarların yumuşak kalmasını sağlamakla birlikte damar tıkanıklığını da önlemektedir. Kanın durulmasına ve temizlenmesine yardımcı olmaktadır.

Portakalda B vitamini çeşidi olan folak ve folik asit de bulunmaktadır. Folik asit, hamilelik boyunca özellikle ilk üç ay gereklidir ve bebekte Spina Bifida gibi anormalliklerin oluşmasını engellediği bilinmektedir. Alyuvarların oluşmasına yardımcı olmakla birlikte yemeklerdeki besleyici maddelerin vücut tarafından emilmesini sağlamaktadır.

Portakalın yapısında bulunan lifler sindirim sistemini düzenlemekte ve bazı kanser türlerine ve kalp hastalıklarına yakalanma riskini azaltmaktadır.

İnsan vücudu C vitamini üretmediğinden bunun dışarıdan alınması gerekmektedir. Yaklaşık olarak günlük C vitamini ihtiyacımız 50-70 mg arasında olmakla birlikte bir portakal da yaklaşık 90 mg C vitamini bulunmaktadır.

Turunçgil ailesinde bulunan portakal, mandalina, greyfurt, limon, ağaç kavunu ve kumguata ait değerler Çizelge 2.1 de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Turunçgillerin besin değerleri

Turunçgil	Enerji	Su	Lif	Yağ	Protein	Şeker	A vit.	C vit.	B1 vit.
100 g.	Kj/Kcal	%	G	g	g	g	µg	mg	Mg
Portakal	198/47	87	1,8	0	1	10,6	2	49	0,07
Mandalina	177/42	88	1,9	0	0,9	9,5	12	30	0,08
Greyfurt	128/30	90	1,4	0	0,9	6,6	0	40	0,07
Limon	51/12	96	1,8	0	0	3,0	0	40	0,06
Ağaç Kavunu	156/37	91	0,3	0	0	7,0	0	40	0,03
Kumguat	289/68	82	1,5	0	1	16	160	55	0,14

## 2.2 Pestisit Kimyası ve Biyokimyası

Bitkiler direk veya dolaylı yollardan insanlar, hayvanlar ve sayısız bir çok canlı türü için ana besin kaynaklarıdır.

Sürekli olarak insanların kendisine, besinlerine, bitkilerine, eşyalarına zarar veren veya hastalığa yol açan birçok istenmeyen canlı mevcut olmuştur. İnsanlık, baş belası (pest) olarak adlandırılan bu zararlı ve yaralayıcı organizmalara karşı yiyeceklerini, barınaklarını ve hayatını korumak için sürekli savaş vermektedir.

20. yüzyılda tarım sanayisindeki büyük gelişmelerden dolayı dünya gıda üretimi çok ciddi bir biçimde artmıştır. Bununla birlikte kıtaların ve ülkelerin büyüme miktarı birbirinden oldukça farklıdır. Gelişmekte olan ülkeler dünya gıda ihtiyacının % 30' unu sağlarken, dünya nüfusunun yarısından fazlasına sahiptirler ve tarım ulusal gelirlerinin % 70' inden fazlasını

oluşturmaktadırlar. Gelişmekte olan ülkelerde nüfusun yaklaşık % 34' ü yetersiz beslendiği 1985 yılında yapılan çalışmalarda ortaya çıkmıştır.

Gıda üretimindeki gerekli artış tarım alanlarının artmasıyla sağlanacaktır. Ürün çeşitliliğini arttırmak konusunda araştırma geliştirme çalışmaları sürdürülmelidir. Bununla birlikte üretim teknolojilerindeki gelişmeler pest sorununun da büyümesine sebep olmaktadır. Günümüzde böceklerden, hastalıklardan ve zararlı otlardan dolayı yıllık yaklaşık 30 milyar \$ bir zarar olduğu tahmin edilmektedir. Bu yaklaşık olarak dünya gıda, lif ve yem üretiminin % 30' u civarındadır. Pest' ler miktarsal zararın yanında, tarımsal ürünün kalitesini etkileyerek tat, aroma ve lif mukavemeti gibi özelliklerin de bozulmasına yol açar.

Tarımsal üretimdeki pest ve hastalıklardan kaynaklanan zarar, üretimin artırılması çalışmaları ile birlikte sürdürülen pestisit ile mücadele çalışmalarıyla azaltılabilir ve bu alanda gerçek bir gelişme sağlanabilir.

### **2.2.1 Pestisitlerin Sınıflandırılması**

Pestisit; pest öldüren (Latince kökenli bir kelimedir) anlamına gelir. Deyim genelde spesifik bir tür pest' i yok etmek için geliştirilen bir veya daha fazla maddeyi işaret eder. Kanuni terminolojide pestisit, bir pest' in kontrolü, engellenmesi, yok edilmesi, itilmesi veya yayılmasının durdurulması için kullanılan maddedir.

Günümüzde istenmeyen bir çok pestisit kontrolü için çok sayıda pestisit mevcuttur. İnsektisitler, fungusitler, herbisitler ve mikrobiyal maddeler, pestisitlerin kimyasal yapılarıyla bağlantılı olarak aktivite alanlarına göre sınıflandırılması sonucu ortaya çıkan isimlerdir.

Pestisitlerin kontrol ettikleri Pest türüne göre sınıflandırılması şöyledir:

- Akerisit — Keneler, sakırgalar, örümcekler
- Adultisit — Yetişkin böcekler
- Algisit — Algler
- Arborisitler — Çalılar, ağaçlar, makiler
- Avisit — Kuşlar
- Bakterisit — Bakteriler
- Fungusit — Mantarlar
- İnsektisit — Böcekler, keneler

- Iksokdisit — Sakırgalar
- Larvisit — Laralar
- Mitisit — Keneler, sakırgalar, örümcekler
- Mollussisit — Sümüklü böcekler, salyangozlar
- Nematisit — Nematodlar
- Oricit — Yumurtalar
- Pissisit — Balıklar
- Predasit — Omurgalı böcekler
- Rodendisit — Fareler
- Termitisit — Karıncalar

Bunların yanında yeni üretilen biyosit teriminin pestisitle eş anlamlı olarak kullanımı gün geçtikçe artmaktadır.

### **2.2.2 İnsektisitler**

En çok kullanılan insektisitler inorganik veya organik, doğal veya sentetik olarak sınıflandırılabilir.

#### **2.2.2.1 İnorganik Bileşikler**

Bunlar doğal elementlerden üretilmişlerdir ve yapılarında karbon atomu bulundurmazlar. Kararlı olmakla birlikte, uçucu değildirler ve genelde suda çözünürler.

Bir çoğu yapılarında arsenik, siyanür, civa ve talyum buldukları için oldukça zehirlidir. Kalıntılarından ve memelilere karşı çok toksik olmalarından dolayı, sentetik organiklere kıyasla bu inorganik bileşiklerin kullanımı kesilmiştir. Bu guruba örnek olarak borik asit, bakır hidroksit, bakır sülfat, civa oksit, civa klorür, sodyum arsenit, sodyum klorat, silika aerojel verilebilir.

Bakır ve sülfür bazlı tozlar ve spreyler yaygınca fungusit olarak kullanılmaktadır.

#### **2.2.2.2 Organik Bileşikler**

Bunlar insanlar tarafından üretilen veya ekstrakte edilen ve yapılarında karbon, hidrojen ve bir veya birden fazla klorür, oksijen, kükürt, fosfor ve nitrojen elementi bulunduran bileşiklerdir.

### 2.2.2.2.1 Organoklorlu Bileşikler

Organoklorlu bileşikler sentetik organik insektisitlerdir ve yapılarında karbon, klorür, hidrojen ve bazen oksijen bulundurlar. Bunlardan bazıları olan DDT ve BHC sentezlenmeleri yüzyıldan fazla olmasına rağmen unutulmuşlardır. 1940'lı yıllarda onların insektisitsel kullanımı gündeme gelmiştir. Bu sentetik organik pestisit üretimi için bir dönüm noktası olmuştur. Bu bileşikler tabii yaşama toksisiteleri, kararlılıkları, insanlara karşı kronik toksik zararları ve böceklerin direnç eğilimleri olmalarına rağmen kullanılmaktadırlar.

Yapısal olarak, farklı familyadaki tüm üyelerin sahip olduğu ortak özellik bir alisilik halkasının mevcudiyetidir. Bu yapısal farklılıklara rağmen, bir çok organoklorlu insektisit birden farklı karakteristik özellik gösterir. Genelde hepsi kimyasal stabilizeye, suda düşük çözünürlüğe, organik çözügenlerde ve yağlarda orta çözünürlüğe ve düşük buhar basıncı özelliklerine sahiptirler. Saf iken beyaz veya sarı renkte katıdırlar. Aldrin alt gurubu hariç diğerleri alkolik alkali ortamda bir veya daha fazla hidroklorik asit molekülü kaybederler.

Bu bileşiklerin fareler üzerindeki toksisiteleri Çizelge 2.2'de görülmektedir.

Çizelge 2.2 Bazı organoklorlu bileşiklerin fareler üzerindeki toksisiteleri (LD<sub>50</sub>, mg/kg)

Bileşik	Kan yoluyla	Ağız yoluyla	Cilt temasıyla
Endrin	1,5	5	60
Endosulfan	-	35	75
Dieldrin	8	40	>100
Heptaklor	-	40	200
Aldrin	18	40	>200
Lindan	5	200	500
DDT	75	300	2,500
DDD veya TDE	250	3,400	-
Metoksiklor	75	5,000	6,000

Bu veriler, organoklorlu insektisitlerin toksitelerinin orta büyüklükte olduğunu göstermekle birlikte, bir kaç aku zehirlenme vakası da raporlanmıştır.

Organoklorlu bileşikler dört ayrı kimyasal sınıfta toplanabilir.

a-) Difenil alifatikler : Bu guruba örnek olarak klorbensit, klorfenetol klorbenzilol, DDT, dikofol, metoksiklor, etilan, DDD gösterilebilir.

DDT, geçen yüzyılın muhtemelen en çok bilinen ve en ünlü kimyasalıdır. Geliştirilmiş pestisitler arasında kullanımı en yaygın olanıdır ve yüz yaşından büyüktür. İlk olarak 1873 yılında bir Alman lisansüstü öğrencisi tarafından insektisit değeri bilinmeksizin sentezlenmiş ve rafa kaldırılarak unutulmuştur. 1939 yılında doktor Paul Muller, DDT'yi güvelere karşı uzun ömürlü bir insektisit ararken tekrar keşfetmiştir. Uçuculara ve sivrisinelere karşı ispatlanan kuvvetli etkisi 1948 yılında Dr.Muller'e nobel ödülü kazandırmıştır. Dünyada 1940 yılından bu yana böcek kontrolü için 2 milyar kg' dan daha fazla DDT kullanılmış ve bunun % 80' i tarımda tüketilmiştir. Üretim 1961 yılında ABD'de 73 milyon kg olarak maksimum değerine ulaşmıştır. DDT' nin sağladığı en büyük tarımsal fayda Kolarado patates kınkanatlı böceğinin ve çeşitli patates böceklerinin, elma güvelerinin, mısır, pamuk tütün solucanlarının ve sebelerdeki solucanların kontrolüdür.

DDT' nin tıptaki faydası ise sivrisinelere karşı başarılı etkisinden dolayı sıtma ve benzeri hastalıkların taşınmasının engellenmesidir. DDT' nin özelliklerinden diğerleri ise düşük maliyetli olması ve satılan en ekonomik insektisit olmasıdır.

DDT toprakta veya sulu ortamda uzun kalıntı ömrüne sahiptir. Bitki ve hayvanların dokularında birikmesinden dolayı dünyanın bir çok ülkesinde tarımsal kullanımı yasaklanmıştır. Bununla birlikte sivrisinek kontrolü amaçlı kullanılmaktadır. Diğer beş bileşik çok etkili mitisit olmakla beraber DDT kadar uzun ömürlü değildirler.

Metoksiklor , DDT' nin türevi olmakla beraber hayvansal yağlarda DDT' den daha az çözünür ve hayvanlarda daha düşük oral toksiteye sahiptir. Bu nedenle veterinersele hijyen amaçlı olarak kullanılır. Bir diğer DDT türevi olan DDD ise memelilere ve böceklere karşı DDT' den daha az toksiktir.

Dikofol ilginç bir DDT ailesi üyesidir ve kene ve sakırgaların kontrolünde kullanılır.

Klorbenzilol 1956 yılında akarisit olarak pazarlanmıştır. Böceklere karşı çok toksik olmakla beraber memelilere karşı DDT' den daha az toksiktir.

b-) Benzen türevleri : Benzen heksaklorür ve pentaklorofenol bu gruptadır. Heksaklorosikloheksan (HCH) ilk olarak 1825' de keşfedilmekle birlikte 1940' lara kadar

insektisitler özelliği tespit edilemedi. Bu yıllarda Fransız ve İngiliz entomolojistler bu materyalin test edilen tüm böcekler karşı etkili olduğunu saptamışlardır.

Bu bileşikler benzen halkasının türevlendirilmesiyle elde edilir. HCH' nin beş tane izomeri mevcuttur. Yapılan laboratuvar çalışmaları sonucu sadece gama izomerinin (lindan) insektisit özellik taşıdığı tespit edilmiştir. Normal HCH karışımının % 12' sini gama izomeri oluşturmakta ve diğerleri ise inert veya insektisit olarak inaktiftir. Sadece gama izomeri aktif olduğu için tüm böcekler karşı etkin fakat pahalı olan lindan üretimi için metodlar geliştirilmiştir. HCH' nin böcekler ve memeliler üzerindeki etkileri DDT' nininkine çok benzer. Lindan nörotoksikandır ve etkileri bir kaç saat içinde artarak görülür. Lindan kokusuz ve yüksek uçuculuğa sahiptir.

c-) Siklodienler : Aldrin, dieldrin, klordan, klordekon, endosulfan, endrin heptaklor, mireks, telodrin bu grubun üyeleridir.

Siklodienler 2. dünya savaşı sonrası geliştirilmiştir. Genelde siklodienler etkili insektisitlerdir ve ayrıca toprakta ve güneş ışığının mor ötesi etkisine karşı kararlıdır.

Bu bileşikler toprak böceklerinin , beyaz karıncaların kontrolü için fazla miktarlarda üretilmişlerdir. Dayanıklılığından dolayı ekinlerde kullanımı kısıtlanmıştır. 1975-1980 yılları arasında bir çok siklodienin tarımsal kullanımı iptal edilmiştir.

d-) Polikloroterpenler : 1947 yılında keşfedilen tokzafen ve 1952 yılında keşfedilen storben olmak üzere sadece iki polikloroterpen mevcuttur. Tokzafen, kamfenin klorlanmasıyla üretilir. Böceklerde DDT' den düşük toksiteye sahiptir. 1965 yılında DDT' ye karşı bir çok pamuk bacağının direnç göstermesinden sonra metil paratyon ile birlikte sentezlenmiştir. İnsanlara karşı düşük toksiteye sahip olmakla beraber balıklara karşı oldukça toksiktir.

#### **2.2.2.2 Organofosforlu Bileşikler**

Kimyasal olarak kararsız olan organofosfatlı insektisitler dayanıklı organoklorlu bileşiklerin ev ve bahçelerdeki kullanımındaki yerini almıştır. Organofosforlu ismi yapısında fosfor bulduran insektisitleri kapsar. Bunlar fosforik asitten elde edilirler ve omurgalı hayvanlara karşı en çok toksite gösteren pestisitlerdir. Kimyasal yapısı ve etki türünden dolayı sinir gazlarına benzetilir.

Organofosforlu pestisitler insanlara ve omurgalı hayvanlara karşı akut toksik etki gösterirler ve dayanıklı değildirler.

MEVKEP KÜTÜPHANESİ  
BASKI VE YAYIN İŞLERİ BÜYÜKBAŞKANLIĞI

Bir çok organofosforlu pestisit kısa kalıntı aktivitesine sahip olduğundan uzun koruma gerektiğinde problem oluşturmaktadır. Bu sebepten dolayı kullanımın tekrarı gerekebilir.

a-) Alifatik Türevler: Karbon zinciri yapısındaki bileşiklere asephat, demeton, demeton-metil, diklorfos, dikrotofos, dimetoat, etiyon, formatiyon, malatyon, methamidofos, mevinfos, monokrotofos, nales, fosfovidon, tayometon, triklorfon gösterilebilir. Adı geçen bileşiklerin açık formülleri aşağıda gösterilmiştir. Alifatik organofosforlu pestisitler basit fosforik asit türevleridir. Bu pestisitlerin tarımdaki kullanımı 1946 yılında TEPP ile olmuştur. TEPP suda kararsız olup ekinlere sprey edildikten 12-24 saat arası sonrası hidrolize olarak yok olur.

Malatyon en yaşlı ve en çok kullanılan alifatik organofosforlu pestisittir. Tarımdaki kullanımı 1950 yılında bir çok sebzenin, meyvenin ve ekinin farklı böceklerle karşı korunmasında kullanılmıştır.

Monoklorofos, yapısında azot bulunduran alifatik organofosforlu pestisittir. Yüksek memeli toksitesinden dolayı tarımdaki kullanımı kısıtlanmıştır.

Diklorfos, yüksek buhar basıncına sahip bir organofosforlu pestisittir. Bu özelliğinden dolayı çubuk şeklinde de üretilmişlerdir ve bunlar da ortama yavaşça yayılarak etki sağlarlar.

Mevinfos oldukça toksik olan ticari sebze üretiminde çok kısa insektisit etkisinden dolayı kullanılır. Ekinlerde hasattan bir gün önce kullanılabilir ve hiç kalıntı bırakmaz

Methamidofos ve asephat' ın tarımda özellikle böceklerin yok edilmesinde yaygın yeri vardır.

b-) Fenil Türevleri: Benzen halkasındaki bir hidrojenin fosfor taşıyan grupla değişmesinden oluşan bileşiklere bromofos, klorfenvinfos, edifenfos, fenamifos, fenitrotyon, fentiyen, paratyon metil, fosalon verilebilir. Fenil organofosforlu pestisitler genelde alifatiklerden daha karardır ve sonuç olarak kalıntıları uzun ömürlüdür. Paratyon en yaygın fenil organofosforlu pestisittir. 1947 yılında kullanılmaya başlanmıştır. Etil paratyon ticari olarak kullanılan ilk fenil türevidir ve zararlarından dolayı evsel kullanıma uygun değildir. Metil paratyon 1946 yılında kullanılmaya başlanmış, insan ve hayvanlara karşı etil paratyon'dan daha az toksik ve daha çok böceğe karşı etkili olduğu ipatlanmıştır.

c-) Heterosiklik Türevler: Yapısında halka ve fosfor grubu bulundururlar. Örnek olarak azinfos etil, klorpirifos, klorpirifos metil, diazinon, metidatyon, primifos metil verilebilir.

Azinfos metil bu grubun ikinci yaşlı üyesidir ve 1954 yılında kullanılmaya başlanmıştır. Insektisit ve pamuk üretiminde akrisit etkisi vardır.

Klorpirifos evlerde ve lokantalarda böceklerin kontrolünde sıkça kullanılmaktadır.

Heterosiklik organofosfatlar kompleks moleküllerdir ve genelde alifatik ve fenil türevlerine kıyasla kalıntıları uzun ömürlüdür. Molekül yapılarındaki kompleksten dolayı parçalanma ürünlerinin laboratuvardaki tespiti güçtür. Tarımdaki kullanımları diğerlerine kıyasla daha azdır.

#### **2.2.2.2.3 Organokükürtlü Bileşikler**

Bu gruba örnek olarak aramit, fenson, oveks, propargit, tetradifon, tetrasul verilebilir. Organokükürtlü bileşikler, yapılarında merkezi atom olarak kükürt bulundurlar. Kükürt tozu, tek başına özellikle sıcak havada iyi bir akarısittir. Organosülfürler böceklere karşı düşük toksititeye sahiptirler. Bazı kenelerin kontrolü amaçlı kullanılırlar. Tetradifon kullanımı eski olan akarısittir ve ikiz fenil halkası arasında kükürt taşır.

#### **2.2.2.2.4 Karbamatlar**

Karbamatlar, karbonik asit (HO-CO-NH<sub>2</sub>) türevleridir. Biyolojik aktiviteleri açısından organofosfatlara çok yakındırlar. Birkaç bin karbamatın insektisit özelliği incelenmiştir, fakat pazarda 20'den azı yaygınca kullanılmaktadır.

Karbamatlar nötral veya zayıf asidik ortamlarda yavaşça hidrolize olurlar, fakat alkali ortamlarda parçalanma çabuk olur. Bir karbonilin sulu ortamda pH 7' deki yarılanma süresi 10 gün iken pH 11' deki yarılanma süresi birkaç dakikadır. Karbamatlar insektisit, mitisit, nematisit ve mollusisit olarak rahatlıkla kullanılabilirler. Karbamatlı bileşikler üç sınıfa ayrılırlar.

a-) Aril N-Metil Karbomat Esterleri : Aminokarb, BPMP, karbaril, izokarb, metiyokarb, mekzakarb, propoksur bu bileşikler arasındadır. Bu bileşiklerin tümü yapılarında bir veya daha fazla aromatik karboksilik halka bulundurur ve hepsi monomatik karbamatdır.

Karbaril, 1956 yılında kullanılmış ilk karbamatdır. Tüm dünyada diğerlerinin toplamından daha fazla kullanılmıştır. Düşük memeli toksitesine ve böceklerde geniş kullanıma sahiptir. Orta dereceli kalıntısız etkisi vardır.

Propoksur, karbarile kıyasla suda daha çok çözünür ve memelilere karşı daha toksiktir. Yaprak bitkileri ve beyaz sinekleri kontrolünde sprey olarak kullanılır. Toprakta oldukça dayanıklıdır.

Metiyokarb 1954 yılından itibaren pamukta, sebzelerde, otlarda meyve sinekleri ve kenelerin kontrolünde ve kuşların itilmesi amaçlı kullanılmaktadır.

b-) Heterosiklik Monometil ve Dimetil Karbamatlar : Bu gurubun en çok bilinen üyeleri karbofuran ve pirimikarb'dır. Karbofuran 11 mg/kg'lık LD50 değerine sahiptir ve omurgululara karşı karbarilden 50 kat daha zehirlidir. Karbosulfan , karbofuranın sulfenillenmiş türevidir. Primikarb, insektisitler karbamatların en az dayanıklısıdır.

c-) Oksimlerin N-Metil Karbamat Türevleri : Aldikarb ürün korumada kullanılmakta olan maddelerin en toksik olanıdır. LD50 yaklaşık 1 mg/kg olmakla birlikte karbarilin LD50 değeri 500 mg/kg dır. Güvenlik nedeniyle granül şeklinde üretilmektedir. Aldikarbın topraktaki yarılanma ömrü çok değişken olmakla birlikte uygulanan dozaja ve toprağın türüne göre değişir.

Metomil genellikle yapraklara uygulanan bir insektisittir ve Aldikarbdan daha az toksiktir.

#### **2.2.2.2.5. Bitkisel (Botaniksel)**

Botaniksel insektisitler olarak bilinir ve bitkilerden üretilen toksik maddelerdir. Botaniksel insektisitler bitkiler tarafından doğal olarak sentezlenen kimyasallardır.

#### **2.2.2.2.6. Sentetik Piretroidler**

Doğal insektisit olan piretrumun kullanımı fiyatından ve güneş ışığındaki kararsızlığından dolayı oldukça nadirdir. Günümüzde sentetik pretroidler olarak isimlendirilen ve piretrin benzeri sentetik maddeler kullanılmaktadır. Bu maddeler güneş ışığında oldukça karardır ve bir çok tarımsal haşereye karşı oldukça etkilidir.

Genelde piretroidler düşük memeli toksisitesi gösterirler ve piretrumlar gibi balıklara ve arılara karşı oldukça toksiktirler.

1970 lerin başlarında piretroidler yüksek foto kararlılıkta ve düşük uçuculukta üretilmeye başlandı. Bu özellikler tarımsal alanda kullanılabilmelerini sağladı. Bu guruba örnek olarak deltametrin, fenvalerat ve permetrin verilebilir.

Sentetik piretroidlerin diğer bir gurubuda foto kararlı olan ve böceklere karşı oldukça toksik olan bifentrin, siflurin, sayhalotrin, sifermetrin, fenpropatrin, fluvalinat ve tralometrindir.

Permetrin oldukça yaygın kullanımı olan bir insektisittir. Evsel hijyen, hayvansal ilaç ve sivrisinek kontrolü amaçlı olarak kullanılabilir. Genelde 40:60 cis:trans izomer karışımı olarak satılır. Uçucu değildir ve suda çok az çözünmekle birlikte, aseton ve etanolde çözünürlüğe sahiptir. Permetrin bir çok piretroid gibi soğuk günlerde daha etkilidir.

Fenvalerat yapısında siyano gurubu bulunduran diğer bir piretroiddir. Japonlar tarafından bulunmuştur ve çok insektisitler kullanımı vardır. Deltametrin suda hiç çözünmezken organik

çözgenlerde orta derecede çözünür . Bir çok memeliye ve kuşlara karşı orta ve düşük toksiteye sahip olmakla birlikte düşük dozları böcekleri ve temas veya sindirim yoluyla öldürür.

#### **2.2.2.2.7 Akilüreler (Benzoilfenil Üreler)**

Bu maddelerin bir çoğu memelilere karşı düşük akut toksisite gösterirler. Bununla birlikte mide zehirlenmelerine yol açtıkları kabul edilir.

#### **2.2.2.2.8 Böcek Büyüme Düzenleyicileri**

İlk üretilen insektisitler arsenikliler, ağır metaller, florür bileşikleri gibi mide zehirleyicileriydi. İkinci kuşak ise organoklorlular, organofosfatlar , karbamatlar ve formamidinlerdir.

Üçüncü kuşak ise biyorasyonellerdir. Bunlardan olan böcek büyüme düzenleyicileri böceklerin büyümelerini ve gelişimlerini etkileyen kimyasallardır. Bunların çok az kullanımı yeterli olmakla birlikte insanlar ve tabiat üzerinde olumsuz etkileri yoktur.

#### **2.2.2.2.9 Böcek İticiler**

İticiler dumanlardan, yağlardan, katranlardan, sakızlardan vb. oluşmaktadır. İdeal itici; insanlara karşı toksik ve tahriş edici olmayan, sineklere, böceklere, uçuculara karşı uzun süreli etkisi olan maddelerdir.

#### **2.2.3 Mollussitler**

Mollussitler, insanlar için tehlikeli olan parazitleri taşıyan sümüklü böceklerin ve salyangozların kontrolünde kullanılırlar. Medikal olarak özellikle tatlı su salyangozları insanlar ve köpek, kedi ve evcil hayvanlar açısından oldukça tehlikelidir.

Mollussitler metaldehit olarak bilinirler ve 1939 yılındaki keşiflerinden bu yana salyangoz ve sümüklü böceklerin kontrolünde kullanılmaktadırlar.

#### **2.2.4 Nematisitler**

Toprakta ve suda yaşayan mikroskobik yuvarlak kurtlar nematodlar olarak bilinirler. Bir çoğu serbest yaşarlarken bazıları da bitkiler ve hayvanlar üzerinde parazit olarak yaşarlar. Nematodlar bitkilerde bir çok hastalığa neden olurlar.

Günümüzde kullanılan nematisitlerin çoğu uçucu halojenli hidrokarbonlardır. Bunların etkili olabilmeleri için yüksek buhar basıncına sahip olarak toprakta yayılıp nematodlara ulaşması gerekmektedir. Örnek olarak dikloropropen, dikloropropan, metil bromür, dazomet, phorate, disulfoton verilebilir.

### 2.2.5 Rodentisitler

Çok küçük memeliler özellikle kemirgenler, insanların yetiştirdikleri ve depoladıkları ürünler için tehlikelidirler. Bunların arasında şıçan, fare, sincap, dağ şıçanı, tavşanlar sayılabilir.

Kemirgenlerin kontrol edilmesinde kullanılan en yaygın yol zehirlenektir. Rodentisitler farklı kimyasal yapılarda olabilirler.

a-) Kumarinler : Bunlar en başarılı rodendisittirler ve gurubun üyesi olan wafarin en yaygın kullanılanıdır.

b-) İndandionlar : Pindon, difasion, klorofasion bu sınıfın üyeleridir.Pindon 1942 de kullanılmaya başlanmıştır.

c-) Botanikseller : Kırmızı ada soğanı, Akdeniz ada soğanı rodendisit olarak kullanılmaktadır.

d-) Fosforlar : Fosforlar iki formda olurlar, nispeten zararsız olan kırmızı ve çok zehirli olan beyaz veya sarı fosfor. Sarı fosfor karaciğer ve kalpte etkili olmaktadır. Çinko fosfid memelilere ve kuşlara karşı oldukça zehirlidir ve şıçanlara, farelere, sincaplara karşı kullanılmaktadır.

### 2.2.6 Avisitler

Vahşi kuş popülasyonunun büyük kısmı faydalı olmakla beraber, gıda maddelerinin zarar verilmesi, kontaminasyonu, hastalıkların direkt veya indirekt yollardan insanlara, et ve süt veren hayvanlara taşınması ve uçaklara zararlarından dolayı olumsuz etkileride görülmektedir.

İtici olarak en yaygın kullanılan avisit 4-aminopiridindir. Bunun yanında karbamat insektisit olan Metiyokarb da mısır, pirinç, üzüm ve vişnede kuş itici olarak kullanılır.

### 2.2.7 İticiler

Böcek iticiler sivrisinekleri, ısırğan sinekleri, tatarcıkları uzaklaştırmakla birlikte hayvan iticileride bu amaçlı olarak kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan itici asfetidadır.

Köpek ve kediler için naftalin, para-diklorobenzen; köstebebek için tiram ve paradiklorobenzen; tavşanlar için naftalin, nikotin, tiram ve ziram kullanılmaktadır.

### 2.2.8 Fungusitler

Fungusit deyimi mantarlar tarafından neden olunan hastalıkları engelleyici kimyasallar için kullanılmaktadır.

### **2.2.8.1 İnorganik ve Ağır Metal Fungusitleri**

Bu gurup üyeleri elementel kükürtten veya metal tuzlarından türetilir ve yapılarında karbon içermezler. Genelde stabildirler ve suda çözünmezler. Ağır metal fungusitler oldukça etkilidirler ve 35 yıldır yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ağır metal fungusitleri oldukça toksiktirler.Bu nedenle bir çok ülkede kullanımı yasaklanmıştır.

Bakır, inorganik ve organik civa bileşikleri, organokalaylı bileşikler, kükürt fungusitleri bu gurubun üyeleridir.

### **2.2.8.2 Sistemik Olmayan Organik Fungusitler**

Ürün korumada kullanılan fungusitler kullanıldıkları bölgede bekleyenler (sistemik olmayan fungusitler) ve bitkiye kök ve yapraklar vasıtasıyla girerek yayılanlar(sistemik fungusitler) olmak üzere iki grupta toplanırlar.

Sistemik olmayan fungusitlere örnek olarak Tiram, Zineb, Kaptan, Quintozene, Dikloran, Klorotalonil, Dodin, İmazalil, Vinklozolin, İmazalil, Prokloraz, İprodion, Prosimidon verilebilir.

### **2.2.8.3 Sistemik Fungusitler**

Sistemik fungusitler bitki tarafından absorblanarak dolaşım sistemiyle taşınırlar. Taşınma istikameti genelde yaprak uçlarına doğrudur. Bazı sistemik fungusitler toprağa uygulanırlar ve kökler tarafından yavaşca emilim yapılarak uzun süreli korunum sağlarlar. Sistemik fungusitler, sistemik olmayanlara kıyasla daha koruma sağlarlar . Sistemik fungusitlere örnek olarak, Benomyl, Karbendazim, Tiyabendazole, Karboksın, İmazalil, Ethirimol, Metalaksil, Okzadiksil ve Kloroneb gösterilebilir.

### **2.2.9 Herbisitler**

Herbisit yabancı otları ve bitkileri öldüren veya normal gelişimini engelleyen kimyasal anlamına gelmektedir. Ekinlere zararlı otların, çimlerin, çalılıarın yokedilmelerinde kullanılmaktadır.

Herbisitler zararlı otların yokedilmesinde seçici davranarak ürüne zarar vermeden etki gösterenler ve tüm bitkileri yok edenler olmak üzere iki guruba ayrılırlar.

### **2.2.9.1 İnorganik Herbisitler**

Yabancı ot kontrolünde ilk kullanılan kimyasallar inorganik bileşiklerdir. 1906 dan 1960 a kadar sodyum arenit çözeltileri yaygın olarak ticari amaçla kullanılmışlardır.Amonyum sülfamat çalılıarın kontrolünde 1942 den beri kullanılmaktadır. Boratlı herbisitlerde bu amaçlı kullanılmıştır.

Yaklaşık 40 seneden beri kullanılan seçici olmayan bir herbisit ise sodyum kloratdır. Topraktaki dayanıklıklarından dolayı inorganik herbisitlerin kullanılmasında kısıtlamalar mevcuttur.

### 2.2.9.2 Organik Herbisitler

Organik herbisitler etki türlerine göre birkaç farklı bölümde sınıflanabilirler. Petrol yağları ilk kullanılan herbisitlerdendir ve genelde seçici olmayan amaçlarla kullanılmaktadırlar. Organik arsenikler yaygın olarak kullanılan herbisitlerdir. Kakodilik asit, disodyum metanarsonat ve monosodyum metan arsonat bazılarıdır.

Fenoksialifatik asitler gurubu üyesi 2,4-D 1944 yılında herbisit olarak kullanılmaya başlanmıştır.Oldukça seçici olan bu bileşikle birlikte benzer yapıda olan 2,4,5-T ninde kullanımı gerçekleşmiştir.

Diğer bir gurup olan amid herbisitlerin geniş biyolojik özellikleri mevcuttur.Bunlar bitki ve toprak tarafından kolayca parçalanan basit moleküllerdir.Allidiklor ilk olarak kullanılan ve yabancı otlara karşı seçici olandır.

Nitroanilinler tarımda oldukça yaygın olarak herbisitlerdir.Bunlara örnek olarak trifluralin, benefin, nitralin, pendimethalin verilebilir.

## 2.3 Numunelere Katım Yapılan Pestisitler ve Özellikleri

### Trifluralin

- **Sınıfı** : Herbisit
- **Yapısı** : Dinitroaniline
- **Cas No** : 1582-09-8
- **M.F** :  $C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$
- **M.A.** : 335.3 g/mol
- **Kullanımı** : Seçici toprak herbisiti-Bezelye, Havuç, Marul, Domates, Soğan, Sarımsak, Çilek, Turunçgiller, Ayçiçeği, Pamuk, Soya Fasulyesi, Yer Fıstığı

### Quintozene

- **Sınıfı** : Fungusit
- **Yapısı** : Aromatik Hidrokarbon; Klorofenil

- **Cas No** : 82-68-8
- **M.F** :  $C_6Cl_5NO_2$
- **M.A.** : 295.3 g/mol
- **Kullanımı** : Tohum ve Toprak, Fungusit- Marul, Pamuk, Çiçekli ekinler, Tomates, Meyveler

### **Propiyzamid**

- **Sınıfı** : Herbisit
- **Yapısı** : Benzamid
- **Cas No** : 23950-58-5
- **M.F** :  $C_{12}H_{11}Cl_2NO$
- **M.A.** : 256.1 g/mol
- **Kullanımı** : Seçici Sistemik Herbisit- Meyeler, Marul, Hindiba, Enginar vb.nin bir çok yabancı ottan korunmasında

### **Klorpirifos Metil**

- **Sınıfı** : İnsektisit, Akarisit
- **Yapısı** : Organofosfor
- **Cas No** : 5598-13-0
- **M.F** :  $C_7H_7Cl_3NO_3PS$
- **M.A.** : 322.5 g/mol
- **Kullanımı** : Sistemik olmayan insektisit ve akarisit- Turunçgiller, Elma, Armut, Ayva, Çilek, Sebzeler vb.

### **Vinclozolin**

- **Sınıfı** : Fungusit

- **Yapısı** : Dikarbokimid
- **Cas No** : 50471-44-8
- **M.F** :  $C_{12}H_9Cl_2NO_3$
- **M.A.** : 286.1 g/mol
- **Kullanımı** : Sistemik olmayan fungusit – Meyveler, Sebzeler vb.

#### **Metalaksil**

- **Sınıfı** : Fungusit
- **Yapısı** : Fenilamid; Akilalanin
- **Cas No** : 57837-19-1
- **M.F** :  $C_{15}H_{21}NO_4$
- **M.A.** : 279.3 g/mol
- **Kullanımı** : Sistemik fungusit – Tropikal ve Astropikal ekinler

#### **Dicofol**

- **Sınıfı** : Akarisit
- **Yapısı** : Organoklor
- **Cas No** : 115-32-2
- **M.F** :  $C_{14}H_9NCl_5O$
- **M.A.** : 370.5 g/mol
- **Kullanımı** : Sistemik olmayan akarisit – Meyveler, Sebzeler ve Ekinler

#### **Klorpirifos**

- **Sınıfı** : İnsektisit
- **Yapısı** : Organofosfor
- **Cas No** : 2921-88-2

- **M.F** :  $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$
- **M.A.** : 350.6 g/mol
- **Kullanımı** : Sistemik olmayan insektisit – Turunçgiller, Elma, Armut, Çilek, Muz, Sebzeler, Pamuk, Pirinç vb.

#### **Pendimetalin**

- **Sınıfı** : Herbisit
- **Yapısı** : Dinitroanilin
- **Cas No** : 40487-42-1
- **M.F** :  $C_{13}H_{19}N_3O_4$
- **M.A.** : 281.3 g/mol
- **Kullanımı** : Seçici Herbisit –Soğan, Sarımsak, Soya Fasulyesi, Pirinç, Yer Fıstığı, Pamuk, Patates, Turunçgiller, Elma, Armut, Ayva vb. ürünler çevresindeki yabancı otlar için

#### **Prosimidon**

- **Sınıfı** : Fungusit
- **Yapısı** : Dikarboksimide
- **Cas No** : 32809-16-8
- **M.F** :  $C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$
- **M.A.** : 284.1 g/mol
- **Kullanımı** : Sistemik Fungusit–Sebzeler, Meyveler, Ayçiçeği, Soya Fasulyesi, YerFıstığı, Tütün

#### **Endosulfan**

- **Sınıfı** : İnsektisit, Akarisit
- **Yapısı** : Siklodiene Organoklor
- **Cas No** : 115-29-7

- **M.F** : C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S
- **M.A.** : 406.9 g/mol
- **Kullanımı** : Sistemik Olmayan İnektisit ve Akarisit – Turuğgiller, Sebzeler, Zeytin, Meyveler, Pamuk, Çay, Kahve, Piriç vb.

### **İmazalil**

- **Sınıfı** : Fungusit
- **Yapısı** : İmidazol
- **Cas No** : 35554-44-0
- **M.F** : C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O
- **M.A.** : 297.2 g/mol
- **Kullanımı** : Sistemik Fungusit – Turuğgiller, Sebzeler, Meyveler

### **Mayklobutanil**

- **Sınıfı** : Fungusit
- **Yapısı** : Triazol
- **Cas No** : 88671-89-0
- **M.F** : C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>4</sub>
- **M.A.** : 288.8 g/mol
- **Kullanımı** : Sistemik Fungusit –, Sebzeler, Meyveler vb. bir çok ürünün korunmasında

### **Buprofezin**

- **Sınıfı** : İnektisit, Akarisit
- **Cas No** : 69327-76-0
- **M.F** : C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>4</sub>
- **M.A.** : 305.4 g/mol

- **Kullanımı** : Etkili İnektisit ve Akarisit– Turunçgiller, Sebzeler, Meyveler, Pamuk vb.

#### **Kresoksim metil**

- **Sınıfı** : Fungusit
- **Yapısı** : Strobilurin
- **Cas No** : 143390-89-0
- **M.F** :  $C_{18}H_{19}NO_4$
- **M.A.** : 313.4 g/mol
- **Kullanımı** : Fungusit –Elma, Armut, Kabak, Şeker Pancarı vb.

#### **Oksadiksil**

- **Sınıfı** : Fungusit
- **Yapısı** : Fenilamid: okzazolidinone
- **Cas No** : 77732-09-3
- **M.F** :  $C_{14}H_{18}N_2O_4$
- **M.A.** : 313.4 g/mol
- **Kullanımı** : Sistemik Fungusit – Turunçgiller, Ayçiçeği, Patates, Tütün, Pamuk, Sebzeler

#### **Etiyon**

- **Sınıfı** : Akarisit, İnektisit
- **Yapısı** : Organofosfor
- **Cas No** : 563-12-2
- **M.F** :  $C_9H_2O_4P_2S_4$
- **M.A.** : 384.5 g/mol
- **Kullanımı** : Sistemik olmayan Akarisit ve İnektisit – Turunçgiller, Elma, Armut, Ayva, Sebzeler, Pamuk, Çilek vb.

### **Benalaksil**

- **Sınıfı** : Fungusit
- **Yapısı** : Fenilamid: Akilalanin
- **Cas No** : 71626-11-4
- **M.F** :  $C_{20}H_{23}NO_3$
- **M.A.** : 325.4 g/mol
- **Kullanımı** : Sistemik Fungusit– Patates, Domates, Marul, Soğan, Soya Fasulyesi, Çilek, Tütün

### **Trifloksitrobin**

- **Sınıfı** : Fungusit
- **Yapısı** : Strobilurin
- **Cas No** : 141517-21-7
- **M.F** :  $C_{20}H_{19}F_3N_2O_4$
- **M.A.** : 408.4 g/mol
- **Kullanımı** : Fungusit– Elma, Armut, Ayva, Üzüm, Yerkıstığı, Muz ve Sebzeler

### **Tebukonazole**

- **Sınıfı** : Fungusit
- **Yapısı** : Triazol
- **Cas No** : 107534-96-3
- **M.F** :  $C_{16}H_{22}ClN_3O$
- **M.A.** : 307.8 g/mol
- **Kullanımı** : Sistemik Fungusit– Bir çok ekinde kullanılmaktadır.

### **Bromopropilat**

- **Sınıfı** : Akarisit

- **Yapısı** : Benzilat
- **Cas No** : 18181-80-1
- **M.F** :  $C_{17}H_{16}Br_2O_3$
- **M.A.** : 428.1 g/mol
- **Kullanımı** : Sistemik Olmayan Akarisit – Turuğgiller, Elma, Armut, Ayva, Çilek, Pamuk, Soya Fasulyesi, Üzüm, Çay ve Sebzeler

#### **Bifentrin**

- **Sınıfı** : İnsektisit, Akarisit
- **Yapısı** : Piretroid
- **Cas No** : 82657-04-3
- **M.F** :  $C_{23}H_{22}ClF_3O_2$
- **M.A.** : 422.9 g/mol
- **Kullanımı** : İnsektisit, Akarisit – Turuğgiller, Pamuk, Meyveler ve Sebzeler

#### **Permetrin**

- **Sınıfı** : İnsektisit
- **Yapısı** : Piretroid
- **Cas No** : 52465-53-1
- **M.F** :  $C_{23}H_{22}ClF_3O_2$
- **M.A.** : 391.3 g/mol
- **Kullanımı** : Sistemik Olmayan İnsektisit –Geniş yelpazede pest için etkilidir.

#### **Fenvalarat**

- **Sınıfı** : İnsektisit, Akarisit,
- **Yapısı** : Piretroid
- **Cas No** : 51630-58-1

- **M.F** :  $C_{25}H_{22}ClN_3$
- **M.A.** : 419.9 g/mol
- **Kullanımı** : Sistemik Olmayan İnekstisit ve Akarisit Meyveler, Zeytin, Fındık, Sebzeler, Pamuk, Ayçiçeği, Soya Fasulyesi, Tütün

#### **Azoksitrobin**

- **Sınıfı** : Fungusit,
- **Yapısı** : Strobilurin
- **Cas No** : 131860-33-8
- **M.F** :  $C_{22}H_{17}N_3O_6$
- **M.A.** : 403.4 gr/mol
- **Kullanımı** : Fungusit- Pirinç, Patates, Domates, Şeftali, Muz, Turunçgiller, Kahve, Yer Fıstığı

#### **2.4 Kromatografi ve Uygulamaları**

Kimyasal analizlerden sadece bir kaç tanesi seçilen analite yönelik tamamiyle spesifiktir. Kimyasal analizlerde genelde seçilen analitin numunede bulunan diğer bileşiklerden ayrıştırılması ihtiyacı belirir. Kromatografik teknikler bu avantajları sağlayan analiz metodlarıdır.

Kromatografide numune veya numune ekstresi gaz, sıvı ve süperkritik sıvı olan hareketli faz da çözünür. Hareketli faz ise hareketsiz olan sabit faz boyunca ilerler. Analizlerde fazlar, numunede bileşiklerin her iki fazda da farklı çözünürlüğe sahip olacakları şekilde seçilir.

Sabit fazda nispeten daha çok çözünür olan bileşik, sabit fazda az, hareketli fazda daha çok çözünen bileşikten daha çok zamanda sabit faz boyunca ilerler. Hareket hızlarındaki bu farktan dolayı, numune bileşikleri sabit fazdaki hareketleri boyunca birbirlerinden ayrışırlar.

Gaz ile sıvı kromatografi gibi tekniklerde sabit faz ile kaplanan veya doldurulan hareketli fazın içinde hareket ettiği dar tüpler ( kolonlar) mevcuttur. Analiz numunenin sürekli olarak hareketli faz geçişi olan kolona verilmesi sayesinde gerçekleşir. Bu işlem elüsyon olarak adlandırılır. Bir analitin kolondaki ortalama hızını, analitin hareketli fazda geçirdiği zaman belirler.

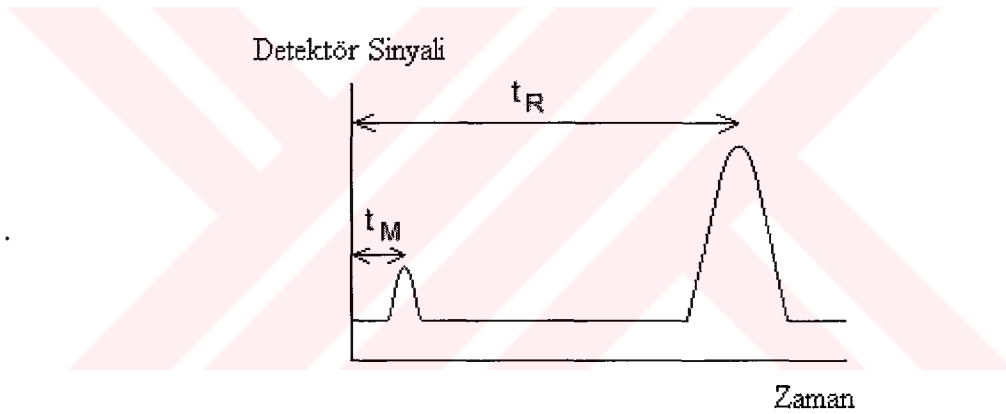
### 2.4.1 Analitlerin Fazlar Arasındaki Dağılımı

Analitlerin fazlardaki dağılımı analitin fazlar arasında dengede olduğu durumda açıklanır ;

$$A_{\text{hareketli}} \leftrightarrow A_{\text{sabit}}$$

Denge sabiti, K, paylaşım katsayısı olarak isimlendirilir ve analitin sabit fazdaki molar konsantrasyonunun hareketli fazdaki molar konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanır.

Numunenin sisteme enjeksiyonu ve analitin kolon ucundaki dedektöre ulaşması arasında geçen süre alıkonma süresi ( $t_R$ ) olarak tanımlanır. Numunedeki her bir analit farklı alıkonma sürelerine sahiptir. Hareketli fazın kolondaki alıkonma süresi ise  $t_M$  olarak adlandırılır. Şekil 2.1 deki kromatogramda  $t_R$  ve  $t_M$  terimleri gösterilmiştir.



Şekil 2.1  $t_R$  ve  $t_M$  terimlerinin gösterildiği kromatogram

Alıkonma faktörü,  $k'$ , analitin kolondaki hareket hızını tanımlar. Bu kapasite faktörü olarak da isimlendirilebilir. Alıkonma faktörü ( A analiti için ) ;

$$k' = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (2.1)$$

olup,  $t_R$  ve  $t_M$  değerleri kromatogramdan kolayca elde edilebilir. Analitlerin alıkonma faktörleri 1' den az olduğu durumlar elüsyonun çok hızlı olduğunu gösterir. Yüksek alıkonma faktörleri ( 20' den büyük ) elüsyonun çok uzun sürdüğünü gösterir. İdeal olarak, alıkonma faktörü 1 ile 5 arasındadır.

Seçicilik faktörü,  $\alpha$ , iki analitin ( A ve B ) kolondaki ayrımını ifade eder ;

$$\alpha = k'_{BA}/k'_A \quad (2.2)$$

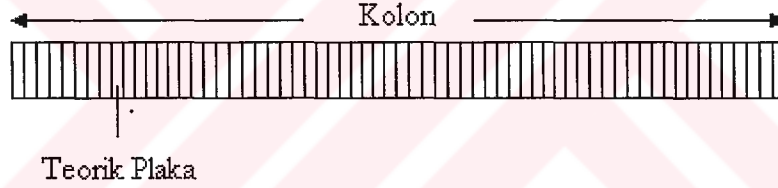
Seçicilik faktörü her zaman 1' den büyüktür.

#### 2.4.2. Bant Yayılımı ve Kolon Verimliliği

Optimum ayırıştırma elde etmek için simetrik kromatografik pikler elde edilmelidir. Bu bant yayılımının kısıtlanması anlamına gelmektedir. Bununla birlikte kolonun verimliliğini ölçmek de gerekmektedir.

#### 2.4.3. Teorik Plaka Modeli

Plaka modeline göre; kromatografik kolon yapısında teorik plaka olarak adlandırılan bir çok plaka bulundurulur. Analitin sabit ve hareketli fazlarda dengelenmesi bu plakalarda olur. Analitin kolon boyunca taşınması; dengedeki hareketli fazın bir plakadan diğerine hareketiyle gerçekleşir. Şekil 2.2 de kromatografik kolon ve var olduğu kabul edilen teorik plakalar gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Kromatografik kolon ve var olduğu kabul edilen teorik plakalar

Plakalar gerçekte bulunmalarına rağmen, kolon işlemini anlamamızı ve kolondaki teorik plaka sayısını ( N ) belirterek kolonun verimliliğini ölçmemizi sağlar. Teorik plaka sayısının büyük olması kolonun verimliliğini artırır.

Kolon uzunluğu L ise ;

$$H = L/N \text{ dir.} \quad (H = \text{Plaka yüksekliği}) \quad (2.3)$$

Kolondaki plaka sayısı elüsyondan sonra kromatografik pik değerlendirilerek tespit edilebilir ve  $W_{1/2}$  pikin yarı yüksekliğindeki genişliğidir.

$$N = \frac{5,55 t R^2}{W_{1/2}^2} \quad (2.4)$$

#### 2.4.4 Kromatografide Hız Teorisi

Kolonda gerçekleşen olaya daha gerçekçi yaklaşım analitin sabit fazla hareketli faz arasında dengeye gelinceye kadar geçen süre ile ilgilidir. Kromatografik pikin bant şekli bu nedenle elüsyon hızından etkilenir. Ayrıca analitin sabit fazın parçacıkları arasında ilerlerken izleyebileceği farklı yolların olması pikin şeklini etkiler.

Bant yayılımını etkileyen farklı mekanizmaları incelersek plaka yüksekliğini veren Van Deemter eşitliğine ulaşırız.

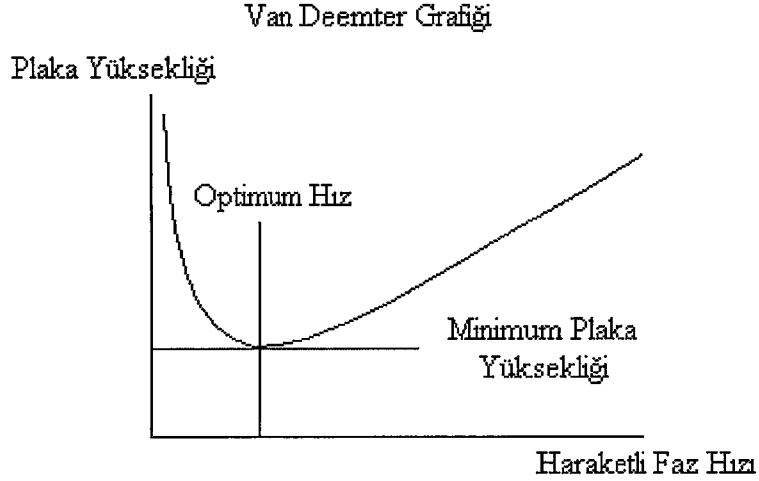
$$H=A + B/u + Cu \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte  $u$ ; hareketli faz ortalama hızı ve  $A,B,C$  ise bant yayılımına katkıda bulunan faktörlerdir.

A- Eddy Yayılımı; Hareketli faz kolonda doldurulmuş olan sabit faz boyuca ilerler. Analitler sabit faz boyunca tamamıyla tesadüfisel yollar izler. Farklı yollar farklı uzunluklara sahip olduğundan bu da analitte bant yayılımına sebebiyet verir.

B-Yatay Yayılım; Analitin konsantrasyonu bant kenarlarında merkezindekinden çok daha azdır. Analit merkezden kenarlara doğru yayılır. Bu da bant yayılımına sebebiyet verir. Eğer hareketli fazın hızı yüksekse, analit kolonda daha az süre harcar ve yatay yayılım etkisi azalır.

C- Kütle Transferine Direnç; Analitin hareketli ve sabit faz arasında dengeye gelmesi belli bir zaman alır. Hareketli fazın hızı yüksek ise ve sabit faz kuvvetli bir çekim uyguluyorsa hareketli fazdaki analit daha hızlı hareket eder ve analit bandı yayılır. Şekil 2.3'de gösterilen Van Deemter grafiği plaka yüksekliği ve hareketli faz ortalama lineer hız grafiğidir.



Şekil 2.3 Van Deemter grafiği

#### 2.4.5 Çözünürlük

Seçicilik faktörü,  $\alpha$ , bant merkezlerinin ayrımını tanımlasa da pik genişliğini ifade etmez. Analitlerin birbirlerinden ne kadar iyi ayrıldığını çözünürlük tanımlar. A ve B analitlerinin çözünürlüğü ;

$$R = \frac{2(t_{RB} - t_{RA})}{W_A + W_B} \quad (2.6)$$

$R=1.5$  değeri yeterli ayrılmanın olduğunu gösterir. Çözünürlüğü kolonda oluşan plaka sayısı ile ilişkilendirmek faydalı olabilir.

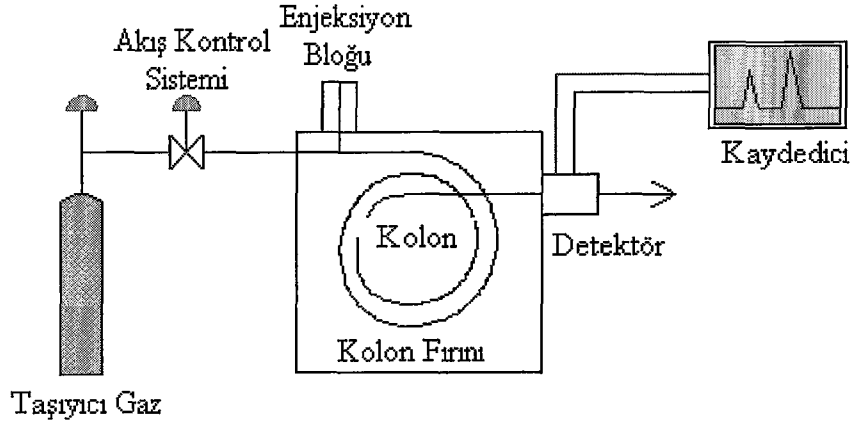
$$R = N_{1/2} / 4(\alpha - 1/\alpha)(1 + k'_B/k'_A) \quad (2.7)$$

Yüksek çözünürlük bu üç terim artırılarak elde edilebilir. Kolon boyunu uzatarak, teorik plaka sayısını arttırmak, alıkonma zamanında artmaya neden olur ve bu da bant yayılımını artırır. Plaka sayısını arttırmak yerine sabit faz parçacık büyüklüğünü küçülterek plaka yüksekliğini düşürmek mümkün olur.

Genel olarak kapasite faktörünü,  $k'$ , kontrol ederek ayırıştırma oldukça iyileştirilebilir. Bu, gaz kromatografide sıcaklığı, sıvı kromatografisinde hareketli faz kompozisyonunu değiştirerek olur.

## 2.5 Gaz Kromatografisi Sistemi

Gaz kromatografisi özellikle gaz-sıvı kromatografisinde; numune gaz fazına geçirilerek kromatografik kolona verilir. Kolonda numune gaz fazındaki inert hareketli faz tarafından taşınır. Kolon yapısında inert katı maddeye absorbe ettirilmiş sabit fazı ihtiva eder. Sistem Şekil 2.4' de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Gaz kromatografisi sistemi

### 2.5.1 Gaz Kromatografisi Sistemini Oluşturan Üniteler

- Taşıyıcı gaz

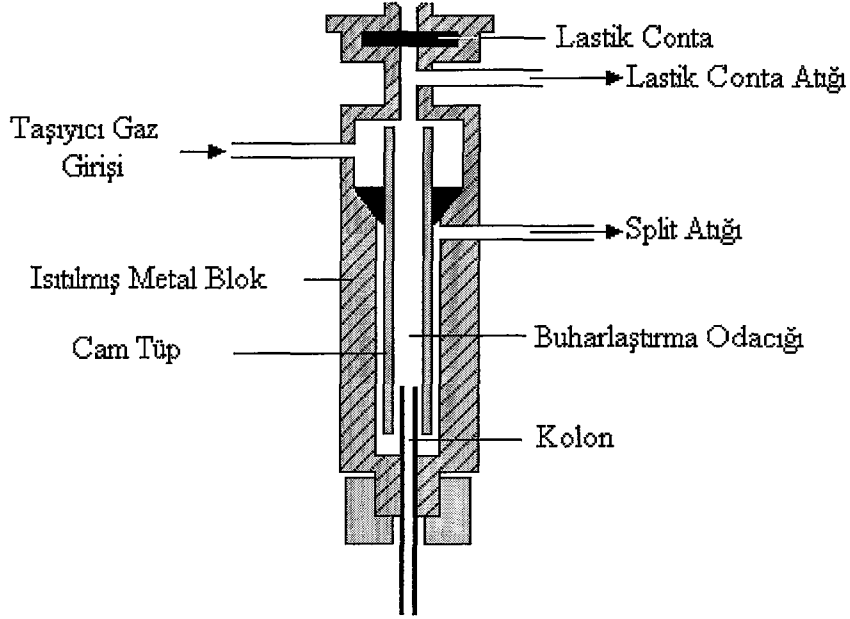
Taşıyıcı gaz kimyasal olarak inert olmalıdır. Genelde bu amaçla azot, helyum, argon ve karbondioksit kullanılır. Taşıyıcı gaz seçimi genelde kullanılan dedektör ile de ilişkilidir. Taşıyıcı gaz sistemi yapılarında su ve diğer safsızlıkları tutmak için moleküler filtreleri de bulundurulur.

- Numune Enjeksiyon Bloğu

Optimum kolon verimliliği için, numune çok büyük olmamalı ve kolona çok çabuk verilebilmelidir. Genelde kullanılan teknik; numunenin enjeksiyon bloğuna mikroşırınga ile lastik septumu delerek verilmesidir. Burası enjeksiyon bloğu olarak isimlendirilir ve sıcaklığı numuneyi gaz fazına geçirecek yeterlilikte olmalıdır. Dolgulu kolonlarda numune hacmi 20  $\mu\text{L}$ 'ye kadar olabilir. Kapiler kolonlar diğer yandan çok daha az numune gerektirir.(1-5  $\mu\text{L}$  arası)

Kapiler Gaz Kromatografisi sistemlerinde Şekil 2.5de gösterilen split/splitless enjeksiyon bloğu kullanılır.

## Split / Splitless Enjeksiyon Bloğu



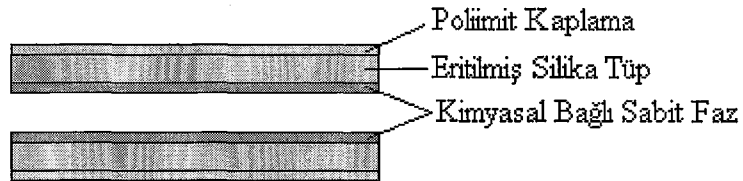
Şekil 2.5 Split / Splitless enjeksiyon bloğu

Enjektör split ve splitless olmak üzere iki farklı şekilde çalışabilir. Enjeksiyon bloğu yapısında numunenin içine enjeksiyon yapıldığı 'liner' ve çevreleyen ısıtıcı bulundurur. Split modunda taşıyıcı gaz bloğa girer ve üç farklı yol izler. Numune buharlaşarak taşıyıcı gaz ile karışım oluşturur. Bu karışımın bir kısmı kolona, diğer kısmı ise split çıkışından dışarı verilir. Septum çıkışı, septumdan gelen safsızlıkların kolona gitmesini engeller.

- Kolonlar

Genel olarak kapiler ve dolgulu olmak üzere iki farklı kolon tipi kullanılır. Dolgulu kolonlar sıvı sabit faz ile kaplanmış, küçük çaplı, inert, dolgu maddelerinden oluşur. Genelde boyları 1.5 –10 m ve iç çapları 2-4 mm arasında değişir.

## Eritilmiş Silika Açık Tüpsel Kolon (FSOTC)



Şekil 2.6 Eritilmiş silika açık tüpsel kolon (FSOTC)

Şekil 2.6'da gösterilen eritilmiş silika açık tüpsel kapiler kolonların iç çapları genelde 0,125-0,530 mm arasındadır. Sabit faz kolonun iç yüzeyini veya iç yüzeyindeki dolgu maddelerine tutturulmuştur.

İç yüzeyleri sabit fazla kaplanmış kolonlar diğerlerine nazaran daha verimlidir. 1979 yılından itibaren Fused Silica Open Tubular kolonlar geliştirilmiştir. Bunlara poliimit kaplamayla mukavemet kazandırılmıştır. Bu kolonların fiziksel mukavemet, esneklik ve düşük reaktivite gibi avantajları vardır.

- Kolon Fırını

Hassas ve tekrarlanabilir çalışmalar için kolon sıcaklığı hassas bir şekilde kontrol edilmelidir. Düşük sıcaklıklar iyi çözünürlük vermekle birlikte elüsyon süresini arttırır. Eğer numune geniş kaynama noktası aralığına sahip ise, sıcaklık programı uygulanabilir. Burada kolon fırını sıcaklığı sürekli veya kademeli olarak arttırılarak ayrıştırma optimize edilir.

- Dedektörler

Gaz kromatografisi sistemlerinde bir çok dedektör kullanılabilir. Farklı dedektörler farklı seçicilikler sağlarlar. Seçici olmayan dedektör taşıyıcı gaz dışında tüm bileşiklere cevap verir. Seçici dedektör ise belli yapılar, kimyasal ve fiziksel özelliklerdeki bileşiklere cevap verirken, spesifik dedektörler tek bir kimyasal bileşiğe cevap verir. Çizelge 2.3'de gaz kromatografisi sistemlerinde kullanılan bazı detektörler ve özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 Gaz kromatografisi sistemlerinde kullanılan bazı dedektörler ve özellikleri

Detektör	Tür	Destekleyici Gazlar	Seçicilik	Tespit Limiti	Dinamik Aralık
Alev İyonizasyon (FID)	Kütle Akışı	Hidrojen ve Hava	Birçok Organik Bileşik	100 pg	$10^7$
Termal İletkenlik (TCD)	Konsantrasyon	Referans	Genel	1 ng	$10^7$
Elektron Yakalama (ECD)	Konsantrasyon	Yardımcı Gazlar	Halojenler, Nitratlar, Nitriller, Peroksitler, Anhidritler,	50 fg	$10^5$
Azotfosforlar	Kütle Akışı	Hidrojen ve Hava	Azot, Fosforlar	10 pg	$10^6$

### 2.5.2 Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi

Bahsettiğimiz gaz kromatografisi dedektörleri dışında bir diğeri oldukça pahalı fakat çok verimli olan kütle spektrometresi (MS) dedektörüdür. Kütle Spektrometresi dedektörü kromatografi sistemine bağlandığında çok güçlü analitik teknik olan GC-MS olarak isimlendirilir.

Gaz Kromatografisi sisteminde kromatografi kolonun sonuna yerleştirilen kütle spektrometresi dedektörü yapısında gaz fazındaki iyonların oluşturulması, iyonların kütle/yük oranına göre ayrıştırılması ve her bir kütle/yük' teki iyonların ölçümü gibi bir çok karışık olayı gerçekleştirdiği için diğer dedektörlerden çok daha gelişmiştir. Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi (GC-MS) sisteminde genelde kapiler kolonlar tercih edilir, çünkü MS işlemleri  $10e^{-5}$  torr gibi çok düşük basınçlarda gerçekleştirilmelidir ve bu amaçla vakum pompaları kullanılır. Yüksek taşıyıcı gaz akış hızına sahip dolgu kolonlar sistemlerde vakum yaratmak oldukça zor iken, onlardan 25-30 kat daha düşük akış hızına sahip kapiler kolonlu sistemlerde vakum yaratmak daha kolaydır.

Vakum pompası, iyonizasyon kaynağı, kütle analizörü, iyon dedektörü ve bilgisayar sistemi gibi oldukça pahalı ünitelere sahip olan MS'in kullanımı bu nedenden dolayı kısıtlıdır. Bununla birlikte MS'in gücü, analitin miktarı ile değişen elektronik sinyal üretmek yerine tespit edilen analitler için kütle spektrumu oluşturmasıdır. Bu veriler analitin hem yapısının tayininde hemde miktarının hesaplanmasında kullanılabilir.

### 2.5.3 Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi Sistemini Oluşturan Üniteler

Gaz Kromatografisi sisteminin yanında, kütle seçici dedektörün ana üniteleri iyonizasyon kaynağı, kütle analizörü ve iyon dedektörüdür. MS sistemlerinde genelde kütle analizörü olarak quadropole (dört kutuplu yapı) ve iyon tutucu (ion trap) sistemleri kullanılır.

Genelde kütle spektrometresi; iyon kaynağı, kütle seçici analizör ve iyon dedektöründen oluşur. Kütle spektrometreleri gaz faz iyonları yaratıp ve onları tespit ettikleri için, yüksek vakum sistemlerinde çalışırlar. Ayrıca kütle analizörü sistemleri iyonları iyon kaynağından alarak kütle analizörüne doğru taşınmasını sağlayan bazı optiklere gerek duyar.

- Vakum Pompaları

Çizelge 2.4. Gaz kromatografisi kütle spektrometrisinde kullanılan vakum pompaları

Pompa	Sağlanabilecek En Düşük Basınç	Genel Kullanım
Mekanik Pompa	$10^{-3} - 10^{-4}$ torr	Kaba veya Destek Kullanım
Difüzyon Pompa	$10^{-6}$ torr	Vakum Hatları
Turbomoleküler Pompa	$10^{-9}$ torr	Yüksek Vakum Sistemleri

Çizelge 2.4' de gösterilen vakum pompalarının en önemli iki özelliği elde edilebilecek en düşük basıncın sağlanması ve genelde dakikada vakumlanan litre (l pm) olarak gösterilen pompa hızıdır. Farklı pompa tiplerinin pompalama hızları pompanın fiziksel büyüklüğüne göre değişir.

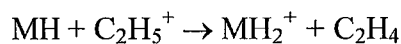
### 2.5.4 Kütle Spektrometresi İyonizasyon Metodları

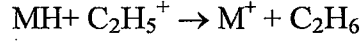
#### 2.5.4.1 Elektronik İyonizasyon (EI)

Elektron iyonizasyon kaynağı , gaz fazındaki atom veya molekülleri iyonize etmek için genelde tungsten filament vasıtasıyla üretilen elektron akımını kullanır. Akımdaki bir elektron analit atomundan veya molekülünden bir elektron kopartarak iyonları oluşturur.

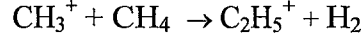
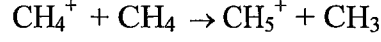
#### 2.5.4.2 Kimyasal İyonizasyon (CI)

Kimyasal iyonizasyon analit molekülleri ile reaksiyona girerek proton veya hidrit transferi sağlayan reaktif iyonlarını kullanır.





Reaktif iyonları, iyonizasyon kaynağına analite göre yüksek miktarda metan iyonları gönderilmesiyle oluşur. Elektron çarpışması  $CH_4^+$  ve  $CH_3^+$  iyonlarını oluşturur ve bunlar sonra metanla reaksiyona girerek  $CH_5^+$  ve  $C_2H_5^+$  iyonlarını oluşturur.



Bunların yanında elektrosprey, hızlı atom bombardımanı, lazer, matriks destekli lazer desorpsiyon, plazma desorpsiyon, kıvılcım kaynağı, termal iyonizasyon gibi bir çok teknik mevcuttur.

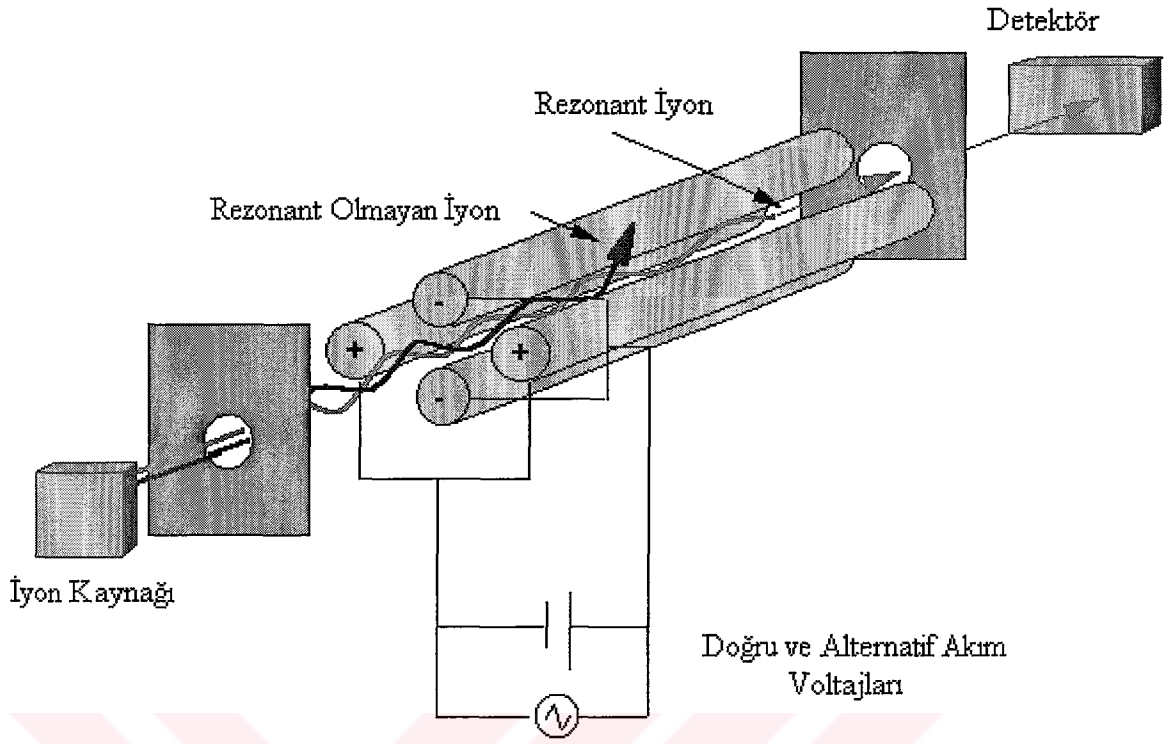
### 2.5.5 Quadropole Kütle Analizörü

Quadropole kütle analizörü şekil 2.7' de görülebileceği gibi dört paralel metal çubuktan oluşur. Karşılıklı çubuklara  $(U+V\cos\omega t)$  ve  $-(U+V\cos\omega t)$  olarak iki farklı potansiyel uygulanır.

$U$  = doğru akım voltajı

$V\cos(\omega t)$  = alternatif akım voltajı

Uygulanan voltaj dört çubuk boyunca hareket eden iyonları etkiler. Uygulanan voltaj sayesinde sadece istenilen kütle/yük oranına sahip iyonlar quadropole filtre boyunca hareket eder ve diğer tüm iyonlar dışarı atılır. Kütle spektrumu, metal çubukların voltajları değiştirilerek quadropole filtreden geçen iyonların izlenmesi elde edilir.



Şekil 2.7. Quadropole kütle analizörü

### **3. DENEL KISIM**

#### **3.1. Kimyasal Maddeler**

Stok standart çözeltileri sertifikalı saf standartlar (Dr. Ehrenstorfer GmbH) kullanılarak pestisit derecesi saflıkta aseton ve hekzan ile hazırlandı.

Numune hazırlama işlemlerinde pestisitlerin ekstraksiyonu aşamasında pestisit derece saflıkta asetonitril kullanıldı.

C-18 kartuşu şartlandırılması işleminde kullanılan su: Asetonitril karışımında deiyonize saf su ve pestisit derece saflıkta asetonitril kullanıldı. C-18 kartuşu şartlandırılırken pestisit derece saflıkta metanol kullanıldı.

C-18 kartuşudan geçirilerek toplanan çözelti yüksek saflıkta sodyum klorür içeren kabda tutuldu.

Florisil katı faz ekstraksiyon kartuşunun şartlandırılmasında pestisit derecesi saflıkta aseton ve hekzan kullanıldı.

Analizi yapılan pestisitlerin standart çözeltileri sertifikalı katı maddeler kullanılarak hazırlandı. Bu çözeltiler pestisit derecesi saflıkta hekzan veya aseton kullanılarak hazırlandı.

#### **3.2. Malzemeler ve Aparatlar**

Numunelerin homojenizasyonu laboratuvar tipi (Waring Blender marka) blender ile gerçekleştirildi. Homojenize edilen numuneler 0,01 g doğrulukta ölçüm yapabilen hassas terazi (Sartorius BP221S) ile tartıldı.

Numunedeki pestisitlerin asetonitril fazına geçmesini sağlamak için sarsma cihazı (Edmund Bühler SM 30 Control) ile gerçekleştirildi.

Numune hazırlama işlemlerinde 500 mg, 6 mL rezervuar kapasiteli C-18 (JT Baker, Baker Bond SPE Octadecyl 7020-06) ve 500 mg, 6 mL rezervuar kapasiteli florisil kartuşlar (Agilent Technologies AccuBond Florisil SPE 500 mg 6ml 188-2456) kullanıldı.

C-18 ve florisil kartuşlar vakum pompalı katı faz ekstraksiyon sistemine bağlanarak kullanıldı.

C-18 ve Florisil kartuşlardan geçirilen çözeltiler sıcak su banyolu ve azot gazı altında uçurma yapabilen evaporatör (Zymark TurboVap LV Evaporator) ile gerçekleştirildi.

Homojenize edilen numuneler ve C-18 kartuştan geçirilen çözeltiler 12.5 cm çaplı, kantitatif filtre kağıtları (Schleicher&Schuell 589<sup>3</sup>) ile süzüldü.

Numunelerin süzülmesinde cam huniler kullanıldı.

C-18 kartuştan geçirilen çözeltiler teflon musluklu, 500 mL hacimli ayırma hunilere kondu.

Numune ekstraksiyon çözeltileri 250 mL vidalı kapaklı polietilen kablarda muhafaza edildi.

Uçurma işlemleri gerçekleştirilecek çözeltiler 13 mL hacimli cam tüplere konuldu.

### **3.3. Kullanılan Analitik Cihazlar**

Ekstraksiyon, matriksten uzaklaştırma (clean up) işlemlerinden geçirilerek hazırlanan numuneler Hewlett Packard 6980N marka split/splitless enjeksiyon bloğuna, elektron yakalama (ECD), azot-fosfor seçici (NPD) ve kütle spektrometresi (Agilent 5973 Mass Selective Dedector) dedektörlerine sahip iki farklı gaz kromatografisi sistemi ile gerçekleştirildi.

#### **3.3.1 Gaz Kromatografisi-Elektron Yakalama ve Azot-Fosfor Seçici Dedektör Sistemi (GC-ECD/NPD)**

##### **3.3.1.1 Otomatik Enjektör**

GC-ECD/NPD sistemine numune enjeksiyonu HP 7683 otomatik enjektörü ile yapıldı. Otomatik enjektör, yapısında bulunan 10 µL kapasiteli enjektörü (Agilent 5181-1267) ; iki farklı çam tüpte bulunan çözgenlerle sırayla üç' er kez, numune ile iki' şer kez yıkıyarak ve sonra enjektördeki olası hava kabarcığı oluşumunu engellemek amacıyla iğneye beş kez numune çekip boşaltarak ve bu işlemin sonunda GC-ECD sistemine 1 µL, GC-NPD sistemine 2 µL numune verecek şekilde cihaz yazılımı vasıtasıyla ayarlandı.

##### **3.3.1.2 Enjeksiyon Bloğu**

Split/Splitless enjeksiyon bloğunda splitless modunda çalışan sistem 250 °C sabit sıcaklık, 16,1 mL/dk toplam helyum taşıyıcı gaz akışı , 10 mL/dk atık akışı olacak şekilde ayarlandı.

##### **3.3.1.3 Kapiler Kolon ve Kolon Fırını**

Gaz kromatografisi sistemlerinde analizler kolon fırınına Agilent 19091S-433 seri nolu HP 5-MS % 5 fenil metil polisiloksan sabit faz, 30 m uzunluk, 250 µm iç çap ve 0,25 µm sabit faz film kalınlığına sahip kolonlar takılarak gerçekleştirildi. Sistemlerde taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum kullanıldı. Elektronik basınç kontrolü sistemine (EPC) sahip cihazlar sabit basınç modu seçilerek , kolondaki taşıyıcı gaz basıncı 30,41 psi olacak şekilde ayarlandı.

Kapiler kolon halojenli pestisitler için elektron yakalama dedektörü bloğuna, yapısında azot-fosfor bulunduran pestisitlerin analizleri içinse azot-fosfor seçici dedektör (NPD) bloğuna takılarak analizler gerçekleştirildi. Kolon fırını sıcaklığı 70 °C' de 2 dk kalacak, 150' °C ye 25 °C / dk' lık artışla yükselecek, bu sıcaklıkta beklemeden 200 °C' ye 3 °C /dk' lık artışla

yükselecek, bu sıcaklıkta, gene beklemeden 8 °C /dk'lık artışla 280 °C'ye gelecek ve bu sıcaklıkta 10 dk bekleyerek analiz tamamlanacak şekilde ayarlandı. Bu sayede toplam analiz süresi 41,87 dk olacak şekilde gerçekleşti.

Kolon fırını sıcaklık programı başlangıcı olan 70 °C' de kolon içi taşıyıcı gaz akışı 3,3 mL/dk ve ortalama hızı ise 58 cm/sn olarak belirlendi.

#### **3.3.1.4 Elektron Yakalama Dedektörü (ECD)**

Yapılarında halojen bulunduran pestisitlerin analizlerinde kullanılan elektron yakalama dedektörünün sıcaklığı 330 °C, yardımcı gaz olarak kullanılan yüksek saflıkta azot gazının akışı, taşıyıcı gaz ile birlikte analiz boyunca sabit kalacak şekilde 60,0 mL/dk olarak ayarlandı.

#### **3.3.1.5 Azot-Fosfor Seçici Dedektör (NPD)**

Yapılarında azot-fosfor bulunduran pestisitlerin analizlerinde kullanılan azot-fosfor seçici dedektör (NPD) sisteminin sıcaklığı 300 °C, hidrojen gaz akışı 2,0 mL/dk, kuru hava akışı 60,0 mL/dk, taşıyıcı ve yardımcı gaz olarak kullanılan helyumun toplam dedektör akışı 30,0 mL/dk ve dedektör temel ayarı 30 mA olacak şekilde ayarlandı.

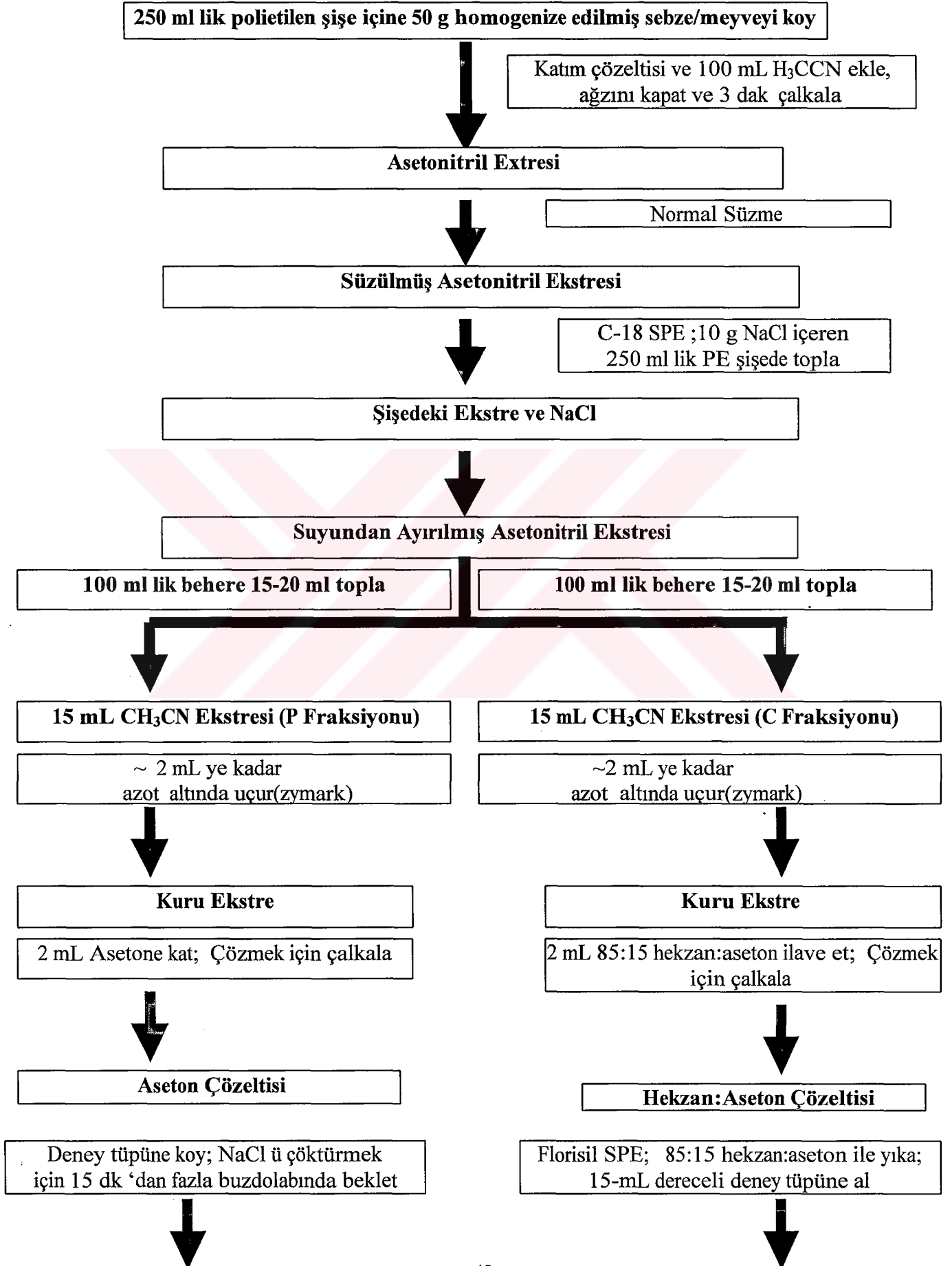
#### **3.3.2 Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi Sistemi (GC-MS)**

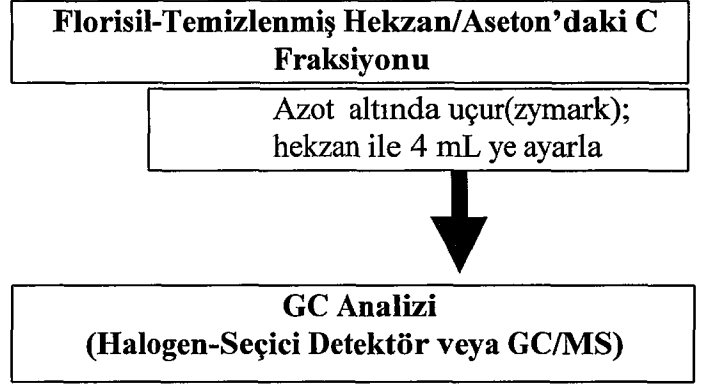
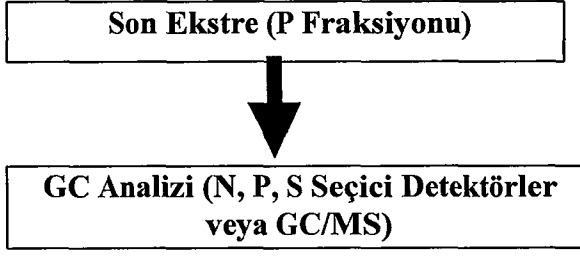
Gaz Kromatografisi sistemi-ECD/NPD sistemlerinde analizleri gerçekleştirilen numunelerde tespit edilen pestisitlerin doğrulanması için gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC-MS) sistemi kullanıldı. GC-MS sistemi oto enjektör, enjeksiyo bloğu, kolon fırını üniteleri parametreleri GC-ECD/NPD sistemiyle tamamiyle aynı olacak şekilde ve kolonda 15,31 psi sabit taşıyıcı gaz basıncı olacak şekilde ayarlandı.

##### **3.3.2.1 Kütle Spektrometresi Dedektörü**

GC-ECD/NPD sisteminde bulunan pestisitler, kütle spektrometresinde doğrulanması için dedektör, seçilen iyonların izlenmesi (SIM) modunda çalışacak şekilde ayarlandı. GC-MS sistemi ara ünitesi (MSD Transfer Line Heater) sıcaklığı 280 C<sup>0</sup>, İyon kaynağı sıcaklığı 230 C<sup>0</sup> ye ayarlandı.

### 3.4 Deney Akış Diyagramı





### 3.5 Deneyin Yapılışı

#### 3.5.1 C-18 Kolonu İçin Su-Asetonitril Karışımının Hazırlanması

36 mL su ve 90 mL asetonitril 250 mL hacimli balon jöjeye kondu ve iyice karıştırıldı.

#### 3.5.2 Florisil Kartuşlar İçin Aseton-Hekzan Karışımının Hazırlanması

42,5 mL hekzan ve 7,5 mL aseton 50 mL' lik balon jöjeye konarak iyice çalkalandı. Bu çözeltilinin yeni hazırlanmış olmasına dikkat edildi.

#### 3.5.3 Numunenin Hazırlanması

1 kg portakal numunesinin kabuğu soyuldu ve yenilebilen bölümü homojenize edilerek, 200 g numune vidalı kapaklı polietilen erlene alındı.

##### 3.5.3.1 Ekstraksiyon İşlemi

Homojenize edilen portakal numunesinden 2 tane  $50 \pm 0,5$  gr hassasiyette tartım yapılarak 250 mL hacimli polietilen erlene kondu. Her numuneye konsantrasyonu  $150 \mu\text{g}/\text{kg}$  olacak şekilde seçilen pestisitlerin standart çözeltilerinden (1C,1P ve 2C,2P) gerekli hacimlerde eklenerek numunelere katım yapıldı.

Pestisitlerin numunedeki homojenizasyonu için pestisitler 3 dakika süreyle sarsma cihazında iyice çalkalandı. 100 mL kapasiteli dereceli mezur kullanılarak ölçülen 100'er mL' lik asetonitril her iki numuneye de kondu. Numune erlenlerinin kapakları kapatıldıktan sonra erlenler birkaç saniye el ile çalkalandı. Erlenler sarsma cihazına yerleştirilerek 3 dk boyunca kuvvetli bir şekilde çalkalandı.

##### 3.5.3.2 C-18 Katı Faz Ekstraksiyon Kolonunun Şartlandırılması ve Numunenin Kolondan Geçirilmesi

Kolonların numune temizlik (clean-up) işlemlerinden hemen önce şartlandırılmasına dikkat edildi.

C-18 kartuşun ucuna musluk takılarak kartuş katı faz ekstraksiyon (SPE) sistemine yerleştirildi. Kolon tamamen metanol ile dolduruldu ve metanolün tamamının kartuştan yerçekimi etkisi ile geçmesi beklendi. Metanol kartuştan geçtikten hemen sonra kartuşa, C-18 şartlandırma çözeltisi (su:asetonitril) ile dolduruldu ve bu çözeltinin kartuştan geçmesi beklendi. Su: Asetonitril karışımı kartuştan geçtikten hemen sonra aynı işlem deiyonize saf su kullanarak tekrarlandı.

Deiyonize safsu kartuştaki dolgu maddesinden 1,27 cm üstünde olacak kadar geçirildikten sonra musluk kapatıldı .

C-18 kartuşun üzerine adaptör vasıtasıyla rezervuar takıldı ve kaçak olmaması için yukarıdan sıkıca bastırıldı. C-18 kartuşun altındaki musluk açıldı ve kartuştaki suyun atılması sağlandı. Kartuşta çok az su kalacak şekilde musluk kapatıldı. İçlerine  $10 \pm 0,2$  g sodyum klorür tartılan 150 mL hacimli plastik kaplar, katı faz ekstraksiyon sisteminin içine kartuşların altına gelecek şekilde yerleştirildi. Rezeruarın üzerine huni ve yelpaze şeklinde katlanmış filtre kağıdı yerleştirildi. Numune ekstresi süzölmeye başlanırken kartuşun ucundaki musluk açılarak süzöntünün içinde sodyum klorür bulunan kaba toplanmasına başlandı. Katı faz ekstraksiyon sistemine bağlı olan vakum pompası vasıtasıyla sistemde vakum yaratılarak numune çözeltisinin kartuştan geçişi hızlandırıldı. Numunenin tümü kartuştan geçtikten sonra C-18 kartuş, rezeruar ve süzme sistemi çıkarıldı.

Rezervuarlar kontaminasyonu engellemek amacıyla C-18 kartuş şartlandırma çözeltisi ile yıkandı. İçinde ekstraksiyon çözeltisi ve sodyum klorür bulunan kabın kağıdı kapatıldı ve 2 dk boyunca kuvvetlice sarsma cihazında çalkalandı. Daha sonra çözelti filtre kağıdından geçirilerek ayırma hunisine süzöldü.

### **3.5.3.3 Organofosforlu ve Organoklorlu Fraksiyonlar**

Süzölmeye işlemi tamamlandıktan sonra en az 5 dk fazların tamamen ayrılması için beklendi. Alt faz olan sulu çözelti, ayırma hunisinin musluğu açılarak atıldı. 3 dk daha beklendi ve oluşan alt faz tekrar atıldı. Asetonitril fazından çok az bir miktar ise, suyun tümünün uzaklaştırıldığından emin olmak için atıldı.

Otomatik pipet kullanılarak , C ve P fraksiyonları olarak isimlendirilen iki farklı tüpe C ve P fraksiyonları olarak 15-20 mL ekstraksiyon çözeltisi alındı.

C ve P fraksiyonlarını bulunduran tüpler sıcaklığı  $40^{\circ}\text{C}$  olan su banyosu ve azot gazı altında uçurma sistemine (Zymark) yerleştirildi ve tüplerde çözelti hacimleri yaklaşık 2 mL kalacak

şekilde uçurulduktan sonra sıcak su banyosunun sıcaklığı düşürüldü ve uçurma işlemine kuruluğa kadar sadece azot gazı altında devam edildi.

Zymark sistemindeki uçurma işlemi pestisitlerin atmosfere uçmasını engellemek için kontrollü gerçekleştirildi.

Asetonitrilin uçurulması sırasında tüpün sıcaklığı sık sık kontrol edildi. Asetonitrilin gaz fazına geçmesinden kaynaklanan soğuma etkisi ortadan kalktığında uçurma işlemi durduruldu. P fraksiyon tüpüne 2 mL aseton eklendi ve tüp 30 sn vorteks yapıldı. Bu sayede tüpteki tüm kalıntıların çözünmesi sağlandı. Tüpün ağzı kapatılarak buzdolabında 15 dk tuzların çökmesi için beklendi.

Daha sonra çözelti 0,45 µm gözenekli disk filtreden geçirilerek cam viyale alındı. Hazırlanan numune GC-NPD ve GC-MS sistemine enjeksiyon yapıldı.

Numunenin GC-NPD sistemine enjeksiyonu ile elde edilen kromatogram Şekil 4.7 (1P) ve 4.8 (2P) de gösterilmiştir.

#### **3.5.3.4 C Fraksiyonu İçin Florisil SPE' nin Şartlandırılması ve Temizlenme İşlemi**

Florisil kartuşlar nem absorpsiyonu yaptığı için kartuşun kondisyonlamadan hemen önce ambalajından çıkarılmasına dikkat edildi.

Florisil kartuş alt ucuna musluk takıldıktan hemen sonra katı faz ekstraksiyon sistemine yerleştirildi. Musluk açıldı ve kartuş 2/3 hacmine kadar kartuş şartlandırma çözeltisi ile dolduruldu . Yaklaşık 2 mL çözelti yerçekimi ile kartuştan geçirildi. Zymark' da hazırlanan tüpe 2 mL kartuş şartlandırma çözeltisi eklendi ve vorteks işlemi uygulandı.

Kartuşların altındaki musluk açılarak mevcut çözelti atığa gönderildi. Kartuşların altına dereceli tüpler yerleştirildi. Kartuşun kurumasına izin verilmeden tüpteki numuneler kartuşlara eklendi.

Tüpe tekrar 5 er mL kartuş şartlandırma çözeltisinden eklendi ve tekrar vorteks edildi.

Kartuşlardan ilk 2 mL' lik numune geçtikten hemen sonra, hazırlanan 5' er mL' lik çözeltiler kartuşlara eklendi. Tüpe ikinci kez 5 mL lik porsiyonlar halinde yeni çözeltiler eklendi.

Tüp vorteks edildikten sonra kartuşlardan bir önceki çözeltilerin tamamen geçmesi beklendi. Hemen sonra çözeltiler kartuşlara eklendi.

Toplanan çözeltiler Zymark sistemine yerleştirildi.

Çözeltiler Zymark sisteminde 2 mL son hacim kalıncaya kadar 40°C lik sıcak su banyosunda uçuruldu.

Zymark sistemindeki tüp soğuması beklendikten sonra son hacim 4 mL olacak şekilde hekzan eklendi. Tüp 30 sn süreyle vorteks edildi. Tüpteki çözelti 0,45 µm' lik disk ile filtre edilerek GC-ECD ve GC-MS sistemine verildi.

Numunenin GC-ECD sistemine enjeksiyonu ile elde edilen kromatogram Şekil 4.5(1C) ve 4.6(2C) da gösterilmiştir.

### **3.6 Organoklorlu ve Organofosforlu Pestisitlerin GC-ECD/NPD ve GC-MS Sistemlerinde Analizleri**

Numune hazırlama işlemlerinin başında örneğe katım yapılan organoklorlu ve organofosforlu pestisitlerin alıkonma zamanları, 0,5 mg/L konsantrasyondaki standart çözelti karışımlarının Gaz Kromatografisi sistemine enjeksiyonları yapılarak tespit edildi.

Alıkonma zamanları birbirine yakın olan pestisitlerin piklerinin çakışmalarını engellemek için pestisitler 1C, 1P ve 2C, 2P olarak adlandırılan iki farklı grup olacak şekilde hazırlandı ve iki grup iki farklı örneğe katım yapılarak numune hazırlama işlemleri gerçekleştirildi.

1C gurubundaki standart pestisit karışımının GC-ECD sistemine enjeksiyonuyla elde edilen kromatogram Şekil 4.1 de, 2C gurubundaki standart pestisit karışımının GC-ECD sistemine enjeksiyonuyla elde edilen kromatogram Şekil 4.2 de, 1P gurubundaki standart pestisit karışımının GC-NPD sistemine enjeksiyonuyla elde edilen kromatogram Şekil 4.3 de, 2P gurubundaki standart pestisit karışımının GC-NPD sistemine enjeksiyonuyla elde edilen kromatogram Şekil 4.4 de gösterilmiştir. Örneklere katım yapılan pestisitlerin alıkonma zamanları Çizelge 3.1 de gösterilmiştir. Örneklere katım yapılan pestisitlerin geri kazanım oranları, tespit limitleri Çizelge 4.1 de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Örneklere katım yapılan pestisitlerin fraksiyonları ve alıkonma zamanları

Pestisit	Fraksiyon	Alıkonma Zamanı (tR)
Trifluralin	1-C	11,593
Quintozone	1-C	13,627
Propiyzamid	2-C	13,927
Klorpirifos metil	1-C	16,551
Vinclozolin	2-C	16,599
Metalaksil	2-P	17,355
Dicofol	2-C	19,219
Klorpirifos	1-C	19,221
Pendimethalin	2-P	20,999
Prosimidon	1-C	21,961
a-Endosulfan	2-C	22,632
İmazalil	1-P	24,108
Mayklobutanil	2-P	24,613
Buprofezin	1-P	24,625
Kresoksim metil	2-P	24,950
b-Endosulfan	2-C	25,179
Oksadiksil	2-P	26,000
Etiyon	1-P	26,067
Benalaksil	1-P	26,832
Trifloksitrobin	1-C	27,347
Tebukonazole	2-P	27,567
Bromopropilat	2-C	28,707
Bifentrin	1-C	28,916
Permetrin I	2-C	31,481
Permetrin II	2-C	31,655
Fenvalarat I	1-C	34,478
Fenvalarat II	1-C	34,901
Azoksitrobin	1-P	36.794

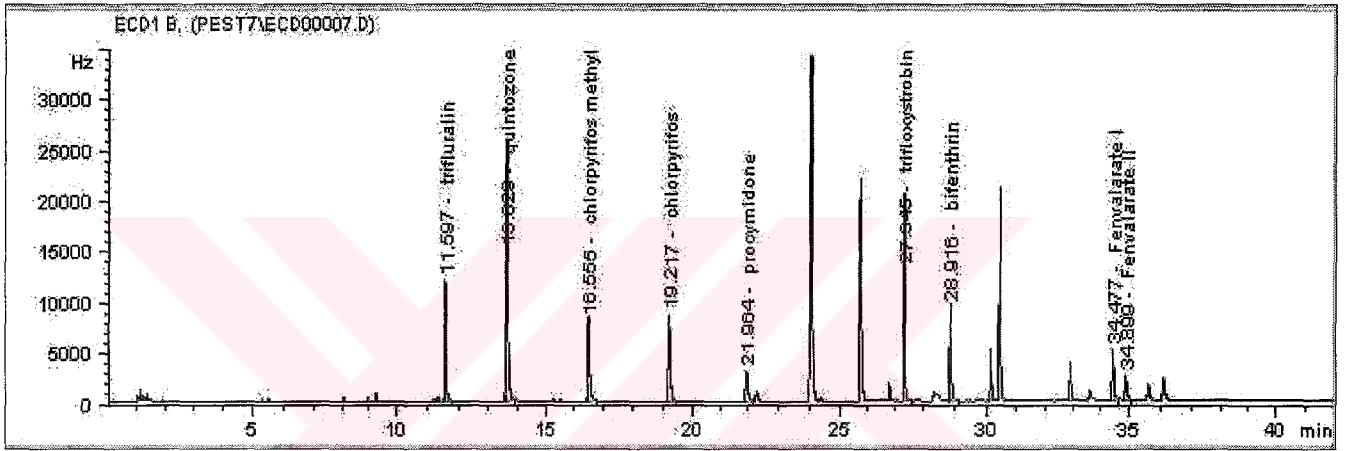
Hazırlanan numunelerin GC-MS de SIM modunda iyonlar daha önceden tespit edilen zaman aralıklarında izlenerek analiz edilmiş ve bunlar Çizelge 3.2 de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 Örneklere katım yapılan pestisitlerin fraksiyonları ve GC-MS de SIM modunda izlenen iyonlar ve zaman aralıkları

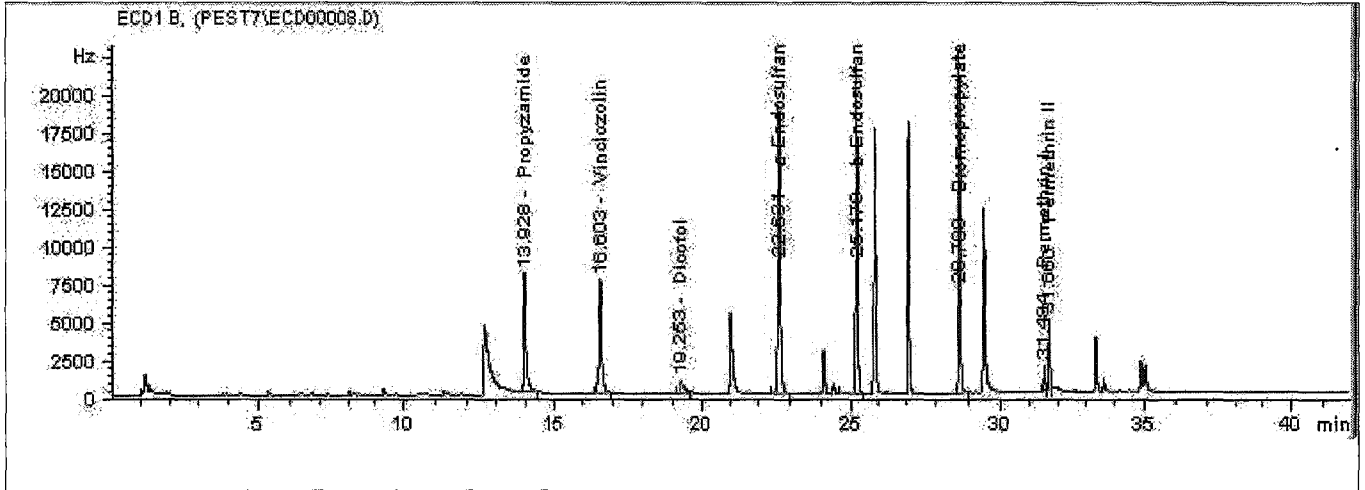
Pestisit	Fraksiyon	İyon İzlenme Aralıkları(dk)	İzlenen İyonlar
Trifluralin	1-C	10-12,5	306-43-264-27
Quintozon	1-C	12,5-15	237-295-249-214
Propiyzamid	2-C	13-15,5	173-175-145-255
Klorpirifos metil	1-C	15-18	286-288-125-147
Vinclozolin	2-C	15,5-18,5	212-285-198-187
Metalaksil	2-P	16-19	206-249-160-220
Dicofol	2-C	18,5-21	139-251-141-111
Klorpirifos	1-C	18-21	97-197-29-314
Pendimethalin	2-P	19-23,5	252-29-27-162
Prosimidon	1-C	21-23,5	283-96-285-67
a-Endosulfan	2-C	21-23,5	195-241-207-209
İmazalil	1-P	23,1-25,4	41-215-173-217
Mayklobutanil	2-P	23,5-25,5	55-41-82-179
Buprofezin	1-P	23,1-25,4	175-193-248
Kresoksım metil	2-P	23,5-25,5	116-206-131-59
b-Endosulfan	2-C	23,5-27	195-241-207-159
Oksadiksil	2-P	25,5-26,4	45-163-105-132
Etiyon	1-P	25,4-26,5	231-153-97-125
Benalaksil	1-P	26,5-27,4	148-91-206-234
Trifloksitrobin	1-C	23,5-28	116-131-222-206
Tebukonazole	2-P	26,4-28,75	250-125-252-70
Bromopropilat	2-C	27-30,5	43-75-185-27
Bifentrin	1-C	28-29,6	181-165-152-141
Permetrin I	2-C	30,5-33	183-163-91-77
Permetrin II	2-C	30,5-33	183-163-91-77
Fenvalarat I	1-C	28-35,5	125-167-225-419
Fenvalarat II	1-C	28-33,5	125-167-225-419
Azoksitrobin	1-P	27,4-38	344-308-345-372

#### 4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

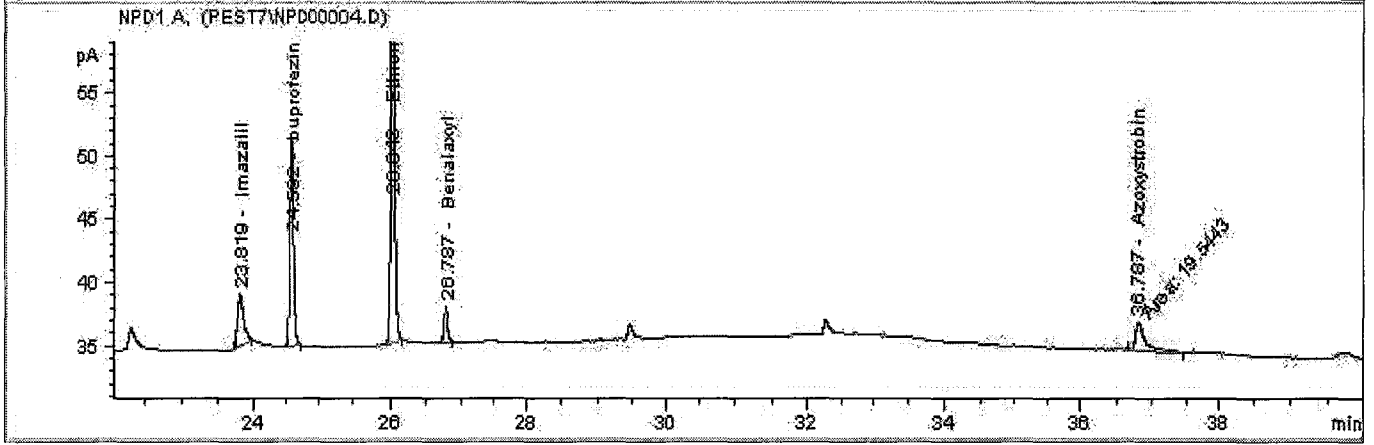
Bu çalışmada örneklere katım yapılan pestisitlerin (Çizelge 3.1) alıkonma zamanları ( $t_R$ ) tespiti 0,5 mg/L konsantrasyondaki standart çözeltilerin GC-ECD/NPD sistemlerine enjeksiyonları yapılarak tespit edildi. Şekil 4.1 de 1C gurubundaki, Şekil 4.2 de 2C gurubundaki pestisitlerin GC-ECD sistemine, Şekil 4.3 de 1P gurubundaki, Şekil 4.4 ise 2P gurubundaki pestisitlerin GC-NPD sistemine enjeksiyonu sonucu elde edilen kromatogramlar görülmektedir.



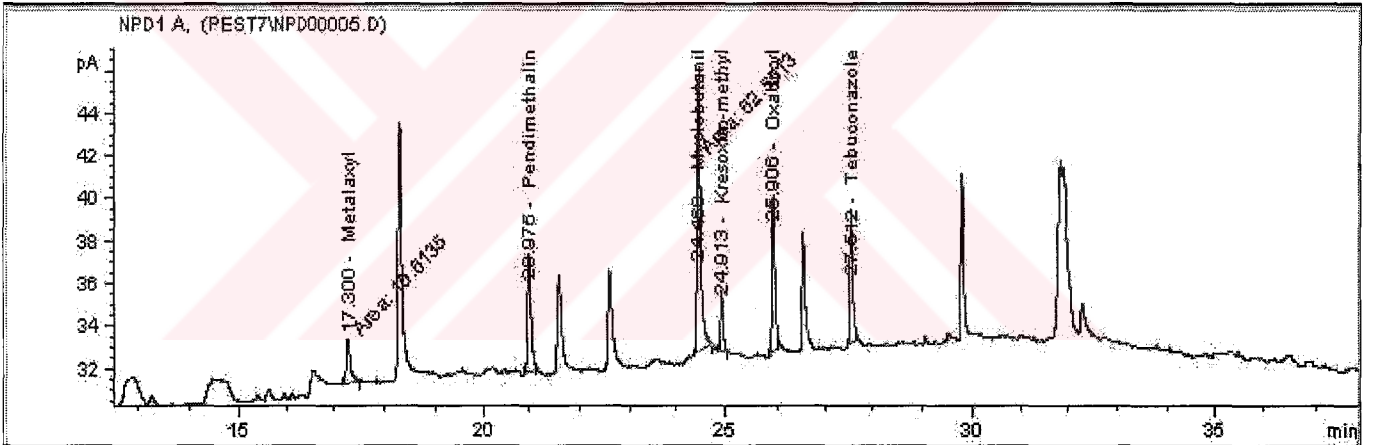
Şekil 4.1. 1C gurubundaki standart çözeltilerin GC/ECD kromatogramı



Şekil 4.2. 2C gurubundaki standart çözeltilerin GC/ECD kromatogramı



Şekil 4.3. 1P gurubundaki standart çözeltilerin GC/NPD kromatogramı

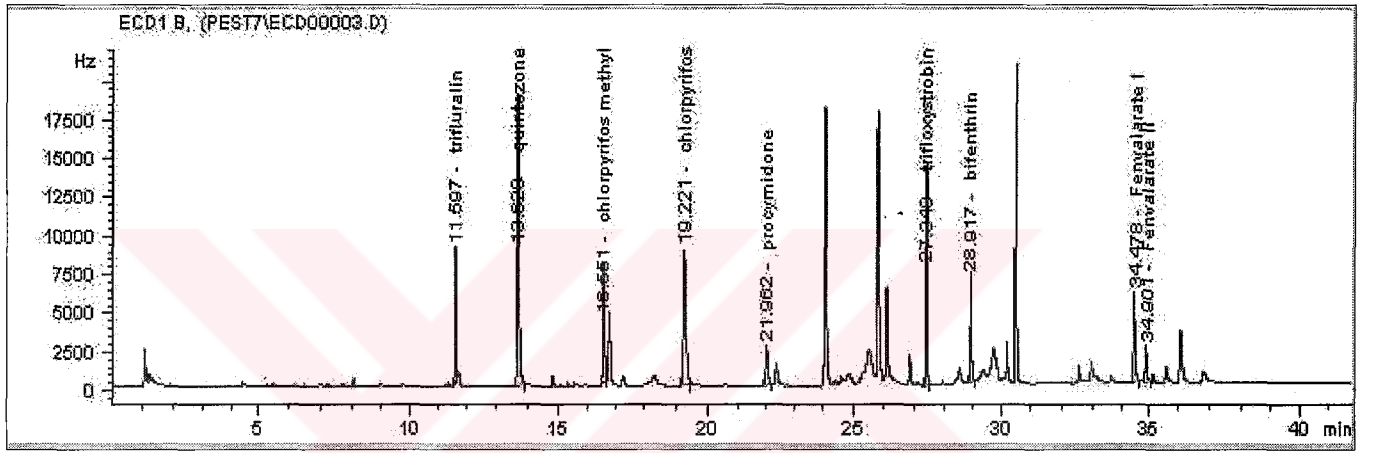


Şekil 4.4. 2P gurubundaki standart çözeltilerin GC/NPD kromatogramı

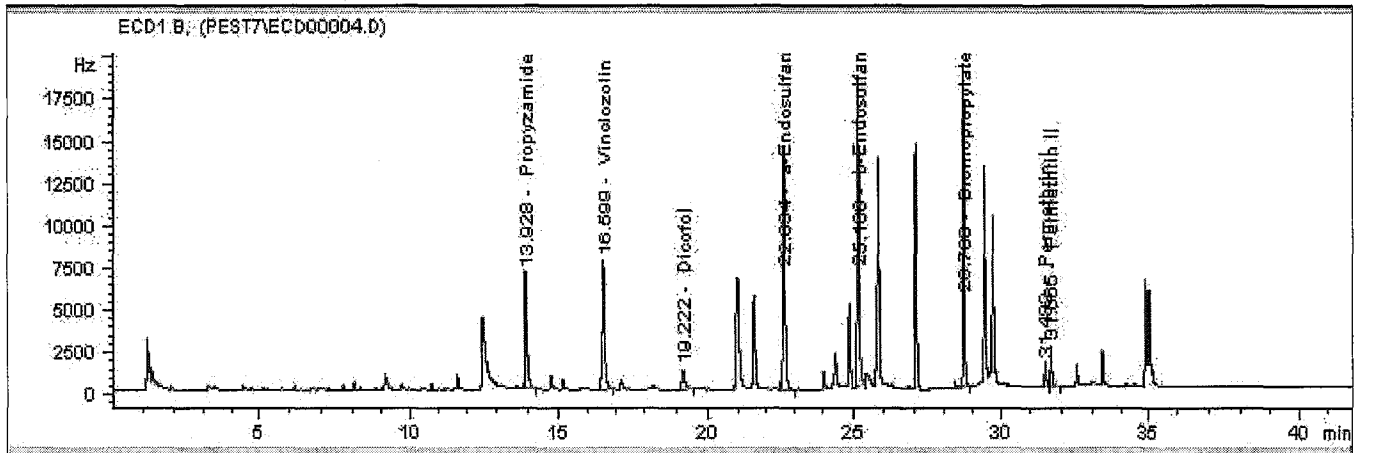
Standart pestisit karışımları kromatogramlara bakıldığında GC-ECD/NPD sistemlerinde analizi yapılan 0.5 mg/L konsantrasyondaki pestisitlerin tümünün rahat bir şekilde tespit edilebileceği görülmektedir. Pestisit standart karışımlarının kromatogramları incelendiğinde GC-ECD kromatogramlarındaki standartların piklerin alanlarının, GC-NPD piklerinin alanlarından çok daha büyük olduğu görülmektedir. Bu ECD dedektörün hassasiyetinin ve cevap faktörünün NPD ye kıyasla çok daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Örneklere katım yapılan ve GC-NPD sisteminde analizi yapılan P fraksiyonlarının numune hazırlama işlemlerinde cihaza verilmeden önceki son hacminin GC-ECD sisteminde analizi yapılan C fraksiyonlarının son hacminin yarısı olması, P fraksiyondaki pestisitlerin GC-NPD sisteminde

tespitlerini kolaylaştırmıştır. Örneklerdeki konsantrasyonu 150 µg/kg olacak şekilde katım yapılan pestisitlerin numune hazırlama işlemlerinde geri kazanımları %100 olduğu durumda enjeksiyon çözeltilerindeki konsantrasyonları P fraksiyonları için 0,750 mg/L, C fraksiyonları içinse 0,350 mg/L dir.

Pestisit konsantrasyonu 150 µg/kg olacak şekilde katım yapılan örneklerin GC-ECD sistemine enjeksiyonu ile elde edilen kromatogramlar Şekil 4.5 (1C), Şekil 4.6 Şekil (2C) görülmektedir.

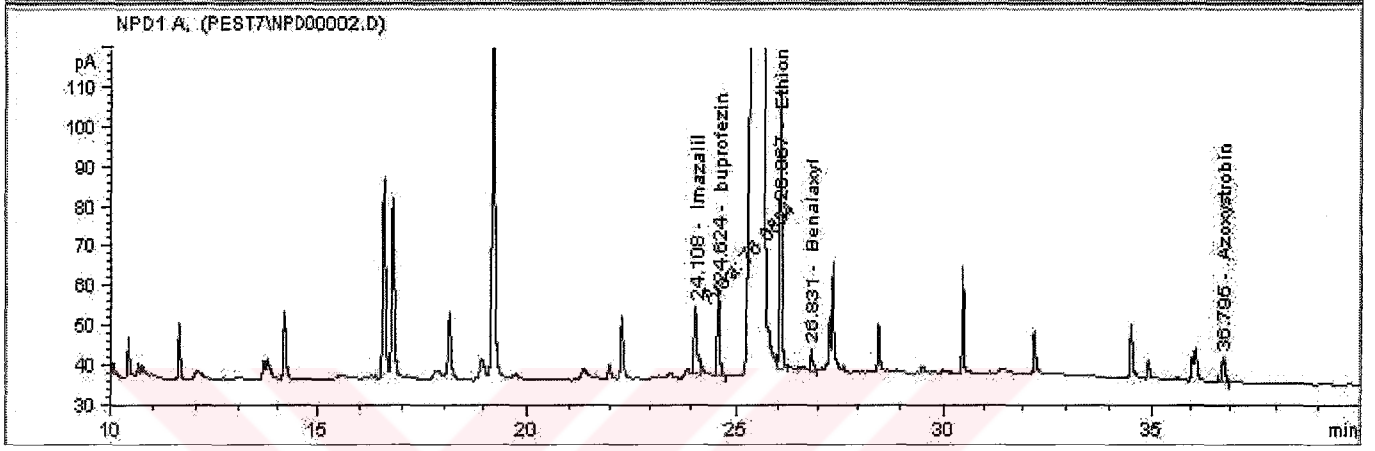


Şekil 4.5. 1C gurubundaki pestisitlerin katım yapıldığı örnek kromatogramı

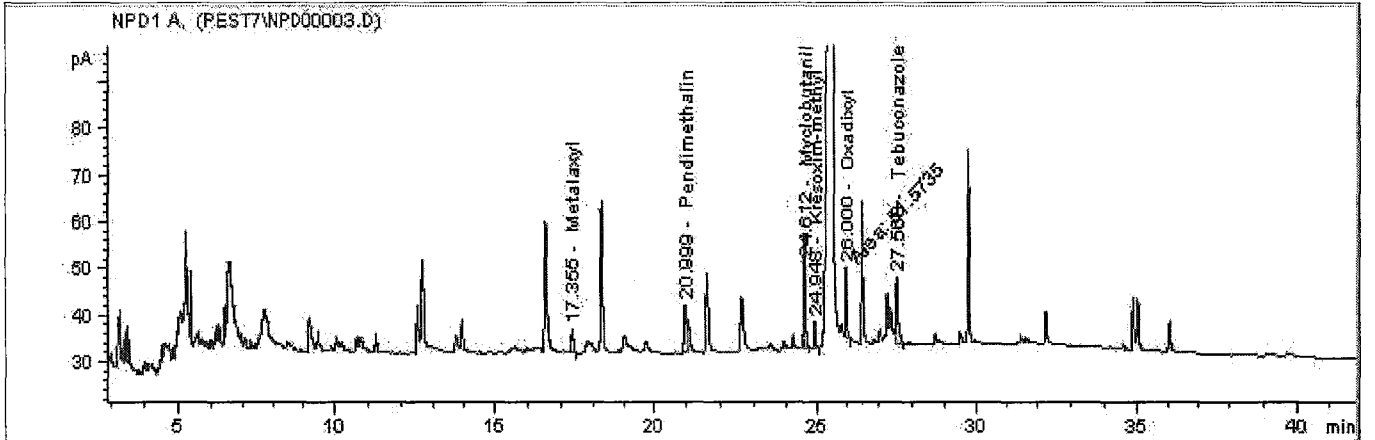


Şekil 4.6 2C gurubundaki pestisitlerin katım yapıldığı örnek kromatogramı

Pestisit konsantrasyonu 150 µg/kg olacak şekilde katım yapılan örneklerin GC-NPD sistemine enjeksiyonu ile elde edilen kromatogramlar Şekil 4.7 (1P), Şekil 4.8 (2P) görülmektedir.



Şekil 4.7 1P gurubundaki pestisitlerin katım yapıldığı örnek kromatogramı



Şekil 4.8 2P gurubundaki pestisitlerin katım yapıldığı örnek kromatogramı

Numunelere katım yapılan pestisitlerin geri kazanımları, kromatogramdaki ilgili pik alanının kalibrasyon eğrisine integrasyonu ile tespit edilmiştir. Analizleri gerçekleştirilen pestisitlerin geri kazanımları ve dedeksiyon limitleri Çizelge 4.1 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Örneklere katım yapılan pestisitlerin % geri kazanım oranları ve dedeksiyon limitleri

Pestisit	Fraksiyon	% Geri Kazanım	Dedeksiyon Limiti ug/kg
Trifluralin	1-C	96	10,56
Quintozone	1-C	90	0,56
Propiyzamid	2-C	101	1,99
Klorpirifos metil	1-C	114	1,12
Vinclozolin	2-C	138	1,89
Metalaksil	2-P	128	7,28
Dikofol	2-C	123	2,00
Klorpirifos	1-C	145	5,00
Pendimethalin	2-P	98	11,71
Prosimidon	1-C	96	5,22
a-Endosulfan	2-C	100	0,97
İmazalil	1-P	134	1,76
Mayklobutanil	2-P	96	9,60
Buprofezin	1-P	84	9,66
Kresoksım metil	2-P	120	7,13
b-Endosulfan	2-C	108	0,85
Okzadiksil	2-P	105	7,89
Etiyon	1-P	132	2,78
Benalaksil	1-P	90	26,06
Trifloksitrobin	1-C	82	1,42
Tebukonazole	2-P	87	8,72
Bromopropilat	2-C	107	1,11
Bifentrin	1-C	96	2,32
Permetrin I	2-C	66	4,52
Permetrin II	2-C	65	3,78
Fenvalarat I	1-C	177	0,81
Fenvalarat II	1-C	96	1,10
Azoksitrobin	1-P	119	19,71

Dedeksiyon limitleri incelendiğinde, bu değerlerin maksimum kalıntı değerlerinin altında olduğu görülmektedir. Turunçgillerde klorpirifos için maksimum kalıntı limit değeri 1 mg/kg, klorpirifos metil için 0.5 mg/kg, metaklaksil, dikofol, ethion, bromopropilat ve imazalil için 5 mg/kg, bromopropilat ve fenvalarat için 2 mg/kg, bifentrin için 0.05 mg/kg, permetrin için 0.5 mg/kg dır. Bu çalışma sonucu tespit ettiğimiz dedeksiyon limitlerinin maksimum kalıntı limitleriyle karşılaştığımızda, katım yaptığımız pestisit analizlerini

rahatlıkla gerçekleştirebileceğimizi görüyoruz. Çalışmamız sonucu elde ettiğimiz geri kazanım sonuçlarını değerlendirdiğimizde bunlarının %86'sının % 82-138 arasında olduğunu görmekteyiz. Numunelere katım yapılan pestisitlerin geri kazanım oranlarındaki sapmalar metodsalsal, numuneden kaynaklanan veya analitiksel olabilir. Geri kazanım oranlarının %100'e yaklaşmasını sağlamak için numune hazırlama ve analiz aşamalarında bazı noktalara aşırı dikkat göstermek veya bazı optimizasyonlar yapmak gerekebilir. Örneğin katı faz ekstraksiyon kartuşlarının şartlandırılması ve numunelerin bunlardan geçirilmesi aşaması, numudenden suyun tamamen uzaklaştırılmasını sağlarken veya pestisitlerin uçurulması işlemleri analiz sonuçları üzerinde önemli etkisi olabilir. Oldukça ağır bir matrikse sahip olan portakal örneklerinde, buradan gelen girişimler geri kazanım oranlarında sapmalara yol açabilmektedir. Bunların uzaklaştırılmasında içinde hiç bir pestisit bulunmadığından emin olunan şahit numunelere eklenen pestisitler kullanılarak çizdirilen kalibrasyon (in matrix calibration) eğrileri etkili olabilmektedir.



## KAYNAKLAR

- Andersson A., Palshedden H., (1991), *Fresenius J. Anal. Chem.*, 339:365.
- Blass W., (1991), *Fresenius J. Anal. Chem.*, 339:340.
- Cairns T., Luke M. A., Chiu K. S., Navarro D., Siegmund E., (1993), *Rapid Commun. Mass. Spectrom.*, 7:1070.
- Campbell R. M., Meunier D. M., Cortes H. J., (1989), *J. Microcol. Sep.*, 1:302.
- Cook J., Beckett M. P., Reliford B., Hammock W., Engel M., (1999), 'Multiresidue Analysis of Pesticides in Fresh Fruits and Vegetables Using Procedures Developed by the Florida Department of Agriculture and Consumer Services', *Journal of AOAC Int.*, 82:6, 1419-1435.
- De Kok A., Vreeker K., Toonen A., Besamuca E., (1998), Poster Presented at the 2<sup>nd</sup> European Pesticide Residue Workshop, Almeria.
- Fillion J., Hindle R., Lacroux M., Selwyn J., (1995), *JAOAC Int.*, 78:1252.
- Fillion J., (1995), 'Multi-Pesticide Residue Analysis Utilizing SIM GC/MSD', Agriculture and Agri-Food, Canada.
- Hooper M. L. and King J. W., (1991), *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 74:661.
- Hsu J. P., Schattenberg H. J., Garza M. M., (1991), *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 74:886.
- Janda V., Bartle K. D., Clifford A. A., (1993), *J. Chromatogr.*, 642:283.
- Kadenczki L., Arpad Z., Gardi I., Ambrus A., Gyorfi L., Reese G., Ebing W., (1992), *J. AOAC Int.*, 75:53.
- King J. W., Hooper M. L., Luchtefeld R. G., Taylor S. L., Orton W. L., (1993), *J. AOAC Int.*, 76:857.
- Koenecke A., Kreuzig R., Bahadir M., Nolting H. G., (1994), *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349:301.
- Krijgsmann W., Van De Kamp C. G., (1976), *J. Chromatogr.*, 177:201.
- Lee S. M., Papathakis M. L., Feng H. C., Hunter G. F., Carr J. E., (1991), *Fresenius J. Anal. Chem.*, 339:376.
- Lehotay S. J. and Eller K. I., (1995), *J. AOAC Int.*, 78:821.
- Liao W., Joe T., Cusick W. G., (1991), *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 74:554.
- Luke M. A., Forberg J. E., Masumoto H. T., (1975), *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 58:1020.
- Luke M. A., Froberg J. E., Doose G. M., Masumoto H. T., (1981), *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 64:1187.
- Murugaverl B., Gharaibeh A., Voorhees K. J., (1993), *J. Chromatogr.*, A 657:223.
- Roos A. H., Van Munsteren A. J., Nab F. M., Tuinstra L.G. M. Th., (1987), *Anal. Chim. Acta*, 196:95.
- Skopec Z. V., Clark R., Harvey P. M. A., Wells R. J., (1993), *J. Chromatogr. Sci.*, 31:445.

- Specht W., Tillkes M., (1980), *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 301:300.
- Specht W., Tillkes M., (1985), *Fresenius J. Anal. Chem.*, 322:443.
- Specht W., Pelz S., Gilsbach W., (1995), *Fresenius J. Anal. Chem.*, 353:183.
- Stan H. J., (1989), *J. Chromatogr.*, 467:85.
- Stan H. J., Linkerhagner M., (1996), *J. Chromatogr.*, A 750:369.
- Stan H. J., (2000), 'Pesticide Residue Analysis in Foodstuffs Applying Capillary Gas Chromatography with Mass Spectrometric Detection State-of-the-art Use of Modified DFG-Multimethod S19 and Automated Data Evaluation', *J. Chromatogr.*, A 892:347-377.
- Storherr R. W., Ott P., Watts R. R., (1971), *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 54:513.
- Thomson C. A. and Chesney D. J., (1992), *Anal. Chem.*, 64:848.
- Tindle R. C., Stalling D. L., (1972), *Anal. Chem.*, 44:1768.
- Wigfield Y.Y, and Lanouette M., (1993), *J. Agr. Food Chem.*, 41:84.
- Wiley P. L., Quimby B. D., (1996), *Abstracts of the 1<sup>st</sup> European Pesticide Residue Workshop*, Alkmaar.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi 11.10.1971

Doğum yeri İskenderun

Lise 1987-1990 İskenderun Lisesi

Lisans 1990-1996 Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen/Edebiyat Fak.  
Kimya Bölümü

### **Çalıştığı kurum(lar)**

1997-1998	Yazıcı Demir Çelik A.Ş.
1998 -2000	TÜBİTAK-BUTAL
2000-2001	İncekara A.Ş.
2001- ----	TÜBİTAK-ATAL

