EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

EGE BÖLGESİNDE İHRAÇ EDİLEN BAZI SEBZE VE MEYVELERİN PESTİSİT DÜZEYLERİNİN İNCELENMESİ

Ebru EVCİL

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Bilim Dalı Kodu: 614.01.00
Sunuş Tarihi:23.07.2009

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Semih ÖTLEŞ

Bornova-İZMİR

2009

Ebru EVCİL.. tarafından **..yüksek lisans...** tezi olarak sunulan "Ege Bölgesinde İhraç Edilen Bazı Sebze ve Meyvelerin Pestisit Düzeylerinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisanüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve .23.07.2009.. tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oy birliği/oy çokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:	**İmza**
Jüri Başkanı: Prof.Dr. Semih ÖTLEŞ	.....
Raportör Üye: Prof.Dr. Yaşar HIŞIL	.....
Üye: Doç.Dr. Enver DURMUŞOĞLU	.....

ÖZET

EGE BÖLGESİNDE İHRAÇ EDİLEN BAZI SEBZE VE MEYVELERİN PESTİSİT DÜZEYLERİNİN İNCELENMESİ

EVCİL, Ebru

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Bölümü

Tez Yöneticisi: Prof.Dr. Semih ÖTLEŞ

Temmuz 2009, 188 sayfa

Bu çalışmada pestisit kalıntı analizlerinde yaygın olarak kullanılan çoklu kalıntı metotlarından Quechers ve Luke metotları karşılaştırılmıştır. 20 aktif madde üzerinden yapılan çalışmada iki çoklu kalıntı metodu kullanılarak geri kazanım oranları ve bağıl standart sapmaları hesaplanmıştır.

GC/MS ve LC/MS-MS'te hazırlanan kalibrasyon eğrileri kullanılarak etken maddeye uygun cihaz ve metot seçimi yapılmıştır. Aynı zamanda üzüm matriksi, domates matriksi ve yalnızca çözgen kullanılarak kalibrasyon eğrileri hazırlanmış ve etken maddelerin matriks ile olan ilişkileri araştırılmıştır. GC/MS analizlerinin LC/MS-MS'e göre matrikslerden daha fazla etkilendiği tespit edilmiştir.

Çalışmada Quechers metodu valide edilmiştir. Ege bölgesinin çeşitli yerlerinden hasat sonrası toplanan ihracat amaçlı yetiştirilmiş taze sebze ve meyveler Quechers metodu kullanılarak ekstrakte edilmiş ve hem GC/MS hem de LC/MS-MS kullanılarak analiz edilmiştir. Toplam 89 örnek analiz edilmiş olup, 2 adet kiraz numunesinde MRL üzerinde Diazinon etken maddesi tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Pestisit, kalıntı, validasyon, GC/MS, LC-MS-MS

ABSTRACT

INVESTIGATION OF SOME PESTICIDE RESIDUE LEVELS OF EXPORTED FRUITS AND VEGETABLES FROM AEGEAN REGION

EVCİL, Ebru

Master Thesis, Department of Food Engineering

Supervisor: Prof.Dr. Semih ÖTLEŞ

July 2009, 188 pages

In this study, two different multiresidue methods, Quechers and Luke, were compared. By using both Quechers and Luke methods, recoveries and relative standard deviations were calculated for 20 active compounds.

Selection of proper instrument and method was achieved by using calibration curves that were prepared by using both gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. Also matrix matched calibration curves were prepared by using tomatoes, grapes and solvent to investigate the interaction between each of them. Presence of several compounds from the matrix introduced a bias in GC/MS analysis compare to LC/MS-MS.

Samples that harvested from different regions of Aegean were extracted by using Quechers method which was validated. Analyses were performed by using both GC/MS and LC/MS-MS. Totally 89 samples were analyzed and Diazinon was detected in two sweet cherry samples above the maximum residue limits of both EU and Turkish Food Codex.

Keywords: Pesticide, residue, validation, GC/MS, LC-MS-MS

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bilgi ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof.Dr.Semih ÖTLEŞ'e;

Çalışmalarım süresince laboratuar imkânlarını kullanmama izin veren İzmir İl Kontrol Laboratuarı Müdürlüğü'ne ve tecrübelerini benimle paylaşan Organik Tarım Ürünleri ve Kalıntı Analizleri Laboratuarı çalışma arkadaşlarıma;

Sevgi ve desteklerini her zaman hissettiğim Annem, Babam ve Kardeşime;

Ve hayatı paylaştığım eşim Adil EVCİL'e çok teşekkür ederim.

Ebru EVCİL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET V
ABSTRACT VII
TEŞEKKÜR IX
ŞEKİLLER DİZİNİ XIII
ÇİZELGELER DİZİNİ XV
KISALTMALAR DİZİNİ XIX
1. GİRİŞ 1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 7
2.1 Pestisitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 7
2.2 Pestisitlerin Bozunma Mekanizmaları 17
2.3 Pestisit Analiz Yöntemleri 21
2.4 Tarım Ürünlerinde Bitki Koruma Ürünlerinin Kalıntı Sebepleri ve Kalıntının Önlenmesi 27
2.5 Pestisit Kalıntıları ve İhracat 31
2.6 Pestisit Kalıntıları ile İlgili Yasal Düzenlemeler 34
3.MATERYAL VE YÖNTEM 39
3.1 Materyal 39
3.1.1 Kullanılan Kimyasallar 39
3.1.2 Çalışmada Kullanılan Örnekler 40
3.1.3 Kullanılan Cihazlar 40
3.2.Yöntem 41
3.2.1 Standartların Hazırlanması 41
3.2.2 GC/MS Metodu ve Cihaz Şartları 42

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.2.3 LC/MS-MS Metodu ve Cihaz Şartları.....45
3.2.4 Örneklerin Hazırlanması ve Ekstraksiyonu.....52
3.2.4.1 Quechers Metodu.....53
3.2.4.2 Luke Metodu 54
3.2.5 Örneklerin Cihazlara Verilmesi.....55
3.2.6 Kalibrasyon Standartlarının Hazırlanması.....55
3.2.7 Spike Örneklerin Hazırlanması 56
3.2.8 Matriks Etkisi 57
4.ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....64
4.1 GC/MS SIM Metodu Hazırlanması.....65
4.2 LC/MS-MS Metodu Hazırlanması 68
4.3 Quechers Metodunun Geçerli Kılınması 73
4.3.1 En Düşük Tespit Limiti (LOD) ve En Düşük Hesaplama Limiti (LOQ) 79
4.3.2 Doğrusallık, Kalibrasyon Eğrisi ve Korelasyon Katsayısı (R^2) 87
4.3.3 Doğruluk, % Gerikazanım (Recovery).....107
4.3.4 Kesinlik (Tekrarlanabilirlik, Tekrarüretilebilirlik).....110
5. SONUÇ.....113
KAYNAKLAR DİZİNİ.....120
EKLER 129
ÖZGEÇMİŞ.....188

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil Sayfa

1.1 Pestisitlerin Doğada Dönüşüm Mekanizması.....7
1.2 Atrazine Molekülünün Hidrolizi 10
1.3 Pestisitlerin Henry Sabitlerine Göre Bazı Özellikleri 16
1.4 Parathion'un Paraoxon'a Dönüşümü.....18
1.5 DDT'nin Anaerobik ve Aerobik Yollarla Degradasyonu 19
1.6 Bazı İnsektisit ve Herbisitlerin Toprakta Dayanım Süreleri 20
1.7 Bazlara Duyarlı Bazı Pestisitler 21
2.1 Kromatografik Analizlerde Kullanılan GC/MS 45
2.2 LC/MS-MS Cihaz Konfigürasyonu.....46
2.3 LC/MS-MS Sistemlerin Genel Yapısı.....47
2.4 LC/MS ve LC/MS-MS Sistemlerde İyonizasyon Kaynakları.....47
2.5 Atmosferik Basınç İyonizasyonu 49
2.6 Kromatografik Analizlerde Kullanılan LC/MS-MS Cihazı 49
2.7 Quadrupole Yapısı ve İyon Geçişleri 50
2.8 Ekstraksiyon İşlemi Sırasında Kullanılan FEP Tüpler.....54
2.9 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu.....55
2.10 Lineer Regresyona Göre Matriks Etkisinin Yorumlanması.....59
3.1 Pestisitler ve Analizlerinin Yapıldığı Cihazlar.....64
3.2 500 ng/ml Seviyesinde Bromophos Ethyl'e ait GC/MS İyon Kromatogramı (EIC) 67
3.3 Formothion'a ait (Q1=258.1 iyonu) Fragmentor Enerji Optimizasyonu.....69

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil Sayfa

3.4 Sulfotep'e Ait (Q1=323.1 iyonu) Fragmentor Enerji Optimizasyonu....69
3.5 Formothion'a Ait Collision Enerji Optimizasyonu....70
3.6 Sulfotep'e Ait Collision Enerji Optimizasyonu....71
3.7 LC-MS/MS'e Ait Alıkonma Zamanı ve Tarama Grupları İlişkisi....71
3.8 LC-MS/MS'e Ait Alıkonma Zamanı Yakın Olan Etken Maddelerin Teşhisi....72
3.9 100 ng/ml Konsantrasyondaki Etken Maddelerin LC-MS/MS'e Ait İyon Kromatogramı (EIC)....73
3.10 LC/MS-MS'te Matriks Etkisi....99
3.11 GC/MS'te Matriks Etkisi....106
4.1 Etken Maddelerin Quechers Metodu ile En İyi Teşhis Edildikleri Cihazlara Göre Gruplandırılması....119

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge Sayfa

1.1 Pestisitlerin Suda Çözünürlüğü 9
1.2 Bazı Pestisitlerin Çözünürlükleri ve Çevreye Yayılma Yüzdeleri Arasındaki İlişki 10
1.3 Pestisitlerin $K_{o/w}$ Cinsinden Gruplandırılması 11
1.4 Bazı Pestisitlere Ait Log K_{ow} Değerlerinin Sudaki Çözünürlükleri ile İlişkisi 12
1.5 Bazı Pestisitlere Ait BFC Değerleri 14
1.6 Bazı Pestisitlere Ait Henry(H) Değerleri 15
1.7 Bazı Pestisitlere Ait Çözünürlük, Buhar Basıncı, H' ve Yarılanma Ömürleri 17
1.8 2007 Yılına Ait Çeşitli Ürün Gruplarının Toplam İhracattaki Payları.....33
2.1 GC/MS'te Analizlenen Pestisitlerin Alıkonma Zamanı Grupları ve Teşhis İyonları.....43
2.2 GC/MS Koşulları.....44
2.3 pKa ve pH Eşitlikleri.....48
2.4 LC/MS-MS'te Analizlenen Pestisitlerin Alıkonma Zamanı Grupları ve Teşhis İyonları.....51
2.5 LC/MS-MS Çalışma Koşulları.....52
2.6 Farklı Cihazlarda Pestisit-Matriks İlişkisi.....60
2.7 Bazı Pestisitlerin Matriksli ve Çözgenli Kalibrasyon Eğrilerinin Gerikazanım Değerleri Üzerinden Karşılaştırılması 62

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge Sayfa

3.1 GC/MS'te Analizlenen Pestisitlerin Teşhis İyonları ve İyon Oranları 66
3.2 Çalışmada Kullanılan Etken Maddelere Ait Bazı Özellikler..... 67
3.3 LC/MS-MS'te Analizlenen Pestisitlerin Alıkonma Zamanı, Teşhis İyonları ve Oranları ile Optimum Collision Enerji ve Fragmentor Değerleri 72
3.4 Ürün Kategorisine Göre Temsili Matriksler..... 76
3.5 Etken Maddelerin LC/MS-MS'e ait LOD ve LOQ Hesaplamaları. 80
3.6 Etken Maddelerin GC -MS'e ait LOD ve LOQ Hesaplamaları .83
3.7 Çalışmada Kullanılan Cihazlara Göre LOD ve LOQ Değerlerinin Karşılaştırması..... 86
3.8 LC/MS-MS'te Domates Matriksine ait Kalibrasyon Eğrileri ve Korelasyon Katsayıları 88
3.9 LC/MS-MS'te Üzüm Matriksine ait Kalibrasyon Eğrileri ve Korelasyon Katsayıları 89
3.10 LC/MS-MS'te Çözgen Kullanılarak Hazırlanan Kalibrasyon Eğrileri ve Korelasyon Katsayıları 90
3.11 GC/MS'te Domates Matriksine ait Kalibrasyon Eğrileri ve Korelasyon Katsayıları 92
3.12 GC/MS'te Çözgen Kullanılarak Hazırlanan Kalibrasyon Eğrileri ve Korelasyon Katsayıları 91

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge Sayfa

3.13 GC/MS'te Üzüm Matriksine ait Kalibrasyon Eğrileri ve Korelasyon Katsayıları 93
3.14 Çalışmada Analiz Edilen Ürünlere ait Ülkemiz ve AB MRL Değerleri 108
3.15 Etken Maddelerin Farklı Ekstraksiyon Metotları ve Farklı Cihazlar Kullanılarak Elde Edilen Ortak Gerikazanım Değerleri 109
3.16 Tekrarlanabilirlik ve Tekrarüretilebilirlik Koşulları 110
3.17 Analiz Edilen Ürünlerin Yıllara Göre Dağılımları 111
3.18 LOQ Değerleri Üzerinde Etken Madde Tespit Edilen Örnekler 112

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simge/Kısaltma	Açıklama
AB	Avrupa Birliği
AOAC	Resmi Analitik Kimyacılar Birliği
APCI	Atmosferik Basınç Kimyasal İyonizasyon
APPI	Atmosferik Basınç Fotoiyonizasyon
CCPR	Pestisit Kalıntıları Kodeks Komitesi
DAD	Diod-Array Dedektör
EI	Elektron Impact
EIC	Ekstrakt İyon Kromatogramı
ESI	Elektrosprey İyonizasyon
FAO	Dünya Gıda ve Tarım Örgütü
FEP	Teflon Tüp
FT	Fourier Transform
GC/MS	Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi
HPLC	Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi
HPLC/QQQ-MS	Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi/TripleQuad Kütle Spektrometresi
HPLC-UV	Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi/ Ultraviyole Dedektör
IRAC	İnsektisit Dayanıklılığıyla Mücadele Komitesi
ISO	Uluslararası Standartlar Teşkilatı
IT	İyon Yakalama
LC/MS	Sıvı Kromatografisi/Kütle Spektrometresi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

LC/MS-MS	Sıvı Kromatografisi/Kütle-Kütle Spektrometresi
LOD	Tespit Limiti (Limit of Detection)
LOQ	Hesaplama Limiti (Limit of Quantitation)
MF	Matriks Faktör
MRL	Maksimum Kalıntı Limiti
PSA	Primer Sekonder Amin
PTV	Programlanabilir Sıcaklıklı Buharlaştırıcı Enjeksiyon Bloğu
RASFF	Gıda ve Yemlerde Hızlı Alarm Sistemi
SCAN	Kütle Spektrometresi Tarama Modu
SIM	Kütle Spektrometresi Seçici İyon Modu
TGK	Türk Gıda Kodeksi
TOF	Uçuş Zamanı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Farklı ekolojik bölgelere ve buna bağlı olarak çok zengin bir bitki çeşidine sahip olan ülkemizde ekonomik değere sahip 60'ın üzerinde kültür bitkisi yetiştirilmektedir. Bu bitkilerde ekonomik olarak zarara neden olan 450 civarında hastalık, zararlı ve yabancı ot çeşidi bulunmaktadır. Konvansiyonel tarım uygulamalarında birim alandan daha fazla ürün almak amacı ile çeşitli toprak işleme teknikleri, kaliteli tohum kullanılması, bilinçli gübreleme, sulama ve zirai mücadele gibi yöntemler uygulanmaktadır. Ancak zirai mücadelenin gerektiği şekilde yapılamaması durumunda, tüm bu çabalar boşa gitmekte ve hastalık, zararlı ve yabancı otların ürünlerde meydana getirdikleri kayıp % 35'in üzerinde olabilmektedir (Anon., 2006; Aydınoğlu ve ark., 2002; Er ve Zeki, 2005).

Farklı yapılara sahip olan pestisitler, II. Dünya savaşından sonra kullanılmaya başlanmış, hem yetiştirme hem de hasat sonrası uygulamalarla ürünleri hastalık ve zararlılara karşı korumayı amaçlayan, çoğu kimyasal olan maddelerdir. İlk üretildikleri ve kullanıldıkları zaman olağanüstü bir ilaç olarak algılanan pestisitlerin bilinçsiz ve kontrolsüz bir şekilde kullanımı, uygun olmayan yer ve koşullarda saklanması ve depolanması, ruhsatsız pestisitlerin kullanılması, uygulamalarda kişisel birtakım koruyucu önlemlerin alınmaması, hem insan sağlığını tehdit etmekte, hem de çevre bakımından çeşitli olumsuzluklara yol açmaktadır. İnsanları pestisit kalıntılarının zararlı etkilerinden korumak için, gıda maddelerinin üretiminden tüketimine kadar geçirdiği her safhada kontrol

altına alınması gerekmektedir. Tarımsal mücadelede kullanılan ve gıdalar yolu ile vücuda alınarak biriken pestisitler ve bunların kalıntılarının neden olduğu problemler bölgesel olmayıp, milletlerarası ticaret ile bütün dünyayı etkilemekte ve önemli ekonomik kayıplara da neden olmaktadırlar (Dığrak ve Özçelik, 1998; Ötleş ve Evcil, 2008a; Wang and Wotherspoon, 2007)

Pestisitlerin büyük bir kısmı uygulandıkları bitki, toprak ve su ortamında uzun süre bozulmadan kalabilen, canlıların bünyesinde birikebilen yapılardır. İdeal bir pestisitin;

- İstenmeyen zararlıyı kontrol edebilmesi,
- Hedef alınmayan canlıya zarar vermemesi yani seçici olması,
- Uygun bir zaman sürecinde ekolojik olarak kabul edilebilir ürünlere dönüşmesi,
- Uygulama alanında kalabilmesi,
- Çevrede birikme potansiyelinin olmaması gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir (Kumbur ve ark., 2005).

Kültür bitkilerine zarar veren hastalık etmenlerini, zararlılar ve yabancı otlar gibi organizmaları öldüren pestisitler faklı birtakım özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır. En yaygın olan sınıflandırma biçimi ise etkiledikleri canlı gruplarına göre sınıflandırma şeklidir. Buna göre pestisitler;

1 İnsektisitler (Böcekleri öldüren): klorlanmış hidrokarbonlular, organik fosforlular, karbamatlılar, sentetik pretroidler, bakteriler

2 Akarisitler (Akarları öldüren): amin ve hidrazin türevleri, kükürtlüler, organik kalaylılar
3 Nematisitler (Nematodları öldüren)
4 Mollusisit (Yumuşakçaları öldüren)
5 Rodentisit (Kemirgenleri öldüren)
6 Avisit (Kuşları öldüren)
7 Fungisit (Fungusları öldüren): bakırlılar, kalaylılar, kükürtlüler, dithiokarbamatlılar, benzimidazoller, piperazinler, triazoller
8 Bakterisit (Bakterileri öldüren)
9 Herbisit (Yabancı otları öldüren): benzimidazoller, karbamatlarlılar, anilidler, triazinler, uraciller
10 Algisit (Algleri öldüren)

olmak üzere sınıflandırılmaktadır (Karadağ, 2007). Pestisitler, kullanım amacına göre sınıflandırıldığında ilk sıraları insektisitler, herbisitler ve fungisitler oluşturmaktadır. Pestisitlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmalarında ise ana grupları organik klorlular, organik fosforlular, karbamatlar, doğal ve sentetik pretroidler oluşturmaktadır (Saner ve ark., 2007).

IRAC (Insecticide Resistance Action Committee) tarafından yapılan sınıflandırılma ise etken maddelerin etki mekanizmaları (mode of action, MoA) temeline dayandırılmıştır. Bu yolla insektisitlere karşı gelişen direnç de değerlendirmeye alınarak doğru etken madde seçimlerinin sağlanması, aynı zamanda da etkili ve sürdürülebilir bir insektisit veya akarisit uygulaması yönetim stratejisi geliştirilmesi hedeflenmiştir. Direnç, zararlı popülasyonunda etken maddeye karşı

gelişen kalıtsal değişiklik olup, etken maddenin tavsiye edilen seviyelerde uygulanmasına rağmen başarısız sonuçlar alınmasına neden olmaktadır. Zararlılarda direnç, genellikle insektisit veya akarisitlerin yüksek dozda veya yanlış uygulamaları sonucu oluşmaktadır (Anon., 2008a).

Pestisitler hayvansal organizmalara değişik yollarla girmektedirler. Bu süreçte de bazı hücre ve dokuların etkilenmesine, hatta ölümlerine neden olurlar. Aynı zamanda bazı doku ve organlar tarafından pestisitin bir kısmı tutularak, etkisinin azalması da mümkün olmaktadır. Canlılar pestisitleri bünyelerine üç yolla almaktadırlar. Bunlar ağız, deri ve solunum yollarıdır. Tüketilen besinlerle alınan pestisitler ağızda amilaz ve lipaz vb. enzimlerle karşılaşır ve bu enzimler etkili maddenin bir kısmını etkileyerek bazı metabolitlere dönüştürürler. Bu yolla oluşan ürünler etkili maddeden daha az veya daha çok zehirli ürünler olabilir. Deri yoluyla pestisite maruz kalan bir canlıda, etken maddenin bir kısmı deri yüzeyindeki kıl, tüy vb. yapılar tarafından tutulur, bir kısmı da deri tabakalarından geçerek sinir sistemine ulaşır. Solunum yoluyla alınan pestisitler ise difüzyon yolu ile kana geçerler ve bu yolla organlara ulaşırlar. Pestisitlerin organizmaya en hızlı girişi solunum yoluyla gerçekleşir (Karadağ, 2007).

Gereğinden fazla ve kurallara uyulmadan yapılan ilaçlamalar sonucunda, hasat edilen ürün üzerinde bir kısım ilaç kalmakta, bu da tüketilen gıdaların güvenliğini olumsuz yönde etkilemekte ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Yüksek dozda pestisit içeren gıdaların tüketilmesi sonucu oluşan zehirlenmeler akut veya kronik olarak

görülebilmektedir. Yapılan çalışmalarda, gıdalardaki pestisit kalıntılarının vücuda alımı ile ortaya çıkan kronik etkinin uzun vadede çeşitli akciğer hastalıkları, kanser, beyinde hasar, karaciğer ve böbreklerde nefrozlara sebep olduğu saptanmıştır. Teratojen, mutajen ve alerjen etkisi olan pestisitler de mevcuttur (Anon., 2006; Türköz ve Hışıl, 2008).

Üretimin kalitesinin ve miktarının artırılmasında sulama, gübreleme ve toprak işleme önemli olduğu kadar zirai mücadele de aynı oranda önem taşımaktadır. Ülkemizde hastalık, zararlı ve yabancı otlara karşı yılda ortalama 30-34 bin ton tarım ilacı kullanılmaktadır. Ülkemizin bazı bölgeleri ile bazı ürünlerde gereğinden fazla ve bilinçsiz olarak ilaç kullanımı olduğu da bilinmektedir. Dolayısıyla hatalı ilaç kullanımının insan sağlığı, hayvanlar, çevre ve doğal yaşam üzerine pek çok olumsuz etkileri bulunmaktadır. Pestisit kalıntılarının en önemli kaynağının tarım ürünleri olması nedeniyle 1960 yılında FAO ve WHO tarafından "Pestisit Kalıntıları Kodeks Komitesi" kurulmuş ve bu komitenin çalışmaları sonucu konu ile ilgili tanımlamalar yapılmış, bilimsel araştırma verilerine dayanılarak gıdalarda bulunmasına izin verilen Maksimum Kalıntı Limitleri (MRL) saptanmıştır (Er ve Zeki, 2005; Türköz ve Hışıl, 2008).

Günümüzde tarım ilaçlarının kullanımı tüm dünyada sıkı denetim ve kontrol altında yapılmaktadır. Başta Avrupa Birliği ülkeleri olmak üzere gelişmiş ülkelerin hemen hepsinde, tarımsal ürünlerde maksimum kalıntı limitlerine uyulup uyulmadığının kontrol edildiği kalıntı izleme programları uygulanmaktadır. Ülkemizde de bu konuda önemli adımlar atılmış olup, Avrupa Birliği'ne uyum çalışmaları kapsamında 2004

yılında Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü'nce denetim ve izleme çalışmaları başlatılmıştır. Tarım teşkilatları tarafından, tarım ürünlerinde zirai ilaç kalıntılarının önlenmesi amacıyla alınması gereken tedbirler ile ilgili kullanıcıyı bilinçlendirme çalışmaları yapılmaktadır. Ancak halen çiftçilerimizin birçoğu, ürünlerin ambalajında bulunan kullanım kurallarına uymamakta, fazla dozda ilaç kullanmakta, ilacı ruhsatlı olmadığı bitkide kullanmakta ve bekleme süresi dolmadan ürünü hasat edip pazara sunabilmektedir (Anon., 2006; Türköz ve Hışıl, 2008). Bu durum, özellikle ihracat amaçlı ürünlerin yurtdışından geri dönmesine ve ülkemiz açısından önemli ekonomik kayıplara neden olmaktadır.

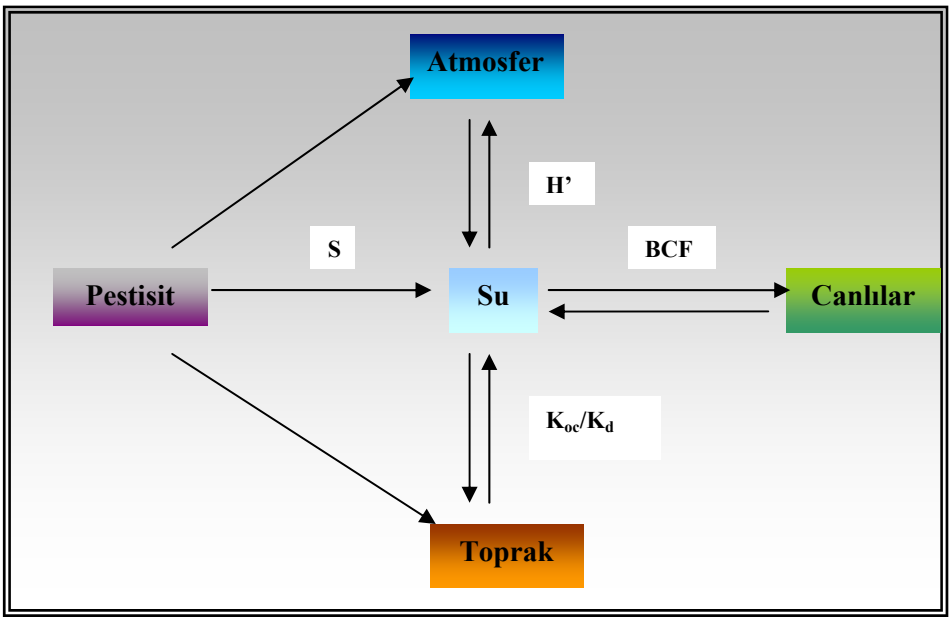
İnsan sağlığının, çevrenin ve doğanın korunması ön planda olduğu günümüzde, zirai mücadelenin de bu önceliklerin dikkate alınarak yapılması gerekmektedir. Bu da ancak biyolojik mücadele başta olmak üzere, kimyasal mücadeleye alternatif yöntemler ve entegre mücadele uygulamak suretiyle sağlanabilmektedir. Alternatif mücadele yöntemleri ile kontrol altına alınabilen hastalık, zararlı ve yabancı otlara karşı, kimyasal mücadele tavsiye edilmemektedir. Fakat kimyasal mücadelenin yapılması zorunlu olan durumlarda da insanlara ve çevreye yan etkileri düşük, çevre dostu ve spesifik ilaçların seçilmesine dikkat edilmelidir (Er ve Zeki, 2005).

Bu çalışmada 2007 ve 2008 yıllarında ihracat amaçlı olarak yetiştirilmiş çeşitli sebze ve meyvelerin pestisit kalıntı düzeyleri, son derece gelişmiş GC/MS ve LC-MS/MS cihazları kullanılarak analiz edilmiş ve aynı zamanda çeşitli matriksler ile pestisit etken maddelerinin etkileşimleri incelenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1 Pestisitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Tarımsal ürünlerin üretiminde zararlı organizmaların gelişimini önlemek, bu zararlıları yok etmek, engellemek veya azaltmak için yapılan uygulamalar sırasında pestisitler çeşitli yollarla havaya, suya ve toprağa karışmakta, bazı ürünlerde ise kalıntı olarak kalmakta veya çeşitli dokularda birikme eğilimi göstermektedirler. Ortamlardaki bu davranışlarının açıklanmasında birtakım karakteristik bilgilerin, bunun yanında transfer mekanizmasının, uygulandığı alanın coğrafi durumunun ve etken maddenin fizikokimyasal özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Verilerin bu denli kompleks oluşu ise bilim adamlarını, pestisitlere ait birtakım özellikleri kullanarak, bir sonraki adımı yorumlamaya sevk etmektedir. Şekil 1.1 de pestisit etken maddelerinin hangi fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak hangi yönde hareket ettikleri gösterilmektedir. Pestisitlerin çözünürlükleri (S), buhar basınçları (P_{vp}), organik karbon adsorpsiyon katsayısı (K_{oc}/K_d), oktanol-su partitisyon katsayısı (K_{ow}), biyokonsantrasyon faktörü (BCF), toprakta tutunma katsayısı (Kd) ile parçalanma süreleri ($t_{1/2}$) bu özelliklerin başında gelmektedir (Anon., 2007b; Türköz ve Hışıl, 2008).



Şekil 1.1. Pestisitlerin Doğada Dönüşüm Mekanizması (Linde, 1994)

Tarım ilacının, tarlada hedef organizmaya uygulanması sırasında, ilacın büyük bir kısmı çevreye karışmaktadır. Burada özellikle ilacın havada sürüklenmesi sonucunda yakın yerlerdeki ormanlar, su birikintileri ve toprak, kirliliğe maruz kalmaktadır. Ayrıca pestisit uygulanmasından sonra, hedeften buharlaşmalar olabilmekte, buharlaşma miktarı bazı tarım ilaçlarında % 70'e kadar çıkabilmekte, hatta sıcak bölgelerde bu oran daha da artabilmektedir (Turgut ve ark., 2007). Örneğin 15 mg/cm^2 düzeyinde havadan gerçekleştirilen bir Parathion uygulamasının ardından yapılan analizde, bitki yapraklarında etken madde düzeyi 0.1 mg/cm^2 olarak tespit edilmiştir. Bu da uygulanan etken maddenin yaklaşık % 98'inin yapraklara ulaşmadığını, havaya ve toprağa yayıldığını göstermektedir (Linde, 1994).

Pestisitler uygulanmalarının hemen ardından çevrede sedimentasyon, adsorpsiyon ve buharlaşma gibi yollarla yayılırlar. Parçalanma ve dönüştürülmeleri ise farklı kimyasal ve/veya biyolojik süreçlerle gerçekleşir. Kimyasal süreçler genellikle su ve atmosferde yükseltgenme, indirgeme, hidroliz ve fotoliz, biyolojik prosesler ise toprak ve yaşayan canlılar üzerinden yükseltgenme, indirgeme, hidroliz ve birleşme reaksiyonları şeklinde gerçekleşmektedir (Linde, 1994).

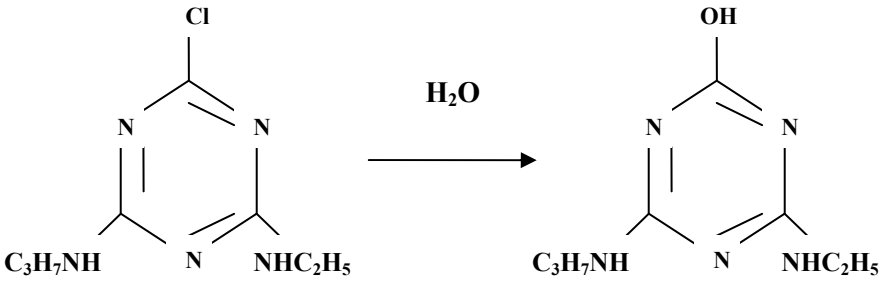
Çözünürlük, (S): Etken maddenin suda çözünebilen miktarının ölçüsüdür. Genellikle ppm veya ppb cinsinden ifade edilir. Bir kimyasalın sudaki çözünürlüğünün biliniyor olması, onun çevredeki dağılım şeklinin ve parçalanma sürecinin tahminlenmesinde büyük önem taşır. Örneğin, yüksek çözünürlüğe sahip bir kimyasal suda birikme eğilimi gösterecek ancak toprak ve organizmalarda adsorbe olmayacaktır. Pestisitlerin çözünürlüğünü moleküllerin polaritesi, hidrojen bağı oluşturma kabiliyetleri, molekül büyüklüğü, sıcaklık, pH ve simetri gibi birçok faktör etkilemektedir (Hornsby et al., 1996; Linde, 1994).

Çizelge 1.1. Pestisitlerin Suda Çözünürlüğü (Anon., 2007b)

Pestisit	**Su ve Toprak**
Düşük Çözünürlük	Toprakta birikme eğilimi yüksek
Yüksek Çözünürlük	Yer altı ve yüzey sularına karışma

Yüksek çözünürlüğe sahip olan pestisitler toprakta veya canlı organizmalarda birikme eğiliminde olmadıklarından parçalanma süreçleri

hidroliz ile gerçekleşmektedir. Aşağıdaki şekilde Atrazine molekülünün hidroliz reaksiyonu verilmektedir (Linde, 1994).



Şekil 1.2. Atrazine Molekülünün Hidrolizi (Linde, 1994)

Pestisitlerin çözünürlüğüne bağlı olarak çevrede dağılım oranlarına ilişkin örnek çizelge aşağıda verilmektedir.

Çizelge 1.2. Bazı Pestisitlerin Sudaki Çözünürlükleri ve Çevreye Yayılma Yüzdeleri Arasındaki İlişki (Linde, 1994)

		% Çevrede Dağılım		
Kimyasal	**Çözünürlük (ppm)**	**% Toprak Çökelti**	**% Su**	**% Canlı**
DDT	0.003	98.6	1.31	0.081
Chlorpyrifos	0.3	75.3	24.7	0.020
Lindane	10	39.4	60.6	0.011
2,4-D	900	3.16	96.8	0.0003

Oktanol/Su Partitisyon Katsayısı ($K_{o/w}$): Birbirine karışmayan iki çözgen içerisindeki dağılımı ifade eder.

$$K_{o/w} = \frac{\text{Oktanol Fazdaki Konsantrasyon}}{\text{Su Fazdaki Konsantrasyon}}$$

Organik kimyasalların $K_{o/w}$ değerleri oldukça büyük rakamlara ulaştığından, genellikle log $K_{o/w}$ şeklinde ifade edilmektedir. Değeri (-3)-(+7) arasında değişmektedir. $K_{o/w}$ değeri, pestisitin polaritesi ve yağ dokuda dağılabilirliği hakkında bilgi verir. Yarılanma ömrü ve $K_{o/w}$ değeri yüksek olan pestisitler, yağ dokularda birikirler ve gıda zincirine dahil olurlar. Moleküllerin polaritesi $K_{o/w}$ değerini etkilemekte olup, polaritesi yüksek olan pestisitler daha düşük $K_{o/w}$ değerine sahiptirler. Aynı şekilde molekülün yüzey alanı, kaynama noktası, molekül ağırlığı ve yoğunluğu arttıkça $K_{o/w}$ değeri de artmaktadır (Anon., 2007b; Linde, 1994).

Çizelge 1.3. Pestisitlerin $K_{o/w}$ Cinsinden Gruplandırılması (Anon., 2007b)

$K_{o/w}$ (Pestisitin yağ dokuda birikmesi)	**Pestisit**
Yüksek	Pestisit sıkıca tortu organik materyaline tutunabilir. Hayvansal yağ dokuda birikebilir.
Düşük	Organik materyale tutunmayabilir Yüzey sularında ve havada bulunabilir. Yer altı sularına karışma potansiyeli yüksektir.

Çizelge 1.4. Bazı pestisitlere Ait Log $K_{o/w}$ Değerlerinin Sudaki Çözünürlükleri ile İlişkisi (Linde, 1994)

Kimyasal	**Log $K_{o/w}$**	**Sudaki Çözünürlük (ppm)**
Methyl Bromide	-	9200
Dicamba	0.48	6100
Aldicarb	0.7	6000
Simazine	1.9	5
Atrazine	2.30	33
Carbaryl	2.5	110
Lindane	3.7	10
DDT	6.11	0.003

Organik Karbon Adsorpsiyon Katsayısı (K_{oc} /K_d): Bu sabitler toprak ve sıvı çökeltilerde pestisit birikimi derecesini ifade etmede kullanılmaktadırlar. Daha önce de belirtildiği gibi polar karakterli pestisitler sulu ortamlara ilgi gösterirken, hidrofobik karakterli pestisitlerde ise durum tam ters yönde gelişmektedir. Kd sorpsiyon katsayısı olup, toprakta adsorbe olan kimyasal miktarının, suda adsorbe edilen kimyasal miktarına oranıdır. Koc ise toprağın organik madde içeriğinin adsorplayabileceği kimyasal miktarını belirtmektedir.

$$K_d = \frac{\text{Kimyasalın Topraktaki Konsantrasyonu}}{\text{Kimyasalın Sudaki Konsantrasyonu}} \qquad K_{oc} = \frac{Kd*100}{\%\text{Organik Karbon}}$$

Pestisitlerin çoğunluğu non-polar yapıda bulunduğu için toprağın organik karbon içeriği, bu pestisitlerin tutulmasında önemli derecede etkilidir (Anon., 2009c; Linde, 1994) .

Biyokonsantrasyon Faktörü (BCF): Biyokonsantrasyon faktörü organizmalarda ne kadar kimyasalın birikebileceğini ifade eden bir kavramdır. EPA tarafından yapılan bir tanıma göre biyokonsantrasyon faktörü organizmadaki kimyasal konsantasyonunun sudaki kimyasal konsantrasyonuna oranıdır (Anon., 2009e).

$$BCF = \frac{\text{Kimyasalın Canlıdaki Konsantrasyonu}}{\text{Kimyasalın Sudaki Konsantrasyonu}}$$

BCF, birimsiz bir sayı olup değeri 1 ile 10^6 arasında değişmektedir. BCF hesaplaması temeli denge reaksiyonlarına dayanmaktadır. Örneğin bir su/balık sisteminde BCF değeri 110 olan atrazine molekülü incelenirse, balık ortamdan su ile aralarında 110 oranına ulaşana dek atrazine absorbe edecektir. Sistem dengeye ulaştığında ise balığa etken madde geçişi tamamlanacaktır. Polar moleküllerin apolar moleküllere göre suda çözünme eğilimleri daha yüksek olduğu için, dokularda birikme eğilimleri oldukça düşüktür. Buna karşın apolar yapıda olanlar ise yağlı dokularda birikme eğilimi gösterirler (Linde, 1994).

Yüksek BCF değerine sahip kimyasallar, organizmalarda çeşitli dokularda birikerek gıda zincirine dahil olurlar. Organizmaya kimyasal alınması ile birlikte, biyolojik sistem bu molekülü suda çözünebilen

parçalara ayırıp uzaklaştırma yönünde harekete geçer. Bu parçalanma işlemi bazen kimyasalın su ile birlikte atılmasına olanak sağlarken, bazen de belirli aşamaya kadar yürüyen metabolizma, bazı enzimlerin ortamda bulunmaması nedeniyle tamamlanamaz. Bu aşamada oluşan moleküllerin organizmalarda birikmesi söz konusu olabilmektedir. Organizma tarafından ana molekül metabolize olurken, bu molekülün konsantrasyonunun azalması ile kimyasal transferi tekrar başlayarak denge kurulana kadar bu geçiş devam eder (Linde, 1994).

Çizelge 1.5. Bazı Pestisitlere Ait BFC Değerleri (Linde, 1994)

Pestisit	**BCF**	**Pestisit**	**BCF**
Aldicarb	2	Atrazine	110
DBCP	13	Lindane	169
Carbaryl	46	DDT	29700
Simazine	100		

Buhar Basıncı (P_{vp}): Buhar basıncı, bir kimyasalın buharlaşma oranı ile ilgili bir kavramdır. Aynı zamanda bir kimyasalın uygulandığı alanda kalacağı ya da transfer olarak daha geniş alanlara yayılabileceğinin de göstergesidir. Buhar basıncı gaz halindeki kimyasalın yüzeye (su, toprak, vb.) uyguladığı basınç olarak tanımlanmaktadır. Oda sıcaklığında bu değer 10^{-5} ile 300 mmHg arasında değişmektedir (Anon., 2009f; Linde, 1994).

Yüksek buhar basıncına sahip pestisitler, çevrede hızla yayılma özelliği gösterirler. Düşük buhar basıncına sahip olanlar ise, suda çözünürlükleri de yüksek olduğu durumlarda, sınırlı alanlarda sularda, suda çözünürlükleri düşük olduğu durumlarda ise toprakta ve organizmalarda birikmeye neden olurlar (Anon., 2009f; Linde, 1994).

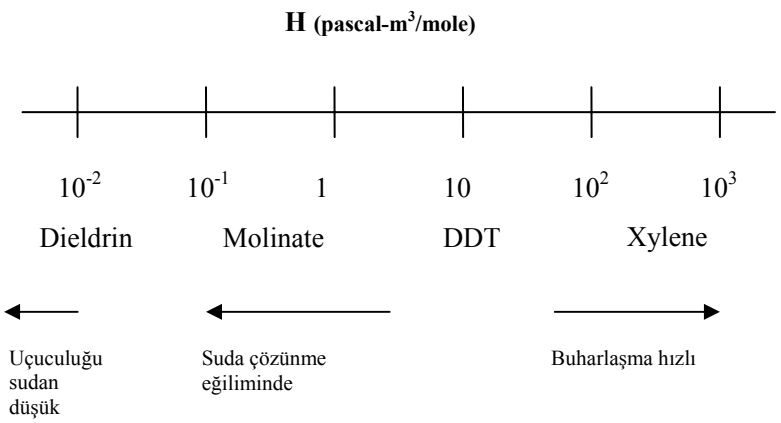
Henry Sabiti (Henry Law Constant, HLC): Henry sabiti, kimyasalın havadaki konsantrasyonunun sudaki konsantrasyonuna oranı şeklinde tanımlanmaktadır. Yüksek HLC değerine sahip etken maddeler sudan buharlaşarak havaya karışırlar ve geniş alanlara dağılırlar. Düşük HLC değerine sahip olanlar ise sularda ve toprakta birikme eğilimi gösterirler. Havaya karışan düşük HLC değerli pestisitler, sis ve yağmura transfer olarak tekrar yeryüzüne inerler (Rice et al., 1997).

$$H' = \frac{\text{Kimyasalın Gaz Fazdaki Konsantrasyonu}}{\text{Kimyasalın Sıvı Fazdaki Konsantrasyonu}} \qquad H = \frac{\text{Kimyasalın Buhar Basıncı}}{\text{Kimyasalın Çözünürlüğü}}$$

Henry sabiti H' ve H olmak üzere iki şekilde ifade edilmektedir. Bunlardan, H sabiti birimi Pa-m^3/mol veya atm-m^3/mol, H' ise birimsizdir.

Çizelge 1.6. Bazı Pestisitlere Ait Henry(H) Değerleri (Linde, 1994)

Pestisit	**H (Pa-m^3/mol)**	**Pestisit**	**H (Pa-m^3/mol)**
Atrazine	0.00029	Chlorpyrifos	1.75
Parathion	0.012	DDT	2.36
Dicamba	0.027		



Şekil 1.3. Pestisitlerin Henry Sabitlerine Göre Bazı Özellikleri

Uçuculuk: Islak veya kuru yüzeylerden havaya doğru gelişen bir transfer mekanizmasıdır. Bu mekanizma akış (birim yüzey alanından havaya olan kimyasal transferi miktarı; μg/cm^2.hr, μg/cm^2.sec) veya yarı ömür (kimyasal madde miktarının yarısının havaya karışması için geçen süre) kullanılarak ifade edilmektedir.

Kimyasalın uçuculuğu ve havaya karışma oranı çeşitli fiziksel, kimyasal ve çevresel koşullara bağlıdır. Ortamda rüzgar olması ve sıcaklık artışı, havaya karışan kimyasal madde miktarını arttırmaktadır. Ancak hava sıcaklığı, topraktaki suyun buharlaşması ile bazı pestisitlerin toprağa daha çok bağlanarak birikmelerine neden olabilmektedir.

Pestisitlerin kimyasal özellikleri de uçuculuk dereceleri ile yakından ilişkilidir. Eğer etken madde non-polar bir yapıda ise toprak ve su yüzeyine hareket eder. Ancak buradan havaya karışma oranı onun kimyasal yapısına bağlı olarak değişkenlik gösterir. Molekül ağırlığının

artması, uçuculuğun azalmasına neden olmaktadır (Anon., 2009g; Linde, 1994).

Çizelge 1.7. Bazı Pestisitlere Ait Çözünürlük, Buhar Basıncı, H' ve Yarılanma Ömürleri (Linde, 1994)

Pestisit	Çözünürlük, mg/L	Buhar Basıncı, Pa	H'	$t_{1/2}$ saat
Chlorpyrifos	1.1	$2.5*10^{-3}$	$3.3*10^{-3}$	72
Lindane	7.3	$1.2*10^{-3}$	$2.2*10^{-5}$	16.8
DDT	$1.2*10^{-3}$	$1.3*10^{-5}$	$1.7*10^{-3}$	1008
Methyl Bromide	$1.3*10^{4}$	$1.8*10^{5}$	0.56	3.1

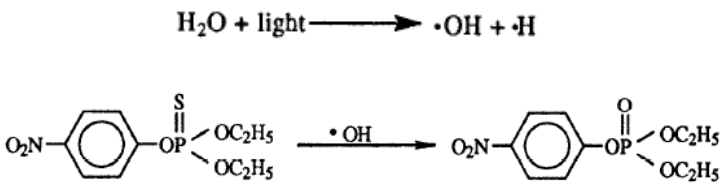
2.2 Pestisitlerin Bozunma Mekanizmaları

Çok çeşitli pestisit etken maddeleri, uygulanmalarının ardından havaya karışmakta ve havada iki ana bozunma mekanizması pestisitlerin parçalanmalarına neden olmaktadır. Bunlar fotokimyasal reaksiyonlar ve serbest radikal reaksiyonlarıdır. Fotokimyasal reaksiyonlar suda veya havada gerçekleşebilen ve güneş ışığı tarafından yönetilen reaksiyonlardır. Bozunma reaksiyonları sonrasında asıl bileşikten daha çok veya daha az toksisitede yeni ürünler oluşabilmektedir (Linde, 1994).

Güneş ışığı fotonlar şeklinde yayılır. Bu ışın demeti enerjileri pestisitler tarafından absorplandığında kimyasal bağlar kırılır. Pestisitlerin parçalanmaları genellikle güneşten gelen % 4 oranındaki 290-400 nm dalga boylu ışınlar tarafından gerçekleştirilmektedir. 290 nm'nin altındaki dalga boyları ozon tarafından filtre edilirken, 400 nm

üzerindekiler ise bu bağları kırabilecek kapasitede enerji yoğunluğuna sahip değillerdir (Linde, 1994).

İkinci tip bozunma reaksiyonu da fotonların havada bulunan diğer moleküller ile etkileşimlerinin ardından oluşan serbest radikallerin pestisitlerle reaksiyona girmeleri şeklindedir (Linde, 1994).



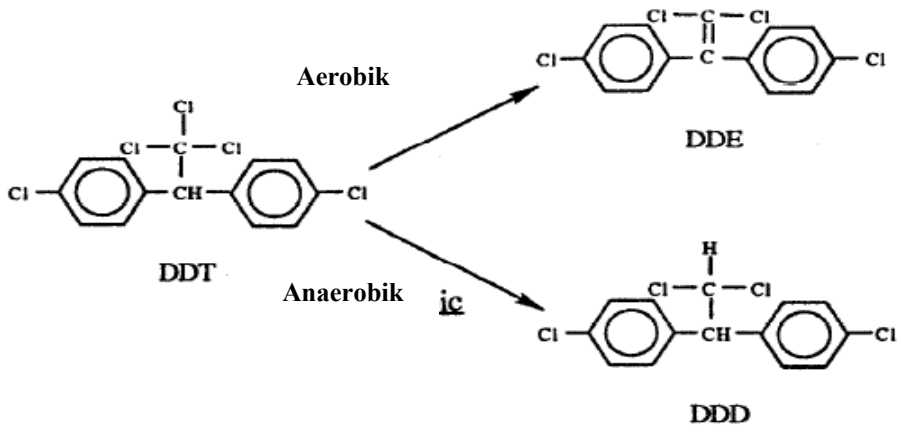
Şekil 1.4. Parathion'un Paraoxon'a Dönüşümü

Bozunma mekanizmaları güneş ışığı ile direkt bağlantılı olduğu için, gün ortasında güneş ışınları yeryüzüne ulaşırken daha az yol kat etmekte, böylece bu ışınlar ozon tarafından daha az filtre edilmekte, dolayısıyla daha fazla fotokimyasal reaksiyon gerçekleşmektedir. Fotokimyasal bozunma reaksiyonları, sıcaklık artışı ile birlikte artmaktadır (Linde, 1994).

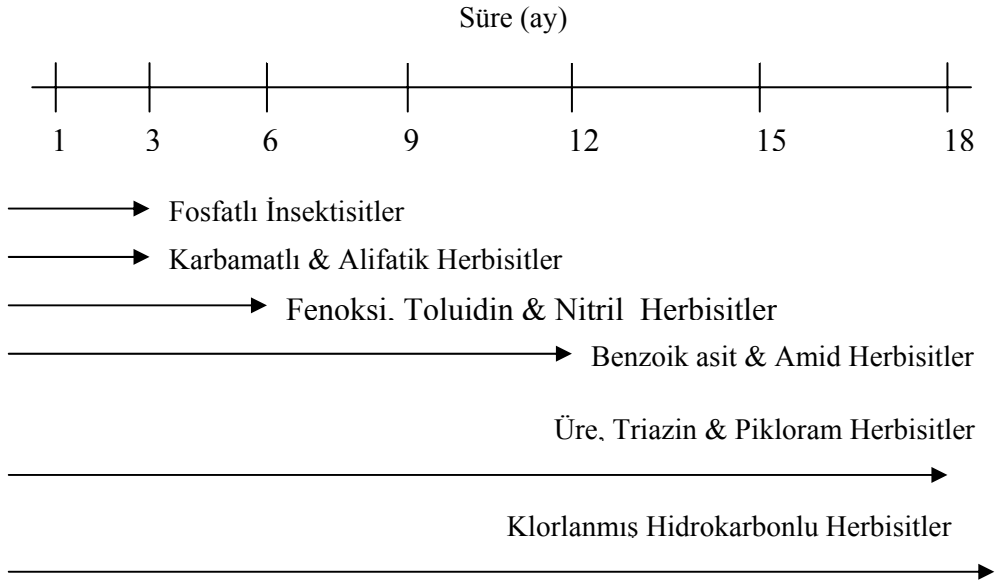
Pestisitlerin bozunma mekanizmalarından biri de mikrobiyal yolla geçekleşen bozunmalardır. Bu süreç, kimyasalların hücre duvarlarından geçerek adsorbe edilmesi ile CO_2, H_2O ve mineral tuzlara kadar parçalanmasını içermektedir. Ancak daha gelişmiş canlılarda, örneğin balıklarda, kimyasalların parçalanma işlemlerinde mineralizasyon

aşaması gerçekleştirilememektedir. Enzimler bu parçalanma işlemlerinde aktif olarak rol almakta ve sonuç ürünler ana molekülden daha çok veya daha az toksik olabilmektedir. Bakteriler pH>5.5 olan toprak ve sularda, küfler ise daha çok asidik ortamlarda yıkım işlemini gerçekleştirirler (Linde, 1994).

Ortam koşulları da prosesin aerobik veya anaerobik bir yıkım süreci olacağını etkiler. Toprak üst yüzeyinde daha çok aerobik yıkımlar gözlenirken, toprağın alt kısımlarında ve sularda, ortamda daha az oksijen bulunması nedeniyle anaerobik yıkımlar gözlenmektedir (Linde, 1994).



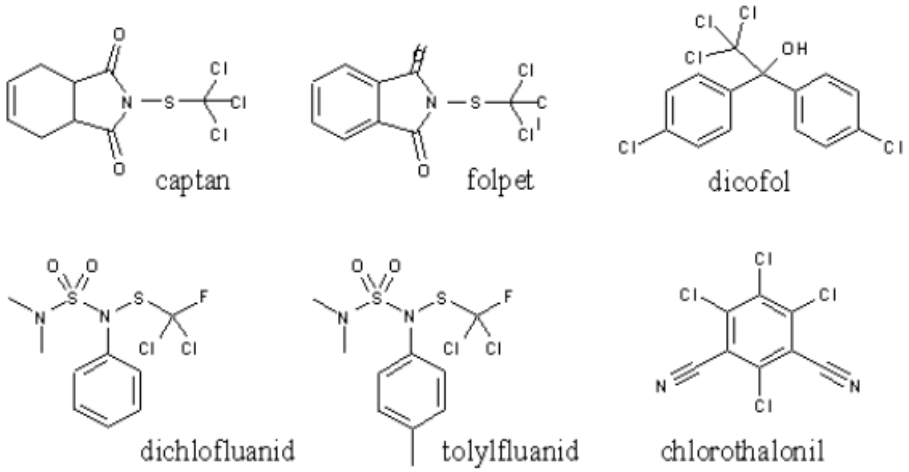
Şekil 1.5. DDT'nin Anaerobik ve Aerobik Yollarla Degradasyonu (Linde, 1994)



Şekil 1.6. Bazı İnsektisit ve Herbisitlerin Toprakta Dayanım Süreleri (Linde, 1994)

Ortam pH'sı hem baza hem de aside duyarlı pestisitler için oldukça önemli bir parametredir. Şekil 1.6'da görülen pestisitler baza duyarlı olup pH artışı durumlarında hızla bozunmaktadırlar. Buna göre stok çözeltilerinde % 0,1 lik asetik asitli asetonitrilin bulunması, bu problemli pestisitlerin analiz öncesi bozunmalarının engellenmesine olanak sağlar. Çoklu kalıntı izleme çalışmalarından ise sınırlı sayıdaki pestisitin asidik ortamlarda bozunduğu bilinmektedir. Aside duyarlı bir pestisit olan pymetrozine için ideal ekstraksiyon ortamının pH:6-7 olduğu önceki çalışmadan bilinmektedir. Şekil 1.6'da yer alan sorunlu pestisitler için ise ideal ortam pH<4 olarak tanımlanmaktadır. Lehotay ve ark. (2005b) tarafından yapılan bir çalışmada ara bir değer olan pH:4-5'te hem pymetrozine için iyi bir geri kazanım değeri yakalanmış (>70%) hem de

baza duyarlı pestisitler için yeterli stabiliteyi sağlayan bir ortam oluşturulmuştur.



Şekil 1.7. Bazlara Duyarlı Bazı Pestisitler (Lehotay et al., 2005b)

2.3 Pestisit Analiz Yöntemleri

20. yüzyılın ortalarından itibaren yaygın olarak kullanılmaya başlanan pestisitler, 100'den fazla gruba sahip kimyasal maddelerdir. Karbamatlar, organik fosforlular, organik klorlular, pyrethroidler, sulfonilüreler ve triazinler bu gruplardan bazılarıdır. Pestisitler bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre de gruplandırılabilmektedirler. Pestisitler asidik, bazik ve nötral, uçucu olanlar ve olmayanlar, aynı zamanda halojen içeren, fosforlu, kükürtlü ve azotlu olanlar şeklinde de sınıflandırılabilir. Bu heteroatomlar, pestisitlerin hangi yöntemle teşhis edileceklerinin de belirlenmesi açısından önem taşır. Bu farklılıklar, tüm pestisitlerin analiz edilebileceği evrensel bir metodun geliştirilmesinde ciddi sıkıntılara yol açmaktadır (Alder et al., 2006).

Bitki dokusunda veya toprakta absorbe/adsorbe edilen ve dolaşımda olan pestisit kalıntıları 3 farklı formda bulunabilmektedir. Serbest kalıntı şeklinde bulunanlar, ekstraksiyon metotları ile bulundukları ortamdan kolayca ekstrakte edilebilmektedirler. Ancak, bitki veya toprağa geri dönüşsüz bir biçimde bağlananlar ise bu yöntemlerle bulundukları ortamdan ekstrakte edilememektedirler. Bunlardan farklı olarak, ekstrakte edilebilen fakat bitkinin doğal dokularına birleşip bağlı olan kalıntılar da bulunmaktadır. Bu kalıntılar bitkilerde lignin, karbonhidrat ve protein kısımlarına, toprakta ise organik maddelere, humik asit, fulvik asit ve humin kısımlarına bağlı kalmaktadır ve pestisit uygulamasından sonra geçen süreye bağlı olarak bağlı kalıntı düzeyi % 10-93 arasında değişmektedir (Tiryaki, 2003).

Pestisitlerin farklı fizikokimyasal özelliklere sahip olmalarından dolayı çeşitli kromatografik tekniklerle kalitatif ve kantitatif tayinleri yapılabilmektedir. Bu anlamda genellikle gaz kromatografisi (elektron yakalama dedektörü, alev iyonizasyon dedektörü, azot-fosfor dedektörü ve kütle dedektörü) ve sıvı kromatografisi (ultraviyole, DAD, floresans, elektrokimyasal ve kütle dedektörü) kullanılmaktadır. Apolar ve orta dereceli polar pestisitlerin teşhisleri genellikle gaz kromatografisi (tek veya çiftli quadrupole sistemler) kullanılarak gerçekleştirilir. Polar karakterli pestisitlerin teşhisi ise genellikle sıvı kromatografisi kullanılarak yapılmaktadır. Son dönemde HPLC/QQQ-MS sistemler ile bu grup pestisitlerin analizleri çok çeşitli ve karmaşık matrikslerden daha seçici ve hassas olarak yapılabilmektedir (Lesueur et al, 2008; Rodrigues et al., 2007; Wang and Wotherspoon, 2007). GC/MS ve LC/MS/MS

sistemler birlikte kullanıldıklarında yüzlerce pestisitin analizlenmesine imkân tanır. Analitik sonuçları karşılaştırıldığında, her iki sistemde de analizlenebilen pestisitlerin LC/MS/MS'te analizleri tercih edilmektedir (Hiemstra and Kok, 2007).

Pestisit kalıntılarının analiz edilmesinde genellikle kromatografik yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerin başarısı, kullanılan ekstraksiyon yöntemi ile kalıntının ekstraksiyon çözücüsüne geçirilebilme derecesine bağlıdır. Kromatografik tekniklerin radyoizotop izleme tekniği ile kombine edilmesi ile hassas bir şekilde hem kalitatif, hem de kantitatif kalıntı analizi yapılabilmektedir. Ayrıca bu teknikle pestisitlerin bitkide, toprakta, hayvanlarda ve suda hedef olmayan organizmalardaki davranışları veya metabolizma bilgileri elde edilebilmektedir (Tiryaki, 2003).

Pestisit kalıntı analizlerinde en etkili yaklaşım çoklu kalıntı analizleridir. İlk çoklu kalıntı analiz metodu Mills (1963) tarafından geliştirilmiş ancak aşırı polar pestisitlerin ekstraksiyonunda yetersiz kalmıştır. Luke ve ark. (1978) ile Spech ve Tilkes (1980) tarafından, orta derecede polar pestisitlerin yüksek oranda geri kazanımını sağlayan bir metot yayınlanmıştır ve Luke metodu AOAC resmi metodu olarak yayınlanmıştır (Türköz ve Hışıl, 2008).

1990 yılında Arthur ve Pawlzyn tarafından geliştirilmiş SPME metodu, polimerik bir bileşikle kaplı kapiller silikanın solüsyon haline getirilmiş örneğe daldırılması ve bu fibere adsorplanan pestisitlerin gaz

kromatografisine transferi prensibine dayanmaktadır. Bu bileşikler enjeksiyon bloğunun yüksek ısısında desorbe olmakta ve bu yolla analiz edilmektedirler. Metod oldukça hızlı olup, uygulaması basit ve organik çözgene ihtiyaç duymamaktadır. Meyve suları ve meyveler gibi sulu solüsyona dönüştürülebilen ürünlerde pestisit analizlerinde bu metot kullanılmakta, tarımsal ürünlerde ve karmaşık matrikslerde pestisit analizlerinde ise uygulanamamaktadır (Simplicio and Boas, 1999).

Yine son dönemde oldukça yaygın olarak kullanılan Quechers metodunun farklı formları Lehotay ve ark. tarafından 2005 ve 2007 yıllarında AOAC metodu olarak yayımlanmıştır (Lesueur et al., 2008; Türköz ve Hışıl, 2008). Quechers metodunun diğer geleneksel pestisit analiz metotlarına karşı bazı avantajları bulunmaktadır.

- Farklı polaritede ve uçuculuk değerlerine sahip pestisitlerde yüksek geri kazanımlar (>% 85) elde edilmiştir.
- İç standart kullanımı ile ürünlerin su içerikleri nedeniyle oluşabilecek hacimsel hataların önüne geçilerek, doğruluğu ve kesinliği yüksek sonuçlar elde edilmiştir.
- Analiz süresinin oldukça kısa olmasının yanında, aynı anda birden fazla numunenin çalışılmasına da olanak sağlamaktadır.
- Çözgen tüketimi ve atık oluşumu oldukça düşük düzeyde kalmaktadır.
- İşgücü açısından bakıldığında maliyeti oldukça düşüktür.
- Sınırlı alanda, sınırlı ekipmanla ekstraksiyona imkan tanır (Lehotay et al., 2005a).

Quechers metodunda tek tip çözgen ile hem polar hem de apolar karakterli pestisitlerin ekstraksiyonu gerçekleştirilmekte, aynı zamanda ilave bir konsantre etme işlemine ihtiyaç duyulmadan, hem GC/MS hem de LC/MS-MS ile analiz yapılabilmektedir (Lehotay et al., 2005a).

Lehotay ve ark. tarafından 229 pestisit quechers metodu ile GC/MS ve LC/MS-MS kullanılarak analiz edilmiştir. Marul ve portakalın kullanıldığı bu çalışmada, matrikslere 10-100 ng/g düzeyinde pestisit standardı enjekte edilmiş ve örnekler quechers metodunun sodyum klorür kullanılan şekli ile analiz edilmiştir. Tüm etken maddelerde, bunlardan 11'i için ise en az 1 matriks türünde geri kazanım değerleri % 70-120 arasında değiştiği belirlenmiştir. 206 etken madde için ise % 90-110 geri kazanım değerleri elde edilmiştir (Lehotay et al., 2005a).

Çalışmada incelenen 229 pestisitin 144 tanesi LC/MS-MS'te, 144 tanesi GC/MS'te, 59 tanesi ise her iki cihazda da analiz edilmiştir. Bu 59 pestisitin 21 tanesi, hem GC hem de LC de aynı kalitede analizlenebilirken, acephate, methamidophos, omethoate, monocrotophos, dimethoate, dichorvos, oxadixyl, pyridaben gibi bazıları ise LC/MS-MS'te daha iyi teşhis edilebilmişlerdir. Marulda 11, portakalda ise 22 etken madde GC/MS'te 10 ng/g seviyesinde teşhis edilemezken, LC/MS-MS'te teşhisi mümkün olmuştur (Lehotay et al., 2005a).

Lehotay ve ark. tarafından (2005b) quechers metodunun buffer kullanılan farklı bir versiyonu geliştirilmiş ve bir önceki çalışmaya paralellik açısından diğer pestisitlerin var olan durumunu

kötüleştirmeden, folpet, dichlofluanid, chlorthalonil ve pymetrozin gibi bazı sorunlu pestisitlerin geri kazanım değerlerinin yükseltilmesi hedeflenmiştir. Buna göre, orijinal örneğin pH değerinden bağımsız olarak buffer kullanımı ile ekstraksiyonda asetonitrilli kısımda pH<4 ve sulu fazda ise pH>5 değerleri elde edilmiştir. Bu durumun hem aside hem de baza duyarlı pestisitlerin geri kazanım değerlerini arttırdığı görülmüştür.

Önceki çalışmada bazik karakterli bir pestisit olan pymetrozine'in portakal matriksinde gerikazanımı % 20-49 aralığında olurken, bazlara duyarlı pestisitlerden captan ve folpet teşhis edilememiş, dichlofluanid'in portakal matriksinde geri kazanımı % 70-79, marulda ise geri kazanım % 50-69 aralığına ulaşabilmiştir. Chlorthalonil ise marul matriksinde % 20-49 aralığında bir geri kazanım değeri vermiştir (Lehotay et al., 2005a).

Aynı çalışmada captan ve chlorothalonil geri kazanım oranlarında değişkenlik tespit edilmiş, dicofol, folpet, dichlofluanid, tolyfluanid vb. birtakım pestisit etken maddeleri problemli pestisitler olarak tanımlanmıştır (Şekil 1.6). Problemli tanımlamasında kasıt, bu pestisitlerin analizlerinde daha doğru sonuçların elde edilebilmesi için daha özel birtakım metotlara ihtiyaç duyulmasından kaynaklanmaktadır (Lehotay et al., 2005b).

Captan, folpet, dichlofluanid ve tolyfluanid, N-trihalomethylthio fonksiyonel grubu taşıyan, stabilitesi düşük pestisitlerdir. Bazik pH değerlerinde captan tetrahydrophthalimid'e, folpet phthalimid'e,

dichlofluanid N-N-dimethyl-N-phenylsulphamid'e ve tolyfluanid ise dimethylamino-sulfotoluidid'e dönüşmektedir. Bu dönüşümün hızını, ortam pH'sının yanında çözgen tipi, ışık yoğunluğu, matriks bileşenleri ve konsantrasyonları, sıcaklık, su içeriği ve analit konsantrasyonu da etkilemektedir. Bu pestisitler aynı zamanda, GC enjeksiyon bloğunu, kolonu ve MS iyon kaynağını olumsuz etkileyebilmektedirler. Daha da fazlası, dichlofluanid ve tolyfluanid dışındaki pestisitlerin, atmosferik basınç iyonizasyon tekniği ile pozitif veya negatif iyonizasyon modunda LC/MS çalışmalarından iyi sonuçlar alınamamaktadır. Buna neden olarak analitin bozunması, örnek hazırlama, ekstraksiyon, temizleme, enjeksiyon ve teşhis gibi birçok parametre sayılabilmektedir (Lehotay et al., 2005b).

2.4 Tarım Ürünlerinde Bitki Koruma Ürünlerinin Kalıntı Sebepleri ve Kalıntının Önlenmesi

Bilindiği gibi bitkisel üretimde hastalık, zararlı ve yabancı otlarla mücadele edilmediği takdirde ürün kalite ve veriminde önemli kayıplar yaşanmaktadır. Bu kayıpları önlemek için çeşitli mücadele yöntemlerinin bilinmesine ve uygulanmasına rağmen, tarım ilaçları kısa sürede yüksek etki göstermesi ve uygulamalarının kolay olması nedeniyle ağırlıklı olarak tercih edilmektedir (Durmuşoğlu, 2007). Tarım ilaçlarının gereğinden fazla kullanımı, tavsiye dışı kullanımı, ilaçlama-hasat süresinin gerekenden kısa tutulması, ilaçlama aletlerinin kalibre edilmemesi, gerek olmadığı halde birden fazla ilacın karıştırılarak kullanılması, etiketlerinde belirtilen doz ve zamanda kullanılmaması gibi

nedenlerle, gıda maddelerinde pestisit kalıntılarının bulunması kaçınılmaz hale gelmektedir.

Gıdaların tarladan sofraya güvenli bir şekilde ulaştırılabilmesi için, zirai mücadelenin tavsiyelere uygun bir şekilde yapılması gerekmektedir. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'nca ruhsatlandırılan zirai mücadele ilaçlarının tavsiyelere uygun olarak kullanılmaları halinde, herhangi bir kalıntı problemi ortaya çıkmamaktadır. Ancak, bu ilaçların tavsiye dışı kullanımlarında başta kalıntı olmak üzere insan ve çevre sağlığı açısından çeşitli problemler söz konusu olabilmektedir (Turabi, 2007).

Gıda maddelerinde bulunan pestisit kalıntı düzeyi, tarladaki pestisit uygulamalarından, evde hazırlanması/pişirilmesine kadar uzanan işleme ve depolama parametreleri ile etken maddelerin fizikokimyasal özellikleriyle doğrudan ilişkilidir. Özellikle yıkama, pişirme gibi çeşitli işlemler, pestisit özelliklerine bağlı olmak kaydıyla, kalıntı düzeylerinde önemli azalmalar sağlayabilmektedirler. Aynı zamanda, farklı pestisit etken maddeleri de, sahip oldukları farklı fizikokimyasal parametrelere göre, değişik sürelerde parçalanmaktadırlar (Ötleş ve Evcil, 2008b). Yetiştirme periyodu veya depolama sırasında yoğun ve bilinçsiz pestisit kullanımı sonucu ürünlerde, kullanılan bileşiğin kendisi veya parçalanma ürünleri kalabilmektedir. Ürünlerde meydana gelebilecek kalıntı miktarları, çok çeşitli faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Bunlar;

1) Uygulamanın yapıldığı bitki çeşidi
2) Etkili maddenin kimyasal yapısı ve özellikleri
3) Kullanım dozu ve tekrarı

4) Etkili maddenin formülasyonu

5) Uygulama ile hasat arasındaki geçen süre

6) Uygulama anında / sonunda çevre ve iklim koşulları

7) Hasattan tüketime kadar uygulanan işlemler,

olarak sıralanmaktadır (Tiryaki, 2003).

Tarımsal ürünlerin potansiyel bulaşanlarından olan pestisitlerin seviyelerinin kontrolü, gıda güvenliği açısından büyük önem taşımaktadır (Urruty and Montury, 2001). Tarım alanında hastalık ve zararlılara karşı kullanılan tarımsal ilaçlar, önerilen şekilde kullanıldıkları ve depolandıkları takdirde bir problem oluşturmamakta ancak, talimatlara uygun kullanılmamaları durumunda bu ilaçların büyük bir kısmı insan, hayvan ve çevre sağlığı açısından tehdit oluşturmaktadırlar. Aynı zamanda zararlıların kullanılan kimyasallara adaptasyonu ve direnç kazanmaları nedeni ile kullanılan kimyasalların dozu, hem gün geçtikçe artmakta, hem de yeni birtakım kimyasal bileşikler bu amaçla kullanılmaya başlamaktadır (Carvalho, 2006).

İlaç kullanımının etkili bir şekilde denetlenmesi halinde bile gıdalarımız az ya da çok pestisit kalıntısı içerebilmektedir. Bitkiye uygulanan pestisitlerin değişim süreçleri hakkında yapılan çalışmalardan elde edilen bilgiler, pestisit kalıntılarının çözümüne yönelik çalışmalara temel oluşturması yönünden önem taşımaktadır (Ötleş ve Duru, 2002). Bu sayede, tarım ürünlerinin işlenmesi sırasında uygulanacak birtakım ön işlemler ile bu kalıntıların düzeyinin azaltılması mümkün olmaktadır. Özellikle yıkama, pişirme gibi işlemler, pestisit özelliklerine bağlı olmak

kaydıyla, ürünlerin kalıntı düzeylerinde önemli azalmalar sağlayabilmektedirler (Holland et al., 1994).

Doğrudan ürüne uygulanan insektisit veya fungisitlerin çoğu kütikül tabakasına işleme yeteneği sınırlıdır. Bu nedenle, pestisit kalıntıları ürün dış yüzeyinde hapsedilmiş durumdadır ve özellikle değme tesirli pestisitlerin üründen uzaklaştırılmasında, yıkamadan sonra diğer etkili işlem kabuk soymadır. Kısmi budama işlemi de pestisit kalıntılarının uzaklaştırılmasında etkili bir temel işlemdir. Marul gibi sebzelerin dış yaprakları, iç kısımlarına oranla daha yüksek miktarda kalıntı içerirler. Lahanalar üzerine yapılan bir çalışmada sekiz haftalık cyhalothrin uygulamasının ardından bir hafta sonra yapılan analizinde, toplam kalıntı miktarının % 99'unun en dıştaki yedi yaprağında olduğu tespit edilmiştir (Holland et al., 1994; Karakaya ve Boyraz, 1992).

Meyve ve sebzelerin su ile yıkanması ile pestisitlerin uzaklaştırılabileceği yönündeki inanış, pestisitlerin fizikokimyasal özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Yıkama ile etkili bir kalıntı uzaklaştırma sağlanmasında, pestisitin bulunduğu yer büyük önem taşımaktadır. Ürün yüzeyinde bulunan pestisitlerin yıkama yoluyla uzaklaştırılmaları mümkün olabilmekte, buna karşın sistemik etkili pestisitler ise yıkama işleminden etkilenmemekte veya çok düşük bir oranda azalma sağlanabilmektedir. Yine, pestisit uygulaması ardından geçen sürenin uzunluğu, bu etken maddelerin ürün mumsu yapılarında daha yüksek oranda çözünmesine neden olmakta ve yıkama ile uzaklaştırılan pestisit miktarı da giderek azalmaktadır. Pestisitlerin

uzaklaştırılmasında sıcak su ile yıkama ve haşlama işlemleri, soğuk suya oranla daha etkili olmaktadır (Ötleş ve Evcil, 2008b).

Pestisitlere ısıl işlem uygulanması sonucu, kristal yapılarında değişmeler meydana gelmekte ve yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları, dehidrasyon ve dekompozisyon sonucu ürünlerin kalıntı miktarlarında azalmalar meydana gelmektedir. Pişirme işleminin süresi, sıcaklığı, üründeki nem kayıp derecesi ve prosesin açık veya kapalı oluşu, ürün kalıntı miktarını doğrudan etkilemektedir. Kalıntının uçuculuğu ve degradasyon hızı, ısı uygulamalı pişirme yöntemleri (örn: pastörizasyon) ile arttırılabilmektedir (Ötleş ve Evcil, 2008b).

2.5 Pestisit Kalıntıları ve İhracat

Türkiye; coğrafi konumu, üretime uygun verimli ve geniş tarım alanları, değişik bölgelerin ekolojik farklılıkları sayesinde meyve ve sebzelerin iyi koşullarda ve kaliteli olarak yetişebildiği nadir ülkelerden biridir. Ülkemizde yılda yaklaşık 43 milyon ton taze meyve sebze üretilmektedir (Anon., 2009a). Büyük bir tarımsal potansiyele sahip olan ülkemiz, tarımsal üretimini hızla artırmak ve daha fazla ve kaliteli ürünü dış pazara satmak gayretindedir.

Ancak, tavsiyesine uygun olmayan kullanımlar nedeniyle ürünlerde ilaç kalıntılarına rastlanması, özellikle ihraç edilen tarımsal ürünlerimizin geri dönmesine sebep olduğu ve böylece ülke ekonomisini olumsuz yönde etkilediği gibi, üreticilerimizi de mağdur etmekte ve ihracat pazarımızı da daraltmaktadır (Turabi, 2007).

Dünyada yetiştiriciliği yapılan 140 adet bağ-bahçe türünün 80'den fazlası ülkemizde yetiştirilmektedir. 2003 yılı itibariyle yaklaşık 13 milyon ton meyve üretimimiz içinde üzümsü meyveler % 35 ile en önemli paya sahiptir. Üzüm, bu grubun ticari önemi en fazla olan meyvesidir. İncir ise üzümsü meyveler grubunun gerek üretim, gerekse ihracat açısından ikinci önemli ürünüdür. Yumuşak çekirdekli meyveler, taze meyve üretimimizin % 23'ünü oluştururken, elma bu grubun en önemli meyvesidir. Turunçgil meyveleri, taze meyve üretiminden % 19 pay almaktadır. Taş çekirdekli meyve grubunun, meyve üretimimiz içindeki payı ise % 19 olup, kiraz, kayısı, erik ve şeftali bu grubu temsil eden meyveler olarak dikkat çekmektedir. Dünya üretiminde birinci sırada yer aldığımız kiraz, en çok ihracatını gerçekleştirdiğimiz meyve durumundadır (Anon., 2009a).

Soğan, patates, sarımsak gibi yumru bitkiler hariç tutulduğunda, ülkemiz sebzeler üretiminin % 47'si meyvesi yenen sebzelere ait olup domates, biber, kavun, karpuz, patlıcan ve hıyar ekonomik anlamda bu grubu temsil eden en önemli sebzelerdir. Ülkemiz; biber, domates, hıyar ve taze fasulye üretiminde dünya üçüncüsü konumundadır. Dünya toplam domates üretiminin % 6.6'sı, biber üretiminin % 7.4'ü, karpuz üretiminin % 4.5'i, hıyar-kornişon üretiminin % 4.4'ü, soğan üretiminin % 3.2'si ve patates üretiminin % 1.7'si, ülkemiz tarafından karşılanmaktadır (Anon., 2009a).

2007 yılında % 16,3 oranında artarak 11,4 milyar dolar seviyesine ulaşan tarım sektörü ihracatında, toplam ihracatımız içerisinde en yüksek paya sahip beş alt sektör sıralaması aşağıda yer almaktadır.

Çizelge 1.8. 2007 Yılına ait Çeşitli Ürün Gruplarının Toplam İhracattaki Payları

Ürünler	% Pay	Değer
Hububat, Bakliyat, Yağlı Tohumlar	%2,6	2,8 milyar dolar
Ağaç Mamulleri ve Orman Ürünleri	%2,0	2,1 milyar dolar
Yaş Meyve ve Sebze	%1,4	1,5 milyar dolar
Meyve Sebze Mamulleri	%0,9	1,0 milyar dolar
Kuru Meyve ve Mamulleri	%0,9	0,9 milyar dolar

Yaş meyve, sebze ve narenciye ihracatı 2007 yılında % 27,8 oranında artarak 1,5 milyar dolara ulaşmıştır. Gruplar içerisinde 553,1 milyon dolar ihracat ile taze sebze ilk sırada yer almıştır. Taze sebze ihracatında, geçen yıla göre miktarda % 45, değerde ise % 62 oranında bir artış olmuştur. Taze meyve ürün grubunda ise, miktarda % 1'lik azalma, değerde ise % 22'lik bir artış ile 403,7 milyon dolarlık ihracat gerçekleştirilmiştir (Anon., 2009b).

Yaş meyve, sebze ve narenciye sektöründe 2007 yılında en fazla ihracatı yapılan ürün 316,9 milyon dolar ile domates olmuştur. Bunu 197,9 milyon dolar ile limon takip etmiştir. Ülke bazında ise değerde 501,1 milyon dolar ve miktarda 713,4 bin ton ile Rusya Federasyonu ilk sırada yer alırken Almanya, Romanya, Ukrayna ve Suudi Arabistan değer bazında en fazla ihracat yapılan diğer ülkeler olarak sıralanmaktadırlar. Bulgaristan en önemli değişim gösteren ülke olarak dikkat çekmektedir. Yaş meyve sebze ve narenciye sektörünün Bulgaristan'a ihracatı % 190 artarak 48,4 milyon dolara ulaşmıştır (Anon., 2009b).

Türkiye geneli yaş meyve ve sebze ihracatında, coğrafi yakınlık, pazar potansiyeli, vb. nedenlerin etkisiyle, Rusya Federasyonu, Ukrayna ve AB ülkeleri ana pazarlar olmayı sürdürmektedir. Sektör ihracatının %22'si Rusya Federasyonu'na gerçekleştirilmektedir. 2008 yılı ikinci tahminine göre sebze ürünleri üretim miktarı 27,2 milyon ton, meyve ürünleri üretim miktarı ise 15,5 milyon tondur. Yaş meyve sebze ihracatının dolar bazında toplam ihracata oranı %2,37'dir. 2008 yılında yalnızca yaş meyve sınıfında 457.632 ton, yaş sebzede ise 1.052.114 ton'luk ihracat yapılmış olup, bu miktarın ülkemizdeki toplam üretime oranı %5,5'dir. Bu durum,asıl olarak yaş meyve ve sebzelerin büyük bölümünün iç piyasada tüketildiğine işaret etmekte ve yurtiçi izleme çalışmalarının önemi ve gerekliliğini bir kez daha gözler önüne sermektedir.

2.6 Pestisit Kalıntıları ile İlgili Yasal Düzenlemeler

Günümüzde pestisit analizleri, tarımsal ürünlerin zararlı organizmaların etkilerinden korunması amacıyla yapılan araştırmalar ve izleme çalışmaları, halk sağlığının korunması ile ulusal ve uluslararası birtakım yasal zorunluluklar nedeniyle çeşitli kurumlar tarafından yürütülmektedir.

Pestisitler, yüksek toksisite ve tarımsal uygulamalarda yaygın biçimde kullanılıyor olmaları nedeni ile düzeyleri kontrol edilmesi gereken önemli bir kimyasal gruptur (Ortelli et al., 2004). Halk sağlığının korunması ve ticaretin düzenlenmesi amacıyla gıdalarda maksimum kalıntı limitleri belirlenmiştir. Bu amaçla, pestisit analizlerinde

kullanılacak analitik metotların, oldukça düşük seviyelere inebilmesi, hem doğru tanımlama, hem de güvenilir sonuçlar verecek nitelikte olması gerekmektedir (Hiemstra and Kok, 2007).

Türkiye'de kalıntı çalışmalarına ilk olarak 1959'da Ankara Zirai Mücadele Enstitüsü Kalıntı Laboratuvarı'nda başlanmıştır. Pestisitlerin teknik madde ve formülasyon olarak üretimine ise 1965 yılından sonra başlanmıştır. Bu yıllardan itibaren ülkemizde pestisitlerin gıda güvenliği üzerindeki etkilerini azaltmak ve kontrol altına almak için birçok çalışma yapılmıştır.

Pestisitlerin yasal olarak izin verilen limitler doğrultusunda kullanılmasıyla, gıdaların kalıntı düzeylerinin güvenliği sağlanabilmektedir. Bu bağlamda, Avrupa Birliği'nde ve buna uyumlu olarak da Türkiye'de bir takım yasal düzenlemeler yapılmaktadır. Avrupa Birliği'nde şu anda yürürlükte olan 396/2005 sayılı yönetmelik, gıdalar için maksimum kalıntı limitlerini dört farklı direktif temelinde toplamaktadır. Bunlar; meyve ve sebzelere ait maksimum kalıntı limitleri (76/895/EEC), tahıl ve tahıl ürünlerine ait maksimum kalıntı limitleri (86/362/EEC), hayvansal kökenli gıdalarda ait maksimum kalıntı limitleri (86/363/EEC) ve bitkisel kökenli gıdalara ait maksimum kalıntı limitleri (90/642/EEC)'dir. Toplam 190 üründe, 245 pestisit etken maddesiyle 45.000'in üzerinde maksimum kalıntı limiti içeren ilgili yönetmelik, diğer üye ülkelerin yönetmelikleriyle harmonize edilerek, 1 Eylül 2008 tarihinden itibaren geçerli olacak şekilde genişletilmiştir. İlgili yönetmeliğin kapsamı son haliyle 190 çeşit ürüne 125 yeni ürün

(kekik, acı bakla gibi küçük ürünler, kakao, kahve vb.) ilavesi yapılarak 315 çeşide çıkarılmıştır. 226 adet yeni eklenen pestisit etken maddesi için yaklaşık 70.000 geçici MRL (Ek III-A), 125 yeni ürün grubu için de yaklaşık 30.000 MRL (Ek III-B) ilave edilmiştir. Toplamda 1.100 kadar etken maddede MRL belirlenmiş olup, Eklerde bulunmayan pestisitler için MRL değeri 0,01 mg/kg olarak verilmiştir (Anon., 2008b; Anon., 2009h).

Ülkemiz mevzuatının AB mevzuatına uyum çalışmaları kapsamında, Türkiye'de ruhsatlı olup, Avrupa Birliği'nde kullanım dışı olan 74 aktif maddeyi içeren tarım ilacının imalat ve ithalatı da 31 Aralık 2008 tarihi itibariyle sonlandırılmış olup, bu aktif maddeleri içeren, fakat hâlihazırda üretilmiş olan tarım ilaçlarının kullanımına ise son kullanma tarihine kadar izin verilmiştir. 19 aktif maddenin imalat ve ithalatı da 31 ağustos 2009 itibariyle yasaklanacaktır. Bu nedenle, Avrupa Birliği'ne tarım ürünleri ihracatında bir aksaklık yaşanmaması amacıyla, hem ihracatçı firmaların, hem de üreticilerin vaktinde ve doğru bir şekilde yönlendirilmeleri gerekmektedir (Anon., 2009c).

Ülkemizde zirai ilaçların ruhsatlandırılması Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü'nce yapılmaktadır. Genel Müdürlüğün hedefleri arasında mevcut sorunun giderilmesine yönelik geliştirilmiş, dar spektrumlu, düşük dozlu, faydalı böcekleri öldürmeyen ilaçların kullanımını yaygınlaştırmak ve çevre dostu alternatif yöntemler geliştirmek, aynı zamanda erken uyarı sistemlerini yaygınlaştırmak bulunmaktadır (Anon., 2009ı).

Türkiye‘de yürütülmekte olan bitki koruma hizmetlerinde kullanılan kimyasalların kayıt altına alınması ve izlenmesi, çevre ve tüketici sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. 04.11.2008 tarih ve 27044 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe giren “Bitkisel Üretimde Kullanılan Kimyasalların Kayıt Altına Alınması ve İzlenmesi Hakkında Yönetmelik**”** ile bitkisel ürünlerin üretiminden pazarlama aşamasına kadar geçen süreçte kullanılan bitki koruma ürününün, zirai mücadele teknik talimatlarına ve diğer kimyasalların teknik tavsiyelerine uygun ve kontrollü olarak kullanılması, Türk Gıda Kodeksi ve kalıntı değerlerine uygun bitkisel ürün arzı, tüketici sağlığı ve çevrenin korunması ile ürünlerde izlenebilirliğin sağlanması hedeflenmektedir. Yönetmelikle birlikte üreticilere, üretim aşamasında kullanılan bitki koruma ürünü ve diğer kimyasallar için kayıt tutma zorunluluğu getirilmiş, ürün kimliği olmayan ürünlerin satışa sunulamayacağı hükme bağlanmıştır. Söz konusu Yönetmeliğin sera ve örtü altı üretimine ilişkin hükümleri 4 Kasım 2008 tarihinde**;** ticarete konu olan taze meyve ve sebze ürünlerine ilişkin hükümleri ise 1 Şubat 2009 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Yönetmeliğin temeli, ihracat amaçlı veya iç piyasaya arz edilen ürünlerin izlenebilirliğinin sağlanması olduğundan, üreticilerin kimlik, üretim yeri, üretim parseli, üretim deseni ve işletmeye ilişkin diğer bilgilerinin kayıt sistemine girişinin sağlanması sistemin ilk adımını oluşturmaktadır (Anon., 2009ı).

Türkiye’deki gıda güvenliği ve kontrol sisteminin yeniden yapılandırılması ve güçlendirilmesi eşleştirme projesinde 10. bileşen olan, gıda ve yem için hızlı alarm sistemi (RASFF)’nin oluşturulması, gerek izleme çalışmalarının, gerekse denetim sonuçlarının daha etkili ve

hızlı bir şekilde sahada kullanılmalarına olanak sağlayacaktır (Anon., 2009ı).

Bitki koruma ürünlerinin, tavsiye dışı kullanımının önlenmesi ve izlenebilirliğinin sağlanması amacıyla, barkodlu ambalajlarla satışa sunulması şeklindeki uygulamaya 2004 yılı Temmuz ayında başlanmıştır. Bu sistemin uygulamaya konması ile İl Müdürlüklerinde görevli teknik elemanlarca düzenli olarak yapılan bayi kontrollerinde; bitki koruma ürünlerinin hangi üründe kullanılmak üzere, hangi çiftçiye, ne miktarda satıldığı kontrol edilerek, ürünlerin tavsiye dışı konularda ve dozlarda kullanımı önlenmekte ve böylece özellikle ihraç edilen ürünlerde tespit edilen kalıntı probleminin önlenmesi sağlanmaktadır (Dursun, 2007).

11.10.2007 tarih ve 26670 sayılı resmi gazetede yayımlanan "Bitki Koruma Ürünlerinin Toptan ve Perakende Satılması ile Depolanması Hakkında Yönetmelik" ve 12.02.2009 tarih ve 27139 sayılı resmi gazetede yayımlanan "Bitki koruma Ürünlerinin Reçeteli Satış Usul ve Esasları Hakkında Yönetmelik" ile bu ürünlerin satışında kimlerin yetkili olduğu belirlenerek, tarım ilacı kullanımının, kademeli olarak kontrollü hale getirilmesi ve tavsiye dışı kullanımların önlenmesi amaçlanmaktadır (Anon., 2009ı).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada Dr.Ehrenstorfer'dan alınan 80225TO, 61129TO ve 81106TO seri numaralı Mix167 kullanılmıştır. Mix167'de 23 etken madde bulunmaktadır. Bu etken maddelere ait saflık dereceleri EK1'de yer almaktadır. Mix167'de bulunan pestisitlerden Etrimfos'un saflık derecesi oldukça düşük olduğundan (% 51) çalışmaya dahil edilmemiştir.

Ekstraksiyon aşamasında ve mobil faz olarak kullanılan çözücülerin tamamı [su ve asetonitril/ LC/MS derece-Merck, aseton/HPLC derece-Riedel-de Haen, metanol/HPLC derece Lab-Scan, petrol eteri Riedel-de Haen, diklormetan Carlo Erba, sodyum sulfat Merck, asetik asit/Riedel (% 100 saflıkta), formik asit/Merck (% 98-100 saflıkta)] pestisit analizlerine uygun kalitede seçilmiştir.

Quechers metodunda ekstraksiyon ve temizleme işlemleri sırasında susuz $MgSO_4$ (Carlo Erba), $C_2H_3NaO_2.3H_2O$ (Riedel-de Haen), PSA (Varian) kullanılmıştır. Luke metodunda da iz miktardaki suyun uzaklaştırılması amacıyla susuz $MgSO_4$ (Carlo Erba) kullanılmıştır.

3.1.2 Çalışmada Kullanılan Örnekler

Çalışmada, Ege Bölgesinde ihracat amaçlı olarak yetiştirilen taze sebze ve meyvelerden en az 2 kg olacak şekilde numuneler alınmış, homojenize edilen numunelerin 50'şer gr'lık alt örnekleri -18°C'de bekletilmiştir.

3.1.3 Kullanılan Cihazlar

Terazi: Tartım işlemlerinde, Sartorius CP224S (0.0001g hassasiyetli) ve Sartorius CP3202S (0.01g hassasiyetli) teraziler kullanılmıştır.

Homojenizatör: Numunelerin parçalanması ve homojenizasyonunda Robot Coupe R6 model paslanmaz çelik parçalayıcı kullanılmıştır.

Vorteks: Örneklerin ekstraksiyonu sırasında karıştırmayı kolaylaştırmak amacıyla Heidolph REAX top serisi vorteks kullanılmıştır.

Yüksek Devirli Soğutmalı Santrifüj: Hem ekstraksiyon aşamasında, hem de temizleme işleminden sonra, faz ayrımını sağlamak amacıyla 50 ml'lik santrifüj tüpleri için Sigma 3K15 tipi santrifüj, 10 ml'lik için ise Hettich 320R tipi santrifüj kullanılmıştır.

Numune Dağıtıcı: Ekstraksiyon ve temizleme aşamalarında kullanılan toz kimyasalların eşit miktarlarda bölünmesi amacıyla Restch DR100/PT100 sistemi kullanılmıştır.

LC-MS/MS: Agilent 1200 serisi Binary likit kromatografi ile desteklenmiş 6410 triple quadrupole LC-MS/MS sistem kullanılmıştır. Kalitatif ve kantitatif değerlendirmeler Mass Hunter B.01.03 seri yazılım kullanılarak yapılmıştır.

GC/MS: Agilent 6890N gaz kromatografisi ve 5973 kütle dedektörü kullanılmıştır. 7683 serisi enjeksiyon bloğu, PTV enjeksiyon sistemi ve oto enjektör kullanılmıştır. Kalitatif ve kantitatif değerlendirmeler, MSDCHEMSTATION programı kullanılarak yapılmıştır.

Santrifuj Tüpleri: Çalışmada quechers metodunda ektraksiyon için 50 ml'lik ve temizleme aşaması için de 10 ml'lik FEP (Fluorinated Ethylene Propylene) tüpler (Nalgene) kullanılmıştır.

3.2 Yöntem

3.2.1 Standartların Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan standartların stok solüsyonları % 0.1'lik asetik asitli metanolde çözülmüş, çalışma solüsyonları ise % 0.1'lik asetik asitli asetonitrilde hazırlanmıştır. LC-MS/MS'te etken maddelerin collision ve fragmentor enerji değerlerinin optimizasyonu sırasında standartlar asetonitrilde çözülerek çalışılmıştır.

3.2.2 GC/MS Metodu ve Cihaz Şartları

GC/MS sistemlerde kullanılan EI(electron impact) iyonizasyon tekniğinde 70 eV gibi yüksek bir enerjiye sahip elektronların, analit ile çarpıştırılması sonucu gerçekleşen reaksiyonla pozitif yüklü iyonlar oluşmaktadır (Schulz, 2004). GC/MS sistemlerde teşhis ve tanımlamalar, uygun alıkonma zamanlarında ortamda bu iyonların belirli oranlarda bulunması ile yapılmaktadır.

Etken maddelerin cihazda teşhis edileceği parçalanma ürünleri, çeşitli kaynaklardan (Anon., 2009m; Anon., 2009n; Anon., 2009o) ve GC/MS'te bulunan kütüphanelerden (Wiley, Pesticide, Toxicology) araştırılmış, elde edilen iyon bilgileri ile hazırlanan metotlar ile farklı konsantrasyonlarda denemeler yapılmıştır. Etken maddeler için metoda yazılan iyon gruplarından yoğunlukları en yüksek olanlar seçilerek, maksimum sinyal alınmaya çalışılmıştır. Asetonitril ile çeşitli konsantrasyonlarda çözülen standartlar, cihaza enjekte edilerek alıkonma zamanları belirlenmiş ve buna göre zaman aralıklarına bağlı metot geliştirilmiştir. Bu yolla hazırlanan GC/MS'e ait alıkonma zamanı/iyon parametreleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. GC/MS'te Analizlenen Pestisitlerin Alıkonma Zamanı Grupları ve Teşhis İyonları

	Grup	**R.T. (dk)**	**Pestisitler**	**Teşhis İyonları**
		3		
1	1	7,5	Methacrifos	240, 208, 180, 125
2	1	10,4	Sulfotep	322, 238, 202
		11,2		
3	2*1	12,31	Fonofos	109, 137, 246, 110
4	2	12,41	Propetamphos	236, 194, 156
5	2	12,88	Diazinon	304, 179,152
		13,9		
6	3*2	14,48	Diclofention	279, 251, 223, 97
7	3	14,92	Chlorpyrifos Methyl	288, 286, 125, 79
8	3	15,62	Fenchlorphos	287, 125, 289, 167
		16		
9	4*3	16,53	Pirimiphos Methyl	305, 290, 276
10	4	17,01	Malathion	173, 125, 127, 93
11	4	17,42	Chlorpyrifos	197, 199, 314, 97
12	4	18,26	Tetrachlorvinphos	331, 329, 109, 333
13	4	18,26	Bromophos Methyl	331, 329, 125, 79
14	4	18,83	Pirimiphos Ethyl	333, 318, 304
		19,3		
15	5*4	19,75	Chlorfenvinphos	323, 269, 267
16	5	20,67	Bromophos Ethyl	359, 331, 303
17	5	20,67	Methidathion	145, 85, 93, 125
18	5	24,54	Ethion	384, 231, 153, 125
19	5	25,28	Carbophenothion	157, 342, 97

Azinphos Ethyl, Azinphos Methyl ve Dichlorvos etken maddeleri icin tanimlanan iyonlarda pik elde edilememistir (Ek3-4). Etrimfos etken maddesi ise düşük saflığından dolayı çalışmaya dahil edilmemiştir.

Çizelge 2.2. GC/MS Çalışma Koşulları

<table>
<tr><td>Gaz Kromatografisi</td><td>GC6890N</td></tr>
<tr><td>Kütle Dedektörü</td><td>5973</td></tr>
<tr><td>Kolon</td><td>HP-5MS, 30m*0.250mm, 0.25µm</td></tr>
<tr><td>Sabit Faz</td><td>(%5 Phenyl)-Methylpolysiloxane</td></tr>
<tr><td>Enjeksiyon Bloğu, Enjeksiyon Hacmi</td><td>PTV Enjeksiyon , 5µl</td></tr>
<tr><td>Taşıyıcı Gaz, Akış</td><td>Helyum (yuksek saflıkta), 3.3 ml/dk</td></tr>
<tr><td>Çalışma Modu</td><td>SIM</td></tr>
<tr><td>Çözgen Gecikme Süresi</td><td>3 dakika</td></tr>
<tr><td>PTV Enjeksiyon Programı</td><td>
<table>
<tr><td></td><td>Artış °C/dk</td><td>Sıcaklık (°C)</td><td>Süre (dk)</td></tr>
<tr><td>Başlangıç</td><td></td><td>60</td><td>0,5</td></tr>
<tr><td>Seviye 1</td><td>200</td><td>250</td><td>10</td></tr>
<tr><td>Seviye 2</td><td>50</td><td>60</td><td>4</td></tr>
</table>
</td></tr>
<tr><td>Fırın Programı</td><td>
<table>
<tr><td></td><td>Artış °C/dk</td><td>Sıcaklık (°C)</td><td>Süre (dk)</td></tr>
<tr><td>Başlangıç</td><td></td><td>50</td><td>0,75</td></tr>
<tr><td>Seviye 1</td><td>25</td><td>150</td><td>0</td></tr>
<tr><td>Seviye 2</td><td>3</td><td>200</td><td>0</td></tr>
<tr><td>Seviye 3</td><td>8</td><td>280</td><td>15</td></tr>
<tr><td>Bitiş</td><td></td><td>290</td><td>1</td></tr>
</table>
</td></tr>
<tr><td>Basınç</td><td>26.2 psi, Sabit Basınç</td></tr>
<tr><td>Electron Multiplier Voltage (EMV)</td><td>1718</td></tr>
<tr><td>Transfer Line</td><td>280°C</td></tr>
<tr><td>MS Quadrupole Sıcaklığı</td><td>150°C</td></tr>
<tr><td>MS Source Sıcaklığı</td><td>230°C</td></tr>
</table>

GC/MS iki farklı modda çalışabilmektedir. Bunlar SIM ve SCAN modlarıdır. Çalışmada hassasiyeti ve seçiciliği daha yüksek olan SIM modu kullanılmıştır.

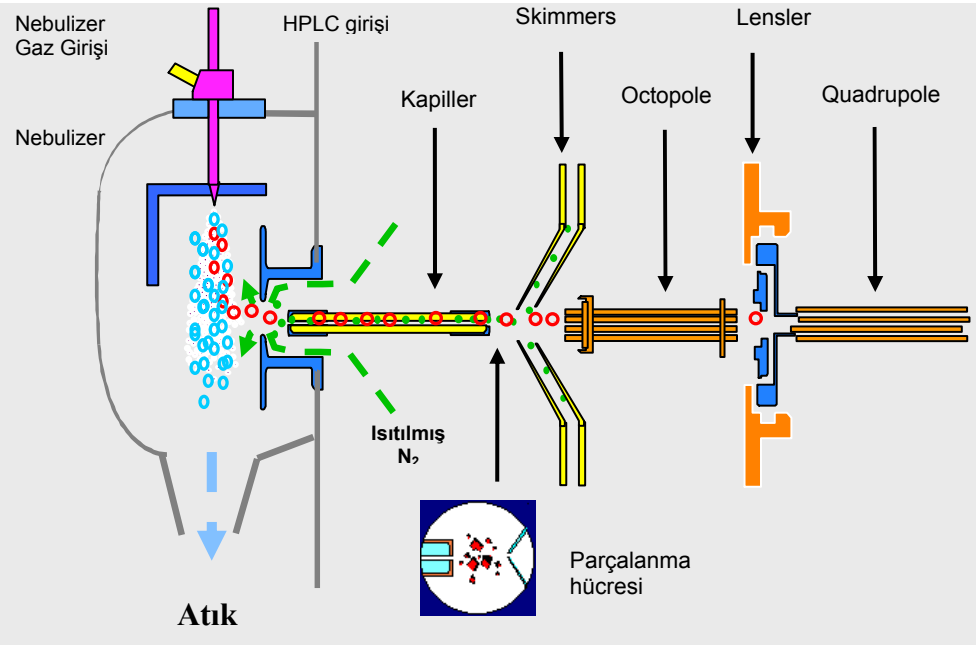
Şekil 2.1. Kromatografik Analizlerde Kullanılan GC/MS

Pestisitlerin, çok çeşitli kimyasal yapılara ve farklı fizikokimyasal özelliklere sahip olmaları, aynı zamanda da örnek matrikslerinin çok çeşitli olması nedeniyle, her zaman her etken madde için optimum geri kazanım değerlerine ulaşılması mümkün olmamaktadır. Ancak bu durum, PTV (programmed temperature vaporizer) enjeksiyon sistemi kullanılarak, kısmen de olsa iyileştirilebilmektedir (Przybylski and Hommet, 2008). Bu nedenle, çalışmalar sırasında PTV enjeksiyon sistemi kullanımı tercih edilmiştir.

3.2.3 LC-MS/MS Metodu ve Cihaz Şartları

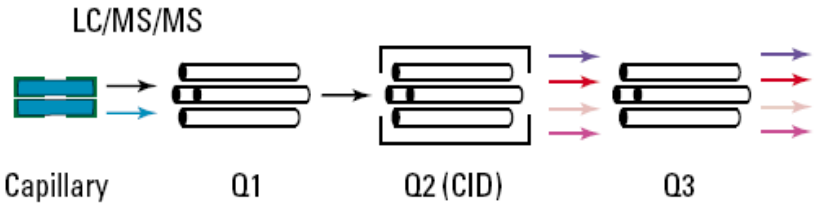
Konvansiyonel tarım uygulamalarında kullanılan pestisit etken maddelerinin tek cihazda, tek enjeksiyonda tespit edilmelerini sağlayacak

bir metod bulunmamaktadır. Şimdiye kadar GC/MS sistemler kullanılarak organik klorlu, organik fosforlu ve nitrojenli pestisitlerin büyük kısmı, tek kromatografik çalışma ile analiz edilebilmişlerdir. Organik fosforlu ve nitrojenli pestisitlerin ise GC/MS ile analizlerinde yüksek polaritelerinden, düşük uçuculuklarından, termal stabilitelerinin düşük olmasından ve bulundukları ortamdaki matriks ile etkileşimlerinden dolayı birtakım problemler yaşanmaktadır. Sınırlı sayıdaki uçucu olmayan pestisitin de ancak türevlendirme yolu ile analizleri mümkündür. Bu durumda da çok sayıda pestisitin teşhisi mümkün olamamakta ve analiz süreleri çok uzamaktadır. LC /MS ve LC MS/MS sistemler, bu noktada oldukça verimli çalışmaktadırlar (Anon., 2009j).



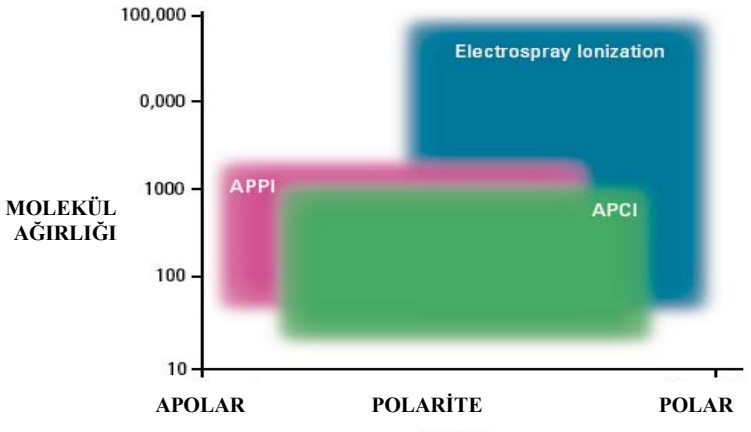
Şekil 2.2. LC-MS/MS Cihaz Konfigürasyonu (Anon., 2001)

Son dönemde, pestisit analizlerinde kompleks matrikslerde örnek hazırlama işlemleri gereksiniminin minimum düzeyde olması, seçiciliği ve hassasiyetinin gün geçtikçe artması, kalitatif ve kantitatif değerlendirmelerin oldukça kolay yapılabilmesi nedeniyle, LC-MS/MS'ler tercih edilmeye başlanmıştır (Hernandez et al., 2006).



Şekil 2.3. LC-MS/MS Sistemlerin Genel Yapısı (Anon., 2001)

LC-MS/MS sistemlerin çalışma prensibi likit kromatografi kullanılarak ayrıştırılan örnek moleküllerinin, gaz faza geçirilerek kütle dedektörü ile analizlenmesi şeklindedir. Ancak, likit sistemden gelen fazla miktardaki çözgenin uzaklaştırılması amacıyla, özel bir ara yüzey (interface) kullanılmaktadır (Anon., 2001).



Şekil 2.4. LC-MS ve LC-MS/MS Sistemlerde İyonizasyon Kaynakları (Anon, 2001)

LC-MS ve LC-MS/MS sistemler kullanım amaçlarına göre atmosferik basınç altında çalışan üç farklı tip iyon kaynağı taşıyabilmektedirler. Bunlar elektrosprey iyonizasyon (ESI), atmosferik basınç kimyasal iyonizasyon (APCI) ve atmosferik basınç fotoiyonizasyon (APPI) sistemleridir (Anon., 2001).

Çalışmada sırasında elektrosprey iyonizasyon kullanılmış olup, bu teknikte analit, likit kromatografiden gelen çözücü ile birlikte püskürtülmekte, bu esnada ısıtılmış kurutucu gaz ve güçlü bir elektrik alan uygulaması ile kütle dedektörüne girmeden önce iyonlaşmaktadır. Bu iyonizasyon tekniği ile proteinler, peptitler gibi büyük biyomoleküllerin, aynı zamanda da pestisitler gibi daha küçük moleküllerin iyonizasyonu sağlanabilmektedir (Anon., 2001).

Çizelge 2.3. pKa ve pH Eşitlikleri

$$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$$

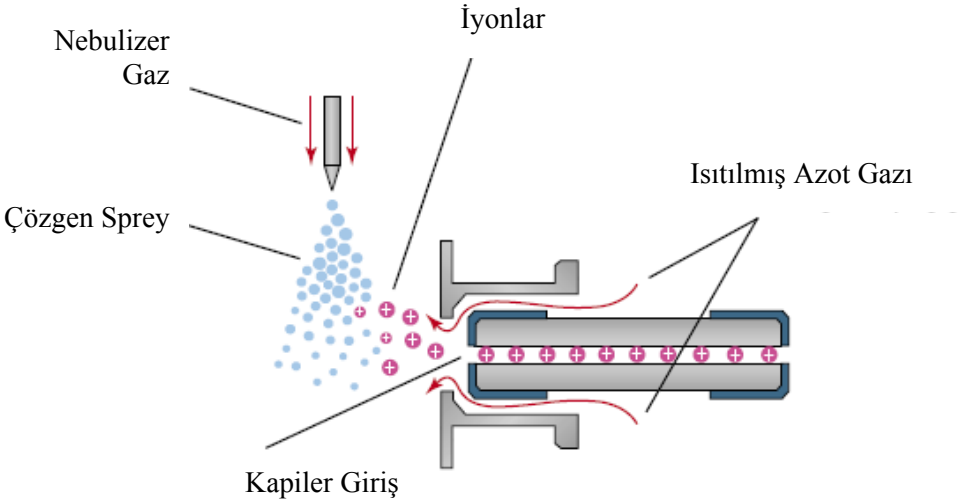
$$pH = -\log[H^+]$$

$$HA \longrightarrow H^+ + A^-$$

$$pKa = -\log \left| \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \right|$$

İyonlaşması hedeflenen bir etken maddenin pKa değerinin ortam pH sı ile olan ilişkisi, o bileşiğin iyonlaşma derecesini belirleyen önemli bir faktördür. Asidik karakterli pestisitler için ortam pH değerinin pestisitin pKa değerinden 2 birim yüksek; bazik karakterli pestisitlerde ise ortam pH değerinin pestisit pKa değerinden 2 birim düşük olması

durumunda, bileşiğin % 90'ından fazlasının iyonlaştığı söylenebilir (Anon., 2001; Tsoupras, 2007).



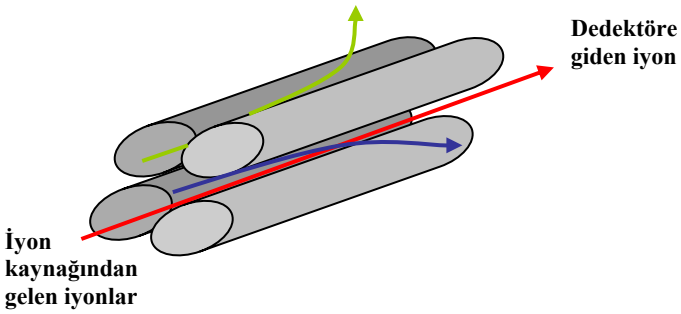
Şekil 2.5. Atmosferik Basınç İyonizasyonu (API) (Anon., 2001)

Atmosferik basınç iyonizasyon tekniği, yumuşak bir iyonizasyon tekniği olarak tanımlanmakta olup, bu teknikte iyonizasyon sırasında ortamda genellikle moleküler iyon (M^+ veya M^-), protonlanmış molekül $(M+H)^+$, basit bağlı iyonlar $(M+Na)^+$ ve su gibi bazı yapıları kaybeden formlar $(M+H-H_2O)^+$ oluşmaktadır (Anon., 2001).

Şekil 2.6. Kromatografik Analizlerde Kullanılan LC-MS/MS Cihazı

Yine kütle dedektörü olarak çok çeşitli sistemlerin likit kromatografi ile kombinasyonları mümkün olmaktadır. Bu sistemler quadrupole, TOF (time-of-flight), iyon yakalama (IT, ion trap) ve FT (Fourier Transform) kütle analizörleridir.

Quadrupole analizör sistemler, kare kesit oluşturacak şekilde birbirine paralel dört manyetik çubuktan oluşmaktadır. Analiz sırasında iyonlaşan moleküller, bu yapının orta boşluğuna doğru hareketlendirilirler. Gerilim uygulanan çubukların oluşturduğu elektromanyetik alandan yararlanılarak hedeflenen iyonların sistemde ilerletilmesi, istenmeyen iyonların da ortamdan uzaklaştırılması bu yolla sağlanmaktadır (Anon., 2001).



Şekil 2.7. Quadrupole Yapısı ve İyon Geçişleri

Çizelge 2.4. LC/MS-MS'te Analizlenen Pestisitlerin Alıkonma Zamanı, Grupları ve Teşhis İyonları

	R.T.	**Grup**	**Pestisitler**	**Q1**	**Q 3**
	0				
1	16,11	1*2	Diclorvos	221	108.9,144.7
	19,50				
2	19,76	2*1	Methacrifos	241	125, 209
3	19,80	2*1	Methidathion	302.9	145.2, 85.2
4	21,03	2	Malathion	331	127, 211
5	21,13	2	Tetrachlorvinphos	367	127.2, 241
6	21,37	2	Propetamphos	282.1	138, 155.9
7	21,73	2*3	Chlorfenvinphos	358.9	127.1, 155.1, 99
	22,80				
8	22,85	3*2	Sulfotep	323.1	97, 115
9	23,04	3	Diazinon	305	169.1, 153.1
10	23,13	3	Fonofos	247	109.1, 136.9
11	23,23	3	Chlorpyrifos Methyl	321.9	124.9, 289.7
12	23,67	3	Pirimiphos Methyl	306.2	108.1, 164.2
13	24,79	3	Ethion	385.1	170.9, 199
14	24,89	3	Diclofention	314.8	259, 286
15	24,97	3	Chlorpyrifos	349.9	96.9, 198
16	25,40	3	Carbophenothion	342.9	157
17	25,45	3	Pirimiphos Ethyl	334.1	198.1,182.2

Çizelge 2.5. LC-MS/MS çalışma koşulları

<table>
<tr><td>LC</td><td colspan="2">Agilent 1200/Binary</td></tr>
<tr><td>MS/MS</td><td colspan="2">Agilent 6410</td></tr>
<tr><td>Mobil Faz</td><td colspan="2">5 mM Amonyum Format&Su + Asetonitril</td></tr>
<tr><td>Mobil Faz Akış</td><td colspan="2">0,6 ml/dk</td></tr>
<tr><td>Kolon</td><td colspan="2">Eclipse XDB-C18; 3,5µm; 4,6*150mm</td></tr>
<tr><td>Gradyen</td><td><table><tr><td>Zaman (dk)</td><td>%B</td></tr><tr><td>0</td><td>15</td></tr><tr><td>5</td><td>15</td></tr><tr><td>20</td><td>90</td></tr><tr><td>30</td><td>100</td></tr></table></td><td></td></tr>
<tr><td>Kolon Fırını</td><td colspan="2">25°C</td></tr>
<tr><td>Enjeksiyon Hacmi</td><td colspan="2">3 µl</td></tr>
<tr><td>MS Gaz Sıcaklığı</td><td colspan="2">350°C</td></tr>
<tr><td>MS Gaz Akışı</td><td colspan="2">12 l/dk</td></tr>
<tr><td>Nebulizer Basıncı</td><td colspan="2">40 psi</td></tr>
<tr><td>Kapiler</td><td colspan="2">4000 V</td></tr>
<tr><td>MS1 / MS2 Sıcaklığı</td><td colspan="2">100°C / 100°C</td></tr>
<tr><td>Kaba Vakum</td><td colspan="2">2,3 Torr</td></tr>
<tr><td>Yüksek Vakum</td><td colspan="2">$8{,}79*10^{-6}$ Torr</td></tr>
<tr><td>Delta EMV</td><td colspan="2">400</td></tr>
</table>

3.2.4 Örneklerin Hazırlanması ve Ekstraksiyonu

Çalışma sırasında kullanılan meyve ve sebze örneklerinin numune alma işlemleri, "Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Pestisit Kalıntılarının Resmi Kontrolü İçin Numune Alma Metotları Tebliği (Tebliğ No:2006/51)"ne uygun olarak yapılmıştır. Numunelerin

analizlenecek kısımları, Avrupa Birliği'nin 178/2006 no'lu direktifine göre belirlenmiş olup, sofralık üzümlerde, domateslerde, çilek ve taş çekirdekliler sınıfından olan şeftali ve kiraz örneklerinin tamamında çekirdek, yaprak ve saplarından arındırılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

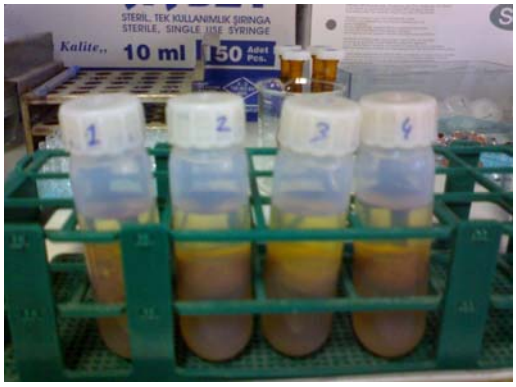
Çalışmada öncelik, farklı iki ekstraksiyon metodunun kıyaslanması üzerine olup, bu anlamda Quechers ve Luke metodları kullanılmıştır. Temsili olarak seçilen üzüm ve domates örnekleri üzerinden, farklı matriks koşulları ve farklı seviyelerde geri kazanım değerleri karşılaştırılmıştır. İzleme çalışması niteliğinde, ihracat amaçlı yetiştirilmiş ürünlerin analizleri ise Quechers metodu kullanılarak yapılmıştır.

3.2.4.1 Quechers Metodu

Laboratuvara getirilen yaklaşık 2 kg'lık örnekler, paslanmaz çelik blendırlarda parçalanarak homojenize edilmiştir. Bu örneklerden teflon tüplere 15 g'lık analiz örnekleri tartılmış, üzerine 15 ml % 1'lik asetik asitli asetonitril ilave edilmiş ve 3 dakika çalkalanmıştır. Ardından tüplere 6 g Susuz Magnezyum Sulfat ($MgSO_4$) ve 1,5 g Sodyum Asetat ($C_2H_3NaO_2.3H_2O$) ilave edilmiş, 3 dk daha çalkalanmış ve 5000 rpm'de 4 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüjden alınan örneklerin üst fazından 4'er ml alınarak, temizleme aşaması için 10 ml'lik teflon tüplere aktarılmış, üzerine 0,6 g Susuz $MgSO_4$ ile 0,2 g PSA ilave edilmiş ve

vortekslenmiştir. Aynı şartlarda yeniden santrifüjlenen tüpler alınmış ve üst fazdan viallere aktarılarak, doğrudan cihazlara enjeksiyon yapılmıştır.

Lehotay ve ark. (2005b) tarafından yapılan bir çalışmada, en uygun buffer tuzları olarak asetat tuzları seçilmiştir. Asetik asit ve sodyum asetat birçok meyvede doğal olarak bulunduğundan, ortama yeni potansiyel interferans maddeler de verilmemiş olmaktadır. Bu nedenle ekstraksiyonda sodyum asetat tuzu tercih edilmiştir.



Şekil 2.8. Ekstraksiyon İşlemi Sırasında Kullanılan FEP Tüpler

3.2.4.2 Luke Metodu

Bu metotta, blendırda parçalanan örneklerden 50'şer g tartılmış, üzerine 100 ml aseton ilave edilerek, 2 dakika homojenize edilmiştir. Homojenize edilmiş örnek ve çözgen, süzgeç kâğıdından süzülmüş ve 40 ml'si ayırma hunisine alınmıştır. Ayırma hunisine 50 ml petrol eteri ve 50 ml diklormetan konarak sıvı-sıvı ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş, üst kısımda kalan petrol eteri fazı, Susuz Sodyum Sülfat'tan geçirilerek

balona alınmıştır. Süzüntü, 35°C'de su banyosuna sahip dönerli vakum buharlaştırıcıda kurutulmuş ve 5 ml aseton ile çözülerek viallere alınmıştır.

Şekil 2.9. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

3.2.5 Örneklerin Cihazlara Verilmesi

Viallere alınan örnekler, hem GC/MS'e hem de LC-MS/MS'e analizlenmek üzere verilmiştir. LC-MS/MS'e 3 µl, GC/MS'e (PTV enjeksiyon sistemi kullanılarak) 5 µl'lik enjeksiyonlar yapılmıştır.

3.2.6 Kalibrasyon Standartlarının Hazırlanması

Çalışmada kullanılan pestisit stok solüsyonları, 5 µg/ml olacak şekilde % 0,1 asetik asitli metanolde çözülerek hazırlanmıştır. Seyreltik konsantrasyonlar ise bulundukları ortamda % 0,1 asetik asitli asetonitril olacak şekilde hazırlanmışlardır. Kalibrasyon grafiklerinin hangi aralıkta

çizileceğinin tespiti için öncelikle, analizlenecek numune çeşitlerine göre, etken maddelerin maksimum kalıntı limitleri incelenmiştir. Buna göre kalibrasyon grafikleri 1, 5, 10, 20, 50, 100, 250 ve 500 ng/ml seviyelerinde, her seviyede de 2 noktalı olacak şekilde oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrilerinde pestisit-matriks etkileşimi de dikkate alınmış ve kalibrasyon standartları matrikse eklenerek hazırlanmıştır. Buna göre, hedeflenen seviyelerin 2 katı olacak şekilde, 2, 10, 20, 100, 200, 500 ve 1000 ng/ml konsantrasyonlarda, %0,1 asetik asitli asetonitril ile çalışma solüsyonları hazırlanmıştır. Pestisit içermeyen üzüm ve domates örneklerinden quechers metodu ile matriks ekstraktı hazırlanmıştır. Viale ise 0,5 ml matriks ve 0,5 ml çalışma solüsyonlarından seri halinde eklemelerle, matriksli kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır.

3.2.7. Spike Örneklerin Hazırlanması

Çalışmada geri kazanım uygulamaları 3 farklı seviye üzerinden gerçekleştirilmiştir. Quechers metodu ile ekstraksiyon için 15 gr kör numuneye, Luke metodu ile ekstraksiyon için ise 50 gr kör numuneye, 10, 50 ve 100 ng/ml düzeyinde etken maddeleri içerecek şekilde standart eklenmiştir. Numune-pestisit karışımının tam olarak sağlanması için, 15 gr'lık numune içeren santrifüj tüpleri 3 dakika vortekslenmiş, 50 g'lık numuneler ise karıştırılarak 3 dakika bekletilmiş, ardından örnekler geri kazanım için ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur.

3.2.8 Matriks Etkisi

Matriks etkisi, belirli konsantrasyondaki bir analitin sinyalinin farklı matriksler içerisindeki değişimi veya farklı bileşiklerin olduğu bir ortamda analitin iyonizasyonunda meydana gelen değişiklikler olarak tanımlanmaktadır. Bu etki iyonun bastırılması (under estimation) ya da zenginleştirilmesi (over-estimation) olarak görülebilmektedir.

Genellikle gaz kromatografi sistemlerinde matriks, bu sinyali artırıcı yönde etkilemektedir. Ortamda matriksin bulunması, enjeksiyon bloğu ısısının etken madde üzerindeki termal stresini azaltarak, ısıya duyarlı pestisitlerin transferini arttırmakta ve enjektördeki aktif bölgeleri maskeleyerek, polar pestisitlerin adsorpsiyonunu engellemektedir (Anon., 2009k; Kruve et al., 2008; Poole, 2007). Przybylski ve Hommet (2008) tarafından, pestisit analizlerini etkileyen parametrelerin belirlenmesi üzerine yapılan bir çalışmada, steroller gibi bazı yapıların ortamda bulunması ve miktarlarının, GC-IT/MS'de bazı pestisitlerde sinyal artışına neden olduğu tespit edilmiştir.

LC-MS/MS'te ise, etken maddelerin iyonizasyonu sırasında matriksle birlikte elute olan yapılar da, iyon oluşum verimini etkileyebilmektedir. Matriks etkisi de, bu iyonizasyon sırasında etken madde ile diğer yapılar arasındaki iyonlaşma yarışından kaynaklanmaktadır. Etkinin yönü ve büyüklüğü, matrikse ve analite göre farklılıklar göstermektedir (Lee et al., 2008).

Araştırmalar, yüksek polariteye sahip pestisitlerin matriksle sinyal artış eğiliminin, daha yüksek olduğunu göstermektedir. Kalibrasyon eğrilerinin hazırlanması sırasında ortama matriks eklenmesi, yanlış pozitif sonuçların verilmesinin de önüne geçmektedir (Soboleva et al., 2000). Matriks etkisinin kantitatif olarak tanımlanmasında, aşağıdaki denklemden yararlanılmaktadır (Anon., 2009k).

Matriks Faktör (MF) = Matriks içinde iyon responsu / Mobil Faz içinde iyon responsu (Anon., 2009k)

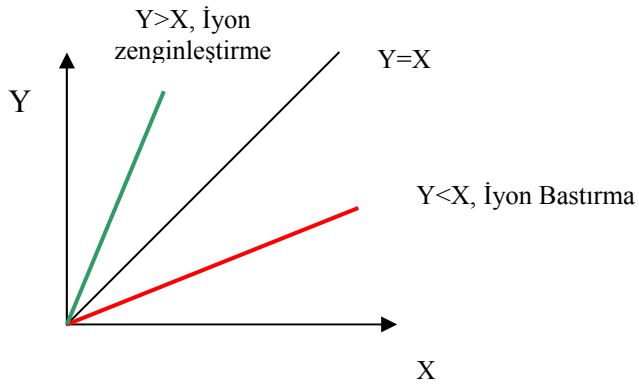
MF=1 matriks etkisi yok

MF<1 iyon bastırma

MF>1 iyon zenginleştirme

Ancak, matriks etkisi her zaman sinyali güçlendirici yönde olmamaktadır. Matriksten kaynaklanan polar karakterli bileşikler inlete veya kapiler kolonun girişinde birikime neden olarak, etken maddelerin adsorpsiyonu veya dekompozisyonuna neden olurlar. Bu durumda, kalibrasyon eğrisinde matriksten yararlanılmaması, örnekte, olduğundan daha düşük konsantrasyonda pestisitin raporlanmasına neden olmaktadır (Soboleva et al., 2000). Matriks etkisinin hesaplanmasında farklı metotlar kullanılmaktadır. Bu yöntemler şu şekilde gruplandırılabilir.

a) Lineer Regresyon: X ekseni analitin çözgen içinde verdiği responsu, Y ekseni ise matriks içinde verdiği responsu içerecek şekilde grafiğe dökümünden elde edilen ilişkidir.



Şekil 2.10. Lineer Regresyona Göre Matriks Etkisinin Yorumlanması

b) Bağıl Fark: Saf çözgen ve matriks kullanılarak bulunan responsların farkının ortalamaya bölümü olarak ifade edilmektedir.

$$RD=(Y-X) / A$$

Y: matriksli response

X: çözgenli response

A: responsların ortalaması

Bağıl fark, konsantrasyona karşı grafiklendirildiğinde, konsantrasyonun da etkisi gözlenmiş olmaktadır.

c) % Matriks Etkisi: Şu formülle hesaplanmaktadır.

$$\%E=(Y/X)*100$$

Soboleva ve ark. (2000) tarafından, pestisit analizlerinde matriks etkisinin izlenmesi üzerine yapılan bir çalışmada, bazı etken maddelerde % 1.000'in üzerinde respons artışı, bazılarında da % 60'tan fazla respons düşüşü tespit edilmiştir.

Çizelge 2.6. Farklı Cihazlarda Pestisit-Matriks İlişkisi, % Matriks Etkisi (Soboleva et al., 2000)

Pestisit	Cihaz	Matriks	Matriks İçeriği (g/ml)	Kalibrasyon Seviyesi (ng/ml)	% Matriks Etkisi
Acephate	NPD	Portakal	0.8	35-96	1464
Phosphamidone	NPD	Portakal	0.8	35-96	2721
Chlorothalonil	ECD	Buğday	0.12	4-18	535
Fenvalerate	ECD	Buğday	0.25	4-18	365

Lehotay ve ark. (2005a) tarafından, 229 pestisit, quechers metodu ile GC/MS ve LC-MS/MS kullanılarak analiz edilmiştir. Marul ve portakalın kullanıldığı bu çalışmada, kalibrasyon eğrileri matriks ile hazırlanmış ve matriks etkisi, çözgende çözünmüş standartlar kullanılarak değerlendirilmiştir. Buna göre, LC-MS/MS (ESI)'te marulda bir matriks etkisi gözlenmezken, portakal matriksine ait kromatogramda sınırlı bir süre aralığında iyon baskılanması gözlenmiştir.

İki farklı matrikste çalışılan geri kazanım değerlerinin farklılıklarının, matrikslerin pH değerlerinden kaynaklandığı belirtilmektedir. Buna göre portakal pH:4 ve marul pH:6 değerine sahiptir. Ekstraksiyon sırasında bazı pestisitlerin, su fazından asetonitril fazına yeterli derecede ekstrakte edilememesi veya bu ortamlarda bozunmuş olmaları, geri kazanım üzerine etkili nedenler arasında gösterilmiştir. Örneğin, dichlofluanid ve thiophanate methyl'in, portakal matriksinde marula göre daha az bozunduğu saptanmıştır. Furmecyclox, portakaldan tamamen geri kazanılırken, marulda ise tamamıyla

kaybolmuştur. Bazik karakterli thiabendazole ve imazalil'in geri kazanım değerleri ise matriks pH'sından etkilenmemiştir (Lehotay et al., 2005a).

Kruve ve ark. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada ise farklı ekstraksiyon metotlarının matriks etkileri araştırılmıştır. Buna göre, üç farklı ekstraksiyon metodu [Luke, Quechers ve MSPD (Matrix Solid Phase Dispersion)] kullanılarak, 14 pestisit ekstrakte edilmiş ve LC/MS ile analiz yapılmıştır. Yapılan değerlendirmede, en az matriks etkisi veren ekstraksiyon metodu olarak, Luke metodu bulunmuştur. Ancak, en iyi geri kazanım değerleri Quechers metodu kullanılarak elde edilmiştir. Bazı bazik pestisitlerde MSPD metodu, düşük geri kazanıma yol açmıştır.

Ortelli ve ark. (2004) tarafından, taze sebze ve meyvelerde 74 pestisit, çoklu kalıntı metodu kullanılarak LC-MS/MS ile analizlenmiştir. Örnekler etil asetat kullanılarak ekstrakte edilmiş, temizleme aşamasına ihtiyaç duyulmamıştır. Etken maddelerin tamamının, 13 farklı matriks ile etkileşimi incelenmiş olup, 100 µg/kg'lık seviyede yapılan zenginleştirme işlemi, doğruluk ve bağıl standart sapma değerlerinden yola çıkılarak yorumlanmıştır. Buna göre matriks etkisi örnekten örneğe ve pestisitten pestisite birtakım değişiklikler göstermektedir. Özellikle limon matriksinde, asidik karakterden dolayı bazı etken maddelerde oldukça farklı sinyal değerleri alınmıştır.

Gobo ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada, 5 adet pestisitin GC-NPD kullanılarak, farklı zenginleştirme seviyelerinde hem saf

çözgen, hem de matriks kullanılarak hazırlanmış kalibrasyon eğrilerinde geri kazanım değerleri incelenmiş, saf çözgen kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrisi üzerinden matriksli geri kazanım değerlerinin, oldukça yüksek olduğu saptanmıştır.

Çizelge 2.7. Bazı Pestisitlerin Matriksli ve Çözgenli Kalibrasyon Eğrilerinin Geri Kazanım Değerleri Üzerinden Karşılaştırılması (Gobo et al., 2004)

Pestisit	**Çalışma Seviyesi (µg/ml)**	Çözgenli Kalibrasyon Eğrisi GeriKazanım(%)	RSD(%)	Matriksli Kalibrasyon Eğrisi GeriKazanım(%)	RSD(%)
Acephate	0,080	250	27.00	99	11.01
	0,200	252	21.61	118	4.37
Chlorpyrifos	0,010	101	2.96	101	11.50
	0,025	125	1.80	117	1.82
Malathion	0,027	87	4.46	91	9.50
	0,054	120	4.82	93	8.22
Methamidophos	0,076	326	7.56	117	20.03
	0,160	206	6.19	88	3.04
Parathion Methyl	0,027	119	5.20	102	3.20
	0,054	89	4.69	101	2.21

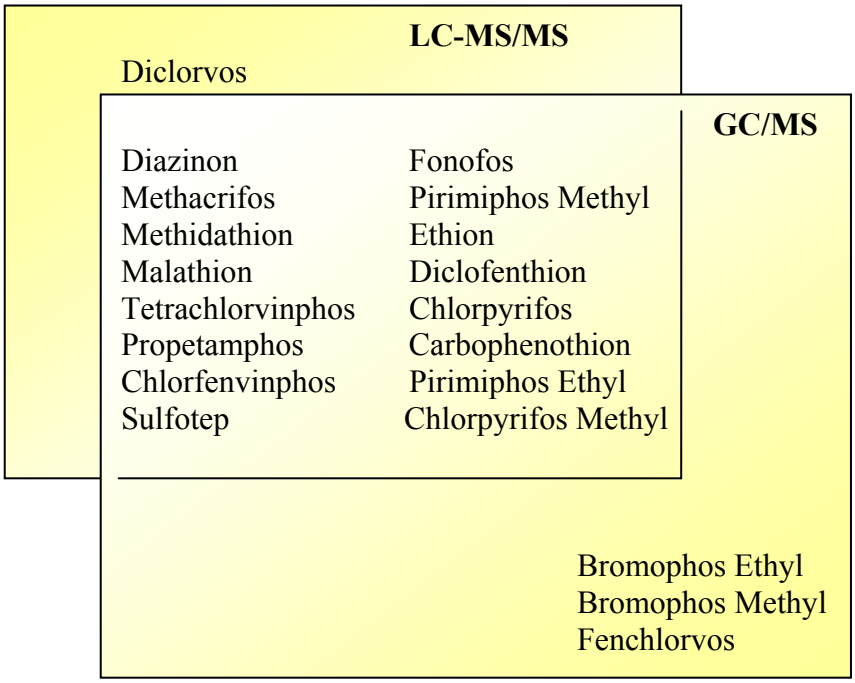
GC ile yapılan analizlerde matriks etkisinin azaltılması amacıyla, ilk kalibrasyon dizisine başlamadan hemen önce cihaza temizleme işlemi yapılmamış bir ekstrakt enjekte edilerek GC sisteminin deaktivasyonunun sağlanabileceği; SANCO/2007/3131 sayılı "Gıdalarda

ve Yemlerde Pestisit Kalıntı Analizine Yönelik Metot Validasyonu ve Kalite Kontrol Prosedürleri"nde belirtilmektedir (Anon., 2007a).

Her ne kadar bazı teknik ve sistemlerde (HPLC-UV, izotop dilüsyonu gibi) etkilenme olasılığı daha az olsa da, matriks etkileri, değişken ve oluşumu öngörülemez olma yönünde eğilim gösterir. Potansiyel olarak, matriks etkisine eğilim gösteren teknik veya ekipmanların kullanılması gerektiğinde, matriks uyumlu kalibrasyonla daha güvenilir bir kalibrasyon elde edilebilir. Matriks uyumlu kalibrasyon, matriks etkilerini telafi edebilir ama bu etkilerin altında yatan nedeni ortadan kaldırmaz. Etkilerin altında yatan neden ortadan kaldırılamadığından, etkinin yoğunluğu, bir matriks veya numuneden diğerine ve ayrıca matriksin "konsantrasyonuna" göre farklılık gösterebilir. Matriks etkileri numuneye bağlı olduğunda, izotop dilüsyonu veya standart ekleme yöntemleri ile etkisi azaltılabilmektedir (Anon., 2007a).

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Ege Bölgesinde ihracat amaçlı olarak yetiştirilen taze sebze ve meyvelerde, bazı hastalık ve zararlılara karşı kullanılan zirai ilaçların kalıntı seviyeleri belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışma kapsamında, iki farklı ekstraksiyon metodu (Quechers ve Luke) ve iki farklı cihaz (GC/MS ve LC-MS/MS) kullanılmış olup, etken maddelerin matriks ile olan etkileşimleri ve iki farklı cihazda gösterdikleri davranışları ile geri kazanım değerlerindeki değişimler incelenmiştir. Her iki cihazda da teşhis edilebilen etken maddelerin teşhis limitleri karşılaştırılmış olup, hangi cihaz kullanılarak daha düşük limitlere inilebileceği irdelenmiştir.



Şekil 3.1. Pestisitler ve Analizlerinin Yapıldığı Cihazlar

4.1 GC/MS SIM Metodu Hazırlanması

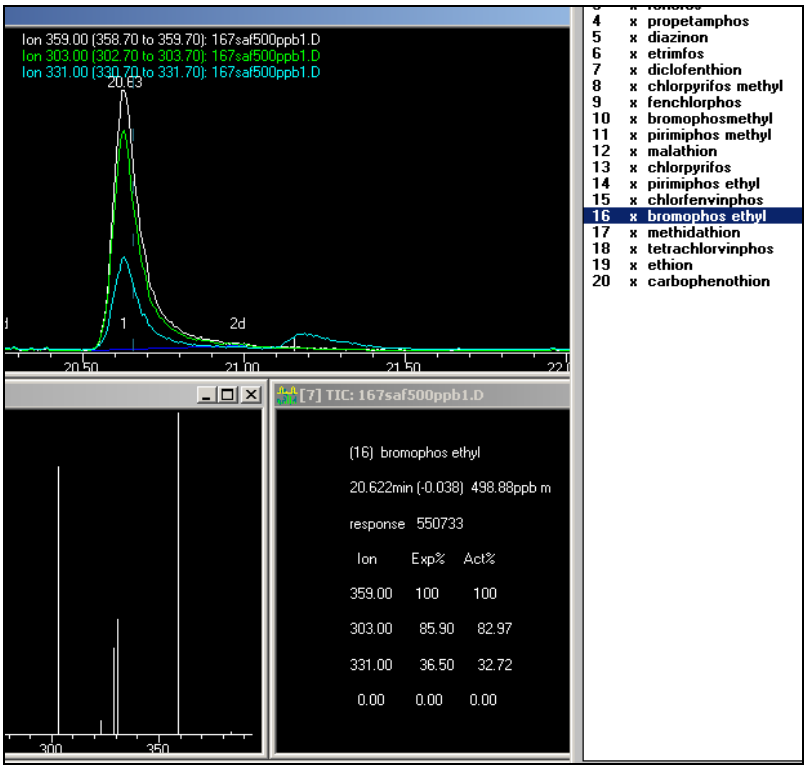
GC-MS sistemler, pestisit kalıntı analizlerinde etken madde ile ilgili 3 ayrı veriyi aynı anda sağlayabilmesi nedeniyle, tekrar bir doğrulamaya ihtiyaç duyulmayan sistemlerdir. Özellikle, SCAN moduna göre hassasiyeti oldukça yüksek olan SIM modunda yapılan çalışmalarda, 200 m/z'den büyük 2 iyon ya da 100 m/z'den büyük 3 iyonun taramalar sırasında kullanılması, genel kural olarak kabul edilmektedir (Aksu, 2007).

Çalışmada, GC-MS metodu hazırlanırken, öncelikle sistemin sahip olduğu kütüphaneler (Wiley275, HPPest ve PMWTOX2) incelenmiştir. Analiz edilecek pestisitlerin iyon spektrumları ve bu iyonların yoğunlukları dikkate alınarak, en yüksek olan 3'er adedi seçilmiş ve ilk enjeksiyon denemeleri bu iyonlar üzerinden hazırlanan MS metodu ile gerçekleştirilmiştir. Zaman grupları gerçekleştirilmeden yapılan bu enjeksiyon denemeleri, doğru alıkonma zamanı ve tutarlı iyonların seçimini ve buna bağlı olarak zaman gruplarına bağlı metot oluşturulmasını hedeflemiştir. Etken maddelerin alıkonma zamanlarının tespit edilmesi ile kütle dedektörü iyon-zaman aralıkları programı oluşturulmuştur. GC-MS çalışmalarında her pestisit etken maddesi için en az 3 iyon kullanılmış olup, en yüksek yoğunluğa sahip 1. iyon kantitatif, 1.'ye göre daha düşük yoğunluğa sahip olan 2. ve 3. iyonlar ise kalitatif amaçlı olarak kullanılmıştır. Tarama gruplarında, her bir etken maddenin dedektörde izlenme süresini ifade eden Dwell time değeri ise 12 olarak alınmıştır. Dwell time değerinin yüksek seçilmesi ile etken

maddenin dedektörde daha uzun süre izlenmesi sağlanmaktadır. Ancak bu değerin, özellikle fazla miktarda iyon içeren metotlarda yüksek seçilmesi durumunda, piki oluşturacak yeterli veri noktasını toplanamamaktadır. Bu nedenle dwell time belirlenmesinde, analiz kapsamına göre uygun bir değer seçilmesi çok önemlidir.

Çizelge 3.1. GC/MS'te Analizlenen Pestisitlerin Teşhis İyonları ve İyon Oranları

	Grup	**R.T. (dk)**	**Pestisitler**	**Teşhis iyonları ve bulunma oranları**
1	1	7,5	Methacrifos	125 (100), 180 (79.3), 208 (79), 240 (54.5)
2	1	10,4	Sulfotep	322 (100), 202 (39.5), 238 (27.3)
3	2*1	12,31	Fonofos	109 (100), 246 (51.7), 137 (48.7), 110 (27.1)
4	2	12,41	Propetamphos	194 (100), 236 (68.3), 156 (42.3)
5	2	12,88	Diazinon	179 (100), 304 (62.3), 152 (64.3)
6	3*2	14,48	Diclofention	279 (100), 223 (84.5), 97 (48.8), 251 (39)
7	3	14,92	Chlorpyrifos Methyl	286 (100), 288 (69.3), 125 (56.2), 79 (27.3)
8	3	15,62	Fenchlorphos	287 (100), 125 (45.9), 289 (21.8), 167 (9.8)
9	4*3	16,53	Pirimiphos Methyl	290 (100), 305 (74.5), 276 (81.3)
10	4	17,01	Malathion	173 (100), 125 (93.4), 127 (85.7), 93 (78.1)
11	4	17,42	Chlorpyrifos	197 (100), 199 (95.7), 97 (75), 314 (74.6)
12	4	18,26	Tetrachlorvinphos	331 (100), 329 (80.2), 333 (39), 109 (28.7)
13	4	18,26	Bromophos Methyl	331 (100), 329 (77), 125 (33.9), 79 (19.6)
14	4	18,83	Pirimiphos Ethyl	318 (100), 333 (99), 304 (74.9)
15	5*4	19,75	Chlorfenvinphos	267 (100), 269 (74.7), 323 (69.5)
16	5	20,67	Bromophos Ethyl	359 (100), 303 (85.9), 331 (36.5)
17	5	20,67	Methidathion	125 (100), 93 (58), 85 (41.3), 145 (33.7)
18	5	24,54	Ethion	231 (100), 384 (19.7), 153 (56.8), 125 (41.4)
19	5	25,28	Carbophenothion	157 (100), 342 (93.9), 97 (79.8)



Şekil 3.2.500 ng/ml Seviyesinde Bromophos Ethyl'e ait GC/MS İyon Kromatogramı (EIC)

Çizelge 3.2. Çalışmada Kullanılan Etken Maddelere ait Bazı Özellikler (Anon., 2009l; Anon., 2009m)

	PESTİSİT	**MW(g/mol)**	**POLARITE($K_{O/W}$)**
1	Bromophos Ethyl	394,00	6,15
2	Bromophos Methyl	366,00	5,21
3	Carbophenothion	342,90	4,75
4	Chlorfenvinphos	359,60	3,80
5	Chlorpyrifos	350,89	4,70
6	Chlorpyrifos Methyl	322,53	4,00
7	Diazinon	304,35	3,69
8	Diclofention	315,15	5,14
9	Diclorvos	220,98	1,90

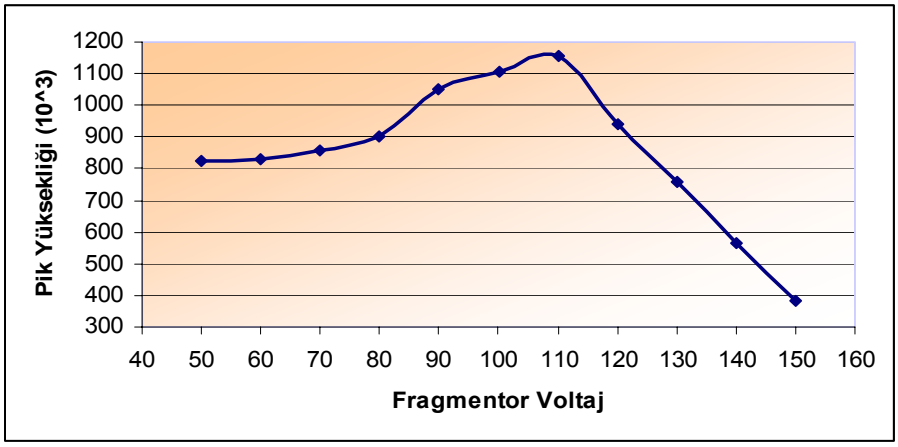
Çizelge 3.2. (devamı)

	PESTİSİT	MW(g/mol)	POLARITE($K_{O/W}$)
10	Ethion	384,48	5,07
11	Fenchlorvos	321,55	4,88
12	Fonofos	246,30	3,90
13	Malathion	330,36	2,75
14	Methacrifos	240,20	1,09
15	Methidathion	302,30	2,57
16	Pirimiphos Ethyl	333,39	4,85
17	Pirimiphos Methyl	305,33	3,90
18	Propetamphos	281,31	3,82
19	Sulfotep	322,32	3,99
20	Tetrachlorvinphos	365,96	3,53

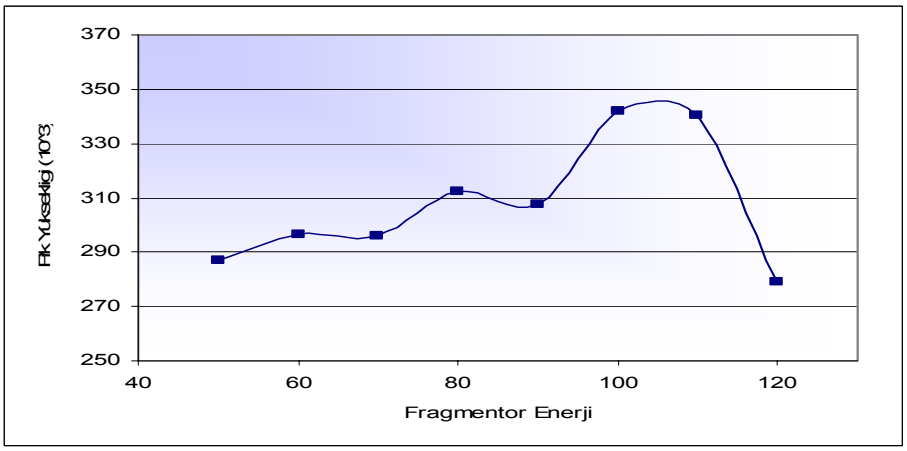
4.2 LC-MS/MS Metodu Hazırlanması

LC-MS/MS analizlerinde ilk olarak, pestisitlerin infüzyon yolu ile dedektöre gönderilmesi, kütle dedektörünün çalışma şartlarında pestisitlerin parçalanmalarının sağlanması ve en yüksek sinyal alınan iyonların kaydedilmesi hedeflenmiştir. Optimizasyon sırasında pestisitler, kimyasal yapılarına bağlı olarak, $[M+H]^+$, $[M+NH_4]^+$ ve $[M+Na]^+$ formlarında iyonlaşmışlardır. Likit kromatografi mobil fazına, iyonizasyon düzenleyici olarak amonyum format eklenmiş ve iyonizasyon kaynağında [M+H]+ iyonunun elde edilemediği durumlarda, amonyum iyonu bağlanmış yapıların oluşması sağlanmıştır. Bu yolla aynı zamanda bazı etken maddelerin sodyum bağlama isteği bastırılmış olup, daha yüksek ve tutarlı seviyede sinyal veren $[M+H]^+$ ve $[M+NH_4]^+$ iyonlarının oluşumu sağlanmıştır. Bu amaçla, MS parametrelerinden "fragmentor" voltajındaki değişim ile pestisit molekülünün sinyali

karşılaştırılmış ve en yüksek sinyale karşılık gelen voltaj değeri belirlenmiştir. Çalışmadaki her bir pestisit, infüzyon sırasında 50 ile 150 arasında 10'ar birim artışlar ile uygulanan voltaj değerleri kullanılarak ayrı ayrı optimize edilmiştir.

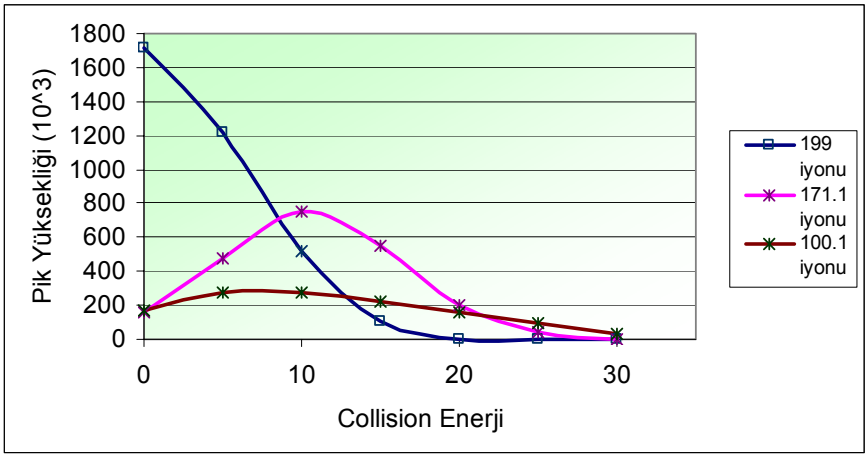


Şekil 3.3. Formothion'a ait (Q1=258.1 iyonu) Fragmentor Enerji Optimizasyonu

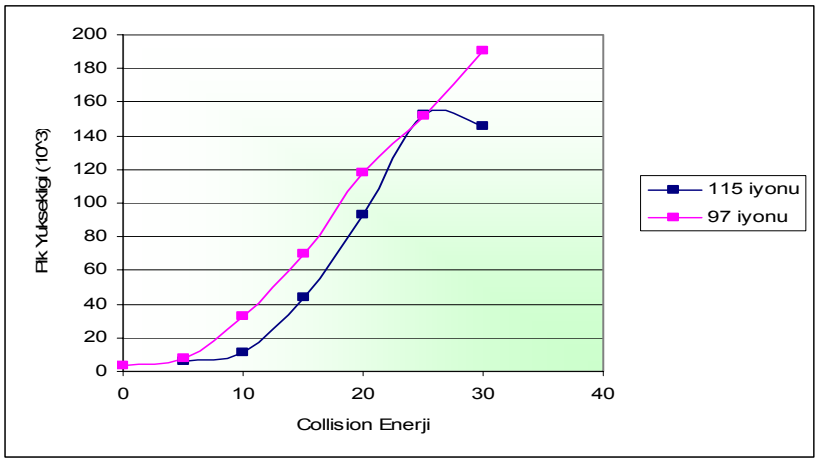


Şekil 3.4. Sulfotep'e ait (Q1=323.1 iyonu) Fragmentor Enerji Optimizasyonu

İkinci aşamada ise analizlenecek pestisitlerin bir parçalanma hücresinde parçalanarak, en yüksek yoğunluklu iyonların elde edilmesi amaçlanmıştır. Her biri kendine özgü voltaj değeri uygulanarak parçalanma hücresine gönderilen pestisitlere, bu hücrede molekülü parçalayacak düzeyde bir "collision" enerjisi uygulanmış ve parçalanan molekülden oluşan iyonlar, kütle/yük oranına göre iyon spektrumunda gözlenmişlerdir. Çalışma aralığı 0-30 değerleri arasında 5'er birimlik artışlarla uygulanmış olup, iyon spektrumundaki iyonların en yüksek yoğunlukta olduğu "collision" enerji değerleri de, her bir pestisit için ayrı ayrı belirlenmiştir.

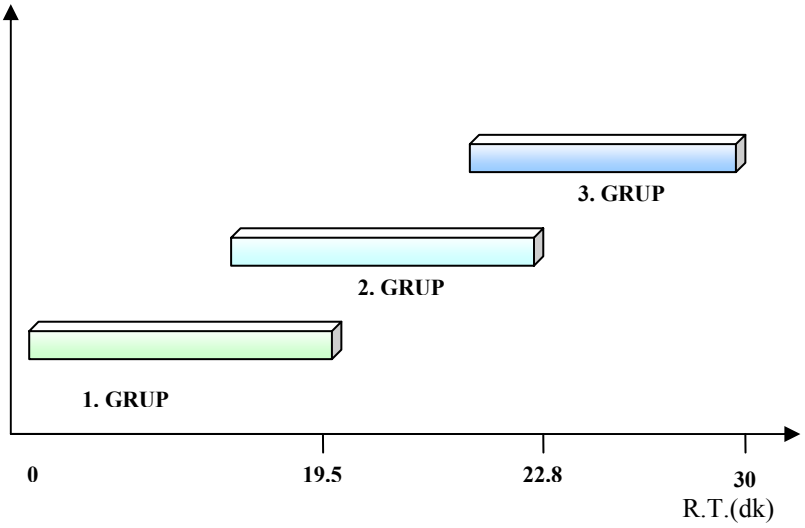


Şekil 3.5. Formothion'a ait Collision Enerji Optimizasyonu



Şekil 3.6. Sulfotep'e ait Collision Enerji Optimizasyonu

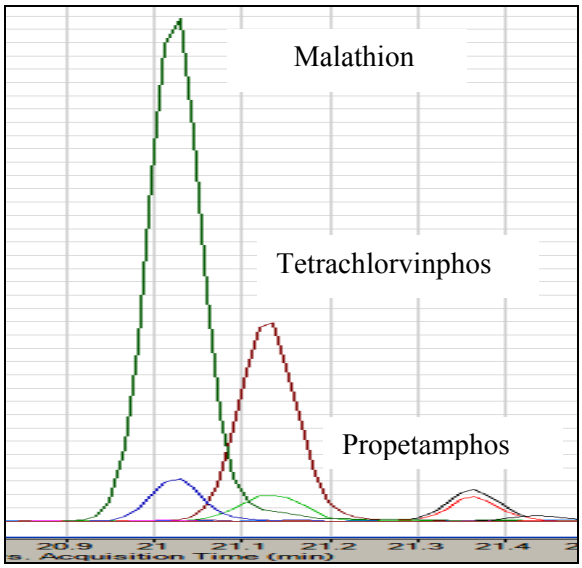
MS/MS çalışmaları, pozitif (+) iyonizasyon modunda gerçekleştirilmiştir. Yukarıda belirtilen fragmentor ve collision enerjileri, asetonitrilde hazırlanan 1, 2 ve 5 µg/ml konsantrasyonlardaki pestisitlerin infüzyonu ile bulunmuştur. İnfüzyon sırasında 0,5 ml akışta % 50 5 mM amonyum format & su + % 50 asetonitril mobil fazı kullanılmıştır.



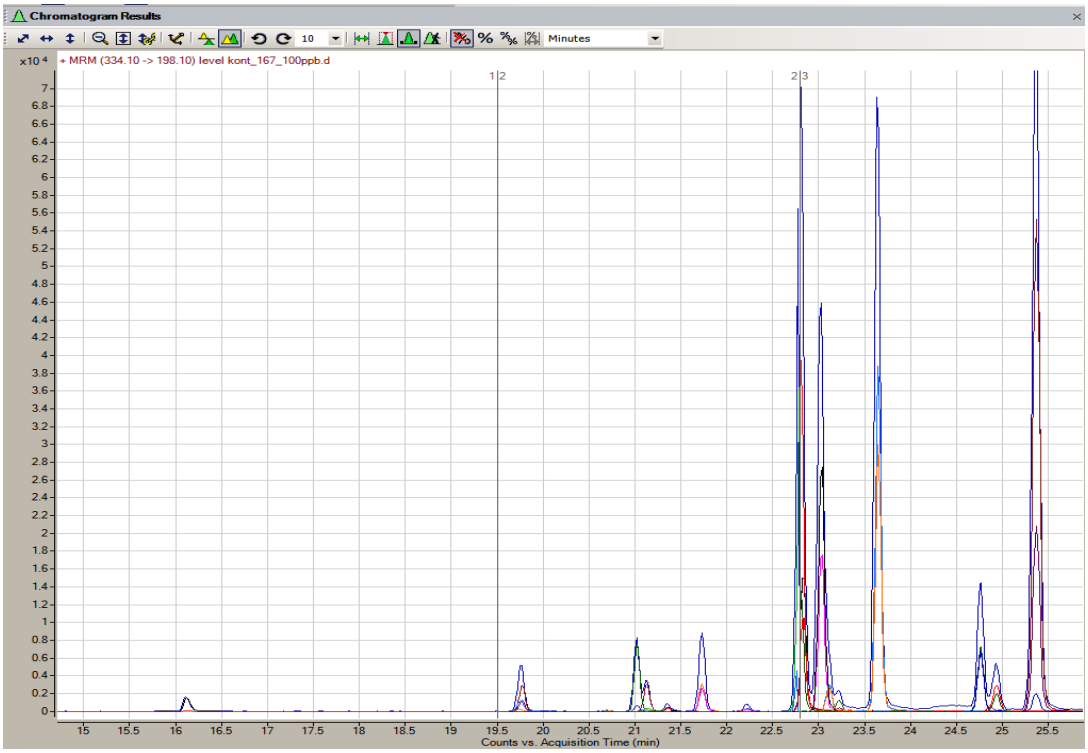
Şekil 3.7. LC-MS/MS'e ait Alıkonma Zamanı ve Tarama Grupları İlişkisi

Çizelge 3.3. LC/MS-MS'te Analizlenen Pestisitlerin Alıkonma Zamanı, Teşhis İyonları ve Oranları ile Optimum Collision Enerji ve Fragmentor Değerleri

	R.T.	Grup	Pestisitler	Q1	Q 3	F (v)	CE (v)
1	16,11	1*2	Diclorvos	221	108.9 (100), 144.7 (3.9)	110	12
2	19,76	2*1	Methacrifos	241	125 (100), 209 (14.4)	100	15
3	19,80	2*1	Methidathion	302,9	145.2 (100), 85.2 (41.9)	110	5
4	21,03	2	Malathion	331	127 (100), 211 (8)	60	13
5	21,13	2	Tetrachlorvinphos	367	127.2 (100), 241 (14.1)	70	10
6	21,37	2	Propetamphos	282,1	138(100),155.9 (86.1)	100	10
7	21,73	2*3	Chlorfenvinphos	358,9	127.1(100),155.1(66.4) 99 (88.3)	110	15
8	22,85	3*2	Sulfotep	323,1	97 (100), 115 (74.4)	100	30
9	23,04	3	Diazinon	305	169.1 (100),153.1 (66.6)	120	30
10	23,13	3	Fonofos	247	109.1 (100),136.9 (72.4)	80	10
11	23,23	3	Chlorpyrifos Methyl	321,9	124.9 (100), 289.7 (28)	120	10
12	23,67	3	Pirimiphos Methyl	306,2	108.1 (100),164.2 (74.1)	110	25
13	24,79	3	Ethion	385,1	170.9 (100), 199(90.6)	90	10
14	24,89	3	Diclofention	314,8	259 (100), 286 (12.4)	140	10
15	24,97	3	Chlorpyrifos	349,9	96.9 (100), 198 (56.1)	110	25
16	25,40	3	Carbophenothion	342,9	157 (100)	70	10
17	25,45	3	Pirimiphos Ethyl	334,1	198.1 (100),182.2 (35.3)	110	10



Şekil 3.8. LC-MS/MS'e ait Alıkonma Zamanı Yakın Olan Etken Maddelerin Teşhisi



Şekil 3.9. 100 ng/ml Konsantrasyondaki Etken Maddelerin LC-MS/MS'e ait İyon Kromatogramı (EIC)

4.3 Quechers Metodunun Geçerli Kılınması

Sonuçları sağlıklı olan veri elde edilmesi, pestisit kalıntıları analizlerinin de temelini oluşturmaktadır. Bu da ancak geçerliliği kabul edilmiş bir metod kullanılmasıyla mümkün olmaktadır. Metot geçerliliği, herhangi bir analitik metodun amaca uygun olup olmadığını açıklayan performans kriterlerinin istatistiksel değerlendirmesidir (Fajgelj and Ambrus, 2000). Pestisit kalıntıları araştırmalarında metod validasyonu ise, varolan veya geliştirilen bir metodun performans karakteristiklerinin belirlenmesi, geçerliliğinin ya da doğru bir şekilde çalıştığının sağlamasının yapılmasıdır (MacNeil et al., 2000).

Validasyon/verifikasyon çalışmaları, yeni bir yöntem rutin kullanıma alınmadan önce mutlaka tamamlanmalı ve yeni cihazlar devreye girdiğinde, temel kimyasallardaki partide önemli bir değişiklik olduğunda, yeni personel tarafından yöntem ilk kez kullanıldığında, uzun süredir kullanılmamış bir valide yöntemin yeniden kullanıma alınması durumunda ve laboratuvarda sonuçları etkileyebileceği düşünülen değişikliklerde, çalışma tekrarlanmalıdır (Özkaya, 2004).

Kodeks Alimentarius Komisyonu'nca hazırlanan kılavuza göre, gıda ithalat ve ihracat kontrol laboratuvarlarının, "Analitik Kimyada İç Kalite Kontrol Kılavuzu"na uygun şekilde iç kalite kontrol prosedürlerinin hazırlanması ve uygulanması, yeterlilik testlerine katılımın sağlanması ve TSE/EN/ISO:IEC 17025'e göre akredite olması gerekliliği belirtilmektedir (MacNeil et al., 2000). Pestisit Kalıntıları Kodeks Komitesi (CCPR, Codex Committee on Pesticide Residues), metod seçiminde sırasıyla şu kriterlerin değerlendirilmesini önermektedir;

a) Yayımlanmış kitaplar, kılavuzlar veya açık literatür kaynaklı metotlar

b) Kollaboratif çalışmalar veya çok sayıda laboratuvar tarafından valide edilerek kullanıldığı bilinen metotlar

c) Tek bir kalıntıdan fazlasının analizine imkân sağlayan metotlar (örn: çoklu kalıntı metotları)

d) Çok çeşitli ürünlerde ve MRL değerlerinin altında, oldukça düşük seviyelerde analize olanak sağlayan metotlar

e) Rutin çalışmalara uygun özellikli metotlar (MacNeil et al., 2000).

Metot performansının ortaya konmasında birçok parametre dikkate alınmaktadır. Bunlar; doğruluk (accuracy), kesinlik (precision), doğrusallık (linearity), LOD (teşhis limiti), LOQ (hesaplama limiti), geri kazanım (recovery), kalibrasyon, hassasiyet (sensitivity), hedef (scope), özgülük (specifity) şeklinde sıralanmaktadır. Fakat çoğu araştırıcılar bu kriterlerden doğruluk, kesinlik (repeatability, reproducibility), kalibrasyonun doğrusallığı, LOD ve LOQ parametrelerine önem vermektedirler (Anon., 2002; Rogatsky and Stein, 2005; Tiryaki, 2003) Bu çalışmada da metot performansı, bu parametreler üzerinden değerlendirilmiştir.

Çalışmanın karşılaştırma testlerinde iki farklı metod kullanılmıştır. Ancak, numune sayısının fazla olması da göz önüne alınarak, son dönemde pestisit analizlerinde yaygın olarak kullanılan hızlı, kolay, ucuz ve çözgen tüketimi az olan Quechers metodu valide edilmiş ve numuneler bu metod kullanılarak analizlenmiştir.

Hem çoklu, hem de seçici kalıntı metotları için temsili matriksler kullanılabilmektedir. Amaçlanan metodun kapsamına bağlı olarak, SANCO/2007/3131'de yer alan ve Çizelge 3.4'de tanımlanan her bir ürün kategorisinden en az bir matriks ile metodun doğrulanması gerekmektedir. Çalışmada numune olarak incelenen ürünler, yüksek su içeriğine sahip ürün kategorisinde toplandığı için, temsili matriksler olarak üzüm ve domates kullanılmıştır.

Çizelge 3.4. Ürün Kategorisine Göre Temsili Matriksler

Ürün Kategorisi	**Ürün Grupları**	**Ürünlere Örnekler**
Yüksek su içeriği	Yumuşak çekirdekli meyve Sert Çekirdekli meyve Yumrulu sebzeler Meyveli sebzeler / kabaklar Brassica sebzeleri (lahanagiller) Yapraklı sebzeler ve taze otlar Koçanlı ve saplı sebzeler Yem bitkileri Taze baklagiller Kök ve yumrulu sebzelerin yaprakları Şeker kamışı Taze yeşil çay Mantarlar	Elma, armut Kayısı, vişne, şeftali Yumru soğan Domates, biber, salatalık, kavun Karnabahar, Brüksel lahanası, lahana, brokoli Marul, ıspanak Pırasa, kereviz, kuşkonmaz Buğday ve arpa yemi, alfalfa(yonca) Kabuklu taze bezelye, bezelye, ayşekadın fasülye, bakla, çalı fasulyesi, Fransız fasulyesi Şeker pancarı ve hayvan pancarı başı
Yüksek yağ içeriği	Ağaç fındıkları yemişleri Yağlı tohumlar Yağ Zeytin Avokado Şerbetçiotu, Kakao çekirdeği Kahve çekirdeği Baharatlar	Ceviz, fındık, kestane Yağlı tohum kolzası, ayçiçeği, pamuk, soya fasulyesi, yer fıstığı
Yüksek protein veya yüksek nişasta içeriği	Kuru baklagiller/Baklagiller Tahıllar Kök ve yumrulu sebzelerin kökleri Nişastalı kök mahsuller Ekmek Şekerleme ürünleri	Bakla, kuru bakla, kuru fasulye (sarı, beyaz/lacivert, kahverengi, alacalı) Buğday, çavdar, arpa ve yulaf; darı (mısır), pirinç Şeker pancarı ve hayvan pancarı kökleri, havuç Patates, tatlı patates Kepekli, beyaz ekmek, kraker Kek, bisküvi, kahvaltılık gevrekler

	Makarna	Spagetti, vb.
Yüksek asit içeriği	Turunçgiller Etli ve zarlı kabuksuz meyveler Frenk üzümleri Üzümler Kivi Ananas Ravent	Limon, mandarin, mandalina, portakal Çilek, yaban mersini, ahududu Siyah Frenk üzümü, kırmızı Frenk üzümü, beyaz Frenk üzümü
"Bulunması zor veya özgün ürünler" *		Şerbetçiotu Fermente edilmiş kakao, kahve ve Çay Baharatlar

* "Bulunması zor ürünler" sadece sıkça analiz edildikleri takdirde tam olarak validasyonu yapılmalıdır. Eğer bu ürünler ara sıra analiz ediliyorsa validasyon, yalnızca eklenen (spiked) kör özüt kullanılarak elde edilen bildirim düzeylerinin kontrol edilmesine indirgenebilir.

Çoklu kalıntı analiz metotlarının validasyonlarında, mümkün olduğu kadar fazla etken madde kullanılması, metodun uygulanma amacına yönelik olarak farklı fizikokimyasal özelliklere sahip ve öncelik taşıyan etken maddelerin seçimi önerilmektedir (Ambrus, 2000). AOAC'nin "Kimyasal Metotların Laboratuvar Validasyonu Kılavuzu"na göre, geri kazanım çalışmalarında kullanılması gereken standartların saflık dereceleri, makro konsantrasyon aralıklarında (% 0.1-100) genellikle % 100 saflıkta, mikro ve iz miktardakiler (µg/g-% 0.1) ile ultramikro ve kalıntı (µg/g-daha düşük) düzeyi için ise en az % 95 saflıkta olmalıdır (Anon., 2002). SANCO/2007/3131 sayılı "Gıdalarda ve Yemlerde Pestisit Kalıntı Analizine Yönelik Metot Validasyonu ve Kalite Kontrol Prosedürleri"nde de "saf" analit standartlarının ve iç standartların saflığı biliniyor olmalı, depolama süreci sonunda kontrol

edilerek, kabul edilebilir durumda kaldığı kanıtlandığı takdirde "saf" standart olarak muhafaza edilebileceği ifadesi yer almaktadır.

Kalıntı metotlarının valide edilmelerinde birtakım parametreler dikkate alınmalıdır. Öncelikle valide edilecek metodun ayrıntılı içeriğine sahip olunmalı, kullanılacak cihazlar, kimyasallar, hesaplamalar vb. ayrıntılı olarak irdelenmelidir. LOD, LOQ ve MRL seviyelerinde 5'er enjeksiyon ve 2 adet kontrol örneği enjeksiyonu yapılmalıdır. LOQ, valide edildiği kabul edilen en düşük limit olarak tanımlanmalıdır. Analizlenen her çeşit üründen elde edilen geri kazanım değerleri belirtilmelidir. Ortalama geri kazanım değerleri % 70-120 (doğruluk, 96/46/EC), bu değerlerin bağıl standart sapma değeri (RSD) ise % 20 (tekrarlanabilirlik, 96/46/EC)'nin altında olmalıdır. Kör örnekler, LOQ değerinin % 30'undan fazla olmamalıdır (özgülük, 96/46/EC). Metod validasyonunda, analiz edilecek numunelere uygun bir ürün grubu, temsili olarak seçilmelidir. Temsili ürünler yüksek su içeren, yüksek yağ içeren, yüksek protein veya nişasta içeren ile asidik karakterliler olmak üzere dört gruptan seçilebilmektedir. Aynı metodun, farklı bir laboratuvar tarafından da validasyonun gerçekleştirilmiş olması gerekmektedir (tekrar üretilebilirlik, 96/46/EC) (Hanel et al., 2000).

SANCO/2007/3131 prosedürlerine göre metot; hassasiyet, ortalama geri kazanım (gerçeklik veya yanlılık ölçümü olarak), kesinlik ve nicelik tayin limiti (LOQ) için test edilmelidir. Bu, etkin bir şekilde, metodun doğruluğunun kontrolü için, standart ekleme geri kazanım deneylerinin gerçekleştirilmesi anlamına gelmektedir. Hem raporlama limitinde

(metodun hassasiyetinin kontrol edilmesi için), hem de en az bir başka daha yüksek düzeyde (örneğin MRL'de), en az 5 tekrarlı enjeksiyon (kesinliği kontrol etmek için) gerekmektedir.

4.3.1 En Düşük Tespit Limiti (LOD) ve En Düşük Hesaplama Limiti (LOQ)

En düşük tespit limiti (LOD, Limit of Detection), analitin, bir "kör" örnektekinden istatistiksel olarak önemli ölçüde farklı olan, en düşük konsantrasyon düzeyidir (Özkaya, 2004). SANCO/2007/3131 sayılı Kalite Kontrol Prosedürlerine göre en düşük hesaplama limiti (LOQ, Limit of Quantitation), metot performans kabul edilebilirlik kriterlerini karşılayan (RSD ≤ % 20 olmak üzere % 70-120 aralığında ortalama geri kazanımlar), en düşük doğrulanmış spike düzeyi olarak tanımlanmaktadır.

LOD'nin hesaplanmasında farklı teknikler kullanılmaktadır. Bu tekniklerden biri, 10 ayrı boş örnek analiz edilmesi, bunun üzerinden ortalama ve standart sapmanın kullanılmasıyla yapılan hesaplamadır (Özkaya, 2004).

$$LOD = B_{ort} + t_{(1-\alpha);n-1} * s_B$$

Analiti çok düşük düzeyde içeren örneğin 10 tekrarlı analizi ile standart sapması kullanılarak da LOD hesaplanabilmektedir (Özkaya, 2004).

$$LOD = t_{(1-\alpha);n-1} * s_B$$

LOQ ise çoğu kez LOD'nin 2.5-3 katı olarak hesaplanmaktadır (Özkaya, 2004).

Çalışmada, öncelikle en düşük hedef düzey olarak 1 ng/ml konsantrasyon seviyesi alınmış ve kalibrasyon eğrilerinin hazırlanması sırasında kullanılan yöntemle hazırlanan 1, 5 ve 10 ng/ml konsantrasyonlu pestisit çözeltileri, her iki cihazda da 5'er enjeksiyon olacak şekilde analiz edilmiştir. GC/MS için ayrıca 20 ve 50 ng/ml seviyelerinde de ilave enjeksiyonlar yapılmıştır. Cihazlarda, sinyal/gürültü oranının en az 3 olarak elde edildiği en düşük konsantrasyon seviyeleri dikkate alınarak, bu seviyelerde elde edilen sonuçların standart sapmaları hesaplanmış, LOD ve LOQ değerleri bu veriler kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.5. Etken Maddelerin LC/MS-MS'e ait LOD ve LOQ Hesaplamaları

Diclorvos	
lod 10ppb	**c**
	10,93
	13,80
	11,02
	11,01
	10,71
Aritmetik Ortalama (K) :	11,494
Standart Sapma(SD) :	1,295
LOD =K+SD*3	15,379
LOQ=K+SD*10	24,445

Methacrifos	
lod 10ppb	**c**
	10,16
	9,58
	10,93
	11,86
	12,73
Aritmetik Ortalama (K) :	11,052
Standart Sapma(SD) :	1,269
LOD =K+SD*3	14,860
LOQ=K+SD*10	23,746

Methidathion	
lod 5ppb	**c**
	6,90
	5,94
	5,71
	6,27
	5,67
Aritmetik Ortalama (K) :	6,098
Standart Sapma(SD) :	0,508
LOD =K+SD*3	7,621
LOQ=K+SD*10	11,176

Malathion	
lod 1ppb	**c**
	2,81
	2,39
	2,42
	2,22
	2,39
Aritmetik Ortalama (K) :	2,446
Standart Sapma(SD) :	0,218
LOD =K+SD*3	3,101
LOQ=K+SD*10	4,628

Tetrachlorvinphos	
lod 5ppb	**c**
	5,44
	4,39
	5,95
	4,62
	4,79
Aritmetik Ortalama (K) :	5,038
Standart Sapma(SD) :	0,642
LOD =K+SD*3	6,965
LOQ=K+SD*10	11,460

Propetamphos	
lod 10ppb	**c**
	7,72
	10,86
	11,45
	9,78
	10,50
Aritmetik Ortalama (K) :	10,062
Standart Sapma(SD) :	1,442
LOD =K+SD*3	14,389
LOQ=K+SD*10	24,484

Chlorfenvinphos	
lod 1ppb	**c**
	2,11
	2,16
	2,62
	1,64
	1,70
Aritmetik Ortalama (K) :	2,046
Standart Sapma(SD) :	0,397
LOD =K+SD*3	3,238
LOQ=K+SD*10	6,018

Diazinon	
lod 1ppb	**c**
	2,52
	2,49
	2,40
	2,38
	2,42
Aritmetik Ortalama (K) :	2,442
Standart Sapma(SD) :	0,060
LOD =K+SD*3	2,623
LOQ=K+SD*10	3,044

Sulfotep	
lod 1ppb	**c**
	1,41
	1,33
	1,27
	1,21
	1,39
Aritmetik Ortalama (K) :	1,322
Standart Sapma(SD) :	0,083
LOD =K+SD*3	1,572
LOQ=K+SD*10	2,154

Fonofos	
lod 5ppb	**c**
	5,79
	6,67
	6,73
	5,72
	6,54
Aritmetik Ortalama (K) :	6,290
Standart Sapma(SD) :	0,494
LOD =K+SD*3	7,771
LOQ=K+SD*10	11,228

Pirimiphos Methyl	
lod 1ppb	**c**
	2,10
	1,96
	1,78
	1,84
	1,77
Aritmetik Ortalama (K) :	1,890
Standart Sapma(SD) :	0,140
LOD =K+SD*3	2,309
LOQ=K+SD*10	3,286
Diclofenthion	
lod 10ppb	**c**
	10,13
	8,91
	8,52
	9,76
	9,71
Aritmetik Ortalama (K) :	9,406
Standart Sapma(SD) :	0,666
LOD =K+SD*3	11,403
LOQ=K+SD*10	16,064

Ethion	
lod 1ppb	**c**
	2,16
	1,66
	1,64
	1,50
	1,66
Aritmetik Ortalama (K) :	1,724
Standart Sapma(SD) :	0,253
LOD =K+SD*3	2,482
LOQ=K+SD*10	4,251
Chlorpyrifos	
lod 5ppb	**c**
	5,30
	5,26
	5,25
	4,42
	4,42
Aritmetik Ortalama (K) :	4,930
Standart Sapma(SD) :	0,466
LOD =K+SD*3	6,328
LOQ=K+SD*10	9,589

Carbophenothion	
lod 10ppb	c
	7,82
	11,52
	11,18
	11,50
	10,67
Aritmetik Ortalama (K) :	10,538
Standart Sapma(SD) :	1,558
LOD =K+SD*3	15,211
LOQ=K+SD*10	26,116

Pirimiphos Ethyl	
lod 1ppb	c
	1,85
	1,60
	1,65
	1,51
	1,53
Aritmetik Ortalama (K) :	1,628
Standart Sapma(SD) :	0,136
LOD =K+SD*3	2,036
LOQ=K+SD*10	2,989

Chlorpyrifos Methyl	
lod 5ppb	c
	7,60
	5,54
	6,76
	6,23
	6,53
Aritmetik Ortalama (K) :	6,532
Standart Sapma(SD) :	0,753
LOD =K+SD*3	8,791
LOQ=K+SD*10	14,062

Çizelge 3.6. Etken Maddelerin GC -MS'e ait LOD ve LOQ Hesaplamaları

Methacrifos	
lod 20ppb	c
	17,45
	19,95
	16,00
	17,60
	19,28
Aritmetik Ortalama (K) :	18,056
Standart Sapma(SD) :	1,572
LOD =K+SD*3	22,773
LOQ=K+SD*10	33,778

Sulfotep	
lod 5ppb	c
	5,88
	4,97
	5,77
	5,32
	5,22
Aritmetik Ortalama (K) :	5,432
Standart Sapma(SD) :	0,383
LOD =K+SD*3	6,580
LOQ=K+SD*10	9,259

Fonofos	
lod 5ppb	**c**
	5,48
	5,07
	5,29
	4,27
	5,44
Aritmetik Ortalama (K) :	5,110
Standart Sapma(SD) :	0,496
LOD =K+SD*3	6,599
LOQ=K+SD*10	10,073
Diazinon	
lod 5ppb	**c**
	5,80
	4,20
	4,83
	3,66
	4,35
Aritmetik Ortalama (K) :	4,568
Standart Sapma(SD) :	0,805
LOD =K+SD*3	6,984
LOQ=K+SD*10	12,621
Diclofenthion	
lod 10ppb	**c**
	7,79
	5,02
	6,15
	9,25
	7,74
Aritmetik Ortalama (K) :	7,190
Standart Sapma(SD) :	1,635
LOD =K+SD*3	12,096
LOQ=K+SD*10	23,543

Propetamphos	
lod 10ppb	**c**
	18,50
	16,37
	15,72
	12,24
	12,23
Aritmetik Ortalama (K) :	15,012
Standart Sapma(SD) :	2,736
LOD =K+SD*3	23,219
LOQ=K+SD*10	42,369
Chlorpyrifos Methyl	
lod 50ppb	**c**
	49,78
	49,80
	47,77
	51,71
	50,15
Aritmetik Ortalama (K) :	49,842
Standart Sapma(SD) :	1,404
LOD =K+SD*3	54,053
LOQ=K+SD*10	63,880
Bromophos Methyl	
lod 50ppb	**c**
	54,59
	50,60
	53,64
	55,08
	57,06
Aritmetik Ortalama (K) :	54,194
Standart Sapma(SD) :	2,365
LOD =K+SD*3	61,290
LOQ=K+SD*10	77,847

Fenchlorvos	
Lod 50ppb	**c**
	48,56
	51,52
	47,97
	51,19
	53,35
Aritmetik Ortalama (K) :	50,518
Standart Sapma(SD) :	2,225
LOD =K+SD*3	57,193
LOQ=K+SD*10	72,768

Malathion	
lod 20ppb	**c**
	18,31
	19,85
	22,36
	22,65
	17,85
Aritmetik Ortalama (K) :	20,204
Standart Sapma(SD) :	2,230
LOD =K+SD*3	26,893
LOQ=K+SD*10	42,500

Pirimiphos Methyl	
Lod 5ppb	**c**
	4,42
	4,22
	4,28
	4,08
	4,64
Aritmetik Ortalama (K) :	4,328
Standart Sapma(SD) :	0,213
LOD =K+SD*3	4,967
LOQ=K+SD*10	6,457

Pirimiphos Ethyl	
lod 10ppb	**c**
	12,35
	15,27
	14,61
	12,81
	15,11
Aritmetik Ortalama (K) :	14,030
Standart Sapma(SD) :	1,356
LOD =K+SD*3	18,097
LOQ=K+SD*10	27,587

Chlorpyrifos	
Lod 10ppb	**c**
	12,66
	11,03
	13,50
	14,81
	14,02
Aritmetik Ortalama (K) :	13,204
Standart Sapma(SD) :	1,445
LOD =K+SD*3	17,540
LOQ=K+SD*10	27,656

Methidathion	
lod 50ppb	**c**
	65,23
	67,40
	62,46
	67,21
	64,13
Aritmetik Ortalama (K) :	65,286
Standart Sapma(SD) :	2,091
LOD =K+SD*3	71,560
LOQ=K+SD*10	86,200

Bromophos Ethyl	
Load 10ppb	c
	13,71
	14,99
	13,83
	12,58
	14,11
Aritmetik Ortalama (K) :	13,844
Standart Sapma(SD) :	0,866
LOD =K+SD*3	16,442
LOQ=K+SD*10	22,504

Ethion	
lod 50ppb	c
	55,01
	53,15
	52,01
	56,31
	53,91
Aritmetik Ortalama (K) :	54,078
Standart Sapma(SD) :	1,660
LOD =K+SD*3	59,057
LOQ=K+SD*10	70,673

Tetrachlorvinphos	
Lod 50ppb	c
	51,66
	52,26
	55,06
	55,38
	55,34
Aritmetik Ortalama (K) :	53,940
Standart Sapma(SD) :	1,824
LOD =K+SD*3	59,412
LOQ=K+SD*10	72,181

Çizelge 3.7. Çalışmada Kullanılan Cihazlara Göre LOD ve LOQ Değerlerinin Karşılaştırması

		LC-MS/MS		GC MS	
		LOD(ng/ml)	LOQ(ng/ml)	LOD(ng/ml)	LOQ(ng/ml)
1	Diclorvos	15	24	*	*
2	Methacrifos	15	24	23	34
3	Methidathion	8	11	72	86
4	Malathion	3	5	27	43
5	Tetrachlorvinphos	7	11	59	72
6	Propetamphos	14	24	23	42

Çizelge 3.7. (devamı)

		LC-MS/MS		GC MS	
		LOD(ng/ml)	**LOQ(ng/ml)**	**LOD(ng/ml)**	**LOQ(ng/ml)**
7	**Chlorfenvinphos**	3	6	100ppb üzeri	
8	**Sulfotep**	2[a]	2[a]	7	9
9	**Diazinon**	3[b]	3[b]	7	13
10	**Fonofos**	8	11	7	10
11	**Chlorpyrifos Methyl**	9	14	54	64
12	**Pirimiphos Methyl**	2	3	5	7
13	**Ethion**	3	4	59	71
14	**Diclofention**	11	16	12	24
15	**Chlorpyrifos**	6	10	18	28
16	**Carbophenothion**	15	26	100ppb üzeri	
17	**Pirimiphos Ethyl**	2	3	18	28
18	**Bromophos Ethyl**	*	*	16	23
19	**Bromophos Methyl**	*	*	61	78
20	**Fenchlorvos**	*	*	57	73

* Etken madde ilgili cihazda analiz edilmemiştir.
[a] Sulfotep 1,572 ng/ml LOD ve 2,154 ng/ml LOQ degerlerine sahiptir.
[b] Diazinon 2,623 LOD ve 3,044 ng/ml LOQ degerlerine saghiptir.

4.3.2 Doğrusallık, Kalibrasyon Eğrisi ve Korelasyon Katsayısı (R^2)

Kalibrasyon eğrilerinin hazırlanmasında üç veya daha fazla sayıda düzeyin kullanıldığı durumlarda, en düşük ve en yüksek düzeyler arasında uygun bir fonksiyon seçilebilmektedir. Doğrusal olan veya olmayan bu fonksiyonun, orijinden geçme zorunluluğu bulunmamaktadır. Kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasında genellikle lineer regresyon yerine, ağırlıklı regresyonun kullanılması tavsiye edilmektedir. Kalibrasyon eğrilerinin korelasyon katsayıları da ≥ 0.98 olmalıdır (Anon., 2007a; Botitsi et al., 2000).

Çalışmada, kalibrasyon eğrilerinin hazırlanmasında, domates, üzüm matriksleri ile çözgen kullanılmıştır. GC-MS'e ait kalibrasyon eğrilerinin tamamı doğrusal olup, LC-MS/MS'te analizlenen bazı etken meddelerde ise doğrusal olmayan kalibrasyon eğrileri kullanılmıştır.

Çizelge 3.8. LC-MS/MS'te Domates Matriksine ait Kalibrasyon Eğrileri ve Korelasyon Katsayıları

	LC-MS/MS	**Domates**	**R^2**
1	**Diclorvos**	y=59,4553x+188,2361	0.998
2	**Methacrifos**	y=39,4094x+202,2893	0.998
3	**Methidathion**	$y=-0,0794x^2+214,1165x+80,6769$	0.999
4	**Malathion**	y=346,5299x+1741,6724	0.998
5	**Tetrachlorvinphos**	y=105,3433x+627,0448	0.998
6	**Propetamphos**	y=30,8389x+165,1861	0.998
7	**Chlorfenvinphos**	y=144,3176x+692,1092	0.999
8	**Diazinon**	y=1154,3967x+5915,3549	0.997
9	**Sulfotep**	$y=-0,3183x^2+766,8022x+820,799$	0.999
10	**Fonofos**	y=157,2979x+364,8471	0.999
11	**Chlorpyrifos Methyl**	y=58,4642x+209,8379	0.998
12	**Pirimiphos Methyl**	y=1437,081x+9544,0961	0.997
13	**Ethion**	y=331,1572x+2662,6768	0.996
14	**Diclofention**	y=58,681x+236,4201	0.998
15	**Chlorpyrifos**	$y=-0,0771x^2+192,6474x+191,3391$	0.999
16	**Carbophenothion**	y=93,1770x+842,7435	0.997
17	**Pirimiphos Ethyl**	$y=-1,5328x^2+3260,1371x+2079,0422$	0.999

Çizelge 3.9. LC-MS/MS'te Üzüm Matriksine Ait Kalibrasyon Eğrileri ve Korelasyon Katsayıları

	LC-MS/MS	**Üzüm**	**R^2**
1	**Diclorvos**	$y=-0,0141x^2+65,6895x-40,6439$	0.999
2	**Methacrifos**	$y=-0,0160x^2+47,4939x-16,6166$	0.999
3	**Methidathion**	$y=-0,0547x^2+200,2679x+92,6564$	0.999
4	**Malathion**	$y=-0,1501x^2+409,0153x+124,4657$	0.999
5	**Tetrachlorvinphos**	$y=-0,0339x^2+124,4849x+189,5742$	0.999
6	**Propetamphos**	$y=-0,0123x^2+35,2885x+19,8477$	0.999
7	**Chlorfenvinphos**	$y=-0,0561x^2+165,3070x+129,1351$	0.999
8	**Diazinon**	$y=-0,5386x^2+1381,0794x+33,4798$	0.999
9	**Sulfotep**	$y=-0,4649x^2+791,0667x+994,0376$	0.999
10	**Fonofos**	$y=-0,0455x^2+165,5954x+131,6097$	0.999
11	**Chlorpyrifos Methyl**	$y=-0,0156x^2+62,3788x+45,8233$	0.998
12	**Pirimiphos Methyl**	$y=-0,7547x^2+1739,2689x+1463,2644$	0.999
13	**Ethion**	$y=-0,1645x^2+393,0056x+431,6247$	0.999
14	**Diclofention**	$y=-0,0155x^2+59,6680x+151,5679$	0.999
15	**Chlorpyrifos**	$y=-0,0642x^2+178,4734x+461,9425$	0.999
16	**Carbophenothion**	$y=-0,0728x^2+115,6110x+474,1736$	0.998
17	**Pirimiphos Ethyl**	$y=-1,5779x^2+3243,4704x+3643,6699$	0.999

Çizelge 3.10. LC-MS/MS'te Çözgen Kullanılarak Hazırlanan Kalibrasyon Eğrileri ve Korelasyon Katsayıları

	LC-MS/MS	**Çözgen**	**R^2**
1	**Diclorvos**	y=61,6795x+74,2556	0.998
2	**Methacrifos**	y=41,8225x+193,1639	0.998
3	**Methidathion**	$y=-0,0328x^2+197,2791x+178,5709$	0.999
4	**Malathion**	y=350,6319x+1762,2634	0.998
5	**Tetrachlorvinphos**	y=107,4043x+584,3487	0.998
6	**Propetamphos**	y=30,6209x+164,7311	0.998
7	**Chlorfenvinphos**	y=143,67x+748,0457	0.999
8	**Diazinon**	y=1196,0411x+7438,7266	0.997
9	**Sulfotep**	$y=-0,4031x^2+769,8438x+906,5324$	0.999
10	**Fonofos**	$y=-0,0131x^2+159,9074x+289,9683$	0.999
11	**Chlorpyrifos Methyl**	$y=0,0018x^2+58,5155x+168,799$	0.999
12	**Pirimiphos Methyl**	y=1470,0319x+12952,3809	0.996
13	**Ethion**	y=325,4619x+2881,1845	0.996
14	**Diclofention**	y=55,8665x+364,7903	0.997
15	**Chlorpyrifos**	y=154,8691x+1290,587	0.998
16	**Carbophenothion**	$y=-0,0605x^2+112,5038x+423,3191$	0.997
17	**Pirimiphos Ethyl**	y=2675,4799x+25350,1559	0.995

Çizelge 3.11. GC/MS'te Domates Matriksine ait Kalibrasyon Eğrileri ve Korelasyon Katsayıları

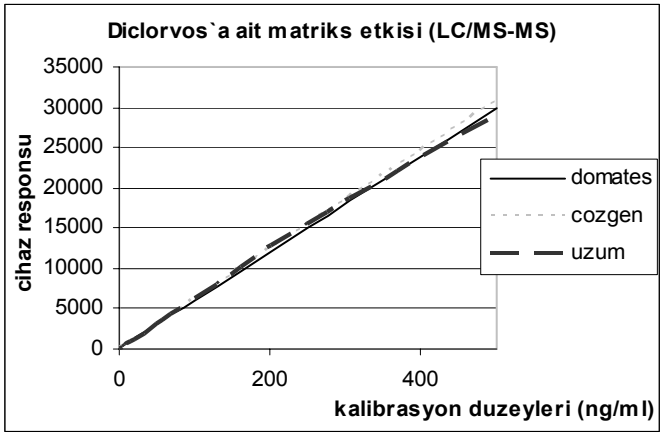
	GC/MS	**Domates**	**R^2**
1	**Methacrifos**	$y=1,02*10^3x-9,42*10^3$	0.998
2	**Sulfotep**	$y=3,37*10^3x-2,25*10^4$	0.999
3	**Fonofos**	$y=2,7*10^3x-2,93*10^4$	0.993
4	**Propetamphos**	$y=4,71*10^2x-8,87*10^3$	0.994
5	**Diazinon**	$y=1,57*10^3x-9,11*10^3$	0.992
6	**Diclofention**	$y=1,28*10^3x-4,08*10^3$	0.995
7	**Chlorpyrifos Methyl**	$y=4,8*10^2x-1,27*10^4$	0.992
8	**Fenchlorvos**	$y=4,38*10^2x-4,27*10^3$	0.994
9	**Bromophos Methyl**	$y=3,54*10^2x-6,46*10^3$	0.992
10	**Pirimiphos Methyl**	$y=1,23*10^3x-3,90*10^2$	0.999
11	**Malathion**	$y=1,59*10^2x+1,55*10^3$	0.992
12	**Chlorpyrifos**	$y=6,54*10^2x-3,85*10^3$	0.995
13	**Pirimiphos Ethyl**	$y=1,21*10^3x+1,39*10^2$	0.997
14	**Chlorfenvinphos**	$y=1,23*10^2x+4,66*10^2$	0.999
15	**Bromophos Ethyl**	$y=5,52*10^2x-1,17*10^4$	0.998
16	**Methidathion**	$y=1,09*10^2x-7,06*10^2$	0.993
17	**Tetrachlorvinphos**	$y=3,56*10^2x-8,92*10^3$	0.993
18	**Ethion**	$y=6,54*10^2x-3,85*10^3$	0.993
19	**Carbophenothion**	$y=2,02*10^2x-1,31*10^3$	0.991

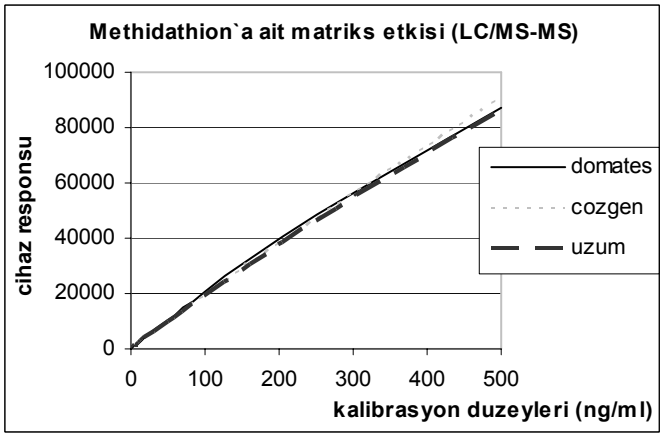
Çizelge 3.12. GC/MS'te Çözgen Kullanılarak Hazırlanan Kalibrasyon Eğrileri ve Korelasyon Katsayıları

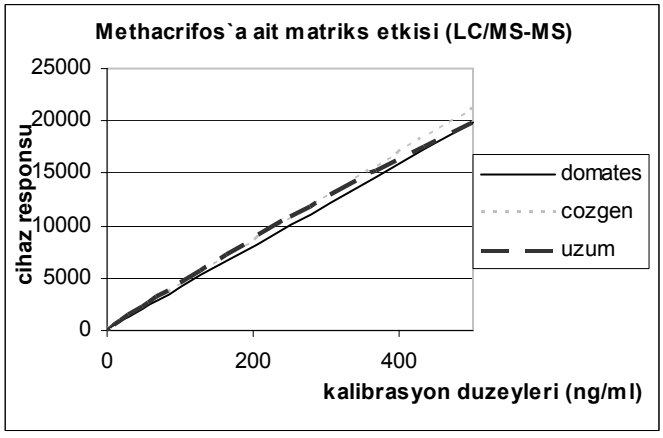
	GC/MS	Çözgen	R^2
1	**Methacrifos**	$y=1,68*10^3x-1,27*10^4$	0.997
2	**Sulfotep**	$y=4,96*10^3x-7,19*10^3$	0.999
3	**Fonofos**	$y=4,48*10^3x-2,03*10^4$	0.998
4	**Propetamphos**	$y=1,05*10^3x-1,16*10^4$	0.997
5	**Diazinon**	$y=2,86*10^3x-6,2*10^3$	0.997
6	**Diclofention**	$y=2,56*10^3x-2,51*10^4$	0.995
7	**Chlorpyrifos Methyl**	$y=9,56*10^2x-1,89*10^4$	0.993
8	**Fenchlorvos**	$y=8,53*10^2x-1,53*10^4$	0.996
9	**Bromophos Methyl**	$y=6,3*10^2x-1,36*10^4$	0.992
10	**Pirimiphos Methyl**	$y=2,51*10^3x-1,84*10^4$	0.996
11	**Malathion**	$y=5,04*10^2x-8,07*10^3$	0.994
12	**Chlorpyrifos**	$y=1,21*10^3x-1,22*10^4$	0.991
13	**Pirimiphos Ethyl**	$y=2,45*10^3x-2,35*10^4$	0.991
14	**Chlorfenvinphos**	$y=3,52*10^2x-9,08*10^2$	0.992
15	**Bromophos Ethyl**	$y=1,14*10^3x-1,91*10^4$	0.994
16	**Methidathion**	$y=2,89*10^2x-4,34*10^3$	0.991
17	**Tetrachlorvinphos**	$y=6,01*10^2x-1,05*10^4$	0.993
18	**Ethion**	$y=9,55*10^2x-1,17*10^4$	0.993
19	**Carbophenothion**	$y=3,68*10^2x-3,8*10^3$	0.992

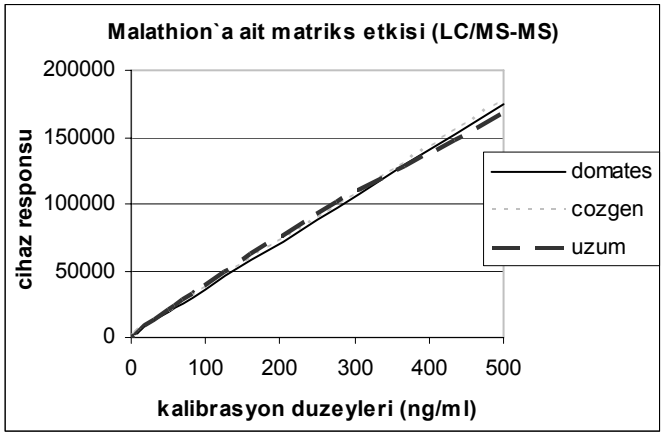
Çizelge 3.13. GC/MS'te Üzüm Matriksine ait Kalibrasyon Eğrileri ve Korelasyon Katsayıları

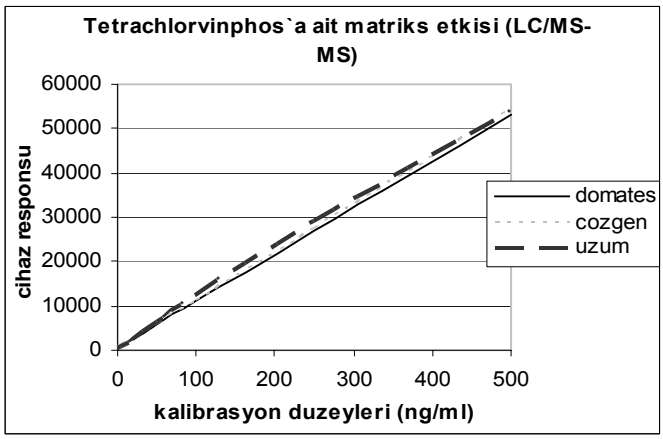
	GC/MS	**Üzüm**	**R^2**
1	**Methacrifos**	$y=1,33*10^3x-1,50*10^4$	0.997
2	**Sulfotep**	$y=3,41*10^3x-2,83*10^3$	0.998
3	**Fonofos**	$y=2,70*10^3x+1,57*10^3$	0.992
4	**Propetamphos**	$y=5,85*10^2x-4,15*10^3$	0.993
5	**Diazinon**	$y=1,62*10^3x+5,26*10^3$	0.995
6	**Diclofention**	$y=1,5*10^3x+1,8*10^3$	0.997
7	**Chlorpyrifos Methyl**	$y=5,89*10^2x-3,48*10^3$	0.991
8	**Fenchlorvos**	$y=5,24*10^2x-7,38*10^3$	0.993
9	**Bromophos Methyl**	$y=4,25*10^2x-1,14*10^4$	0.993
10	**Pirimiphos Methyl**	$y=1,41*10^3x-1,15*10^3$	0.991
11	**Malathion**	$y=2,18*10^2x-3,96*10^2$	0.996
12	**Chlorpyrifos**	$y=7,65*10^2x-6,98*10^3$	0.997
13	**Pirimiphos Ethyl**	$y=1,49*10^3x-4,92*10^3$	0.998
14	**Chlorfenvinphos**	$y=1,99*10^2x-2,06*10^3$	0.994
15	**Bromophos Ethyl**	$y=6,28*10^2x-1,17*10^4$	0.996
16	**Methidathion**	$y=1,43*10^2x-6,44*10^2$	0.995
17	**Tetrachlorvinphos**	$y=4,07*10^2x-4,18*10^3$	0.995
18	**Ethion**	$y=5*10^2x-1,83*10^3$	0.993
19	**Carbophenothion**	$y=2,51*10^2x-4,23*10^3$	0.994

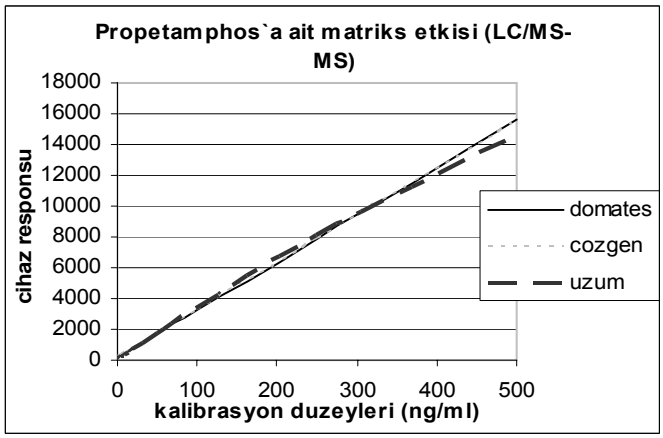

Diclorvos`a ait matriks etkisi (LC/MS-MS)
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
cihaz responsu
0
200
400
kalibrasyon duzeyleri (ng/ml)
domates
cozgen
uzum

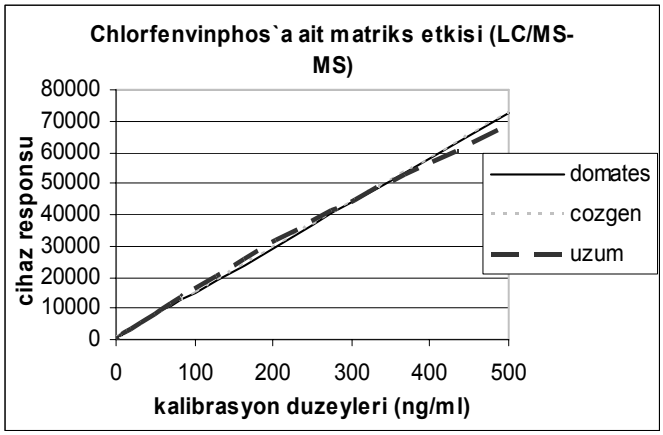

Methidathion`a ait matriks etkisi (LC/MS-MS)
100000
80000
60000
40000
20000
0
cihaz responsu
0
100
200
300
400
500
kalibrasyon duzeyleri (ng/ml)
domates
cozgen
uzum

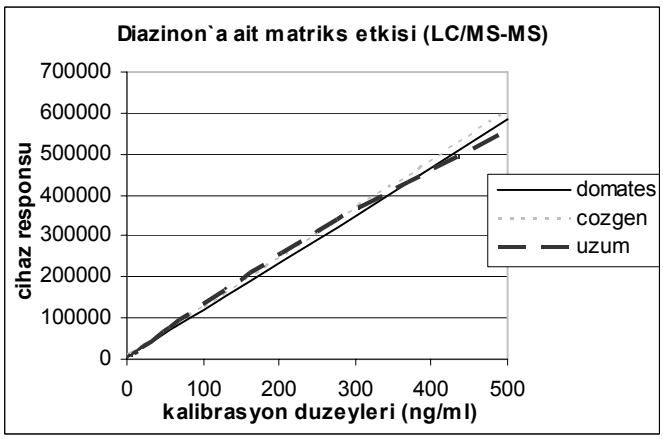

Methacrifos`a ait matriks etkisi (LC/MS-MS)
25000
20000
15000
10000
5000
0
cihaz responsu
0
200
400
kalibrasyon duzeyleri (ng/ml)
domates
cozgen
uzum

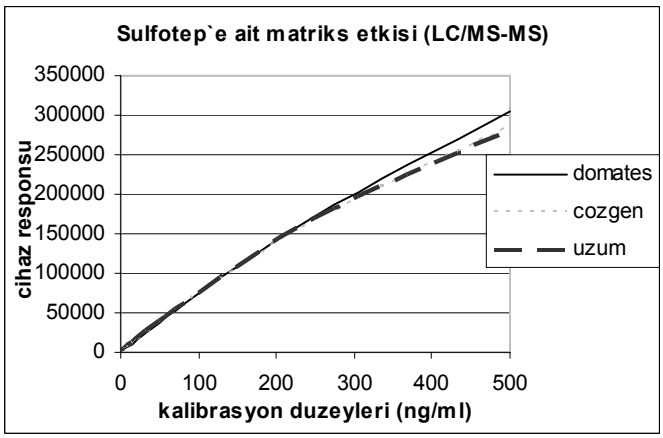

Malathion`a ait matriks etkisi (LC/MS-MS)
cihaz responsu
200000
150000
100000
50000
0
0
100
200
300
400
500
kalibrasyon duzeyleri (ng/ml)
domates
cozgen
uzum

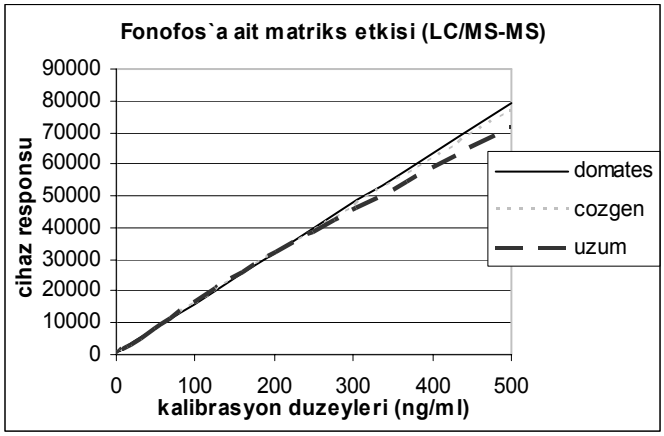

Tetrachlorvinphos`a ait matriks etkisi (LC/MS-MS)
cihaz responsu
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
0
100
200
300
400
500
kalibrasyon duzeyleri (ng/ml)
domates
cozgen
uzum

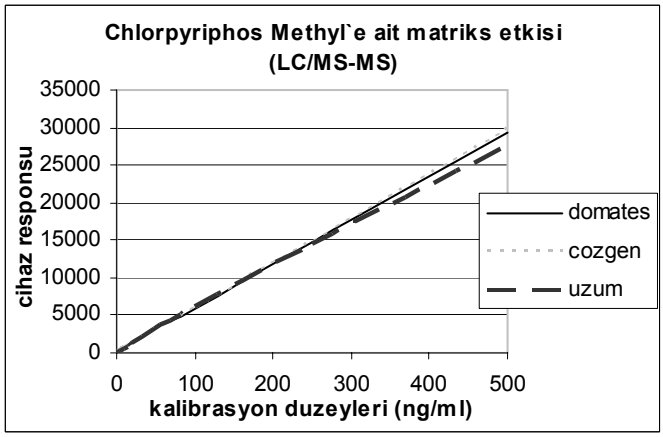

Propetamphos`a ait matriks etkisi (LC/MS-MS)
cihaz responsu
18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
0
100
200
300
400
500
kalibrasyon duzeyleri (ng/ml)
domates
cozgen
uzum

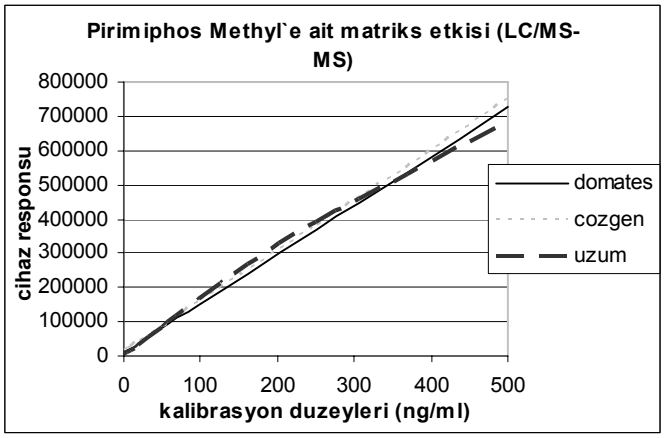

Chlorfenvinphos`a ait matriks etkisi (LC/MS-MS)
cihaz responsu
80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
0
100
200
300
400
500
kalibrasyon duzeyleri (ng/ml)
domates
cozgen
uzum

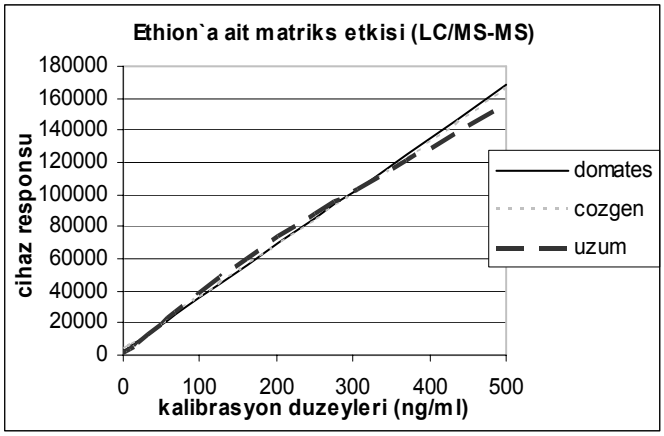

Diazinon`a ait matriks etkisi (LC/MS-MS)
cihaz responsu
700000
600000
500000
400000
300000
200000
100000
0
0
100
200
300
400
500
kalibrasyon duzeyleri (ng/ml)
domates
cozgen
uzum

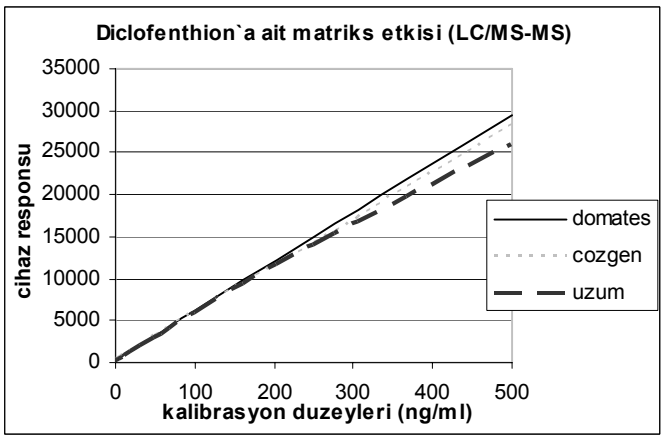

Sulfotep`e ait matriks etkisi (LC/MS-MS)
cihaz responsu
350000
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
0
100
200
300
400
500
kalibrasyon duzeyleri (ng/ml)
domates
cozgen
uzum

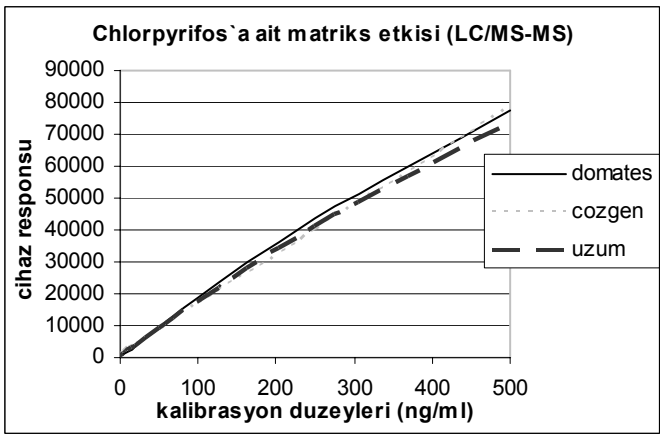

Fonofos`a ait matriks etkisi (LC/MS-MS)
cihaz responsu
90000
80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
0
100
200
300
400
500
kalibrasyon duzeyleri (ng/ml)
domates
cozgen
uzum

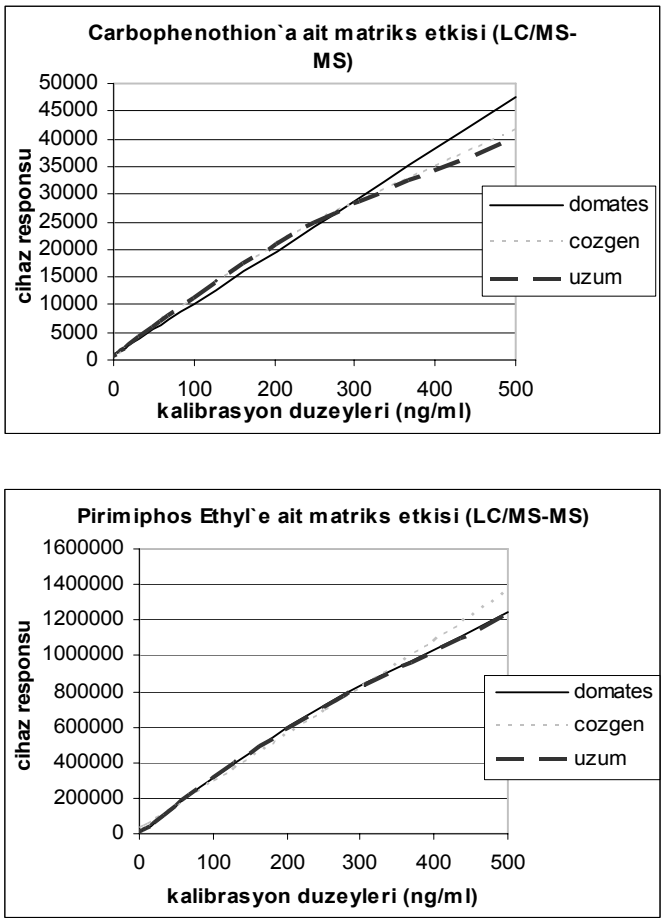

Chlorpyriphos Methyl`e ait matriks etkisi (LC/MS-MS)
cihaz responsu
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
0
100
200
300
400
500
kalibrasyon duzeyleri (ng/ml)
domates
cozgen
uzum


Pirimiphos Methyl`e ait matriks etkisi (LC/MS-MS)
cihaz responsu
800000
700000
600000
500000
400000
300000
200000
100000
0
0
100
200
300
400
500
kalibrasyon duzeyleri (ng/ml)
domates
cozgen
uzum


Ethion`a ait matriks etkisi (LC/MS-MS)
cihaz responsu
180000
160000
140000
120000
100000
80000
60000
40000
20000
0
0
100
200
300
400
500
kalibrasyon duzeyleri (ng/ml)
domates
cozgen
uzum


Diclofenthion`a ait matriks etkisi (LC/MS-MS)
cihaz responsu
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
0
100
200
300
400
500
kalibrasyon duzeyleri (ng/ml)
domates
cozgen
uzum

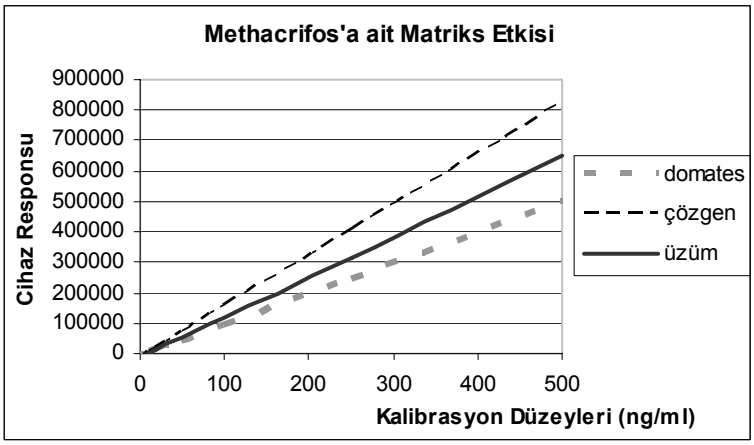

Chlorpyrifos`a ait matriks etkisi (LC/MS-MS)
cihaz responsu
90000
80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
0
100
200
300
400
500
kalibrasyon duzeyleri (ng/ml)
domates
cozgen
uzum

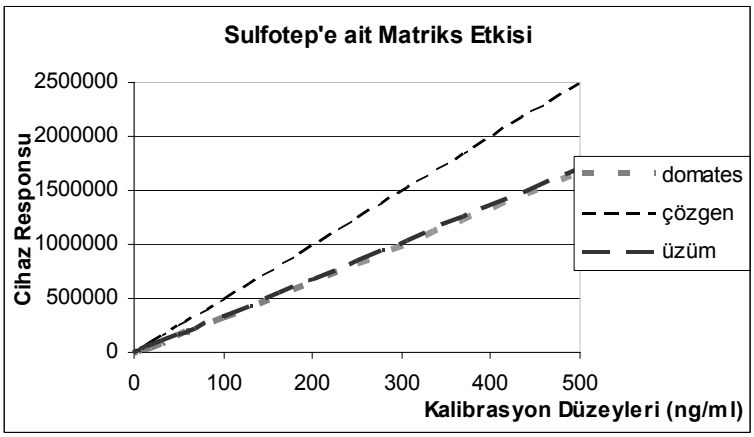


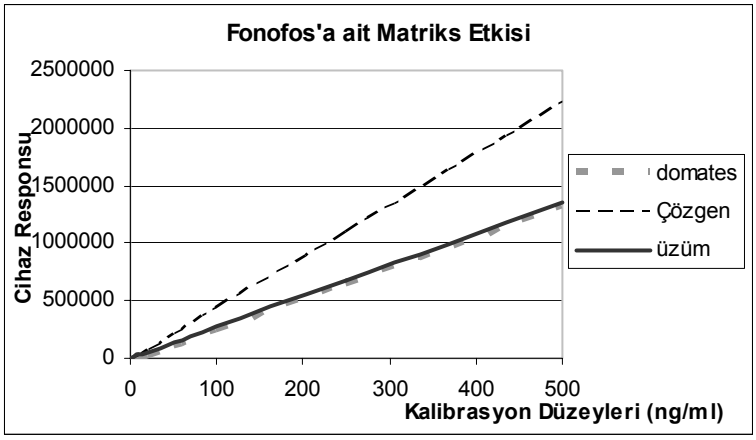
Şekil 3.10. LC-MS/MS'te Matriks Etkisi

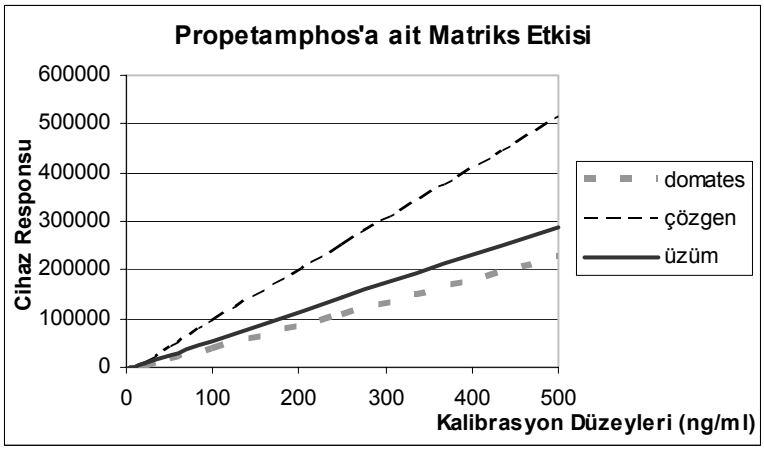
LC-MS/MS'te analiz edilen etken maddelerin farklı matrikslerde gösterdikleri davranışlar, kalibrasyon eğrilerinin üst üste çakıştırıldığı grafiklerle verilmiştir. Çalışmada kullanılan etken maddelerin LC-MS/MS'teki responslarının, GC/MS'e göre, matrikslerden daha az etkilendikleri tespit edilmiştir. GC/MS'te etken maddelerin genelinde, çözgen kullanılarak hazırlanmış serilerin daha yüksek response değeri verdiği belirlenmiştir. Ayrıca, propetamphos ve chlorfenvinphos etken

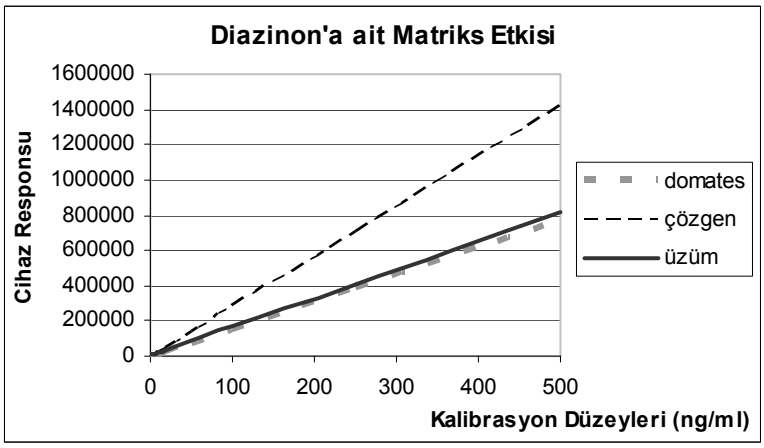
maddelerinde, domates ve çözgen baskın hale gelirken, sulfotep, fonofos, ethion, diclofenthion ve carbophenothion etken maddelerinde ise domates matriksinin, sinyali artış yönünde etkilediği tespit edilmiştir.

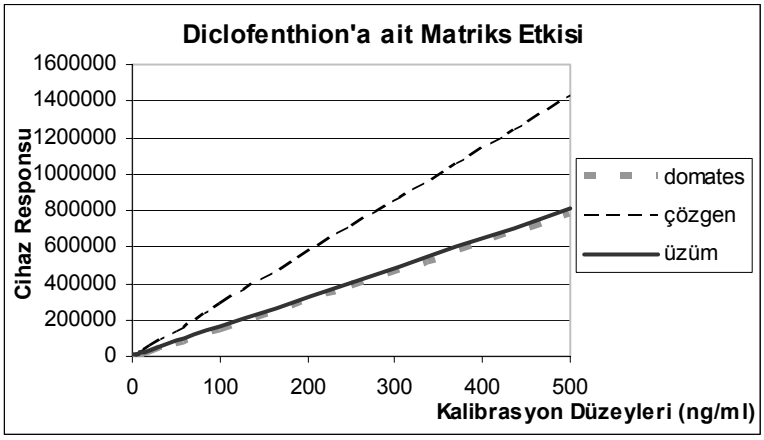


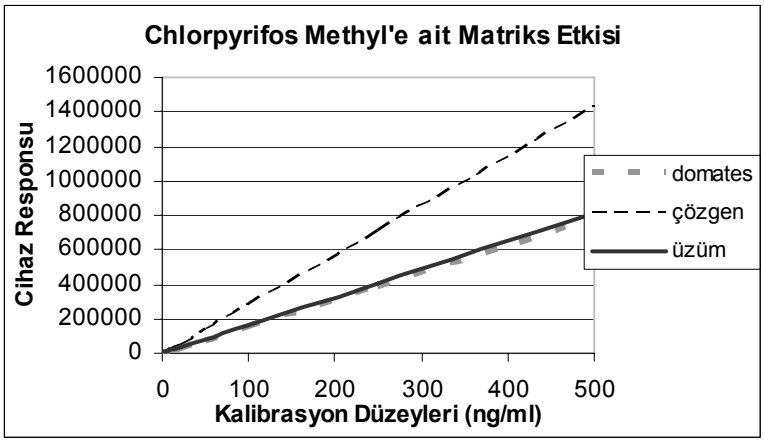


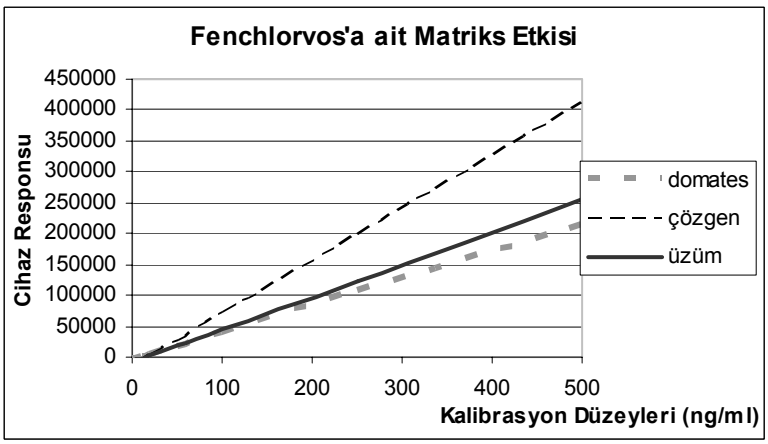

Fonofos'a ait Matriks Etkisi
2500000
2000000
1500000
1000000
500000
0
Cihaz Responsu
0
100
200
300
400
500
Kalibrasyon Düzeyleri (ng/ml)
domates
Çözgen
üzüm

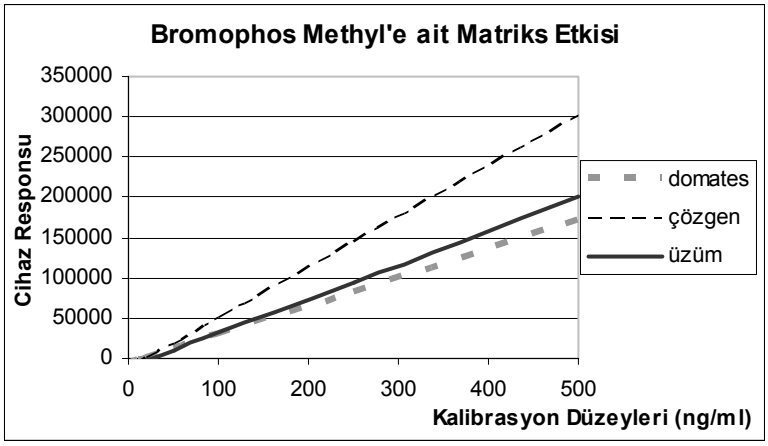

Propetamphos'a ait Matriks Etkisi
600000
500000
400000
300000
200000
100000
0
Cihaz Responsu
0
100
200
300
400
500
Kalibrasyon Düzeyleri (ng/ml)
domates
çözgen
üzüm

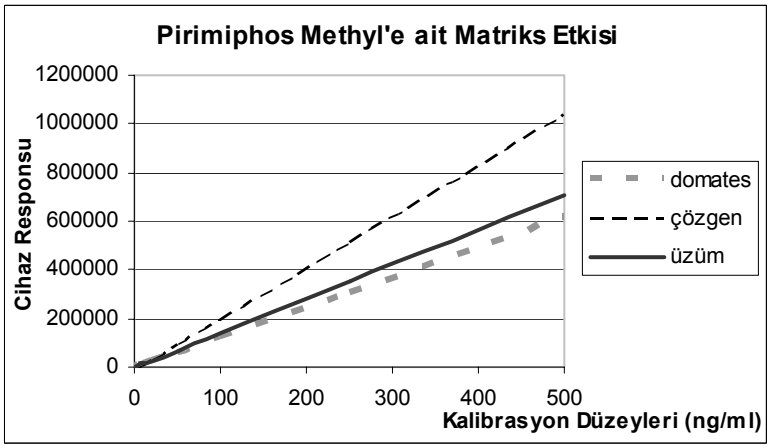

Diazinon'a ait Matriks Etkisi
1600000
1400000
1200000
1000000
800000
600000
400000
200000
0
Cihaz Responsu
0
100
200
300
400
500
Kalibrasyon Düzeyleri (ng/ml)
domates
çözgen
üzüm

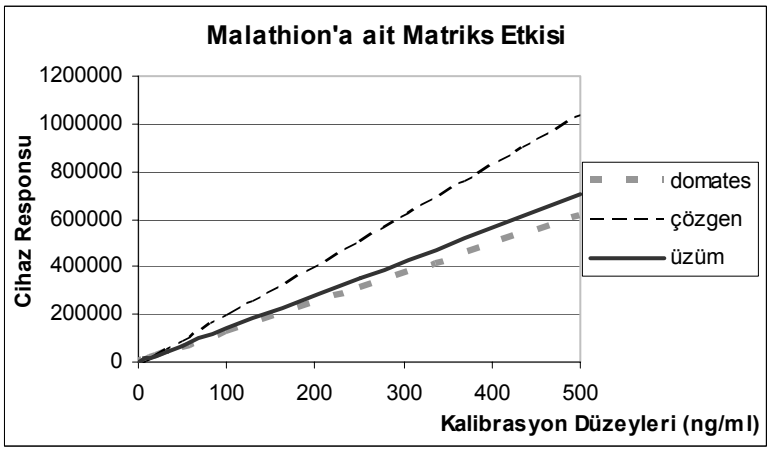

Diclofenthion'a ait Matriks Etkisi
Cihaz Responsu
1600000
1400000
1200000
1000000
800000
600000
400000
200000
0
0
100
200
300
400
500
Kalibrasyon Düzeyleri (ng/ml)
domates
çözgen
üzüm

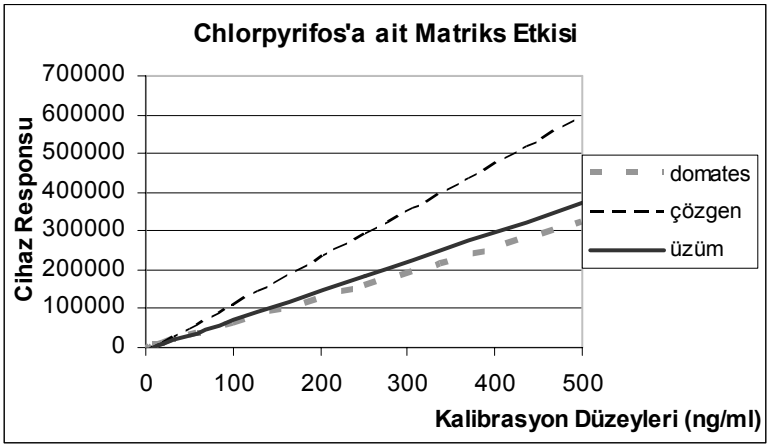

Chlorpyrifos Methyl'e ait Matriks Etkisi
Cihaz Responsu
1600000
1400000
1200000
1000000
800000
600000
400000
200000
0
0
100
200
300
400
500
Kalibrasyon Düzeyleri (ng/ml)
domates
çözgen
üzüm

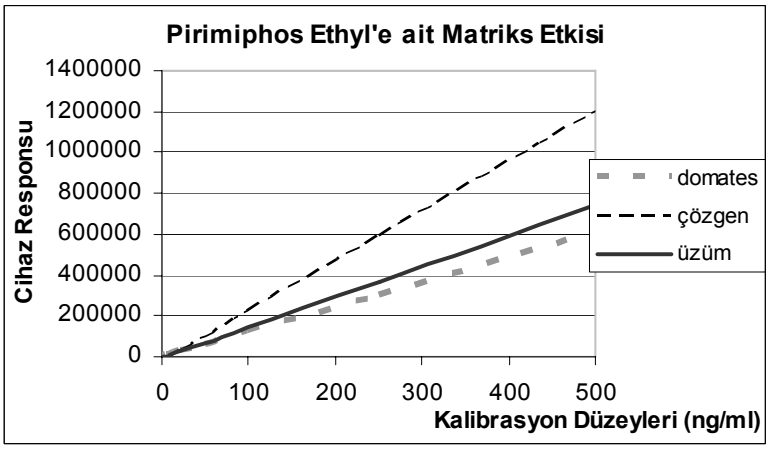

Fenchlorvos'a ait Matriks Etkisi
Cihaz Responsu
450000
400000
350000
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
0
100
200
300
400
500
Kalibrasyon Düzeyleri (ng/ml)
domates
çözgen
üzüm

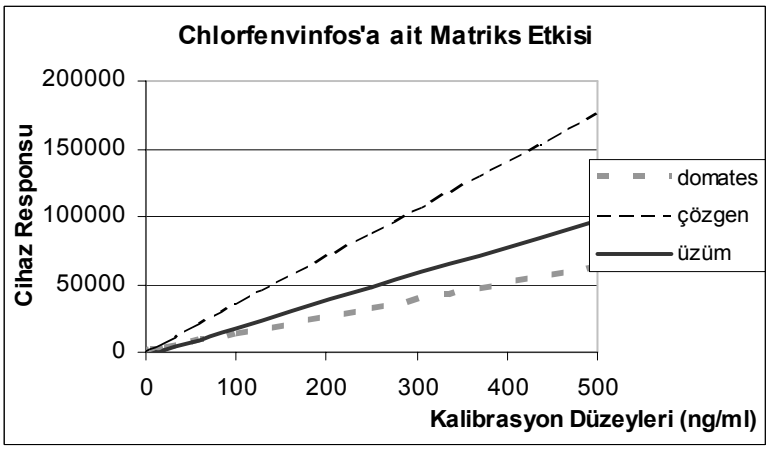

Bromophos Methyl'e ait Matriks Etkisi
Cihaz Responsu
350000
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
0
100
200
300
400
500
Kalibrasyon Düzeyleri (ng/ml)
domates
çözgen
üzüm

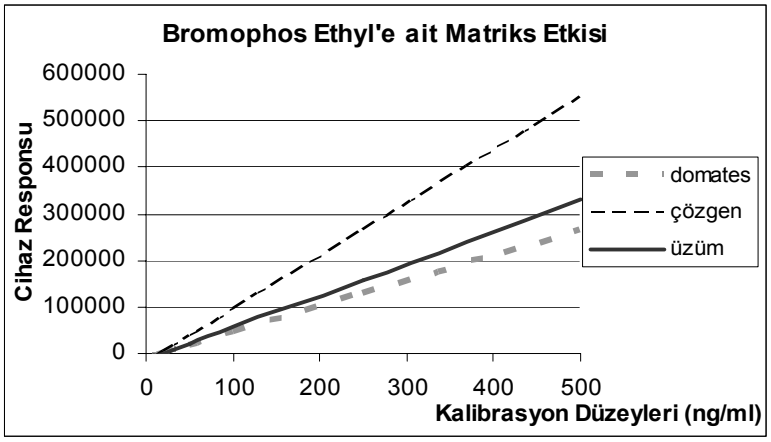

Pirimiphos Methyl'e ait Matriks Etkisi
Cihaz Responsu
1200000
1000000
800000
600000
400000
200000
0
0
100
200
300
400
500
Kalibrasyon Düzeyleri (ng/ml)
domates
çözgen
üzüm

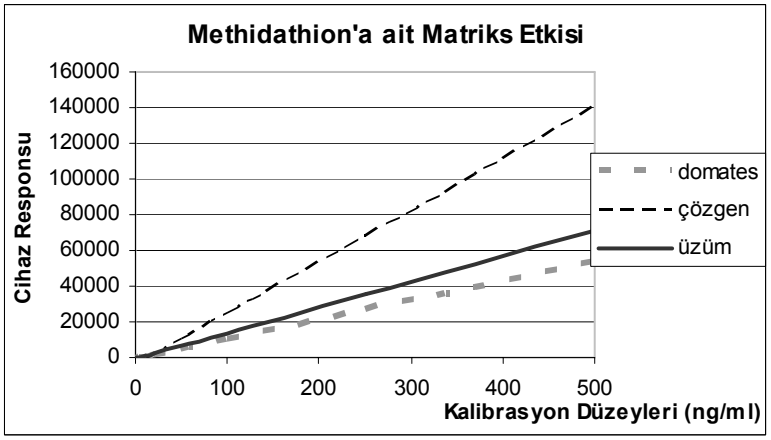

Malathion'a ait Matriks Etkisi
Cihaz Responsu
1200000
1000000
800000
600000
400000
200000
0
0
100
200
300
400
500
Kalibrasyon Düzeyleri (ng/ml)
domates
çözgen
üzüm

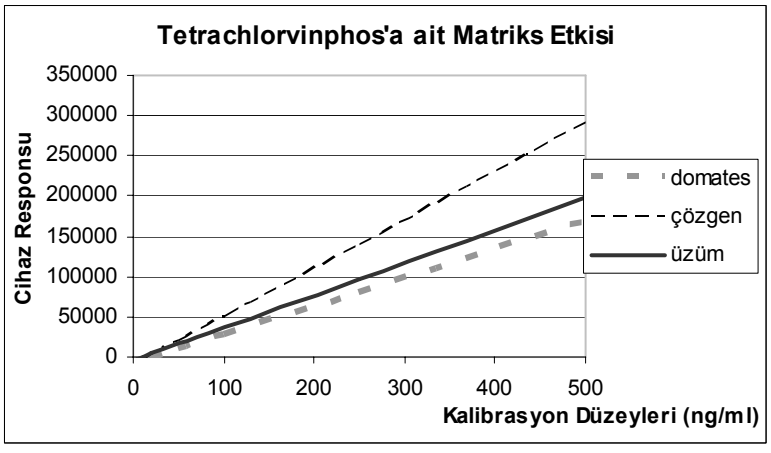

Chlorpyrifos'a ait Matriks Etkisi
Cihaz Responsu
700000
600000
500000
400000
300000
200000
100000
0
0
100
200
300
400
500
Kalibrasyon Düzeyleri (ng/ml)
domates
çözgen
üzüm

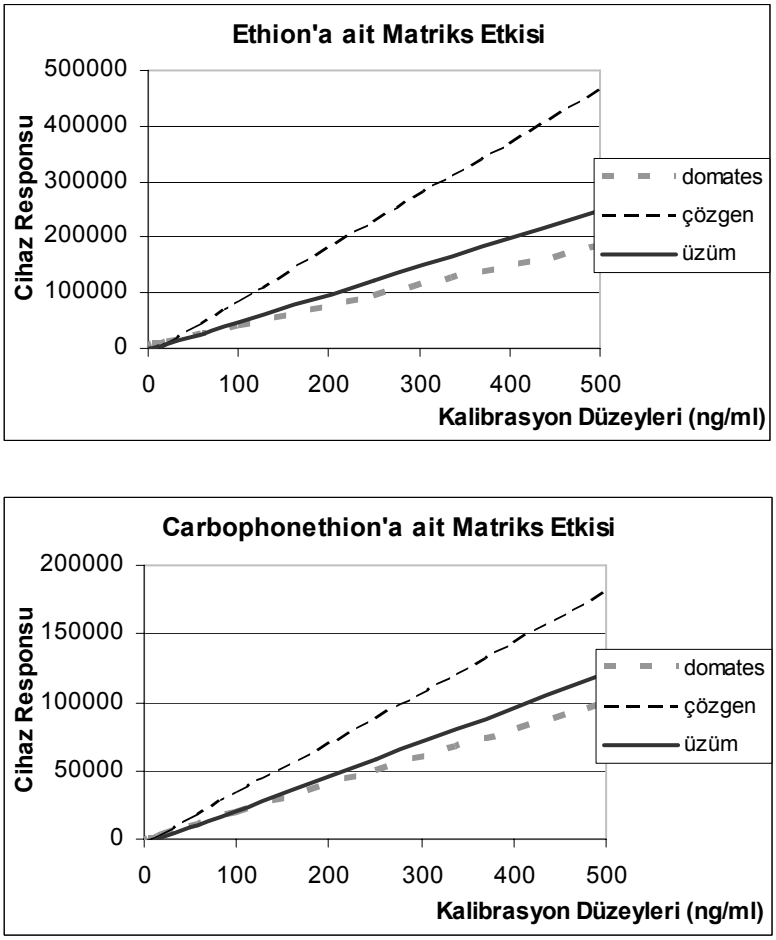

Pirimiphos Ethyl'e ait Matriks Etkisi
Cihaz Responsu
1400000
1200000
1000000
800000
600000
400000
200000
0
0
100
200
300
400
500
Kalibrasyon Düzeyleri (ng/ml)
domates
çözgen
üzüm


Chlorfenvinfos'a ait Matriks Etkisi
Cihaz Responsu
200000
150000
100000
50000
0
0
100
200
300
400
500
Kalibrasyon Düzeyleri (ng/ml)
domates
çözgen
üzüm


Bromophos Ethyl'e ait Matriks Etkisi
Cihaz Responsu
600000
500000
400000
300000
200000
100000
0
0
100
200
300
400
500
Kalibrasyon Düzeyleri (ng/ml)
domates
çözgen
üzüm


Methidathion'a ait Matriks Etkisi
Cihaz Responsu
160000
140000
120000
100000
80000
60000
40000
20000
0
0
100
200
300
400
500
Kalibrasyon Düzeyleri (ng/ml)
domates
çözgen
üzüm


Tetrachlorvinphos'a ait Matriks Etkisi
Cihaz Responsu
350000
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
0
100
200
300
400
500
Kalibrasyon Düzeyleri (ng/ml)
domates
çözgen
üzüm



Şekil 3.11. GC/MS'te Matriks Etkisi

GC/MS kullanılarak farklı matrikslerle hazırlanan kalibrasyon eğrilerinde yapılan karşılaştırmalarda, matrikslerin çözgene kıyasla oldukça yüksek oranlarda iyon baskılanmasına yol açtığı tespit edilmiştir. Etken maddelerin genelinde en yüksek response değerleri, öncelikle çözgen, ardından üzüm ve domates matrikslerinde elde edilirken, sulfotep ve fonofos'ta ise üzüm ve domates etkileri yakın seviyelerde olmuştur.

4.3.3 Doğruluk, % Geri Kazanım (Recovery)

Doğruluk, analiz sonuçları ile örnekteki gerçek analit miktarı arasındaki uyumun derecesi olarak tanımlanmaktadır. Doğruluk çalışmaları, sertifikalı referans materyal kullanımı, yeterlilik test örneği çalışması veya spike örnek çalışmaları ile yapılmaktadır (Özkaya, 2004).

SANCO/2007/3131 prosedürlerine göre validasyonda, analiz metodunun her bir standart ekleme düzeyi ve her temsili ürün için, aranan tüm bileşiklerde, bağıl standart sapma değeri ≤ % 20 olmak üzere % 70-120 aralığında ortalama geri kazanım değerlerini sağlayabildiği gösterilmelidir. Ancak bazı durumlarda, genellikle çoklu kalıntı metotlarında, bu aralığın dışında kalan geri kazanımlar da kabul edilebilmektedir. Geri kazanımın düşük fakat iyi düzeyde kesinlik sağladığı ve bunun da başarılı şekilde gerekçelendirilebildiği istisnai bazı durumlarda (örneğin, pestisitlerin farklı dağılması nedeniyle), % 70'ten düşük ortalama geri kazanım kabul edilebilir. Ancak mümkünse daha doğru bir metot kullanılması tavsiye edilmektedir.

Etken maddelerin geri kazanımı, normal olarak en düşük kalibrasyon düzeyinin 1-10 katına karşılık gelen aralıkta veya MRL'de veya analiz edilmekte olan numuneler için özel olarak geçerli bir düzeyde, standart ekleme yoluyla tayin edilmelidir (Anon., 2007a). Gerikazanım çalışmalarına temel oluşturmak amacıyla, analiz edilen ürünlere ait ülkemizde ve Avrupa Birliği'nde geçerli olan maksimum kalıntı limitleri (MRL) Çizelge 3.14'de verilmiştir.

Çizelge 3.14. Çalışmada analiz edilen ürünlere ait ülkemiz ve AB MRL değerleri (Anon., 2009ı; Anon., 2009p)

		ŞEFTALİ		ÜZÜM		KİRAZ		ÇİLEK		DOMATES	
		AB MRL	MRL	AB MRL	MRL	AB MRL	MRL	AB MRL	MRL	AB MRL	MRL
1	Bromophos Ethyl	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
2	Bromophos Methyl										
3	Carbophenothion										
4	Chlorfenvinphos	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
5	Chlorpyrifos	0,2	0,2	0,5	0,5	0,3	0,3	0,2	0,2	0,5	0,5
6	Chlorpyrifos Methyl	0,5	0,5	0,2	0,2	0,05	0,05	0,5	0,5	0,5	0,5
7	Diazinon	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
8	Diclofention										
9	Dichlorvos	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
10	Ethion	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
11	Fenchlorvos	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
12	Fonofos										
13	Malathion	0,02		0,02		0,02		0,02		0,02	
14	Methacrifos	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
15	Methidathion	0,05	0,05	0,02	0,02	0,2	0,02	0,02	0,02	0,1	0,02
16	Pirimiphos Ethyl										
17	Pirimiphos Methyl	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	1	1
18	Propetamphos										
19	Sulfotep										
20	Tetrachlorvinphos										

* Değerler ppm düzeyinde olup, boş hücreler o etken madde ile ilgili bir MRL değeri verilmediğini göstermektedir.

Çalışmada, kör üzüm matriksine 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon seviyelerinde pestisit karışımları ilave edilmiş olup, iki farklı ekstraksiyon metodu kullanılarak geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Gerikazanım çalışmaları aynı anda 5 tekrarlı enjeksiyon ve 5 farklı gün olacak şekilde tasarlanmıştır

Çizelge 3.15. Etken Maddelerin Farklı Ekstraksiyon Metotları ve Farklı Cihazlar Kullanılarak Elde Edilen Ortak Gerikazanım Değerleri

		LC-MS/MS Ortak				GC/MS Ortak	
		L (%GK)	Q (%GK)			L (%GK)	Q (%GK)
1	Carbophenothion	55,23	96,59	**1**	Bromophos ethyl	108,76	110,68
2	Chlorfenvinphos	76,75	95,88	**2**	Bromophos methyl	195,92	130,96
3	Chlorpyrifos	60,90	98,72	**3**	Carbophenothion	*	*
4	Chlorpyrifos Methyl	70,13	93,68	**4**	Chlorfenvinphos	*	*
5	Diazinon	77,75	100,05	**5**	Chlorpyrifos	105,05	116,21
6	Diclofention	60,21	90,92	**6**	Chlorpyrifos Methyl	193,72	124,91
7	Diclorvos	66,91	74,99	**7**	Diazinon	100,66	94,36
8	Ethion	66,59	90,83	**8**	Diclofention	98,50	113,03
9	Fonofos	71,64	98,74	**9**	Ethion	287,35	86,10
10	Malathion	69,09	84,88	**10**	Fenchlorphos	187,94	143,23
11	Methacrifos	73,13	109,20	**11**	Fonofos	103,92	105,65
12	Methidathion	74,92	90,42	**12**	Malathion	324,49	107,85
13	Pirimiphos Ethyl	77,69	113,06	**13**	Methacrifos	124,00	101,44
14	Pirimiphos Methyl	79,28	113,85	**14**	Methidathion	/	/
15	Propetamphos	70,72	102,67	**15**	Pirimiphos Ethyl	108,76	102,71
16	Sulfotep	75,04	109,65	**16**	Pirimiphos Methyl	113,11	101,97
17	Tetrachlorvinphos	71,48	109,26	**17**	Propetamphos	154,08	111,75
				18	Sulfotep	93,80	92,67
				19	Tetrachlorvinphos	204,28	120,76

-Etken maddelerin tüm seviyelerde çalışılmış gerikazanım değerlerinin ortalamasını içermektedir.

-L, Luke; Q, Quechers; GK, Geri Kazanım

*LOQ değerleri 100ng/ml'nin üzerinde olan etken maddelerin gerikazanımları hesaplanmamıştır.

/ Methidathion etken maddesinin 100ng/ml seviyesinde yapılan gerikazanım çalışmalarında uygun iyon oranlarına rastlanamamıştır.

SANCO/2007/3131 sayılı Kalite Kontrol Prosedürlerine göre, tüm bileşikler için bağıl standart sapma değeri ≤ % 20 olmak üzere % 70-120 aralığında ortalama geri kazanım hedeflenirken, Luke ekstraksiyon metodu ile yapılan gerikazanım çalışmalarında, LC-MS/MS analiz sonuçları, GC/MS kullanılarak elde edilen sonuçlara göre daha düşük değerlerde kalmıştır. Quechers metodu kullanılarak yapılan geri kazanım çalışmalarında ise LC-MS/MS analiz sonuçları SANCO/2007/3131 sayılı Kalite Kontrol Prosedürlerine uygun çıkarken, GC/MS analiz sonuçlarında ise yalnızca 3 etken maddenin % 120 olan üst sınırı aştığı tespit edilmiştir.

4.3.4 Kesinlik (Tekrarlanabilirlik, Tekrarüretilebilirlik)

Kesinlik, spesifik analiz koşulları altında elde edilen bağımsız analitik sonuçlar arasındaki uyumun derecesidir. Bu sonuçlar arasındaki değişimi analist, ekipman, ekipmanın kalibrasyonu, çevre koşulları (sıcaklık, nem, hava kirliliği vb.) ve ölçümler arasında geçen zaman etkilemektedir. Bir yöntemin kesinliği, tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik değerleri ile ifade edilir.

Çizelge 3.16. Tekrarlanabilirlik ve Tekrarüretilebilirlik koşulları

Tekrarlanabilirlik Koşulları	**Tekrarüretilebilirlik Koşulları**
Aynı Yöntem	Aynı Yöntem
Aynı Test Örneği	Aynı Test Örneği
Aynı Labotaruvar	Farklı Laboratuvar
Aynı Analist	Farklı Analist
Aynı Ekipman	Farklı Ekipman
Kısa Zaman Aralığı	Geniş Zaman Aralığı

Kesinlik; standart sapma, bağıl standart sapma (RSD) veya güven aralığı ile ifade edilebilmektedir. Paralel ölçümlerin standart sapması şu şekilde hesaplanmaktadır.

$S=\sqrt{\sum(a_i-b_i)^2/2d}$

a_i: 1.ölçüm sonucu

b_i: 2.ölçüm sonucu

i: 1,2,3,…..d

d: par.ölçüm sayısı

$RSD(\%)= (s/x_{ort})*100$

SANCO/2007/3131 sayılı Kalite Kontrol Prosedürlerine ve 91/414/EEC sayılı direktife göre, minimum 5 tekrarlı olarak yapılan geri kazanım denemelerinde, % RSD değerinin % 20'nin altında olması istenmektedir. Yapılan çalışmada, gerikazanım değeri hesaplanan bütün etken maddelerin bağıl standart sapmaları % 20'nin altında bulunmuştur.

Çalışmada analiz edilen taze sebze ve meyve örnekleri, Quechers metodu ile ekstrakte edilmiş ve Şekil 2.11'de yer alan cihazlar kullanılarak değerlendirmeleri yapılmıştır. Buna göre, analiz edilen ürün grupları yıllar itibariyle Çizelge 3.17'de verilmiştir.

Çizelge 3.17. Analiz Edilen Ürünlerin Yıllara Göre Dağılımları

2007	**2008**	**2009**
1 Üzüm	60 Üzüm	2 Domates
8 Şeftali	4 Şeftali	
8 Çilek	2 Domates	
4 Kiraz		
21 adet	66 adet	2 adet

Ürünlerin analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde, üzüm numunelerinin yüksek oranda olması nedeni ile üzüm matriksi kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrileri kullanılmıştır. Buna göre elde edilen sonuçlar Çizelge 3.18'de verilmiştir.

Çizelge 3.18. LOQ Değerleri Üzerinde Etken Madde Tespit Edilen Örnekler

2007 Quechers	**2008 Quechers**
N85-Kiraz-Diazinon: 11.07 ng/ml	N37-Üzüm-Diazinon: 4.84 ng/ml Chlorpyrifos: 21.09ng/ml
N86-Kiraz-Diazinon: 10.20 ng/ml	N69-Üzüm-Chlorpyrifos: 27.50 ng/ml
N54-Şeftali-Chlorpyrifos: 15.81 ng/ml	N80-Şeftali-Chlorpyrifos: 72.32 ng/ml
N56-Şeftali-Chlorpyrifos: 30.11 ng/ml	N84-Domates-Malathion: 39.79 ng/ml
N57-Şeftali-Chlorpyrifos: 13.54 ng/ml	
N61-Şeftali-Chlorpyrifos: 14.62 ng/ml	

5. SONUÇ

Çalışmada etken maddeler tek tek ele alınarak, şu yargılara ulaşılmıştır. Dichlorvos etken maddesine ait yapılan çalışmalarda, metot oluşturulması sırasında belirlenen alıkonma zamanında, daha sonraki enjeksiyonlarda belirlenen iyonların uygun oranlarda kromatogramda tespit edilememesi nedeni ile GC/MS'te analiz edilememiştir (EK14). LC-MS/MS ile yapılan analizinde ise LOQ değeri 24 ng/ml olarak hesaplanmış ancak, çalışmada analiz edilen ürünler için hem TGK, hem de AB maksimum kalıntı limitleri 10 ng/ml olarak verilmesi nedeni ile, yeterli hassasiyete düşülememiştir. Ancak, Quechers metodu ile alınan gerikazanım değerlerinin, SANCO/2007/3131 sayılı Kalite Kontrol Prosedürlerine uygun aralıkta bulunduğu tespit edilmiştir.

Methacrifos etken maddesinin her iki cihazda yapılan analizinde, LC-MS/MS'te LOQ değeri 24 ng/ml ve GC/MS'te ise 34 ng/ml olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, 50 ng/ml olan TGK ve AB maksimum kalıntı limitlerini sağlamakta olup, gerikazanım değerleri dikkate alındığında quechers ekstraksiyon metodu ile her iki cihazda, daha hassas olarak ise LC-MS/MS'te analizi mümkündür.

Methidathion etken maddesinin LOQ değerleri ise LC-MS/MS'te 11 ng/ml ve GC/MS'te ise 86 ng/ml olarak hesaplanmıştır. Çalışma ürünlerinde bu etken maddenin 20 ng/ml olan en düşük maksimum kalıntı seviyesine, LC-MS/MS ile ulaşılmıştır. Quechers ve Luke

metotları karşılaştırıldığında, Quechers metodu ile daha yüksek bir gerikazanım oranı elde edilmiştir.

Malathion etken maddesinin LOQ değerleri, LC-MS/MS'te 5 ng/ml ve GC/MS'te 43 ng/ml olarak hesaplanmıştır. AB maksimum kalıntı limiti 20 ng/ml olan etken maddenin analizi, bu seviyeyi karşılayan LC-MS/MS ile yapılmıştır. Quechers metodu, bu cihaz kullanılarak SANCO/2007/3131 sayılı Kalite Kontrol Prosedürlerine uygun gerikazanım değeri vermektedir.

Tetrachlorvinphos etken maddesinin LOQ değerleri, LC/MS-MS'te 11 ng/ml ve GC/MS'te 72 ng/ml olarak saptanmıştır. Quechers metodunda yapılan ektraksiyon ile her iki cihazda da elde edilen gerikazanım değerleri, SANCO/2007/3131 sayılı Kalite Kontrol Prosedürlerine uygun düşmektedir.

Propetamphos etken maddesinin LC-MS/MS'te LOQ değeri 24 ng/ml, GC/MS'te ise 42 ng/ml olarak hesaplanmıştır. Quechers ekstraksiyon metodu ile her iki cihazda da, SANCO/2007/3131 sayılı Kalite Kontrol Prosedürlerine uygun gerikazanım seviyesinde analiz edilmesi mümkündür.

Chlorfenvinphos etken maddesine ait LOQ değerleri ise GC/MS'te yapılan enjeksiyonlarda 100 ng/ml üzerinde çıkarken, LC-MS/MS'te 6 ng/ml seviyesinde hesaplanmıştır. Quechers metodu ile daha yüksek gerikazanım değeri elde edilmiş olup, analizinin bu metot ile LC-

MS/MS'te yapılması önerilmektedir. En düşük maksimum kalıntı seviyesi 20 ng/ml olan etken maddenin tespiti, LC-MS/MS ile karşılanabilmektedir.

Sulfotep etken maddesi için LOQ değeri, LC-MS/MS'te 2 ng/ml, GC/MS'te ise 9 ng/ml olarak tespit edilmiştir. Her iki ekstraksiyon metodu ve her iki cihazla da SANCO/2007/3131 sayılı Kalite Kontrol Prosedürlerine uygun analiz yapılması mümkündür.

Diazinon etken maddesinin LC-MS/MS LOQ seviyesi 3 ng/ml, GC/MS LOQ seviyesi ise 13 ng/ml olarak hesaplanmıştır. Ürünler içerisinde en düşük maksimum kalıntı seviyesi 10 ng/ml olup, bu düzey LC/MS-MS analizi ile karşılanmaktadır. Her iki ekstraksiyon metodu ile SANCO/2007/3131 sayılı Kalite Kontrol Prosedürleri karşılanmakta olup, quechers metodu ile elde edilen gerikazanım değeri, Luke metoduna oranla daha yüksektir.

Fonofos etken maddesinin LOQ değerleri, LC-MS/MS'te 11 ng/ml, GC/MS'te ise 10 ng/ml olarak hesaplanmıştır. En düşük gerikazanım Luke metodu ile LC-MS/MS'te hesaplanmış olup, bu sonuç SANCO/2007/3131 sayılı Kalite Kontrol Prosedürlerini karşılamaktadır.

Chlorpyrifos Methyl etken maddesinin LC-MS/MS'te LOQ değeri 14 ng/ml, GC/MS'te ise 64 ng/ml olarak tespit edilmiştir. AB ve TGK maksimum kalıntı limitleri göz önüne alındığında, 50 ng/ml olan en düşük seviyeye, LC-MS/MS analizi ile ulaşılması mümkündür. Yapılan

çalışmalarda, Quechers metodu ile elde edilen gerikazanım değerinin, Luke metoduna kıyasla daha yüksek gerikazanım değeri verdiği tespit edilmiştir.

Pirimiphos Methyl etken maddesi için LC-MS/MS'te 3 ng/ml, GC/MS'te ise 7 ng/ml LOQ değeri hesaplanmıştır. Bu etken madde için TGK ve AB maksimum kalıntı limiti, ürün bazında en düşük 50 ng/ml olarak verilmekte olup, her iki cihaz da bu hassasiyet seviyesine ulaşabilmektedir. Her iki ekstraksiyon metodu ile de SANCO/2007/3131 sayılı Kalite Kontrol Prosedürleri karşılanmaktadır.

Ethion etken maddesinin hesaplanan LOQ değerleri, LC-MS/MS için 4 ng/ml ve GC/MS için 71 ng/ml'dir. Analiz edilen ürün çeşitleri için 10 ng/ml olan en düşük TGK ve AB maksimum kalıntı düzeyine, LC-MS/MS ile yapılan analizlerle ulaşılması mümkündür. Luke Ekstraksiyon metodu SANCO Prosedürleri dışında kalırken, Quechers metodu ile bu prosedürlere uygun gerikazanım değerleri yakalanmıştır.

Diclofention etken maddesinin LOQ değerleri LC-MS/MS'te 16 ng/ml, GC/MS'te 24 ng/ml olarak hesaplanmıştır. Luke metodu ile LC-MS/MS'te hesaplanan ortalama gerikazanım değeri SANCO Prosedürleri dışında kalırken, Quechers metodu ile her iki cihazda da uygun gerikazanım değerleri elde edilmiştir.

Chlorpyrifos etken maddesinin LC-MS/MS LOQ değeri 10 ng/ml, GC/MS LOQ değeri ise 28 ng/ml olarak hesaplanmıştır. TGK ve AB

maksimum kalıntı limitlerinde, çalışılan ürünler için en düşük değer 200 ng/ml olarak verilmiş olup, her iki cihazla analizde de bu hassasiyete düşülmesi mümkündür. Luke metodu ile LC-MS/MS'te hesaplanan ortalama gerikazanım değeri SANCO Prosedürleri dışında kalırken, Quechers metodu ile her iki cihazda da uygun gerikazanım değerleri elde edilmiştir.

Carbophenothion etken maddesinin GC/MS çalışmasında hesaplanan LOQ değeri 100 ng/ml üzerindedir. Bu nedenle gerikazanım çalışmalarında bu etken madde ile ilgili değerlendirme yapılamamıştır. LC-MS/MS'te ise LOQ değeri 26 ng/ml olarak tespit edilmiş olup, Quechers metodu ile SANCO prosedürlerine uygun gerikazanım değeri ile analiz edilebileceği tespit edilmiştir.

Pirimiphos Ethyl etken maddesinin hesaplanan LOQ değerleri, LC-MS/MS için 3 ng/ml, GC/MS için ise 28 ng/ml'dir. Her iki ekstraksiyon metodu ile her iki cihaz kullanılarak da SANCO prosedürlerine uygun analiz yapılabilmektedir.

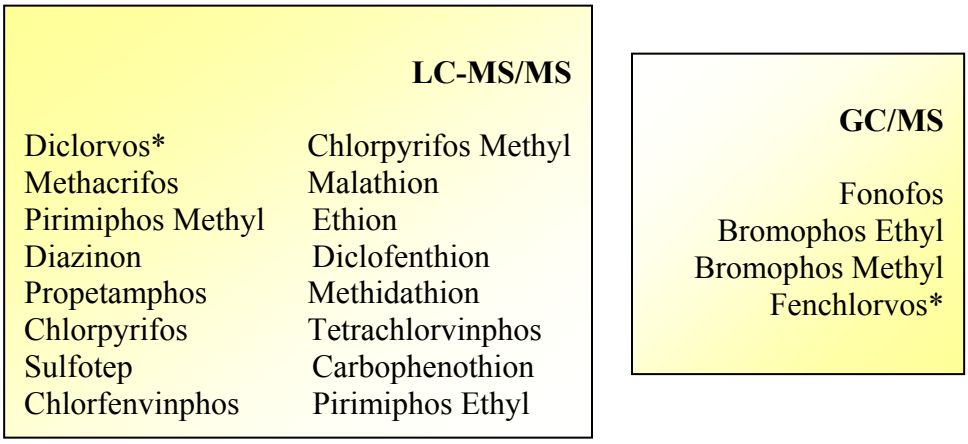
Bromophos Ethyl etken maddesi için, LC-MS/MS'te metot oluşturulması aşamasında gerçekleştirilen infüzyonda, Q1 iyonu 395 olarak tespit edilmiş ve Q3 iyonları ile kalibrasyon eğrisi oluşturulmaya çalışılmıştır. Ancak, etken maddenin 337.1 olan parçalanma iyonu analizler sırasında tespit edilememiş, 366.9 ve 339 iyonlarının da responslarının düşük olması nedeni ile bu cihazda analiz edilememiştir. GC/MS ile yapılan analizde ise LOQ değeri 23 ng/ml olarak

hesaplanmıştır. Her iki ekstraksiyon metodu ile de SANCO prosedürlerine uygun analizinin yapılabildiği tespit edilmiştir. AB ve TGK yönetmeliğinde, analiz edilen ürünlere ait maksimum kalıntı seviyelerinin en düşüğü 50 ng/ml olup, GC/MS ile bu seviyede analiz yapılması mümkündür. Her iki ekstraksiyon metodu ile elde edilen gerikazanımlar, SANCO prosedürlerine uygundur.

Bromophos Methyl etken maddesi için LC-MS/MS'te metot oluşturulması amacıyla yapılan infüzyon sırasında, Q1 iyonunun tespit edilememesi nedeni ile analiz edilememiştir. GC/MS'te LOQ değeri 78 ng/ml olarak hesaplanmıştır. Quechers metodu kullanılarak elde edilen gerikazanım değerinin, SANCO Prosedürlerine uygun olduğu tespit edilmiştir.

Fenchlorvos etken maddesinin LC-MS/MS'te Q1 iyonu tespit edilememiş ve bu nedenle analizi yapılmamıştır. Alder ve ark. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada da, Fenchlorvos'un LC-MS/MS ile analizinin yapılamadığı bildirilmektedir. GC/MS ile yapılan analizde LOQ değeri 73 ng/ml olarak hesaplanmış olup, AB ve TGK maksimum kalıntı limiti olarak verilen 10 ng/ml değerine ulaşılamamıştır.

Yukarıdaki sonuçlardan yola çıkılarak, etken maddelerin ortak gerikazanımlarının yüksek olduğu metot ve LOQ değerinin en düşük olarak hesaplandığı cihaz seçilerek, aşağıdaki şekil oluşturulmuştur. İhracat amaçlı yetiştirilen taze sebze ve meyvelerin analizleri de bu şekile uygun olarak değerlendirilmiştir.



*LOQ değeri MRL değerinin üzerinde

Şekil 4.1. Etken Maddelerin Quechers Metodu ile En İyi Teşhis Edildikleri Cihazlara Göre Gruplandırılması

Kullanılan cihazlarda matriks etkilerinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda, LC-MS/MS'in matriks etkilerinden daha az etkilendiği tespit edilmiştir. Bu cihazla, yalnızca 2 adet etken maddede uygulanan analiz şartları ile MRL değerleri altına ulaşılamamıştır. Enjeksiyon hacminin arttırılması veya numunenin konsantre edilerek cihazlara verilmesi gibi yollarla, bu değerlerin altına düşülebileceği öngörülmektedir.

Çalışmada, toplam 89 numune analiz edilmiş olup, yalnızca 2 adet kiraz numunesinde MRL değeri üzerinde Diazinon tespit edilmiştir. Analiz edilen etken maddelerden, ürün için MRL değeri bulunmayan herhangi bir etken madde tespit edilememiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Aksu, P., 2007, Meyve ve Sebzelerde Pestisit Kalıntılarının Tayininde Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi GC/MS ile Çoklu Kalıntı Analiz Yönteminin Geliştirilmesi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi

Alder, L., Greulich, K., Kepme, G. and Vieth, B., 2006, Residue Analysis of 500 High Priority Pesticides Beter by GC-MS or LC-MS/MS?, Mass Sepectrometry Reviews, 25, 838-865

Ambrus, A., 2000, Worked Example for Validation of a Multi-Residue Method, Principles and Practices of Method Validation, Principles and Practices of Method Validation, The Royal Society of Chemistry , Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge, UK, p :120-127

Anonymous., 2001, Basics of LC/MS, www.agilent.com/chem

Anonymous., 2002, AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals

Anonymous., 2006, Tarım İlacı Nedir?, İzmir Ticaret Odası Sektörel Ar&Ge Bülten

Anonymous., 2007a, Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residue Analysis in Food and Feed, http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/qualcontrol_en.pdf

Anonymous.,2007b, http://www.ine.gob.mx/dgicurg/sqre/ingles/pesticides/download/py_transport_en.pdf

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Anonymous., 2008a, IRAC Mode of Action Classification, www.irac-online.org,

Anonymous., 2008b, Implementation of Reg.(EC) No 96/2005 on Maximum Residues Levels of Pesticides, http://ec.europa.eu/food/plant/protection/pesticides/implementation_reg_396_2005.pdf

Anonymous., 2009a, http://www.yms.org.tr/home/yasmeyve.aspx

Anonymous., 2009b, http://www.dtm.gov.tr/dtmadmin/upload/IHR/2007yillik.doc

Anonymous., 2009c, http://www.haberortak.com/Haber/Cevre/09012009/Tarim-ilaci-aktif-maddelerine-yasak.php

Anonymous., 2009d, http://pmep.cce.cornell.edu/facts-slides-self/facts/pest-gr-gud-grw89.html

Anonymous., 2009e, http://www.acdlabs.com/products/phys_chem_lab/logd/bcf.html

Anonymous., 2009f, http://extoxnet.orst.edu/faqs/pesticide/pestfate.htm

Anonymous.,2009g, http://pmep.cce.cornell.edu/facts-slides-self/core-tutorial/module06/index.html

Anonymous.,2009h, http://ec.europa.eu/food/plant/protection/pesticides/regulation_ec_396_2005_en.htm

Anonymous., 2009ı, www.kkgm.gov.tr

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Anonymous., 2009j, Determination of Organophosphorus and Organonitrogen Pesticides in Fruit and Vegetables by LC/MS/MS, www.appliedbiosystems.com

Anonymous., 2009k, Addressing Matrix Effect in LC-MS/MS for Regulatory Compliance, http://www.ngpharma.com/article/Issue-9/Drug-Discovery/Addressing-Matrix-Effects-in-LC-MSMS-for-Regulatory-Compliance/

Anonymous., 2009l, www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov

Anonymous., 2009m, www.sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint

Anonymous., 2009n, www.crl-pesticides-datapool.eu

Anonymous., 2009o, www.bfr.bund.de/cd/579

Anonymous.,2009p, http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=substance.selection&ch=1

Aydınoğlu, H., Dursun, H.Y. ve Bayraktar, L., 2002, Bitki Koruma Ürünleri, Tarım İlaçları Sanayici, İthalatçı ve Temsilcileri Derneği

Botitsi, H., Kormali, P., Kontou, S., Mourkojanni, A. and Tsipi, D., 2000, Development and Validation of a Generic Gas Chromatographic Method for the Determination of Organophosphorus Pesticide Residues in Various Sample Extracts, Principles and Practices of Method Validation, The Royal Society of Chemistry , Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge, UK, p :120-127

Carvalho, F.P., 2006, Agriculture, Pesticide, Food Security and Food Safety, Enronmental Science & Policy , 9, 685-692

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Dığrak, M. ve Özçelik, S.,1998. Bazı Pestisitlerin Saccharomyces Cerevisiae WET 136 Tarafından Parçalanması, Çev-Kor, 28, 16-19

Durmuşoğlu E., 2007, Pestisit Risk Analizi, Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi Bildiriler Kitabı, s:211-222

Dursun, H.Y., 2007, Bitki Koruma Ürünlerinin Kontrolü, Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi Bildiriler Kitabı, s:94-102

Er, H. ve Zeki, C., 2005, Tarim ve Köyişleri Bakanliği Teşkilatlanma ve Destekleme Müdürlüğü Yaygın Çiftçi Eğitimi Projesi

Fajgelj A. and Ambrus A., 2000, Guidelines for Single Laboratory Validation of Analytical Methods for Trace-Level Concentrations of Organic Chemicals, Principles and Practices of Method Validation, The Royal Society of Chemistry , Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge, UK, p:179-203

Gobo, A.B., Kurz, H.S.M., Pizzutti, I.R., Adaime, M.B. and Zanella, R., 2004, Development and Validation of Methodology fort he Determination of Residues of Organophosphorus Pesticides in Tomatoes, J. Braz. Chem. Soc., Vol.15, No:6, 945-950

Hanel, R., Siebers, J. and Howard, K., 2000, EU Guidance Document on Residue Analytical Methods, Principles and Practices of Method Validation, The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge, UK, p:176-178

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Hernandez, F., Pozo, O.J., Sancho, J.V., Bijlsma, L., Barreda, M. and Pitarch, E., 2006, Multiresidue Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry Determination of 52 non Gas Chromatography-Amenable Pesticides and Metabolites in Different Food Commodities, Journal of Chromatography A, 1109, 242-252

Hiemstra, M. and Kok, A., 2007, Comprehensive Multi-Residue Method for the Target Analysis of Pesticides in Crops Using Liquid Chromatography- Tandem Mass Spectrometry, 1154, 3-25

Holland, P.T., Hamilton, D., Ohlin, B. and Skidmore, W., 1994, Effects of Storage and Processing on Pesticide Residues in Plant Products, Pure and Appl. Chem., Vol.66, No.2, p:335-356

Hornsby, A.G., Wauchope, R.D. and Herner, A.E., 1996, Pesticide Properties in the Environment, Springer, VIII, p:227

Karadağ, H., 2007, Süperdioksit Dismutaz Enzimin İnsan Eritrositlerinden Saflaştırılması ve Bazı Pestisitlerin Enzim Aktivitesi Üzerine Etkisinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi

Karakaya, M. ve Boyraz, N., 1992, Gıda Kirlenmesinde Pestisitler ve Korunma Yolları, Ekoloji Çevre Dergisi, 1.4, 11-15

Kruve, A., Künnapas, A., Herodes, K. and Leito, I., 2008, Matrix Effect in Pesticide Multi-Residue Analysis by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, Journal of Chromatography A, 1187, 58-66

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kumbur, H., Özer, Z., ve Özsoy, H.D., 2005, Tarım İlaçlarının (Pestisitlerin) Çevresel Etkileri ve Mersin İlinde Kullanım Düzeyleri, GAP IV Tarım Kongresi

Lee, S.J., Park, H.J., Kim, W., Jin, J.S., El-Aty, A.M., Shim, J.H. and Shin S.C., 2008, Multiresidue Analysis of 47 Pesticides in Cooked Wheat Flour and Polished Rice by Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry, Biomedical Chromatography

Lehotay, S.J., de Kok, A., Hiemstra, M., and Van Bodegraven, P., 2005a, Validation of a Fast and Easy Method for the Determination of Residues from 229 Pesticides in Fruits and Vegetables Using Gas and Liquid Chromatography and Mass Spectrometric Detection, J.AOAC Int. Vol. 88, No. 2, 595-614

Lehotay,S.J., Mastovska, K., and Lightfield A.R., 2005b, Use of Buffering and Other Means to Improve Results of Problematic Pesticides in a Fast and Easy Method for Residue Analysis of Fruits and Vegetables, J.AOAC Int.Vol. 88, 615-629

Lesueur, C., Knittl, P., Gartner, M., Mentler, A. and Fuerhacker, M., 2008, Analysis of 140 Pesticides from Conventional Farming Foodstuff Samples After Extraction with the Modified QuECheRS Method, Food Control, 19, 906-914

Linde, C.D., 1994, Physico-Chemical Properties and Environmental Fate of Pesticides, Environmental Hazards Assessment Program, Environmental Protection Agency

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

MacNeil, J.D., Patterson, J. and Martz, V., 2000, Validation of Analytical Methods- Proving Your Method is ‘ Fit for Purpose’, Principles and Practices of Method Validation, The Royal Society of Chemistry , Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge, UK, p:100-107

Ortelli D., Eder P. and Corvi C., 2004, Multiresidue Analysis of 74 Pesticides in Fruits and Vegetables by Liquid Cromatography-Electrospray-Tandem Mass Spestrometry, Analytical Chimica Acta, 520, 33-45

Ötleş, S. ve Duru, A., 2002, Pestisitler ve Gıda (Pestisitlerde Kalıcılığa Etki Eden Faktörler), Dünya Gıda, 7, (8), 82-86.

Ötleş, S. ve Evcil, E., 2008a, Gıdaların İşlenmesi ve Depolanması Sırasında Pestisitlerde Meydana Gelen Değişimler (2), Gida Bilimi ve Teknolojisi, 9, 43, 26-32

Ötleş, S. ve Evcil, E., 2008b, Gıdaların İşlenmesi ve Depolanması Sırasında Pestisitlerde Meydana Gelen Değişimler(1), Gıda Bilimi ve Teknolojisi, 9, 41, 20-29

Özkaya, Ş., 2004, Metot Validasyonu ve Laboratuvar Performansının İzlenmesi, Analitik Kalite Güvence Workshop

Poole, C.F., 2007, Matrix-Induced Response Enhancement in Pesticide Residue Analysis by Gas Chromatography, Journal of Chromatography A., 1158, 241-250

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Przybylski, C. ve Hommet, F., 2008, Evaluation of Some Parameters Affecting Troublesome Pesticide Analysis in Gas Chromatography-Ion-Trap Mass Spectrometry, Journal of Chromatography A, 1201, 78-90

Rice, C.P., Chernyak, S.M., and McConnell, L.L., 1997, Henry's Law Constants for Pesticides Measured as a Function of Temperature and Salinity, J.Agric. Food Chem., 45 (6), 2291-2298

Rodrigues, A.M., Ferriera, V., Cardoso, V.V., Ferriera, E. and Benoliel, M.J., 2007, Determination of Several Pesticides in Water by Solid-Phase Extraction, Liquid Chromatography and Electrospray Tandem Mass Spectrometry, Journal of Chromatography, 1150, 267-278

Rogatsky, E. and Stein, D., 2005, Evaluation of Martix Effect and Chromatography Efficiency: New Parameters for Validation of Method Development, American Society for Mass Spectrometry, 16, 1757-1759

Saner, S., Ömeroğlu, P.Y. ve Karadağ, A., 2007, Tarım İlaçları ve Gıda Güvenliği AB ile Son Yasal Düzenlemeler, Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi Bildiriler Kitabı, s:24-34

Schulz, H.J., 2004, Pesticide Analysis with GC/MSD-EI/PCI/NCI Application Compendium, www.agilent.com/chem

Simplicio, A.L. and Boas, L.V., 1999, Validation of a Solid-Phase Microextraction Method for the Determination of Organophosphorus Pesticides in Fruits and Fruit Juice, Journal of Chromatography, 833, 35-42

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Soboleva, E., Rathor, N., Mageto, A. and Ambrus, A., 2000, Estimation of Significance of 'Matrix-Induced' Chromatographic Effects, Principles and Practices of Method Validation, The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge, UK, p:138-156

Tiryaki, O., 2003, Nükleer ve Kromatografik Tekniklerle Pestisit Kalıntılarının Analiz Edilmesi, VIII Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi

Tsoupras G., 2007, Structure Versus Ionization, Agilent Technologies Notes

Turabi, M.S., 2007, Bitki Koruma Ürünlerinin Ruhsatlandırılması, Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi Bildiriler Kitabı, s:50-61

Turgut, C., Ateş, D. ve Örnek, H., 2007, Tarım İlaçlarının Çevreye Karışma Yolları ve Çevresel Riskleri, Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi Bildiriler Kitabı, s:245-252

Türköz, G. ve Hışıl, Y., 2008, Pestisit Kalıntılarının Analizlerinde Son Gelişmeler, Dünya Gıda, 5, 76-79.

Urruty, L. and Montury, M., 2001, SPME and Pesticide Residues in Food Analysis Application to Strawberries, Conference 3 of Colloque Science & Environment

Wang, J. and Wotherspoon, D., 2007, Determination of Pesticides in Apples by Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry and Estimation of Measurement Uncertainty, Journal of AOAC International, Vol:90, No:2, s:550-567

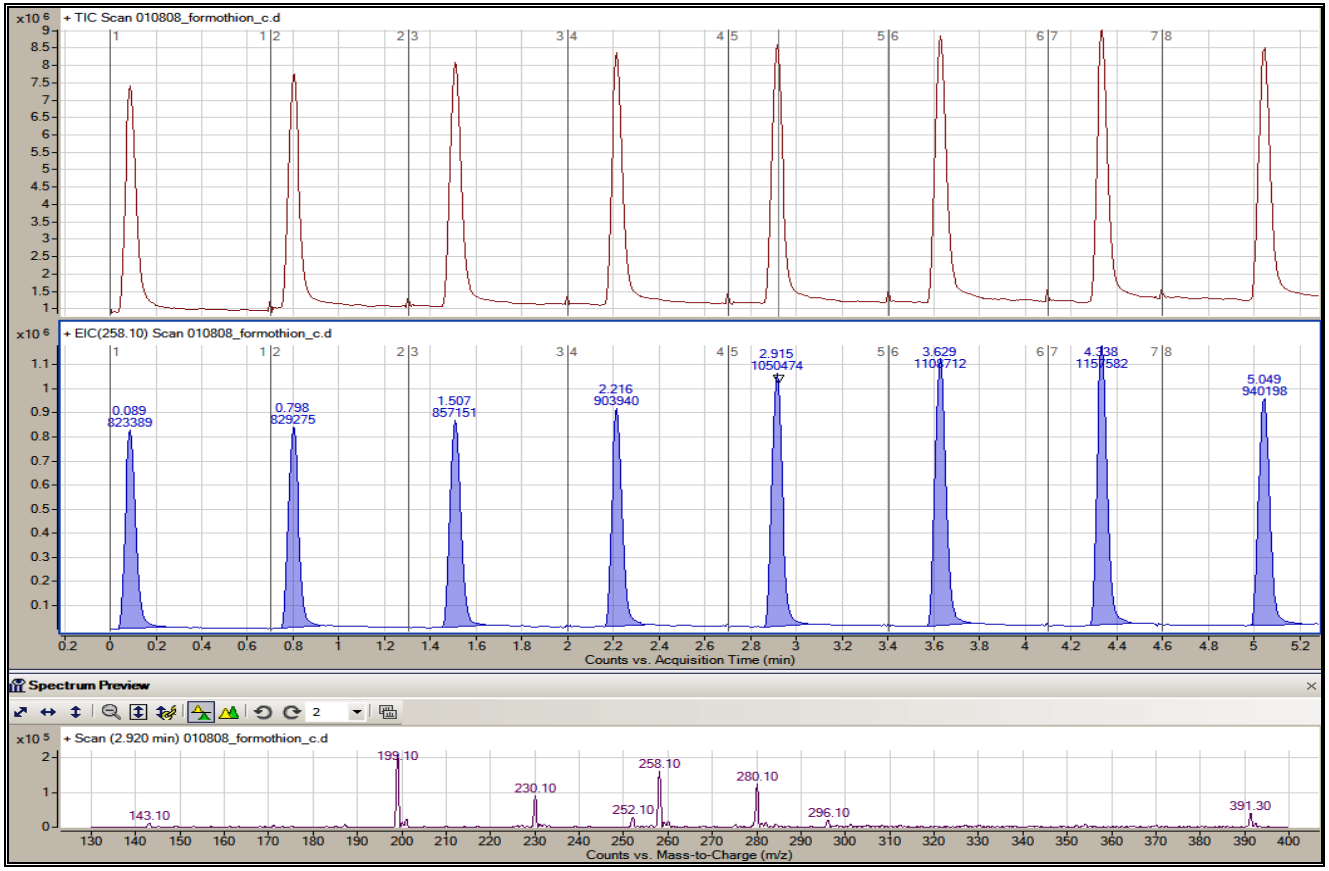
EKLER

Ek 1. Çalışmada Kullanılan Etken Maddelerin Saflık Dereceleri
Ek 2. Formothion Etken Maddesine ait Q(1) İyonunun Belirlenmesi ve Fragmentor Voltajı Optimizasyonu
Ek 3. Formothion Etken Maddesi Parçalanma İyonlarına ait Toplam İyon(TIC), Ekstrakt İyon(EIC) Kromatogramları ve İyon Spektrumu
Ek 4. 1 µg/ml Konsantrasyonunda Azinphos Methyl (160, 132, 104) ve Azinphos Ethyl (164, 132, 77) için GC/MS'te Elde Edilen Ekstrakt İyon Kromatogramı
Ek 5. 100 ng/ml Konsantrasyonunda Dichlorvos (185, 79, 109) için GC/MS'te Elde Edilen Ekstrakt İyon Kromatogramı
Ek 6. Fenchlorvos'a ait Q1 İyonu Teşhis İnfüzyonu
Ek 7. 1 µg/ml Konsantrasyonunda Pestisit Etken Maddelerinin GC/MS'e ait Kromatogramı (TIC)
Ek 8. 500 ng/ml Seviyesinde Chlorfenvinphos'a ait GC/MS İyon Kromatogramı (EIC)
Ek 9. 500 ng/ml Seviyesinde Diazinon'a ait GC/MS İyon Kromatogramı (EIC)
Ek 10. 1 µg/ml Seviyesinde Pirimiphos Ethyl'e ait GC/MS İyon Kromatogramı (EIC)
Ek 11. 500 ng /ml Seviyesinde Sulfotep'e ait GC/MS İyon Kromatogramı (EIC)
Ek 12. LC-MS/MS'te Aynı ve Yakın Alıkonma Zamanlarına Sahip Etken Maddelerin Teşhisi

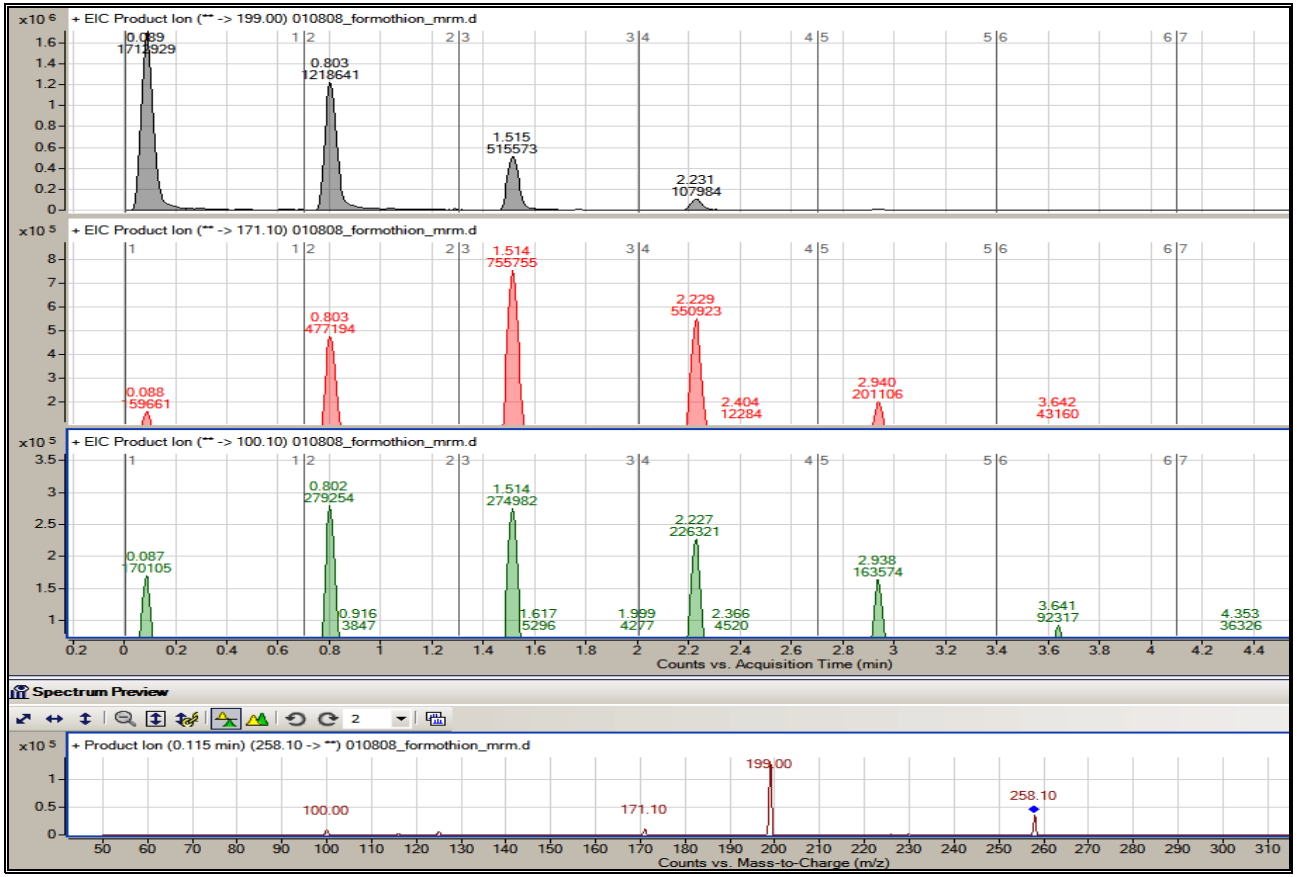
Ek 13. Çalışmada Kullanılan Bazı Etken Maddeler ve Ürünlerde Etki Ettiği Zararlılar
Ek 14. GC/MS'te Diclorvos'a ait Ekstrakt İyon Kromatogramı
Ek 15. GC/MS'te Analiz Edilen Bir Numuneye ait TIC
Ek 16. LC-MS/MS'te Analiz Edilen İki Numuneye ait TIC
Ek 17. LC-MS/MS'te Luke Metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml Konsantrasyon Düzeylerinde Üzüm Matriksi Kullanılarak Elde Edilen Gerikazanım Değerleri
Ek 18. GC-MS'te Luke Metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml Konsantrasyon Düzeylerinde Üzüm Matriksi Kullanılarak Elde Edilen Gerikazanım Değerleri
Ek 19. GC/MS'te Quechers Metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml Konsantrasyon Düzeylerinde Üzüm Matriksi Kullanılarak Elde Edilen Gerikazanım Değerleri
Ek 20. LC-MS/MS'te Quechers Metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml Konsantrasyon Düzeylerinde Üzüm Matriksi Kullanılarak Elde Edilen Gerikazanım Değerleri

Ek.1. Çalışmada Kullanılan Etken Maddelerin Saflık Dereceleri

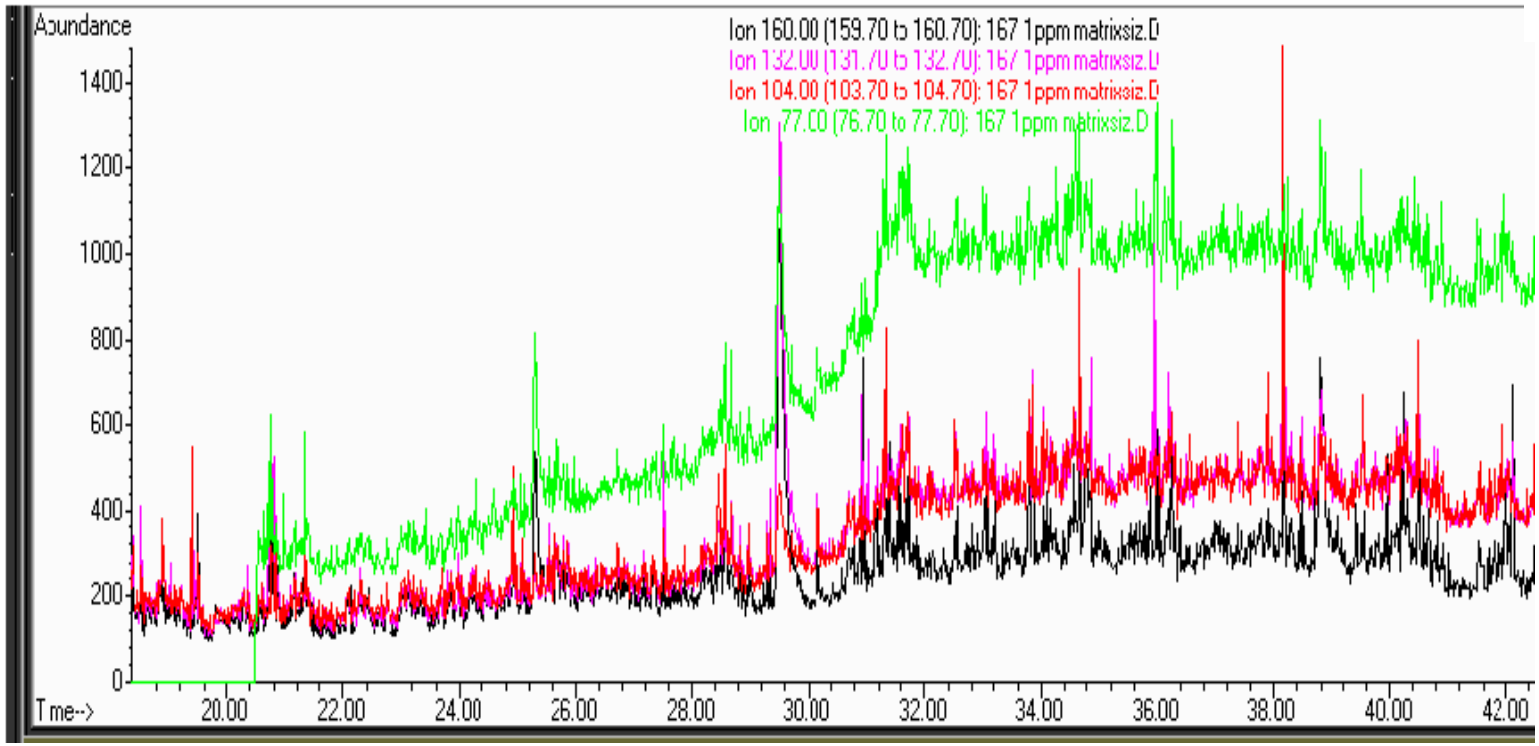
ETKEN MADDE	**SAFLIK (%)**	**ETKEN MADDE**	**SAFLIK (%)**
Azinphos Ethyl	97,7	Etrimfos	51
Azinphos Methyl	99	Fenchlorphos	98
Bromophos Ethyl	98,5	Fonofos	94,8
Bromophos Methyl	99,5	Malathion	99,5
Carbophenothion	93	Methacrifos	98
Chlorfenvinphos	95,5	Methidathion	99
Chlorpyrifos	98,5	Pirimiphos Ethyl	97,5
Chlorpyrifos Methyl	97	Pirimiphos Methyl	97,5
Diazinon	97,5	Propetamphos	94
Diclofenthion	97,5	Sulfotep	96,5
Dichlorvos	96	Tetrachlorvinphos	99
Ethion	96,5		



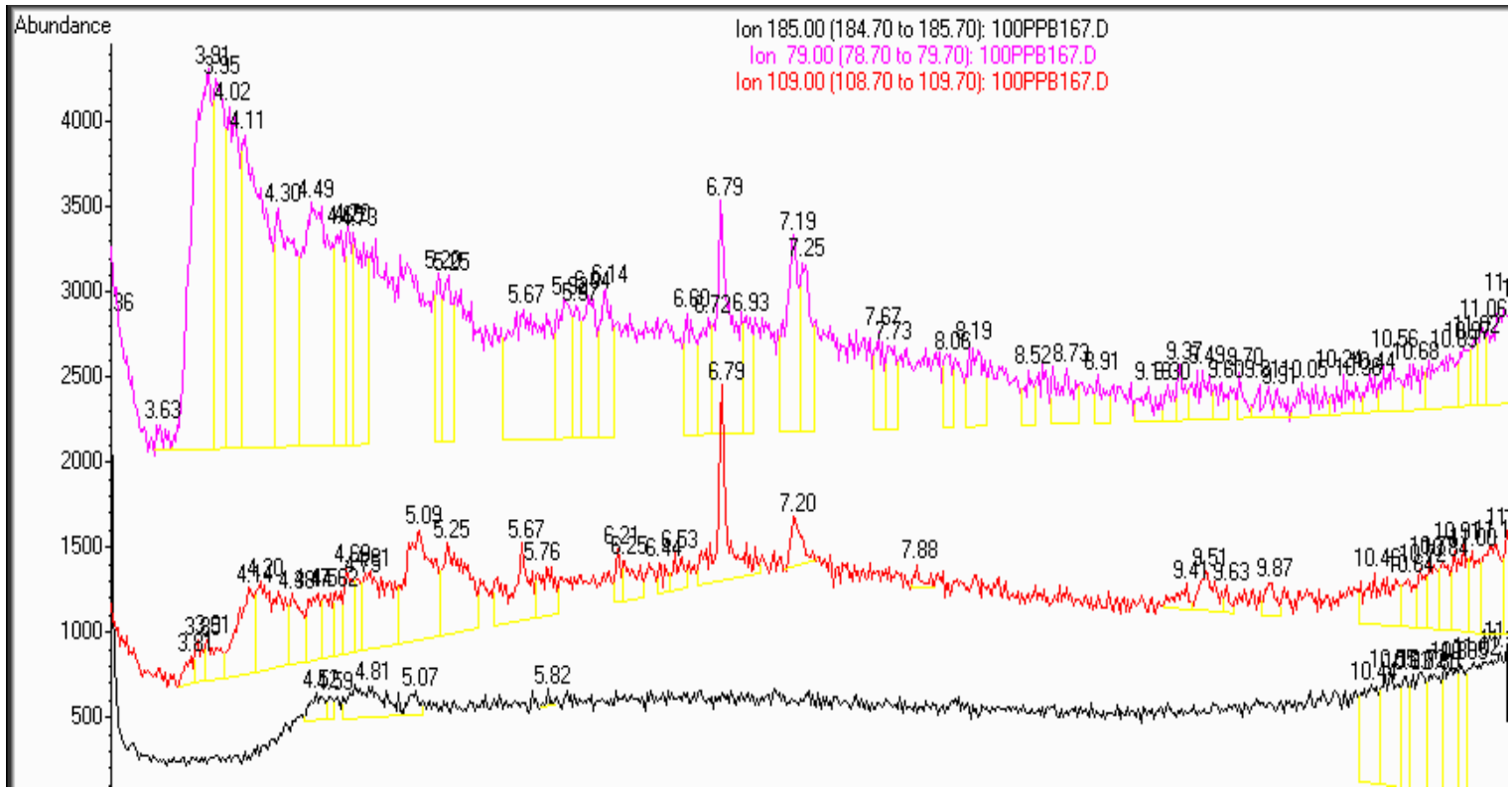
Ek.2. Formothion Etken Maddesine Ait Q(1) İyonunun Belirlenmesi ve Fragmentor Voltajı Optimizasyonu



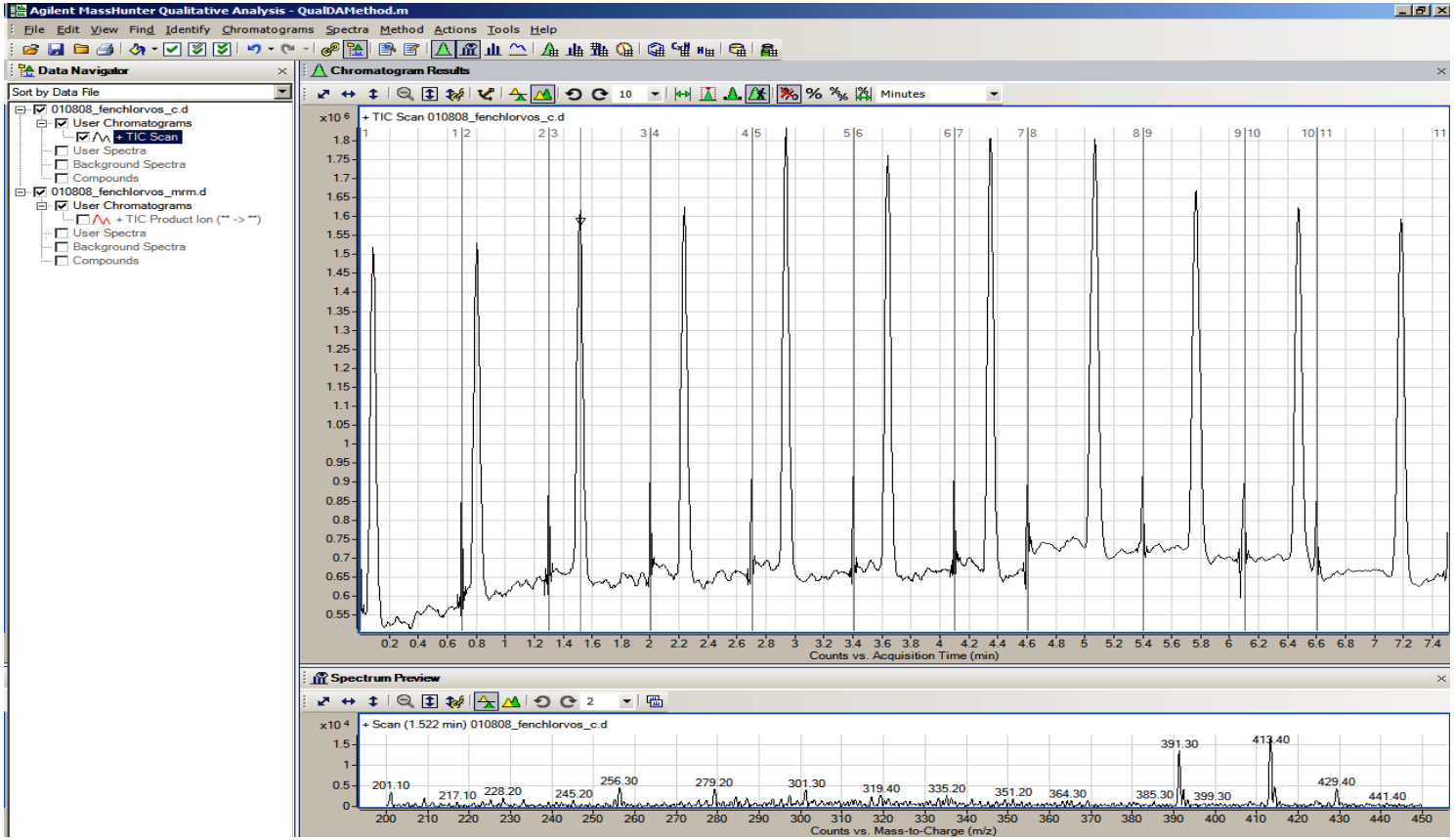
Ek 3. Formothion Etken Maddesi Parçalanma İyonlarına Ait Toplam İyon(TIC), Ekstrakt İyon(EIC) Kromatogramları ve İyon Spektrumu



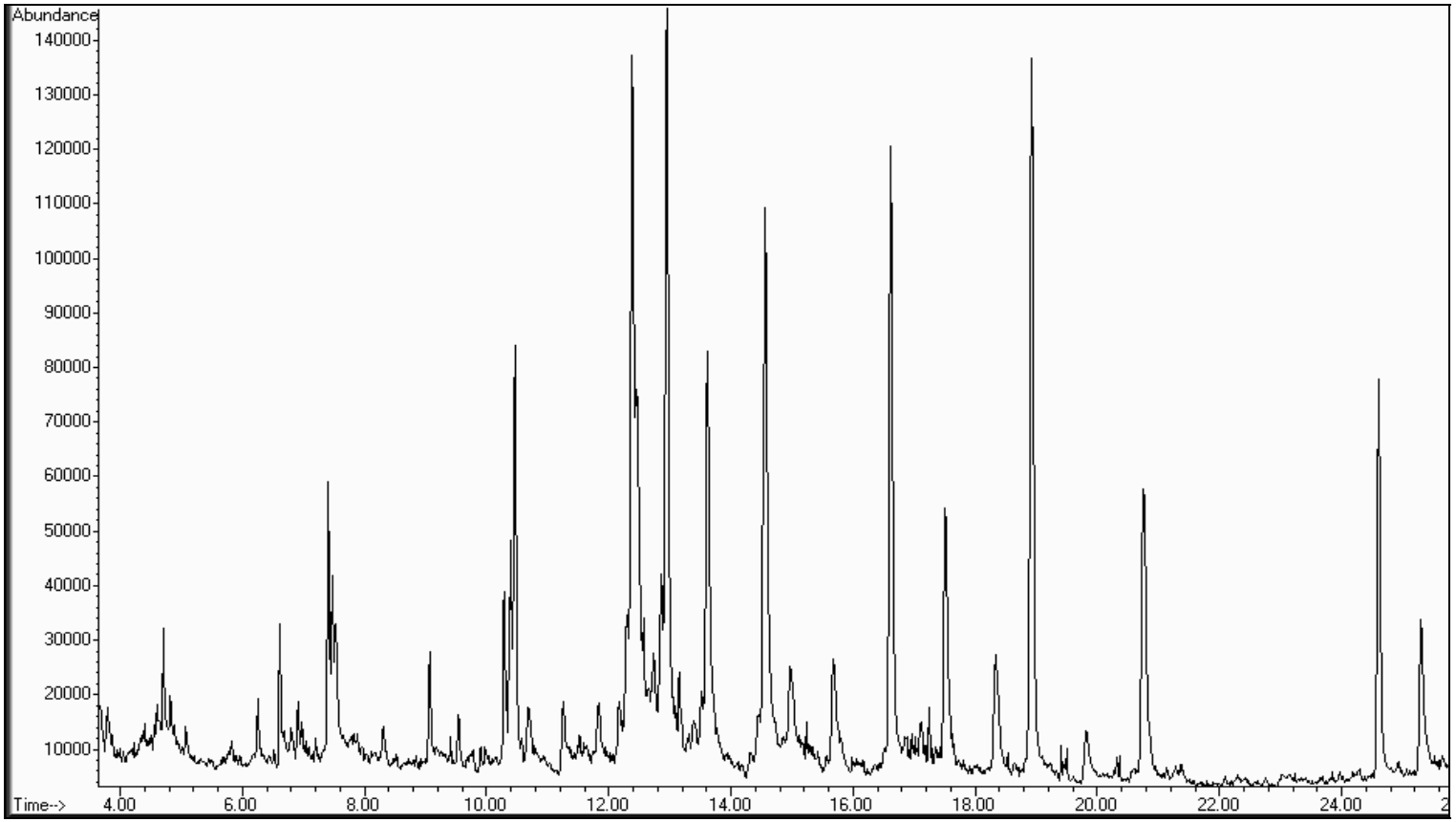
Ek 4. 1 µg/ml Konsantrasyonunda Azinphos Methyl (160, 132, 104) ve Azinphos Ethyl (164, 132, 77) için GC/MS'te Elde Edilen Ekstrakt İyon Kromatogramı



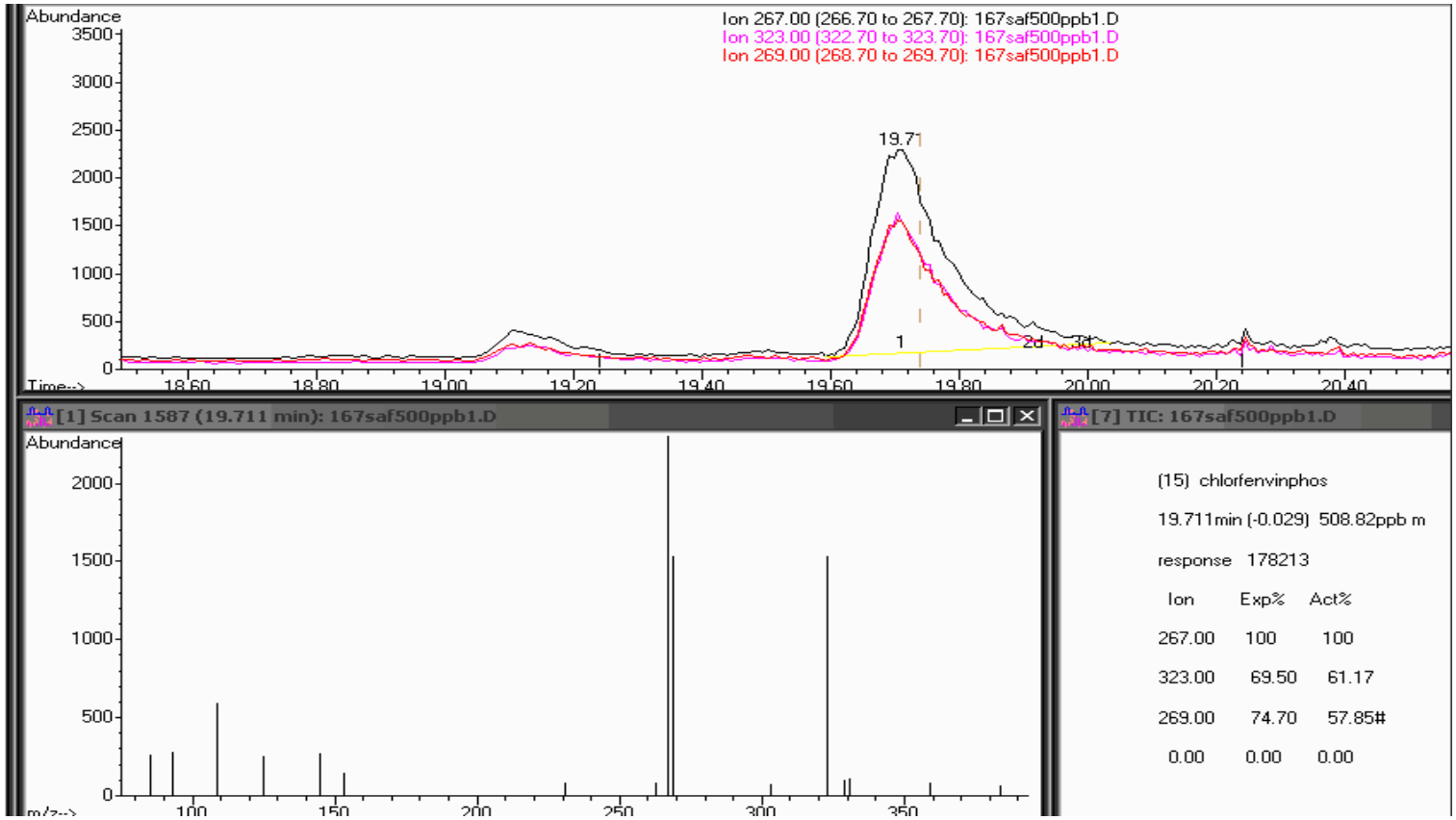
Ek 5. 100ng/ml Konsantrasyonunda Dichlorvos (185, 79, 109) İçin GC/MS'te Elde Edilen Ekstrakt İyon Kromatogramı



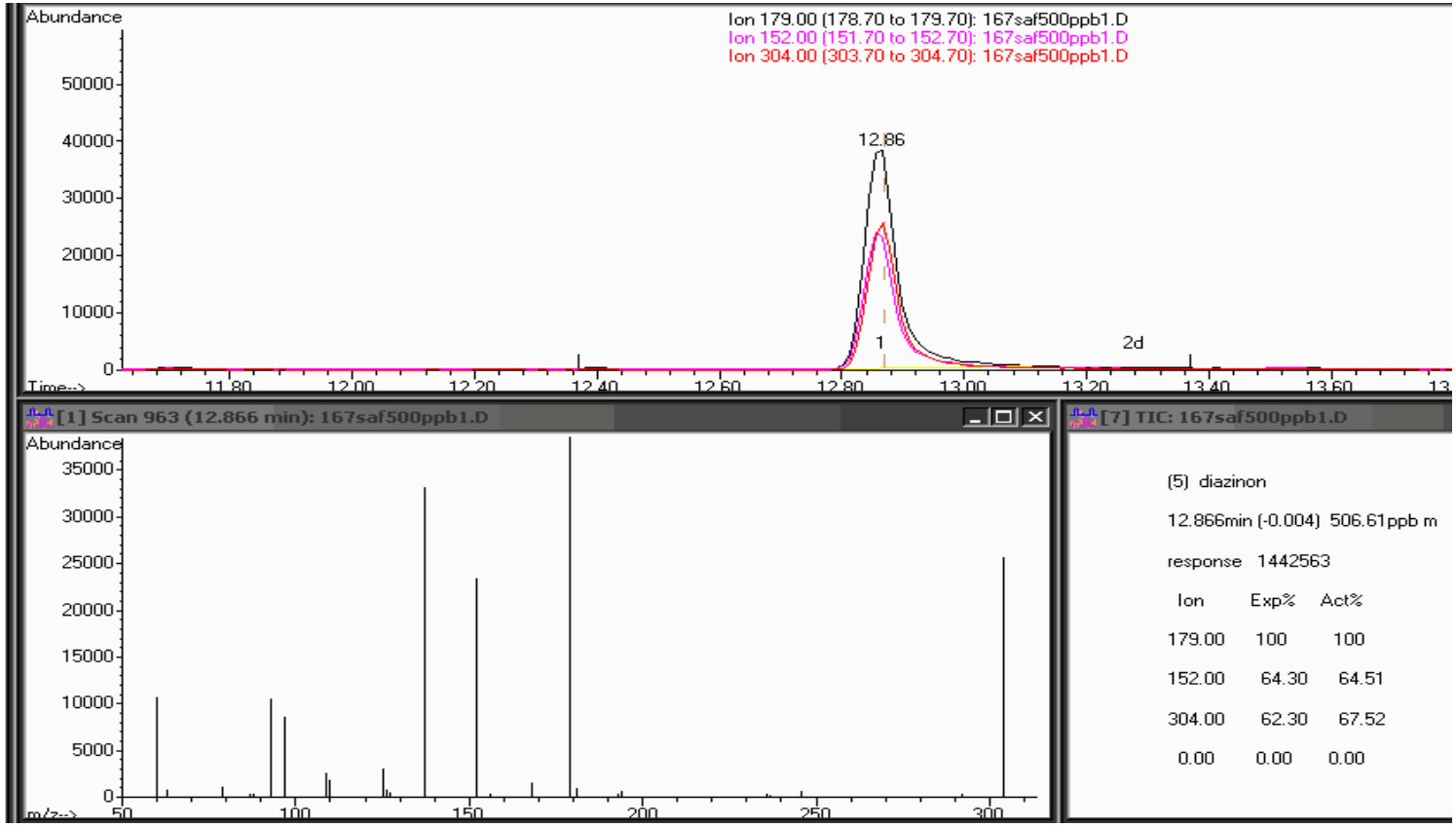
Ek 6. Fenchlorvos'a Ait Q1 İyonu Teşhis İnfüzyonu



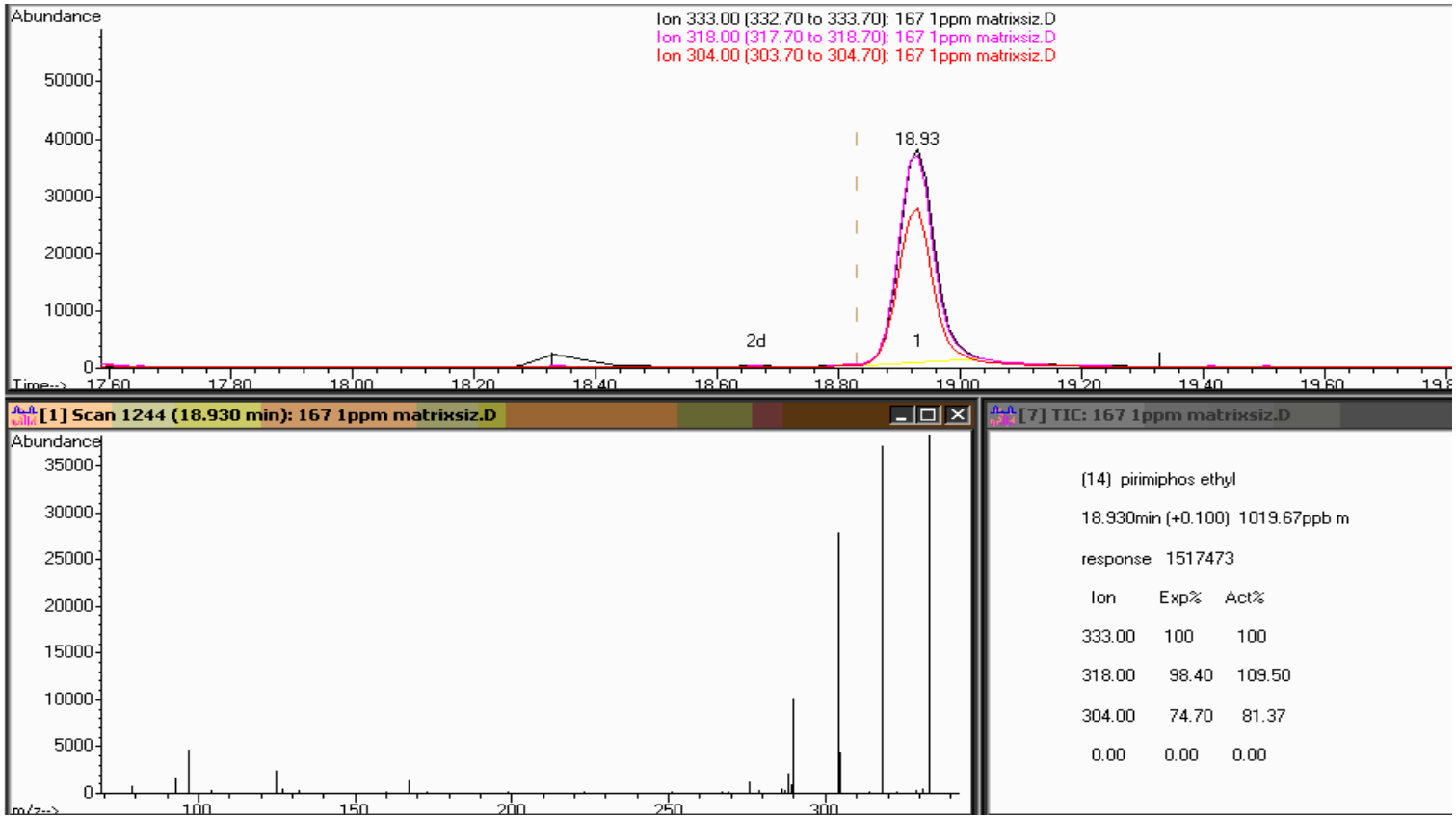
Ek 7. 1 µg/ml Konsantrasyonunda Pestisit Etken Maddelerinin GC/MS'e ait Kromatogramı (TIC)



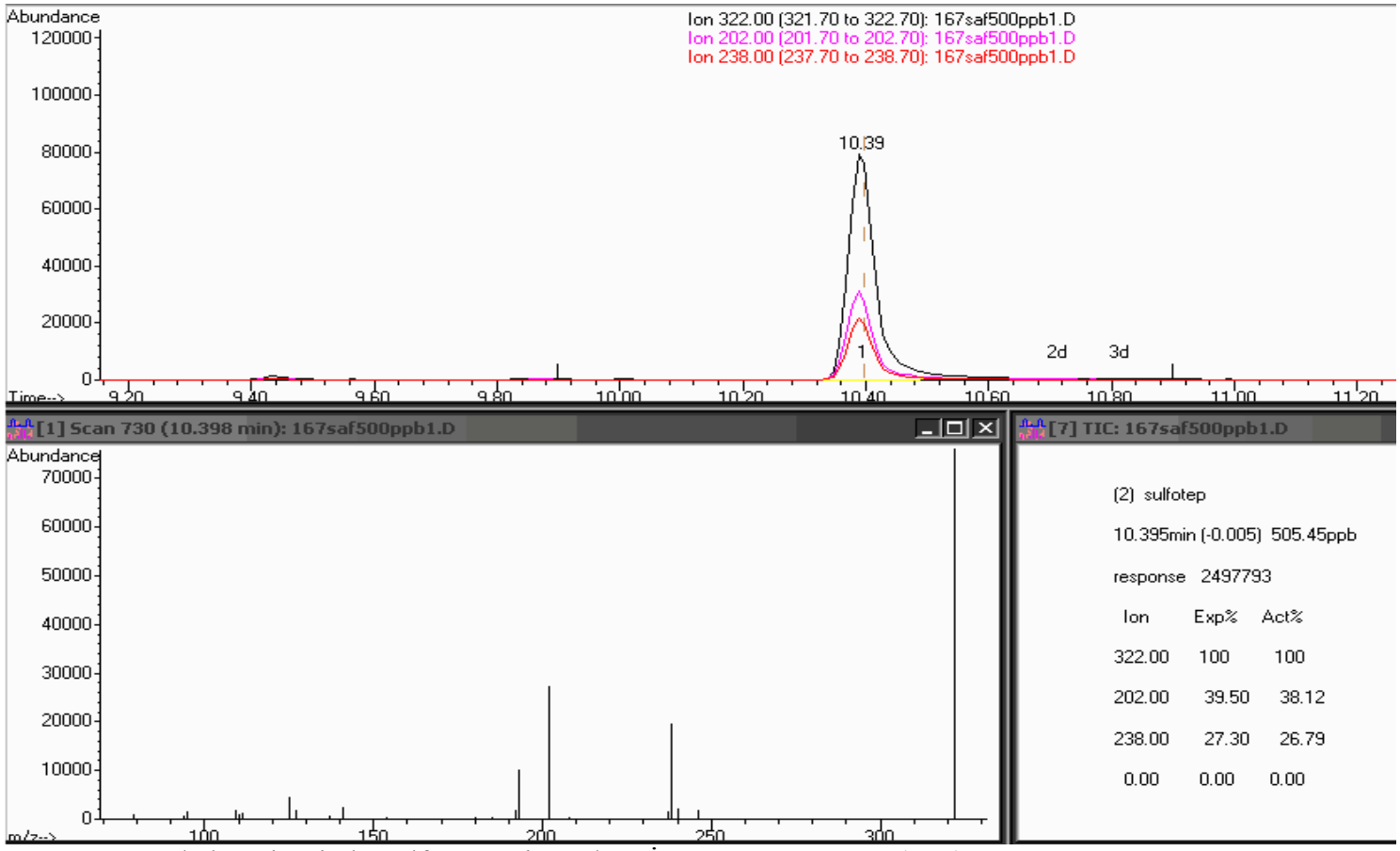
Ek 8. 500 ng/ml Seviyesinde Chlorfenvinphos'a ait GC/MS İyon Kromatogramı (EIC)



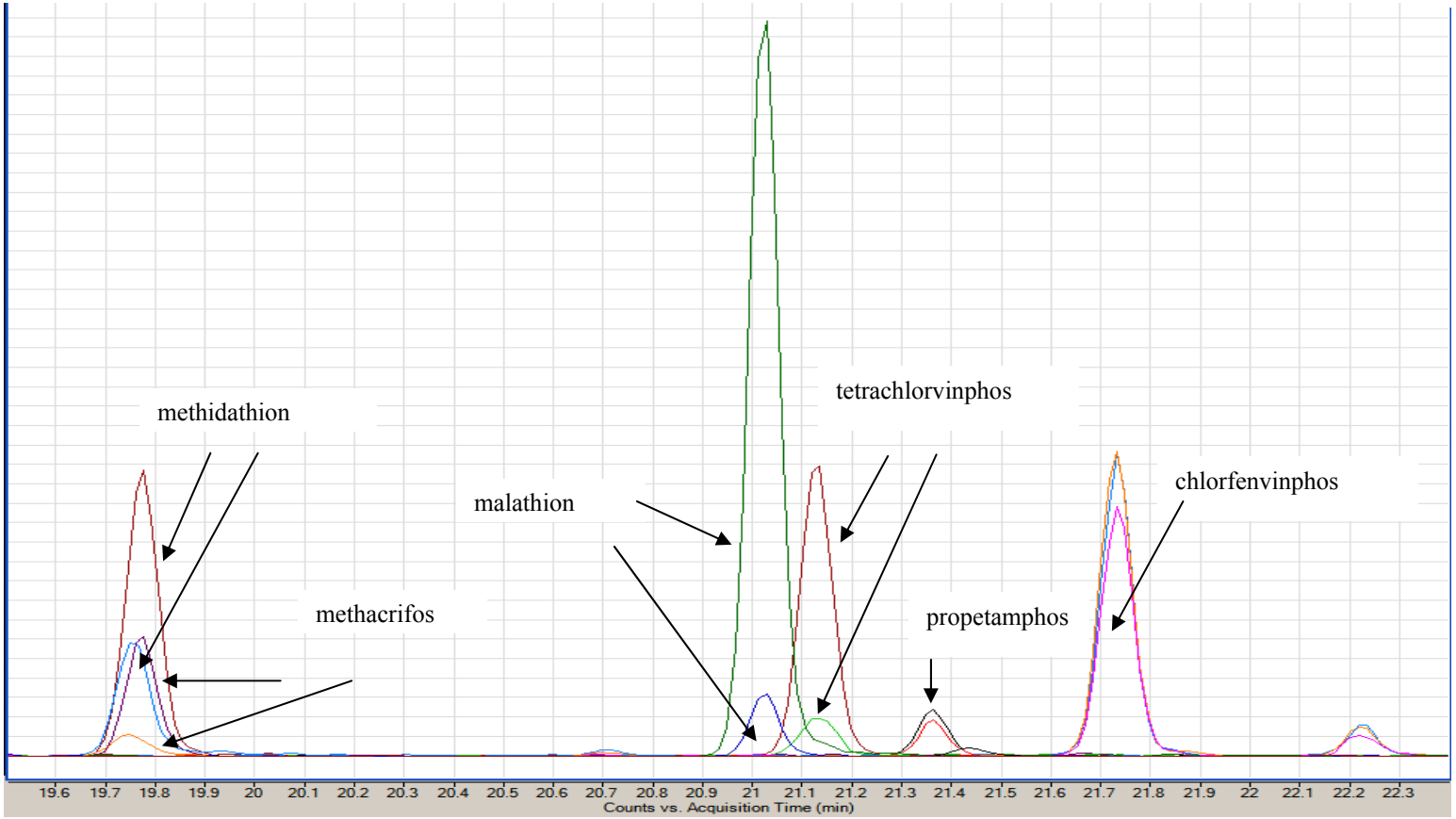
Ek 9. 500 ng/ml Seviyesinde Diazinon'a ait GC/MS İyon Kromatogramı (EIC)



Ek 10. 1 µg/ml Seviyesinde Pirimiphos Ethyl'e ait GC/MS İyon Kromatogramı (EIC)



Ek 11. 500 ng /ml Seviyesinde Sulfotep'e ait GC/MS İyon Kromatogramı (EIC)



Ek 12. LC/MS-MS'te Aynı ve Yakın Alıkonma Zamanlarına Sahip Etken Maddelerin Teşhisi

	Etken madde	**Üzüm**
1	Bromophos Ethyl	Salkım Güvesi
2	Chlorpyrifos	Salkım Güvesi
3	Chlorpyrifos Methyl	Salkım Güvesi
4	Ethion	Salkım Güvesi
5	Malathion	Yaprak Pireleri,Bağ Thripsleri
6	Methidathion	Salkım Güvesi

	Etken madde	**Kiraz**
1	Chlorpyrifos	Armut Kaplanı, Kiraz Siyah Yaprak Biti
2	Diazinon	Yaprakbükenler, Armut Kaplanı, Kiraz Sülüğü, Kiraz Sineği, Tomurcuk Tırtılları, Kiraz Siyah Yaprak Biti
3	Dichlorvos	Kiraz Siyah Yaprak Biti, Ağaç Kızıl Kurdu
4	Ethion	Zeytin Kabuklu Biti
5	Fonofos	Kiraz Sülüğü, Kırmızı Örümcek,Kiraz SiyahYaprak Biti
6	Malathion	Yaprakbükenler, Armut Kaplanı, Kiraz Sülüğü, Kiraz Sineği, Zeytin Kabuklu Biti, Kiraz SiyahYaprak Biti, Tomurcuk Tırtılları
7	Methidathion	Yaprak Galeri Güveleri, Zeytin Kabuklu Biti, Kırmızı Örümcek, Kiraz SiyahYaprak Biti

Ek 13. Çalışmada Kullanılan Bazı Etken Maddeler ve Ürünlerde Etki Ettiği Zararlılar (Aydınoğlu ve ark., 2002)

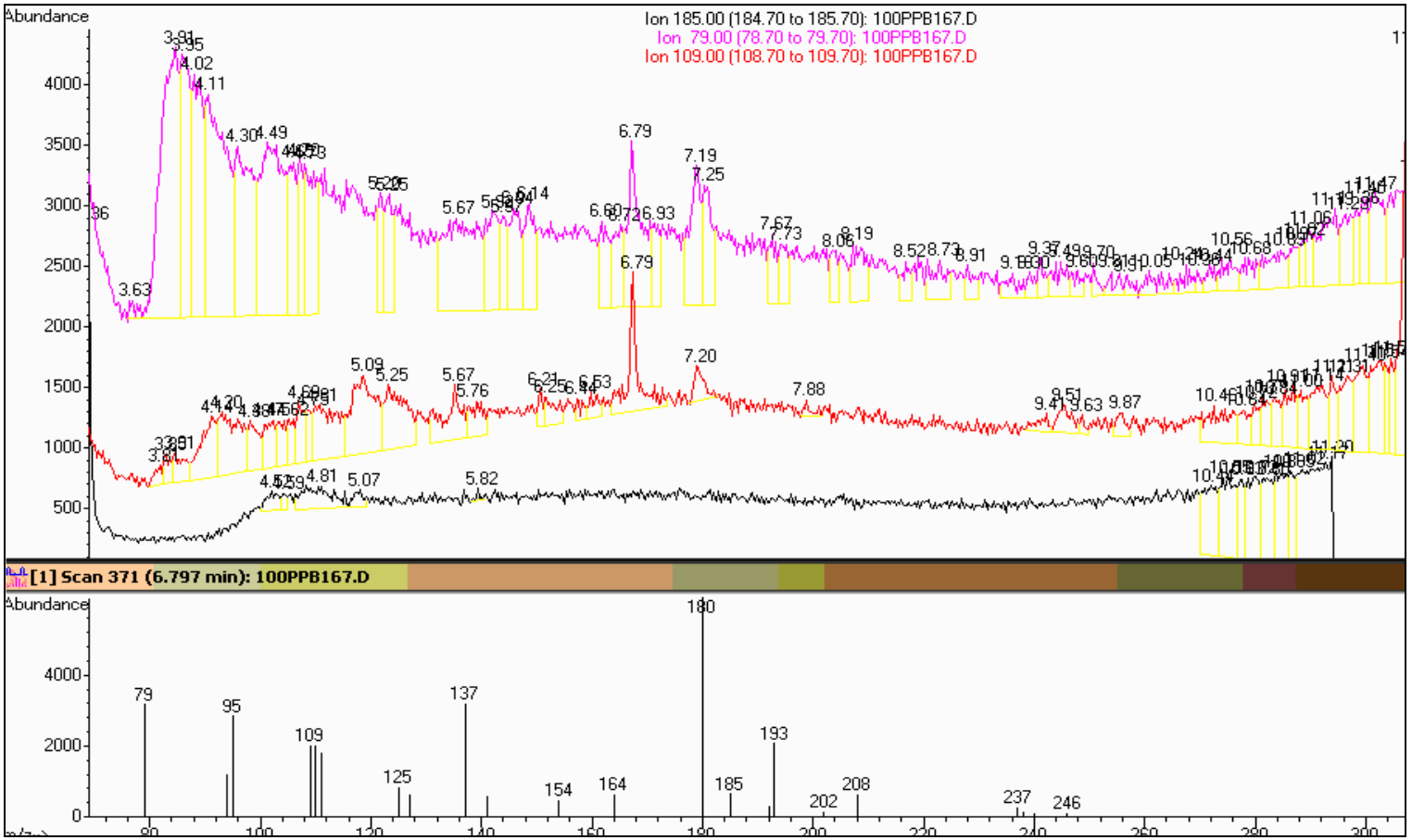
	Etken madde	**Şeftali**
1	Chlorfenvinphos	Dut Kabuklu Biti
2	Chlorpyrifos	Yaprak Bitleri,Şeftali Virgül Kabuklu Biti,Dut Kabuklu Biti,San Jose Kabuklu biti
3	Diazinon	Yaprak Bitleri, Doğu Meyve Güvesi,Tomurcuk Tırtılı
4	Dichlorvos	Yaprak Bitleri
5	Ethion	Dut Kabuklu Biti,Şeftali Virgül Kabuklu Biti,Şeftali Güvesi,San Jose Kabuklu Biti
6	Malathion	Yaprak Bitleri,Doğu Meyve Güvesi,Şeftali Virgül Kabuklu Biti,Şeftali Güvesi,Tomurcuk Tırtılı,Erik Koşnili
7	Methidathion	Yaprak Bitleri,Şeftali Virgül Kabuklu Biti,Dut Kabuklu Biti,San Jose Kabuklu Biti

Ek 13. Çalışmada Kullanılan Bazı Etken Maddeler ve Ürünlerde Etki Ettiği Zararlılar (Aydınoğlu ve ark., 2002) (Devam)

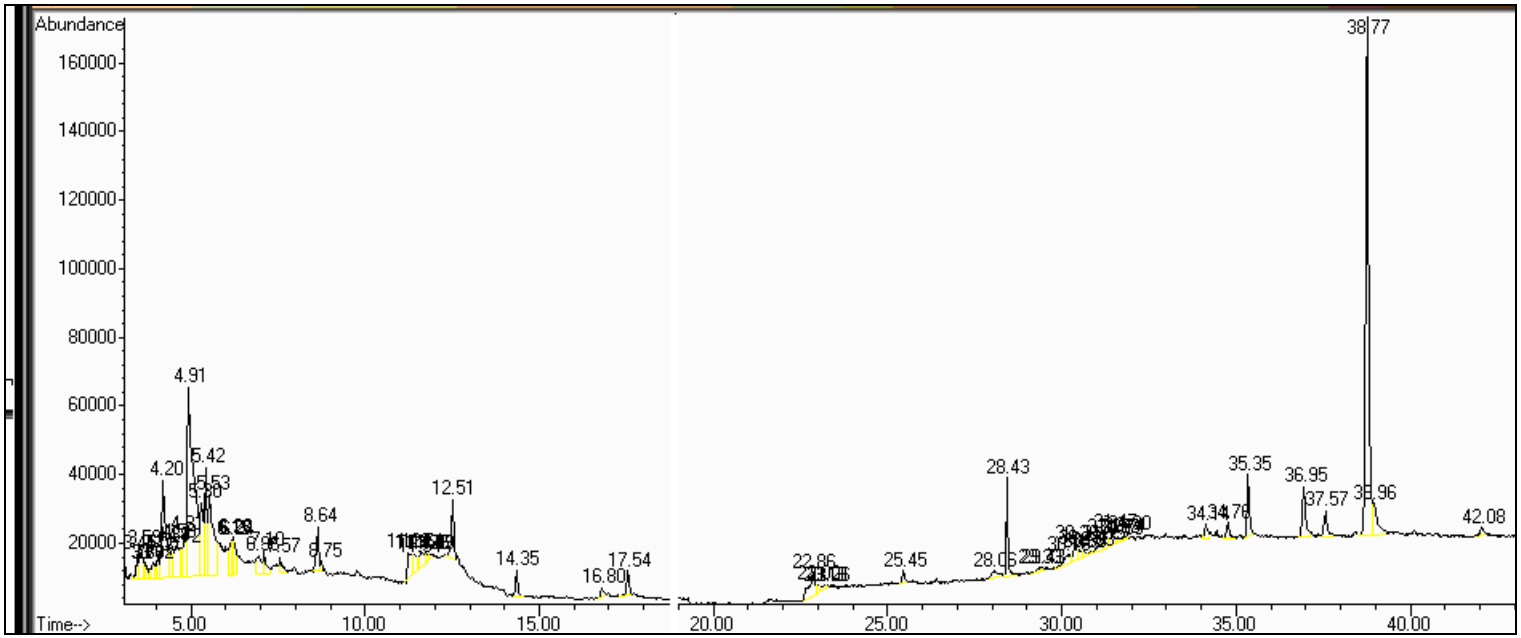
	Etken madde	**Çilek**
1	Diazinon	Yaprak Biti, Yaprak Piresi, Thripsler
2	Dichlorvos	Yaprak Biti, Yaprak Piresi, Thripsler, Kırmızı Örümcek
3	Malathion	Yaprak Biti, Yaprak Piresi, Thripsler, Kırmızı Örümcek
4	Bromophos Ethyl	Yaprak Biti, Thrips, Kırmızı Örümcek
5	Bromophos Methyl	Yaprak Biti, Thrips, Kırmızı Örümcek
6	Pirimiphos Methyl	Yaprak Biti

	Etken madde	**Domates**
1	Diazinon	Yaprak Biti, Yaprak Piresi, Thripsler
2	Dichlorvos	Yaprak Biti, Yaprak Piresi, Thripsler, Kırmızı Örümcek
3	Malathion	Yaprak Biti, Yaprak Piresi, Thripsler, Kırmızı Örümcek
4	Chlorpyrifos	Yaprak Pireleri, Thripsler, Yaprak Biti
5	Chlorpyrifos Methyl	Yaprak Pireleri, Thripsler, Yaprak Biti
6	Pirimiphos Methyl	Beyaz Sinek, Yaprak Biti

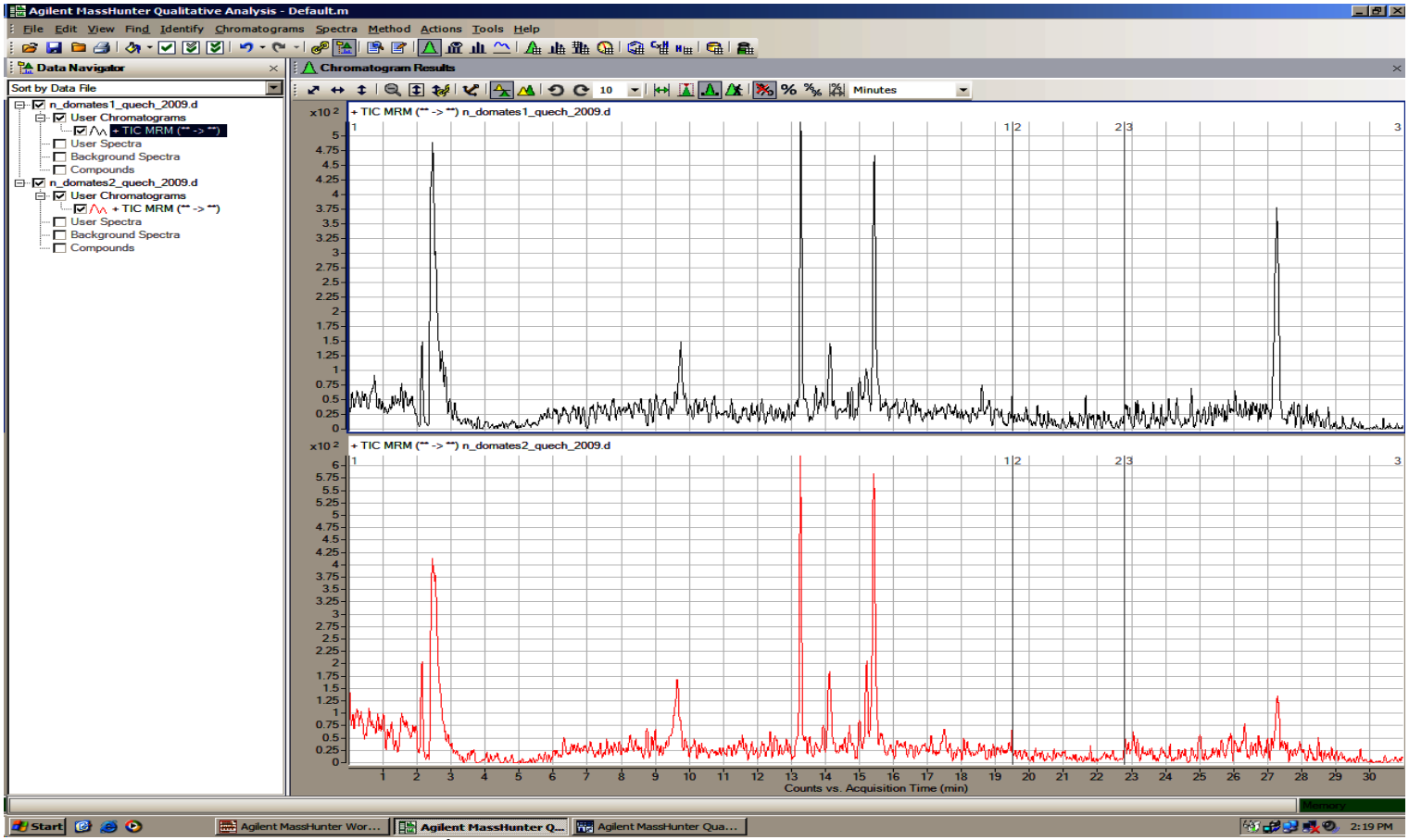
Ek 13. Çalışmada Kullanılan Bazı Etken Maddeler ve Ürünlerde Etki Ettiği Zararlılar (Aydınoğlu ve ark., 2002) (Devam)



Ek 14. GC/MS'te Diclorvos'a ait Ekstrakt İyon Kromatogramı



Ek 15. GC/MS'te Analiz Edilen Bir Numuneye ait TIC



Ek 16. LC/MS-MS'te Analiz Edilen İki Numuneye ait TIC

		LOQ	Seviye ng/ml	LUKE 1 (ng/ml)					%REC	ORT	RSD
1	**diclorvos**	25	50	35.45	32.64	32.89	32.58	34.21	67.11	33.55	3.73
			100	75.81	82.9	50.61	66.02	74.88	70.04	70.04	17.71
2	**methacrifos**	24	50	31.61	32.76	34.7	33.28	31.32	65.47	32.73	4.16
			100	77.71	73.38	55.68	57.52	67.36	66.33	66.33	14.53
3	**methidathion**	12	50	35.32	36.04	35.16	32.99	35.67	70.07	35.04	3.40
			100	79.14	78.49	65.77	77.06	70.54	74.2	74.20	7.84
4	**malathion**	5	10	5.65	5.48	5.77	6.22	5.44	57.12	5.71	5.49
			50	35.61	33.78	36.39	36.26	35.08	70.85	35.42	2.99
			100	76.37	76.85	68.58	71.92	71.54	73.05	73.05	4.79
5	**tetrachlorvinphos**	12	50	37.65	35.64	34.03	35.66	34.83	71.12	35.56	3.79
			100	74.28	73.12	58.98	63.08	61.82	66.26	66.26	10.52
6	**propetamphos**	25	50	37	33.9	33.5	32.48	36.53	69.36	34.68	5.70
			100	71.27	73.39	64.79	68.72	67.94	69.22	69.22	4.74
7	**chlorfenvinphos**	7	10	6.57	5.67	6.18	7.07	6.2	63.38	6.34	8.20
			50	35.89	36.09	35.93	35.25	34.51	71.07	35.53	1.85
			100	79.73	79.05	67.59	74.08	73.59	74.81	74.81	6.56
8	**sulfotep**	3	10	6	6.08	6.01	6.21	6.36	61.32	6.13	2.49
			50	30.89	29.51	29.57	30.12	31.63	60.69	30.34	2.99
			100	66.08	64.05	57.13	59.65	60.02	61.39	61.39	5.88
9	**diazinon**	4	10	6.12	5.73	5.91	6.07	5.54	58.74	5.87	4.10
			50	36.37	34.52	35	34.58	35.02	70.2	35.10	2.13
			100	77.52	76.72	67.87	71.45	72.05	73.12	73.12	5.46

Ek 17. LC/MS-MS'te Luke metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri

10	**fonofos**	12	50	27.19	29.15	28.38	27.03	26.39	55.26	27.63	4.03
			100	71.08	76.38	68.05	67.3	71.17	70.8	70.80	5.05
11	**chlorpyrifos methyl**	15	50	26.87	26.09	26.56	24.56	27.02	52.44	26.22	3.79
			100	75.71	77.97	68.24	71.16	73.32	73.28	73.28	5.19
12	**pirimiphos methyl**	4	10	5.78	5.38	5.64	5.63	5.48	55.82	5.58	2.78
			50	33.3	33.42	33.14	34.13	33.43	66.97	33.48	1.13
			100	73.04	73.74	73.91	71.32	70.25	72.45	72.45	2.21
13	**ethion**	5	10	4.59	4.27	5	4.64	4.6	46.2	4.62	5.61
			50	31.82	30.97	31.3	32.06	34.74	64.36	32.18	4.64
			100	71.7	75.37	60.08	63.1	64.13	66.88	66.88	9.56
14	**diclofention**	17	50	32.57	29.12	34.66	35.63	32.38	65.74	32.87	7.64
			100	70.72	57.17	61.27	75.93	64.67	65.95	65.95	11.32
15	**chlorpyrifos**	10	10	4.61	5.72	5.85	5.57	5.34	54.18	5.42	9.04
			50	31.94	31.67	31.93	30.49	31.19	62.89	31.44	1.95
			100	67.92	65.06	58.39	63.33	63.58	63.66	63.66	5.44
16	**carbophenothion**	27	50	24.79	26.32	24.99	22.39	25.21	49.48	24.74	5.82
			100	50.14	46.34	38.59	48.72	50.3	46.82	46.82	10.39
17	**pirimiphos ethyl**	3	10	5.39	5.42	5.5	5.27	5.41	53.98	5.40	1.54
			50	33.48	33.95	33.73	34.15	34.11	67.77	33.88	0.83
			100	71.01	73.47	73.77	69.69	71.58	71.9	71.90	2.38

Ek 17. LC/MS-MS'te Luke metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

		LOQ	Seviye ng/ml	LUKE 2 (ng/ml)					%REC	ORT	RSD
1	**diclorvos**	25	50	37.28	40.61	37.03	39.51	38.34	77.108	38.55	3.92
			100	65.53	66.54	69.87	64.88	65.9	66.544	66.54	2.94
2	**methacrifos**	24	50	45.41	48.53	51.82	46.37	50.98	97.244	48.62	5.74
			100	83.9	82.96	79	81.66	84.04	82.312	82.31	2.53
3	**methidathion**	12	50	52.23	50.5	51.08	51.59	50.5	102.36	51.18	1.45
			100	87.23	85.45	88.06	87.68	91.37	87.958	87.96	2.45
4	**malathion**	5	10	6.33	5.51	5.38	5.28	5.22	55.44	5.54	8.17
			50	43.78	44.98	45.63	47.23	46.65	91.308	45.65	2.99
			100	82.36	83.3	81.71	83.4	82.18	82.59	82.59	0.89
5	**tetrachlorvinphos**	12	50	47.23	45.18	46.5	47.45	47.94	93.72	46.86	2.29
			100	84.55	81.62	82.52	80.2	83.71	82.52	82.52	2.08
6	**propetamphos**	25	50	43.53	41.87	43.16	44.1	41.83	85.796	42.90	2.36
			100	76.02	77.13	75.24	82.21	79.83	78.086	78.09	3.70
7	**chlorfenvinphos**	7	10	6.64	6.98	6.11	6.23	6.63	65.18	6.52	5.37
			50	48.53	50.17	48.6	54.73	49.62	100.66	50.33	5.08
			100	90.02	90.17	89.89	93.09	90.71	90.776	90.78	1.47
8	**sulfotep**	3	10	5.87	6.11	6.52	6.79	6.95	64.48	6.45	7.03
			50	49.17	50.06	49.86	50.39	50.79	100.108	50.05	1.21
			100	96.2	96.84	92.75	94.31	93.59	94.738	94.74	1.83
9	**diazinon**	4	10	6.16	6.5	6.63	6.31	6.62	64.44	6.44	3.17
			50	51.28	52.87	52.53	53.3	53.21	105.276	52.64	1.55
			100	93.12	91.72	93.22	94.92	92.8	93.156	93.16	1.24

Ek 17. LC/MS-MS'te Luke metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

10	**fonofos**	12	50	46.94	46.63	48.82	45.98	45.69	93.624	46.81	2.62
			100	84.47	86.73	84.88	80	84.02	84.02	84.02	2.94
11	**chlorpyrifos methyl**	15	50	46.8	48.67	47.23	48.12	45.92	94.696	47.35	2.29
			100	86.02	83.69	84.47	85.44	82.6	84.444	84.44	1.62
12	**pirimiphos methyl**	4	10	5.7	6.3	6.61	7.09	7.02	65.44	6.54	8.71
			50	54.05	54.6	53.65	53.9	53.93	108.052	54.03	0.65
			100	98.7	96.52	97.82	97.6	97.53	97.634	97.63	0.80
13	**ethion**	5	10	5.63	7.04	6.75	7.24	6.58	66.48	6.65	9.38
			50	50.6	51.95	50.21	49.47	47.66	99.956	49.98	3.16
			100	99.8	100.63	102.32	99.86	104.3	101.382	101.38	1.90
14	**diclofention**	17	50	41.24	36.73	40.29	37.27	35.61	76.456	38.23	6.32
			100	78.38	72.25	78.52	66.95	82.12	75.644	75.64	7.95
15	**chlorpyrifos**	10	10	7.49	7.05	7.05	6.84	6.53	69.92	6.99	5.01
			50	43.38	44.06	42.29	41.78	39.96	84.588	42.29	3.74
			100	90.5	88.09	91.06	90.44	94.08	90.834	90.83	2.36
16	**carbophenothion**	27	50	34.94	32.08	32.24	30.34	27.85	62.98	31.49	8.31
			100	59.54	53.62	61.52	64.28	62.89	60.37	60.37	6.89
17	**pirimiphos ethyl**	3	10	5.67	6.51	6.91	6.85	7.21	66.3	6.63	8.92
			50	58.9	60.19	59.98	58.08	57.9	118.02	59.01	1.79
			100	107.57	109.71	106.94	107.84	108.75	108.162	108.16	1.00

Ek 17. LC/MS-MS'te Luke metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

		LOQ	Seviye ng/ml	LUKE 3 (ng/ml)					%REC	ORT	RSD
1	**diclorvos**	25	50	30.47	29.58	31.74	30.46	31.7	61.58	30.79	3.00
			100	56.69	54.67	59.65	57.46	61.12	57.918	57.92	4.36
2	**methacrifos**	24	50	37.16	35.62	34.61	37.83	36.15	72.548	36.27	3.49
			100	65.24	68.83	70.12	70.37	68.8	68.672	68.67	2.98
3	**methidathion**	12	50	32.41	28.68	32.82	30.47	33.17	63.02	31.51	6.02
			100	58.83	60.42	63.76	57.59	65.3	61.18	61.18	5.34
4	**malathion**	5	10	5.16	5.18	5.13	4.96	5.2	51.26	5.13	1.88
			50	34.16	34.42	34.74	34.95	34.53	69.12	34.56	0.87
			100	67.41	69.14	67.55	68.5	69.12	68.344	68.34	1.22
5	**tetrachlorvinphos**	12	50	35.58	37.41	36.39	36.62	37.18	73.272	36.64	1.96
			100	69.31	69.77	71.33	71.31	71.52	70.648	70.65	1.45
6	**propetamphos**	25	50	28.8	29.73	24.59	30.81	30.75	57.872	28.94	8.87
			100	63.88	62.75	67.14	63.9	67.62	65.058	65.06	3.35
7	**chlorfenvinphos**	7	10	6.14	6.5	5.75	7.13	6.17	63.38	6.34	8.15
			50	37.43	37.65	39.58	38	39.07	76.692	38.35	2.44
			100	79.22	76.05	77.87	80.02	77.86	78.204	78.20	1.94
8	**sulfotep**	3	10	6.34	6.61	6.35	6.2	6.07	63.14	6.31	3.19
			50	38.58	38.01	38	38.39	37.53	76.204	38.10	1.06
			100	81.11	82.15	79.77	83.08	83.06	81.834	81.83	1.72
9	**diazinon**	4	10	5.86	6.27	6	6.05	5.84	60.04	6.00	2.89
			50	39.03	38.38	39.39	38.77	38.97	77.816	38.91	0.95
			100	80.79	79.25	79.83	79.47	80.67	80.002	80.00	0.87

Ek 17. LC/MS-MS'te Luke metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

10	**fonofos**	12	50	30.47	31.73	31.03	32.37	31.95	63.02	31.51	2.40
			100	62.22	62.64	65.83	64.76	65.86	64.262	64.26	2.70
11	**chlorpyrifos methyl**	15	50	28.99	27.15	31	32.63	28.87	59.456	29.73	7.13
			100	56.05	59.2	57.44	58.02	57.17	57.576	57.58	2.01
12	**pirimiphos methyl**	4	10	5.82	6.61	6.64	6.29	6.61	63.94	6.39	5.50
			50	40.53	41.07	41.47	41.21	41.33	82.244	41.12	0.88
			100	85.09	84.88	84.65	83.75	85.91	84.856	84.86	0.92
13	**ethion**	5	10	4.96	4.25	3.63	3.11	3.27	38.44	3.84	19.83
			50	25.44	26.05	27.51	27.71	27.1	53.524	26.76	3.65
			100	37.2	32.17	33.5	32.37	34.03	33.854	33.85	5.98
14	**diclofention**	17	50	18.03	18.95	15.85	18.55	18.31	35.876	17.94	6.77
			100	25.63	24.38	21.54	26.19	31.64	25.876	25.88	14.25
15	**chlorpyrifos**	10	10	1.62	1.51	1.03	1.15	1.36	13.34	1.33	18.35
			50	21.26	22.45	24.29	25.31	24.53	47.136	23.57	7.05
			100	29.14	26.57	25.2	31.85	31.88	28.928	28.93	10.48
16	**carbophenothion**	27	50	29.19	31.69	34.55	30.81	34.21	64.18	32.09	7.10
			100	72.83	73.47	64.55	71.26	67.98	70.018	70.02	5.32
17	**pirimiphos ethyl**	3	10	6.31	4.92	5.65	6.78	6.57	60.46	6.05	12.56
			50	43.59	43.94	43.91	44.99	43.73	88.064	44.03	1.26
			100	92.61	91.15	90.89	92.52	92.56	91.946	91.95	0.93

Ek 17. LC/MS-MS'te Luke metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

		LOQ	Seviye ng/ml	LUKE 4 (ng/ml)					%REC	ORT	RSD
1	**diclorvos**	25	50	32.12	31.54	30.4	32.71	32.01	63.51	31.76	2.72
			100	62.04	60.49	60.93	61.48	59.13	60.81	60.81	1.82
2	**methacrifos**	24	50	33.72	35.99	34.19	35.46	35.83	70.08	35.04	2.91
			100	71.05	69.42	68.44	75.89	68.7	70.7	70.70	4.35
3	**methidathion**	12	50	36.98	33.3	36.37	34.38	36.49	71.01	35.50	4.46
			100	75.62	72.47	74.61	71.23	76.53	74.09	74.09	2.97
4	**malathion**	5	10	7.76	8.54	7.28	7	6.99	75.14	7.51	8.69
			50	34.27	33.64	32.4	32.76	33.35	66.57	33.28	2.21
			100	71.63	71.59	70.58	71.31	69.74	70.97	70.97	1.14
5	**tetrachlorvinphos**	12	50	26.88	27.07	28.21	28.36	27.01	55.01	27.51	2.60
			100	58.35	60.64	61.64	60.98	61.59	60.64	60.64	2.22
6	**propetamphos**	25	50	40.7	37.97	33.73	37.59	35.56	74.22	37.11	7.09
			100	70.67	62.03	68.75	73.15	70.35	68.99	68.99	6.08
7	**chlorfenvinphos**	7	10	8.54	8.4	8.21	8.09	8.58	83.64	8.36	2.52
			50	43.97	43.63	42.33	42.25	42.36	85.82	42.91	1.92
			100	85.85	85.02	85.61	87.55	83.71	85.55	85.55	1.63
8	**sulfotep**	3	10	7.1	9.13	9.34	9.36	9.39	88.64	8.86	11.18
			50	48.07	46.52	46.47	47.93	46.21	94.08	47.04	1.88
			100	94.52	93.58	94.09	93.45	91.27	93.38	93.38	1.34
9	**diazinon**	4	10	8.44	9.31	8.94	9.48	9.19	90.72	9.07	4.46

Ek 17. LC/MS-MS'te Luke metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

			50	48.5	48.57	48.1	48.48	46.72	96.15	48.07	1.62
			100	93.33	95.93	94.26	93.09	94.39	94.2	94.20	1.19
10	**fonofos**	12	50	40.05	39.67	39.21	39.46	40.86	79.7	39.85	1.61
			100	77.65	78.8	76.46	77.34	74.24	76.9	76.90	2.22
11	**chlorpyrifos methyl**	15	50	39.41	33.97	37.12	39	39.62	75.65	37.82	6.27
			100	74.74	74.67	74.64	75.08	73.05	74.44	74.44	1.07
12	**pirimiphos methyl**	4	10	9.26	9.24	9.27	9.21	9.59	93.14	9.31	1.67
			50	51.57	49.78	50.9	50.48	49.92	101.1	50.53	1.45
			100	98.1	98.79	98.83	97.65	96.77	98.03	98.03	0.88
13	**ethion**	5	10	6.85	7.42	8.08	7.3	7.36	74.02	7.40	5.95
			50	43.16	42.6	44.58	42.67	41.91	85.97	42.98	2.32
			100	92.2	85.6	88.86	83.2	80.13	86	86.00	5.49
14	**diclofention**	17	50	32.18	31.19	35.52	33.54	32.43	65.94	32.97	5.01
			100	65.71	59.54	61.18	56.78	60.2	60.68	60.68	5.36
15	**chlorpyrifos**	10	10	7.34	8.77	8.18	8.45	8.38	82.24	8.22	6.54
			50	28.09	42.77	39.44	39.29	40.83	76.17	38.08	15.12
			100	83.44	58.69	62.89	57.05	56.78	63.77	63.77	17.66
16	**carbophenothion**	27	50	32.6	31.5	32.16	32.38	31.23	63.64	31.97	1.83
			100	38.33	39.19	37.88	37.49	41.49	39.01	38.88	4.10
17	**pirimiphos ethyl**	3	10	8.78	9	9.26	8.56	6.88	84.96	8.50	11.06
			50	43.36	47.92	48.47	49.01	48.11	94.75	47.37	4.82
			100	68.67	69.05	68.13	70.42	71.38	69.53	69.53	1.92

Ek 17. LC/MS-MS'te Luke metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

		LOQ	Seviye ng/ml	LUKE 5 (ng/ml)					%REC	ORT	RSD
1	**diclorvos**	25	50	32	31.68	31.58	30.56	32.39	63.284	31.64	2.16
			100	78.26	82.59	81.04	85.09	78.8	81.156	81.16	3.46
2	**methacrifos**	24	50	31.34	31.85	32.23	33.8	32.28	64.6	32.30	2.85
			100	72.19	75.06	73.43	72.18	74.13	73.398	73.40	1.70
3	**methidathion**	12	50	34.91	33.73	36.2	33.05	35.8	69.476	34.74	3.85
			100	74.89	79.95	74.65	76.56	73.21	75.852	75.85	3.40
4	**malathion**	5	10	6.43	6.66	6.49	5.35	5.33	60.52	6.05	10.83
			50	31.79	33.56	34.56	34.75	33.97	67.452	33.73	3.50
			100	76.58	77.4	77.61	75.71	75.52	76.564	76.56	1.24
5	**tetrachlorvinphos**	12	50	33.66	33.71	36.6	33.45	35.45	69.148	34.57	4.02
			100	69.16	74.41	71.6	75.45	71.78	72.48	72.48	3.44
6	**propetamphos**	25	50	31.99	31.88	33.87	30.12	30.73	63.436	31.72	4.53
			100	72.65	80.87	74.39	74.57	73.3	75.156	75.16	4.38
7	**chlorfenvinphos**	7	10	7.28	6.32	6.3	5.83	6.09	63.64	6.36	8.63
			50	33.57	34.11	34.26	33.69	34.09	67.888	33.94	0.88
			100	79.02	80.4	81.09	81.46	81.14	80.622	80.62	1.21
8	**sulfotep**	3	10	6.14	6.01	6.29	6.12	5.99	61.1	6.11	1.97
			50	29.43	29.85	30.97	30.96	31.49	61.08	30.54	2.82
			100	60.94	62.44	64.47	64.46	64.54	63.37	63.37	2.56
9	**diazinon**	4	10	6.11	5.62	5.79	5.44	5.65	57.22	5.72	4.37
			50	33.82	34.77	34.28	33.98	34.33	68.472	34.24	1.07
			100	74.95	77.19	75.52	77.97	77.97	76.72	76.72	1.83

Ek 17. LC/MS-MS'te Luke metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

10	**fonofos**	12	50	25.71	26.23	26.44	26.13	27.17	52.672	26.34	2.04
			100	73.01	73.99	75.35	77.91	80.36	76.124	76.12	3.94
11	**chlorpyrifos methyl**	15	50	25.65	25.45	26.13	27.06	26.63	52.368	26.18	2.56
			100	73.08	76.27	77.37	78.77	79.48	76.994	76.99	3.27
12	**pirimiphos methyl**	4	10	6	5.92	6.1	5.99	5.76	59.54	5.95	2.12
			50	33.7	33.41	33.87	33.76	32.36	66.84	33.42	1.84
			100	71.8	73.1	73.49	74.16	73.01	73.112	73.11	1.18
13	**ethion**	5	10	6.08	4.54	4.68	4.53	4.18	48.02	4.80	15.37
			50	31.08	31.58	31.81	30.34	32.08	62.756	31.38	2.19
			100	70.74	70.61	72.69	70.19	70.97	71.04	71.04	1.36
14	**diclofention**	17	50	32.97	30.54	33.4	29.23	31.93	63.228	31.61	5.47
			100	65.11	72.84	61.85	66.12	67.69	66.722	66.72	6.04
15	**chlorpyrifos**	10	10	5.68	5.36	4.73	5.49	6.3	55.12	5.51	10.28
			50	28.4	29.93	30.06	32.47	30.66	60.608	30.30	4.85
			100	59.69	61.29	61.23	59.71	58.69	60.122	60.12	1.86
16	**carbophenothion**	27	50	25.02	24.07	23.44	24.9	23.03	48.184	24.09	3.63
			100	46.76	51	44.94	49.85	45.36	47.582	47.58	5.70
17	**pirimiphos ethyl**	3	10	5.48	5.18	5.13	5.16	5.3	52.5	5.25	2.74
			50	32.56	33	33.04	32.76	33.56	65.968	32.98	1.14
			100	70.88	70.14	71.03	70.73	72.09	70.974	70.97	1.00

Ek 17. LC/MS-MS'te Luke metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

		LOD	LOQ	Seviye ng/ml	LUKE 1 (ng/ml)					%REC	ORT	RSD
1	**methacrifos**	23	34	50	46.99	52.96	51.75	51.29	56.86	103.94	51.97	6.82
				100	97.70	101.81	95.96	94.42	91.50	96.28	96.28	3.99
2	**methidathion**	72	87	100								
3	**malathion**	27	43	50	202.73	201.52	196.88	213.96	212.89	411.19	205.59	3.64
				100	393.42	431.44	371.27	407.77	384.79	397.74	397.74	5.79
4	**tetrachlorvinphos**	60	73	100	241.19	236.97	191.99	210.94	220.45	220.31	220.31	9.09
5	**propetamphos**	24	43	50	82.61	93.93	90.02	94.46	83.53	177.82	88.91	6.31
				100	172.82	192.37	132.74	172.40	150.55	164.18	164.18	13.99
6	**chlorfenvinphos**	100 uzeri										
7	**sulfotep**	7	10	10	9.15	9.02	9.60	9.14	9.44	92.70	9.27	2.58
				50	50.63	50.96	51.84	51.81	51.17	102.56	51.28	1.03
				100	104.96	107.94	103.61	106.80	100.87	104.84	104.84	2.65
8	**diazinon**	7	13	50	53.73	53.61	55.01	54.50	51.43	107.31	53.66	2.56
				100	108.17	114.96	106.42	113.41	93.46	107.28	107.28	7.93
9	**fonofos**	7	11	50	49.66	56.09	59.76	57.87	54.08	110.99	55.49	6.99
				100	113.00	120.99	103.26	117.80	96.36	110.28	110.28	9.31
10	**chlorpyrifos methyl**	55	64	100	211.68	228.38	175.32	221.75	187.05	204.84	204.84	11.12
11	**pirimiphos methyl**	5	7	10	13.18	11.35	12.37	10.46	12.17	119.04	11.90	8.74
				50	65.10	66.72	66.33	68.37	64.60	132.45	66.22	2.24
				100	137.07	149.63	120.84	129.09	124.62	132.25	132.25	8.65
12	**ethion**	60	71	100	354.19	329.93	321.93	318.95	315.42	328.08	328.08	4.74

Ek 18. GC-MS'te Luke metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri

13	**diclofention**	13	24	50	52.73	53.90	52.29	53.32	51.26	105.40	52.70	1.91
				100	113.51	114.88	91.68	104.30	100.79	105.03	105.03	9.10
14	**chlorpyrifos**	18	28	50	60.90	56.59	55.15	59.18	55.01	114.73	57.36	4.52
				100	113.09	124.79	104.61	120.83	101.40	112.95	112.95	8.91
15	**carbophenothion**	100 uzeri										
16	**pirimiphos ethyl**	19	28	50	62.48	61.91	61.24	60.95	62.77	123.73	61.87	1.26
				100	126.53	129.70	104.59	118.82	121.17	120.16	120.16	8.08
17	**bromophos ethyl**	17	23	50	67.63	66.25	64.27	66.83	66.29	132.51	66.25	1.87
				100	135.57	140.29	127.61	131.09	132.93	133.50	133.50	3.58
18	**bromophos methyl**	62	78	100	222.73	226.83	198.19	203.18	208.94	211.97	211.97	5.84
19	**fenchlorvos**	58	73	100	205.93	226.06	172.81	202.61	178.83	197.25	197.25	10.96

Ek 18. GC-MS'te Luke metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

		LOD	LOQ	Seviye ng/ml	LUKE 2 (ng/ml)					%REC	ORT	RSD
1	**methacrifos**	23	34	50	54.45	57.34	57.65	55.76	54.80	112.00	56.00	2.59
				100	102.53	103.15	103.76	102.19	101.63	102.65	102.65	0.81
2	**methidathion**	72	87	100								
3	**malathion**	27	43	50	193.19	200.74	211.19	200.53	210.59	406.49	203.25	3.75
				100	365.08	341.53	322.87	339.93	346.96	343.27	343.27	4.42
4	**tetrachlorvinphos**	60	73	100	214.00	215.76	190.75	211.82	202.20	206.90	206.90	5.05
5	**propetamphos**	24	43	50	93.70	96.26	95.71	96.09	89.17	188.37	94.18	3.17
				100	148.87	146.70	140.03	151.15	147.56	146.86	146.86	2.84
6	**chlorfenvinphos**	100 uzeri										
7	**sulfotep**	7	10	10	9.90	10.19	10.27	10.42	10.49	102.53	10.25	2.24
				50	57.80	56.76	58.44	57.13	59.11	115.69	57.85	1.65
				100	94.58	93.39	94.25	94.75	96.19	94.63	94.63	1.07
8	**diazinon**	7	13	50	57.77	54.99	54.56	57.26	50.90	110.20	55.10	4.95
				100	95.97	93.30	92.06	98.27	99.11	95.74	95.74	3.19
9	**fonofos**	7	11	50	58.07	57.46	60.59	62.75	57.33	118.48	59.24	3.99
				100	99.68	95.90	99.49	100.15	99.21	98.89	98.89	1.72
10	**chlorpyrifos methyl**	55	64	100	212.20	197.54	181.14	210.12	222.50	204.70	204.70	7.76
11	**pirimiphos methyl**	5	7	10	10.18	9.72	9.83	9.42	9.48	97.27	9.73	3.12
				50	69.51	71.60	74.55	72.00	74.53	144.87	72.44	2.95
				100	124.89	123.47	113.57	121.70	122.20	121.16	121.16	3.65

Ek 18. GC-MS'te Luke metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri

12	**ethion**	60	71	100	291.25	289.97	286.73	281.63	285.34	286.98	286.98	1.33
13	**diclofention**	13	24	50	51.84	51.04	51.94	51.02	53.00	103.53	51.77	1.57
				100	95.76	95.28	92.98	89.03	95.58	93.73	93.73	3.05
14	**chlorpyrifos**	18	28	50	56.70	59.48	57.75	55.22	57.26	114.56	57.28	2.71
				100	107.84	98.12	96.95	97.73	96.98	99.52	99.52	4.70
15	**carbophenothion**	100 uzeri										
16	**pirimiphos ethyl**	19	28	50	62.14	63.93	66.72	60.99	64.69	127.38	63.69	3.51
				100	114.49	107.75	104.22	108.48	108.68	108.72	108.72	3.40
17	**bromophos ethyl**	17	23	50	69.26	71.48	69.72	68.57	67.59	138.65	69.32	2.09
				100	128.14	126.34	106.89	128.45	128.48	123.66	123.66	7.61
18	**bromophos methyl**	62	78	100	187.11	200.45	179.03	199.64	201.26	193.50	193.50	5.14
19	**fenchlorvos**	58	73	100	201.14	189.29	172.81	199.94	198.98	192.43	192.43	6.20

Ek 18. GC-MS'te Luke metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri

		LOD	LOQ	Seviye ng/ml	LUKE 3 (ng/ml)					%REC	ORT	RSD
1	**methacrifos**	23	34	50	54.12	53.08	51.89	53.16	54.56	106.73	53.36	1.94
				100	89.21	98.04	97.93	93.88	91.58	94.13	94.13	4.13
2	**methidathion**	72	87	100								
3	**malathion**	27	43	50	125.45	132.95	118.58	127.30	126.32	252.24	126.12	4.07
				100	296.71	273.51	282.02	297.89	299.62	289.95	289.95	3.99
4	**tetrachlorvinphos**	60	73	100	171.21	164.85	176.74	188.42	186.89	177.62	177.62	5.68
5	**propetamphos**	24	43	50	71.50	76.32	74.80	75.26	76.17	149.62	74.81	2.62
				100	127.87	123.87	124.77	132.26	126.65	127.08	127.08	2.59
6	**chlorfenvinphos**	100 uzeri										
7	**sulfotep**	7	10	10	7.13	7.76	8.01	8.66	8.96	81.04	8.10	8.98
				50	51.68	52.56	51.37	52.27	52.36	104.09	52.05	0.96
				100	83.81	83.30	85.69	88.07	89.74	86.12	86.12	3.20
8	**diazinon**	7	13	50	50.05	51.65	49.79	47.76	47.69	98.78	49.39	3.39
				100	90.80	87.25	89.31	88.84	91.68	89.58	89.58	1.93
9	**fonofos**	7	11	50	53.66	51.54	53.90	53.60	54.91	107.05	53.52	2.29
				100	90.23	94.94	90.02	90.22	98.42	92.77	92.77	4.08
10	**chlorpyrifos methyl**	55	64	100	168.12	142.17	152.44	158.64	158.00	155.87	155.87	6.10
11	**pirimiphos methyl**	5	7	10	8.35	9.39	8.55	8.13	8.03	84.89	8.49	6.41
				50	59.45	59.30	56.78	61.49	55.62	117.06	58.53	3.99
				100	107.41	102.56	103.39	106.29	107.25	105.38	105.38	2.14

Ek 18. GC-MS'te Luke metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri

12	**ethion**	60	71	100	242.71	223.64	251.59	256.77	253.71	245.69	245.69	5.45
13	**diclofention**	13	24	50	50.55	50.54	49.63	48.02	47.68	98.57	49.28	2.77
				100	81.30	78.68	82.26	87.28	87.32	83.37	83.37	4.58
14	**chlorpyrifos**	18	28	50	51.22	56.34	58.12	58.52	58.05	112.90	56.45	5.39
				100	106.60	101.05	102.02	106.61	111.93	105.64	105.64	4.12
15	**carbophenothion**	100 uzeri										
16	**pirimiphos ethyl**	19	28	50	47.87	49.10	48.06	48.52	49.11	97.06	48.53	1.19
				100	97.19	94.70	97.71	97.30	99.69	97.32	97.32	1.83
17	**bromophos ethyl**	17	23	50	51.82	54.58	53.24	54.81	55.34	107.92	53.96	2.64
				100	104.02	100.23	105.85	107.77	111.40	105.85	105.85	3.93
18	**bromophos methyl**	62	78	100	183.93	179.73	184.61	181.45	173.48	180.64	180.64	2.47
19	**fenchlorvos**	58	73	100	156.90	143.12	157.07	166.50	167.63	158.24	158.24	6.23

Ek 18. GC-MS'te Luke metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri

		LOD	LOQ	Seviye ng/ml	LUKE 4 (ng/ml)					%REC	ORT	RSD
1	**methacrifos**	23	34	50	44.367	44.658	41.634	47.799	46.605	90.03	45.01	5.24
				100	104.7	108.594	103.905	107.955	104.538	105.94	105.94	2.04
2	**methidathion**	72	87	100								
3	**malathion**	27	43	50	118.014	123.645	117.321	125.478	112.506	238.79	119.39	4.37
				100	311.7	333.9	324.6	351.888	358.26	336.07	336.07	5.71
4	**tetrachlorvinphos**	60	73	100	202.827	202.338	193.242	212.16	213.39	204.79	204.79	4.02
5	**propetamphos**	24	43	50	69.498	69.276	57.603	67.815	67.734	132.77	66.39	7.50
				100	157.08	157.404	150.144	160.608	155.373	156.12	156.12	2.46
6	**chlorfenvinphos**	100 uzeri										
7	**sulfotep**	7	10	10	7.131	7.758	8.091	8.757	8.496	80.47	8.05	7.93
				50	39.957	35.883	36.945	37.29	39.483	75.82	37.91	4.59
				100	95.946	102.093	100.281	106.545	106.32	102.24	102.24	4.34
8	**diazinon**	7	13	50	44.517	42.816	43.674	45.075	44.1	88.07	44.04	1.94
				100	111.102	114.012	112.692	114.054	118.473	114.07	114.07	2.40
9	**fonofos**	7	11	50	44.433	43.11	41.346	42.297	40.776	84.78	42.39	3.42
				100	113.268	114.198	118.698	109.827	105.174	112.23	112.23	4.51
10	**chlorpyrifos methyl**	55	64	100	178.014	199.737	165.627	200.283	202.83	189.30	189.30	8.76
11	**pirimiphos methyl**	5	7	10	8.583	8.772	7.974	8.499	7.548	82.75	8.28	6.08
				50	51.99	56.019	49.269	55.77	53.373	106.57	53.28	5.26

Ek 18. GC-MS'te Luke metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarakelde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

				100	124.971	134.808	129.3	133.053	138.483	132.12	132.12	3.93
12	**ethion**	60	71	100	299.442	256.443	281.223	301.311	296.139	286.91	286.91	6.54
13	**diclofention**	13	24	50	43.398	45.996	38.88	43.587	44.061	86.37	43.18	6.06
				100	98.169	114.711	99.036	110.16	106.767	105.77	105.77	6.74
14	**chlorpyrifos**	18	28	50	41.61	43.023	40.65	48.105	44.373	87.10	43.55	6.68
				100	107.508	112.671	108.144	115.458	116.979	112.15	112.15	3.79
15	**carbophenothion**	100 uzeri										
16	**pirimiphos ethyl**	19	28	50	46.242	47.799	45.909	46.977	46.164	93.24	46.62	1.65
				100	116.295	118.674	117.243	120.966	119.994	118.63	118.63	1.62
17	**bromophos ethyl**	17	23	50	52.413	55.302	55.554	55.845	54.618	109.49	54.75	2.52
				100	130.389	130.809	126.21	133.74	133.458	130.92	130.92	2.32
18	**bromophos methyl**	62	78	100	189.507	189.915	175.071	196.74	200.022	190.25	190.25	5.05
19	**fenchlorvos**	58	73	100	178.563	174.975	176.808	174.447	180.309	177.02	177.02	1.39

Ek 18. GC-MS'te Luke metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

		LOD	LOQ	Seviye ng/ml	LUKE 5 (ng/ml)					%REC	ORT	RSD
1	**methacrifos**	23	34	50	47.73	49.19	46.47	44.59	48.52	94.60	47.30	3.85
				100	108.08	104.72	104.24	105.62	117.99	108.13	108.13	5.28
2	**methidathion**	72	87	100								
3	**malathion**	27	43	50	116.03	126.15	128.93	124.29	123.62	247.61	123.80	3.88
				100	291.36	327.05	330.33	317.00	342.23	321.59	321.59	5.96
4	**tetrachlorvinphos**	60	73	100	210.60	217.43	208.07	204.82	218.13	211.81	211.81	2.75
5	**propetamphos**	24	43	50	67.16	57.60	63.20	67.59	69.57	130.05	65.02	7.30
				100	157.04	160.63	174.57	172.05	175.35	167.93	167.93	5.05
6	**chlorfenvinphos**	100 uzeri										
7	**sulfotep**	7	10	10	6.96	7.49	7.17	7.86	7.70	74.37	7.44	4.96
				50	36.61	37.09	38.60	38.37	38.90	75.83	37.91	2.64
				100	110.73	113.24	115.12	111.89	119.00	114.00	114.00	2.84
8	**diazinon**	7	13	50	47.57	43.22	37.43	40.78	40.25	83.70	41.85	9.09
				100	110.24	110.51	114.25	110.77	113.37	111.83	111.83	1.65
9	**fonofos**	7	11	50	43.94	44.31	39.57	41.34	41.48	84.26	42.13	4.69
				100	113.22	119.39	118.37	119.86	126.70	119.51	119.51	4.03

Ek 18. GC-MS'te Luke metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

10	**chlorpyrifos methyl**	55	64	100	189.56	223.36	226.71	198.71	231.25	213.92	213.92	8.68
11	**pirimiphos methyl**	5	7	10	6.84	8.42	9.24	9.74	8.31	85.10	8.51	12.96
				50	56.02	49.27	48.48	50.06	48.96	101.11	50.56	6.15
				100	129.30	133.45	135.43	134.77	139.97	134.58	134.58	2.85
12	**ethion**	60	71	100	272.00	285.23	284.41	293.66	310.25	289.11	289.11	4.88
13	**diclofention**	13	24	50	43.14	42.13	43.26	43.77	43.75	86.42	43.21	1.54
				100	111.75	117.35	117.56	116.66	120.54	116.77	116.77	2.72
14	**chlorpyrifos**	18	28	50	41.32	42.91	42.54	38.97	42.54	83.31	41.66	3.88
				100	106.80	109.25	108.83	104.66	108.82	107.67	107.67	1.80
15	**carbophenothion**	100 uzeri										
16	**pirimiphos ethyl**	19	28	50	47.80	44.77	44.62	42.59	44.81	89.83	44.92	4.14
				100	108.62	108.17	111.92	115.13	113.69	111.50	111.50	2.75
17	**bromophos ethyl**	17	23	50	54.00	49.82	51.89	48.79	46.66	100.46	50.23	5.63
				100	124.87	128.08	131.13	123.89	134.79	128.55	128.55	3.50
18	**bromophos methyl**	62	78	100	188.60	192.23	218.95	200.18	216.11	203.22	203.22	6.77
19	**fenchlorvos**	58	73	100	184.33	205.95	227.45	226.02	230.07	214.76	214.76	9.09

Ek 18. GC-MS'te Luke metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

		LOD	LOQ	Seviye ng/ml	Quechers 1 (ng/ml)					%REC	ORT	RSD
1	**methacrifos**	23	34	50	64.23	65.15	62.50	63.60	62.30	127.11	63.56	1.88
				100	141.50	121.79	135.18	142.30	130.99	134.35	134.35	6.27
2	**methidathion**	72	87	100								
3	**malathion**	27	43	50	52.19	64.44	60.20	61.14	54.36	116.93	58.47	8.64
				100	121.91	114.30	120.49	121.08	117.29	119.01	119.01	2.66
4	**tetrachlorvinphos**	60	73	100	116.73	122.73	121.28	118.81	107.83	117.48	117.48	4.99
5	**propetamphos**	24	43	50	53.93	55.46	52.05	57.81	55.43	109.87	54.94	3.87
				100	113.29	114.84	112.42	113.57	110.15	112.85	112.85	1.54
6	**chlorfenvinphos**	100 uzeri										
7	**sulfotep**	7	10	10	8.26	7.77	8.52	6.63	5.70	73.76	7.38	16.06
				50	51.54	51.80	53.17	50.31	51.87	103.48	51.74	1.97
				100	93.24	95.28	90.73	91.06	104.20	94.90	94.90	5.81
8	**diazinon**	7	13	50	46.29	45.90	46.26	44.81	45.45	91.48	45.74	1.36
				100	98.60	93.13	92.70	90.95	101.51	95.38	95.38	4.68
9	**fonofos**	7	11	50	41.22	42.16	45.27	42.10	44.38	86.05	43.03	3.98
				100	118.79	112.27	90.73	91.06	104.20	103.41	103.41	12.13
10	**chlorpyrifos methyl**	55	64	100	131.08	123.94	128.76	127.69	121.44	126.58	126.58	3.05
11	**pirimiphos methyl**	5	7	10	9.28	8.31	8.91	8.29	7.85	85.28	8.53	6.62

Ek 19. GC/MS'te Quechers metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri

				50	50.89	51.03	53.99	49.05	50.49	102.18	51.09	3.53
				100	97.34	88.86	91.52	86.92	88.57	90.64	90.64	4.51
12	**ethion**	60	71	100	104.92	100.53	94.59	105.28	99.36	100.94	100.94	4.37
13	**diclofention**	13	24	50	55.21	50.27	51.14	50.04	49.48	102.46	51.23	4.50
				100	126.51	117.88	120.85	120.01	119.10	120.87	120.87	2.76
14	**chlorpyrifos**	18	28	50	55.32	55.83	57.68	50.65	46.52	106.40	53.20	8.54
				100	123.13	127.23	120.12	118.48	119.17	121.63	121.63	2.96
15	**carbophenothion**	100 uzeri										
16	**pirimiphos ethyl**	19	28	50	49.63	48.59	51.41	45.74	45.18	96.22	48.11	5.46
				100	115.41	111.11	105.14	103.20	107.17	108.41	108.41	4.51
17	**bromophos ethyl**	17	23	50	46.33	45.81	47.71	43.54	46.76	92.06	46.03	3.38
				100	113.96	113.03	109.18	113.33	108.68	111.64	111.64	2.24
18	**bromophos methyl**	62	78	100	164.71	145.85	132.92	124.77	125.77	138.80	138.80	12.07
19	**fenchlorvos**	58	73	100	135.60	149.94	144.01	129.93	139.79	139.85	139.85	5.49

Ek 19. GC/MS'te Quechers metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

		LOD	LOQ	Seviye ng/ml	Quechers 2 (ng/ml)					%REC	ORT	RSD
1	**methacrifos**	23	34	50	63.52	65.40	63.55	64.46	61.99	127.57	63.78	1.98
				100	112.43	130.75	119.80	132.16	128.70	124.77	124.77	6.74
2	**methidathion**	72	87	100								
3	**malathion**	27	43	50	70.72	72.43	61.72	60.91	68.50	133.71	66.86	7.86
				100	84.68	121.49	102.38	95.77	84.76	97.82	97.82	15.58
4	**tetrachlorvinphos**	60	73	100	118.14	123.20	121.57	125.16	121.65	121.94	121.94	2.12
5	**propetamphos**	24	43	50	53.93	55.38	57.25	53.86	57.92	111.34	55.67	3.35
				100	120.40	119.43	128.51	115.72	110.56	118.92	118.92	5.55
6	**chlorfenvinphos**	100 uzeri										
7	**sulfotep**	7	10	10	10.03	9.21	8.07	9.94	8.13	90.76	9.08	10.43
				50	52.81	58.18	57.31	56.01	52.63	110.78	55.39	4.61
				100	89.79	97.16	90.75	97.64	91.68	93.40	93.40	3.97
8	**diazinon**	7	13	50	48.23	50.21	48.28	48.60	51.58	98.76	49.38	2.98
				100	101.98	109.80	104.80	107.58	98.52	104.54	104.54	4.27
9	**fonofos**	7	11	50	39.19	50.05	44.11	46.69	44.47	89.80	44.90	8.85
				100	133.78	124.48	116.09	122.08	119.30	123.15	123.15	5.46
10	**chlorpyrifos methyl**	55	64	100	120.38	107.43	129.23	130.60	119.49	121.43	121.43	7.66
11	**pirimiphos methyl**	5	7	10	15.13	15.04	14.57	14.57	13.79	146.20	14.62	3.64

Ek 19. GC/MS'te Quechers metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri

				50	48.94	57.47	53.28	49.17	50.94	103.92	51.96	6.81
				100	87.13	96.08	82.06	92.77	86.02	88.81	88.81	6.29
12	**ethion**	60	71	100	86.59	93.97	78.99	82.35	75.80	83.54	83.54	8.47
13	**diclofention**	13	24	50	50.72	57.39	59.53	53.00	53.88	109.81	54.90	6.42
				100	126.31	140.88	126.10	127.89	116.95	127.63	127.63	6.71
14	**chlorpyrifos**	18	28	50	53.83	54.13	55.27	54.97	56.31	109.80	54.90	1.79
				100	107.08	118.38	108.82	112.87	110.92	111.61	111.61	3.91
15	**carbophenothion**	100 uzeri								0.00	0.00	
16	**pirimiphos ethyl**	19	28	50	47.14	50.29	49.55	47.74	48.50	97.29	48.64	2.65
				100	111.64	115.81	116.49	108.77	111.58	112.86	112.86	2.86
17	**bromophos ethyl**	17	23	50	47.44	49.48	49.93	51.39	50.31	99.42	49.71	2.92
				100	110.99	108.96	104.42	105.34	101.44	106.23	106.23	3.56
18	**bromophos methyl**	62	78	100	124.42	137.75	123.95	130.33	130.65	129.42	129.42	4.35
19	**fenchlorvos**	58	73	100	155.25	158.27	147.40	156.37	135.58	150.57	150.57	6.21

Ek 19. GC/MS'te Quechers metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri

		LOD	LOQ	Seviye ng/ml	Quechers 3 (ng/ml)					%REC	ORT	RSD
1	**methacrifos**	23	34	50	56.72	53.07	49.01	55.14	57.17	108.44	54.22	6.14
				100	121.70	116.09	121.58	117.91	119.32	119.32	119.32	2.02
2	**methidathion**	72	87	100								
3	**malathion**	27	43	50	57.08	52.76	57.57	51.10	49.40	107.16	53.58	6.76
				100	80.19	81.22	70.77	80.27	73.81	77.25	77.25	6.05
4	**tetrachlorvinphos**	60	73	100	116.75	116.08	110.26	115.00	111.03	113.82	113.82	2.62
5	**propetamphos**	24	43	50	54.18	49.03	49.14	50.23	47.93	100.20	50.10	4.83
				100	108.75	110.31	100.53	96.40	105.42	104.28	104.28	5.55
6	**chlorfenvinphos**	100 uzeri										
7	**sulfotep**	7	10	10	9.18	7.56	8.38	8.17	7.66	81.90	8.19	7.95
				50	48.68	49.39	44.18	42.03	48.50	93.11	46.56	7.00
				100	93.72	92.53	90.40	92.84	90.55	92.01	92.01	1.59
8	**diazinon**	7	13	50	42.80	41.84	41.47	40.93	42.34	83.75	41.88	1.74
				100	94.19	97.43	96.77	94.08	93.95	95.28	95.28	1.76
9	**fonofos**	7	11	50	51.09	50.33	54.08	54.10	55.90	106.20	53.10	4.37
				100	113.26	109.30	105.29	107.41	102.38	107.53	107.53	3.82
10	**chlorpyrifos methyl**	55	64	100	125.47	131.37	124.55	128.16	123.58	126.63	126.63	2.49
11	**pirimiphos methyl**	5	7	10	10.79	10.50	10.58	10.02	10.03	103.84	10.38	3.32

Ek 19. GC/MS'te Quechers metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri

				50	46.47	45.39	43.67	43.25	43.32	88.84	44.42	3.24
				100	94.64	91.04	83.53	90.44	83.26	88.58	88.58	5.65
12	**ethion**	60	71	100	69.81	70.22	69.82	70.17	69.31	69.87	69.87	0.52
13	**diclofention**	13	24	50	51.92	50.69	51.15	50.37	50.82	101.98	50.99	1.16
				100	116.75	109.87	107.21	111.08	108.28	110.64	110.64	3.37
14	**chlorpyrifos**	18	28	50	65.62	62.96	60.52	64.00	64.98	127.23	63.62	3.15
				100	112.68	107.81	118.99	110.81	101.33	110.32	110.32	5.88
15	**carbophenothion**	100 uzeri										
16	**pirimiphos ethyl**	19	28	50	40.69	43.67	41.14	40.01	43.20	83.48	41.74	3.85
				100	108.87	105.83	107.34	103.10	103.10	105.65	105.65	2.43
17	**bromophos ethyl**	17	23	50	54.22	56.64	57.42	55.60	55.87	111.90	55.95	2.14
				100	95.45	96.55	93.73	92.20	94.57	94.50	94.50	1.75
18	**bromophos methyl**	62	78	100	129.21	115.82	115.21	109.38	118.35	117.59	117.59	6.19
19	**fenchlorvos**	58	73	100	137.00	142.07	146.92	145.38	145.52	143.38	143.38	2.78

Ek 19. GC/MS'te Quechers metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri

		LOD	LOQ	Seviye ng/ml	Quechers 4 (ng/ml)					%REC	ORT	RSD
1	**methacrifos**	23	34	50	71.43	62.52	76.85	68.28	70.12	139.68	69.84	7.43
				100	124.87	123.45	125.94	123.53	119.76	123.51	123.51	1.89
2	**methidathion**	72	87	100						0.00	0.00	
3	**malathion**	27	43	50	63.20	64.13	67.21	63.76	63.00	128.52	64.26	2.66
				100	87.47	74.57	79.86	74.41	74.60	78.18	78.18	7.27
4	**tetrachlorvinphos**	60	73	100	118.38	116.06	116.82	119.05	118.36	117.73	117.73	1.06
5	**propetamphos**	24	43	50	59.99	63.63	72.83	63.36	63.10	129.16	64.58	7.49
				100	111.21	108.67	106.27	108.62	109.16	108.79	108.79	1.62
6	**chlorfenvinphos**	100 uzeri								0.00	0.00	
7	**sulfotep**	7	10	10	11.45	10.59	9.81	8.54	8.99	98.76	9.88	11.94
				50	51.49	50.28	58.73	49.25	48.31	103.22	51.61	8.04
				100	95.26	91.05	93.04	93.93	92.59	93.17	93.17	1.68
8	**diazinon**	7	13	50	48.48	49.39	53.60	46.85	47.68	98.40	49.20	5.35
				100	98.52	92.18	100.31	94.77	94.23	96.00	96.00	3.46
9	**fonofos**	7	11	50	61.60	55.03	66.60	58.62	51.19	117.22	58.61	10.12
				100	119.30	111.38	114.61	114.45	110.10	113.97	113.97	3.12
10	**chlorpyrifos methyl**	55	64	100	131.26	135.35	131.09	128.36	125.47	130.31	130.31	2.82

Ek 19. GC/MS'te Quechers metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri

11	**pirimiphos methyl**	5	7	10	10.80	11.56	11.55	10.64	11.23	111.56	11.16	3.79
				50	62.80	58.87	65.37	59.70	57.89	121.85	60.93	5.07
				100	89.52	80.70	88.10	88.72	90.69	87.55	87.55	4.51
12	**ethion**	60	71	100	71.24	67.23	72.35	70.19	69.10	70.02	70.02	2.82
13	**diclofention**	13	24	50	69.30	68.13	73.12	68.61	65.20	137.74	68.87	4.13
				100	126.35	113.71	115.08	111.06	118.07	116.85	116.85	5.03
14	**chlorpyrifos**	18	28	50	71.40	69.51	74.34	65.72	64.92	138.36	69.18	5.68
				100	102.08	101.33	111.72	111.82	109.35	107.26	107.26	4.82
15	**carbophenothion**	100 uzeri								0.00	0.00	
16	**pirimiphos ethyl**	19	28	50	55.74	56.00	63.77	57.69	55.15	115.34	57.67	6.14
				100	113.12	107.49	111.83	110.99	106.92	110.07	110.07	2.48
17	**bromophos ethyl**	17	23	50	68.63	70.10	73.80	72.87	70.30	142.28	71.14	2.99
				100	99.48	91.27	96.00	95.78	96.75	95.86	95.86	3.09
18	**bromophos methyl**	62	78	100	132.22	126.48	120.75	122.60	118.64	124.14	124.14	4.32
19	**fenchlorvos**	58	73	100	140.45	145.13	139.79	148.91	145.52	143.96	143.96	2.65

Ek 19. GC/MS'te Quechers metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

		LOD	LOQ	Seviye ng/ml	Quechers 5 (ng/ml)					%REC	ORT	RSD
1	**methacrifos**	23	34	50	65.61	54.87	55.15	60.67	61.68	119.19	59.60	7.68
				100	121.91	114.12	115.23	109.54	119.23	116.01	116.01	4.12
2	**methidathion**	72	87	100								
3	**malathion**	27	43	50	56.47	52.21	55.45	52.12	49.40	106.26	53.13	5.35
				100	106.17	104.88	112.85	131.25	113.20	113.67	113.67	9.26
4	**tetrachlorvinphos**	60	73	100	120.21	136.79	130.93	136.12	140.11	132.83	132.83	5.86
5	**propetamphos**	24	43	50	55.41	54.31	54.47	56.29	54.43	109.96	54.98	1.55
				100	107.58	108.66	111.14	123.08	110.20	112.13	112.13	5.59
6	**chlorfenvinphos**	100 uzeri								0.00	0.00	
7	**sulfotep**	7	10	10	7.89	6.35	6.44	5.91	6.14	65.46	6.55	11.90
				50	56.04	49.03	56.27	50.13	52.83	105.72	52.86	6.26
				100	91.69	85.40	90.52	84.39	96.35	89.67	89.67	5.45
8	**diazinon**	7	13	50	47.52	46.43	46.40	41.71	45.58	91.06	45.53	4.93
				100	81.58	84.82	95.14	98.75	84.32	88.92	88.92	8.47
9	**fonofos**	7	11	50	44.01	45.88	47.81	52.20	54.56	97.78	48.89	8.98
				100	112.58	111.19	114.12	116.27	102.82	111.40	111.40	4.62
10	**chlorpyrifos methyl**	55	64	100	118.80	118.54	119.18	127.77	113.96	119.65	119.65	4.19

Ek 19. GC/MS'te Quechers metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

11	**pirimiphos methyl**	5	7	10	11.73	10.22	9.93	9.92	9.24	102.08	10.21	9.05
				50	50.97	49.07	52.40	49.50	48.30	100.10	50.05	3.27
				100	100.36	108.92	115.97	115.01	100.48	108.15	108.15	6.99
12	**ethion**	60	71	100	97.35	113.17	111.95	102.16	103.96	105.72	105.72	6.35
13	**diclofention**	13	24	50	51.41	49.16	52.51	49.48	50.17	101.09	50.55	2.76
				100	97.66	92.51	97.36	116.51	101.89	101.19	101.19	9.08
14	**chlorpyrifos**	18	28	50	65.65	68.41	62.42	62.89	64.25	129.45	64.72	3.73
				100	95.64	101.35	105.43	105.17	92.35	99.99	99.99	5.82
15	**carbophenothion**	100 uzeri										
16	**pirimiphos ethyl**	19	28	50	48.23	45.85	51.94	46.28	44.03	94.53	47.27	6.37
				100	98.83	108.97	111.46	105.32	91.48	103.21	103.21	7.85
17	**bromophos ethyl**	17	23	50	68.81	67.64	67.87	66.33	60.07	132.29	66.14	5.31
				100	117.57	118.20	118.93	123.49	124.71	120.58	120.58	2.72
18	**bromophos methyl**	62	78	100	129.39	144.60	155.30	150.89	144.01	144.84	144.84	6.78
19	**fenchlorvos**	58	73	100	127.34	139.18	159.30	120.29	145.87	138.40	138.40	11.10

Ek 19. GC/MS'te Quechers metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

		LOQ	Seviye ng/ml	Quechers 1 (ng/ml)					%REC	ORT	RSD
1	**diclorvos**	25	50	48.46	45.44	49.84	49.87	47.94	96.62	48.31	3.76
			100	70.61	73.05	77.98	67.16	71.82	72.12	72.12	5.47
2	**methacrifos**	24	50	49.55	53.14	51.65	47.06	44.37	98.31	49.15	7.16
			100	121.28	124.21	110.41	110.41	110.68	115.40	115.40	5.88
3	**methidathion**	12	50	41.81	49.02	47.17	44.53	46.88	91.76	45.88	6.06
			100	88.18	93.62	95.22	83.99	92.03	90.61	90.61	5.00
4	**malathion**	5	10	5.32	6.69	5.83	4.97	4.86	55.34	5.53	13.53
			50	47.27	49.25	50.02	47.70	48.04	96.91	48.46	2.36
			100	105.42	106.30	107.12	106.36	102.36	105.51	105.51	1.76
5	**tetrachlorvinphos**	12	50	50.34	50.27	54.33	49.02	54.56	103.41	51.70	4.95
			100	116.58	113.73	122.27	110.44	112.90	115.18	115.18	3.93
6	**propetamphos**	25	50	61.81	48.64	53.31	40.75	48.19	101.08	50.54	15.32
			100	102.10	110.44	107.73	116.35	100.97	107.52	107.52	5.86
7	**chlorfenvinphos**	7	10	6.65	7.16	7.26	7.78	7.17	72.04	7.20	5.57
			50	48.30	48.09	53.40	49.12	48.87	99.11	49.56	4.42
			100	111.99	115.43	110.37	113.56	109.68	112.21	112.21	2.09
8	**sulfotep**	3	10	9.32	9.91	10.24	9.95	10.16	99.16	9.92	3.64
			50	48.11	51.50	51.65	49.96	49.31	100.21	50.11	2.99
			100	119.22	120.59	119.91	123.26	118.90	120.38	120.38	1.44
9	**diazinon**	4	10	6.52	7.52	7.26	7.70	6.65	71.30	7.13	7.34
			50	50.86	49.35	50.13	50.60	50.09	100.41	50.21	1.15

Ek 20. LC/MS-MS'te Quechers metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri

			100	123.53	121.64	123.94	121.01	121.90	122.40	122.40	1.03
10	**fonofos**	12	50	48.92	51.53	51.23	50.50	48.88	100.42	50.21	2.50
			100	101.39	99.20	101.44	98.33	102.49	100.57	100.57	1.72
11	**chlorpyrifos methyl**	15	50	53.51	56.47	52.23	52.05	50.54	105.92	52.96	4.21
			100	90.28	92.34	89.97	94.04	91.30	91.59	91.59	1.81
12	**pirimiphos methyl**	4	10	7.42	8.05	7.82	9.10	9.21	83.20	8.32	9.57
			50	52.32	51.43	51.64	51.23	51.39	103.20	51.60	0.83
			100	141.23	138.26	139.95	139.91	140.90	140.05	140.05	0.83
13	**ethion**	5	10	5.56	7.41	5.17	4.79	4.84	55.54	5.55	19.49
			50	50.64	52.45	49.79	51.85	49.81	101.82	50.91	2.36
			100	114.07	112.57	115.73	111.96	117.29	114.32	114.32	1.93
14	**diclofention**	17	50	51.51	55.13	48.95	49.62	60.80	106.40	53.20	9.17
			100	93.27	87.72	97.65	90.76	100.13	93.91	93.91	5.36
15	**chlorpyrifos**	10	10	9.57	9.18	7.91	8.94	8.02	87.24	8.72	8.36
			50	52.60	56.79	53.51	54.72	56.20	109.53	54.76	3.22
			100	115.53	121.86	124.56	120.94	122.32	121.04	121.04	2.77
16	**carbophenothion**	27	50	47.93	47.79	48.98	44.67	48.10	94.99	47.49	3.46
			100	100.32	94.75	103.51	105.52	100.19	100.86	100.86	4.05
17	**pirimiphos ethyl**	3	10	6.77	8.18	8.39	8.51	8.10	79.90	7.99	8.78
			50	52.44	52.99	52.37	53.53	53.15	105.79	52.90	0.93
			100	143.95	147.61	145.73	144.38	145.35	145.40	145.40	0.98

Ek 20. LC/MS-MS'te Quechers metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

		LOQ	Seviye ng/ml	Quechers 2 (ng/ml)					%REC	ORT	RSD
1	**diclorvos**	25	50	30.39	39.19	41.56	40.97	41.21	77.33	38.66	12.19
			100	69.32	70.78	69.57	73.45	68.82	70.39	70.39	2.64
2	**methacrifos**	24	50	46.14	46.98	44.59	49.26	52.30	95.71	47.85	6.28
			100	113.40	108.25	113.89	116.23	117.85	113.92	113.92	3.20
3	**methidathion**	12	50	50.91	46.50	41.57	44.46	42.67	90.44	45.22	8.16
			100	89.76	88.86	95.40	88.88	96.40	91.86	91.86	4.05
4	**malathion**	5	10	5.16	6.57	4.94	5.15	4.46	52.56	5.26	14.98
			50	48.61	52.32	49.20	48.74	45.52	97.76	48.88	4.94
			100	103.37	102.77	107.52	106.41	104.72	104.96	104.96	1.91
5	**tetrachlorvinphos**	12	50	39.54	39.57	41.21	44.20	42.29	82.72	41.36	4.75
			100	115.85	119.54	119.32	113.51	119.46	117.54	117.54	2.33
6	**propetamphos**	25	50	56.10	48.51	53.04	43.25	53.55	101.78	50.89	9.97
			100	101.07	101.48	111.27	99.01	122.56	107.08	107.08	9.22
7	**chlorfenvinphos**	7	10	5.72	8.35	7.37	5.88	7.61	69.86	6.99	16.36
			50	45.08	48.68	50.00	49.63	45.15	95.42	47.71	5.06
			100	108.61	117.02	110.25	109.93	109.99	111.16	111.16	3.00
8	**sulfotep**	3	10	9.69	10.89	10.89	10.35	10.44	104.52	10.45	4.72
			50	48.58	52.68	53.57	51.44	50.63	102.76	51.38	3.76
			100	117.45	118.49	116.69	120.44	122.19	119.05	119.05	1.89
9	**diazinon**	4	10	7.40	7.19	6.67	6.83	6.92	70.02	7.00	4.17
			50	49.97	52.59	51.75	53.47	51.55	103.73	51.87	2.51
			100	123.03	122.31	124.70	127.54	125.59	124.63	124.63	1.67

Ek 20. LC/MS-MS'te Quechers metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

10	**fonofos**	12	50	47.40	46.75	43.71	46.50	45.94	92.12	46.06	3.07
			100	97.18	98.82	103.11	102.12	103.35	100.92	100.92	2.74
11	**chlorpyrifos methyl**	15	50	41.06	44.29	46.97	42.47	44.40	87.68	43.84	5.09
			100	92.18	94.02	95.77	91.53	97.82	94.26	94.26	2.75
12	**pirimiphos methyl**	4	10	8.55	9.07	9.04	8.64	8.94	88.48	8.85	2.69
			50	50.43	55.34	57.30	55.85	55.00	109.57	54.78	4.72
			100	138.85	138.14	138.72	140.48	138.46	138.93	138.93	0.65
13	**ethion**	5	10	4.56	3.96	4.88	4.13	3.04	41.14	4.11	17.03
			50	55.97	52.34	53.14	44.92	49.09	102.18	51.09	8.28
			100	115.14	117.63	114.48	120.50	122.78	118.11	118.11	2.99
14	**diclofention**	17	50	43.71	50.28	36.37	42.48	37.22	84.02	42.01	13.37
			100	90.28	102.77	98.85	98.86	106.72	99.50	99.50	6.13
15	**chlorpyrifos**	10	10	5.31	6.95	7.80	7.28	4.96	64.60	6.46	19.40
			50	46.38	49.04	44.58	43.55	48.89	92.98	46.49	5.33
			100	118.80	124.19	122.25	120.74	126.82	122.56	122.56	2.53
16	**carbophenothion**	27	50	52.35	56.16	47.17	51.90	35.30	97.15	48.58	16.63
			100	102.87	97.98	107.46	99.51	106.79	102.92	102.92	4.11
17	**pirimiphos ethyl**	3	10	8.60	8.03	8.39	8.91	8.85	85.56	8.56	4.21
			50	50.11	52.29	53.14	52.92	52.23	104.28	52.14	2.30
			100	141.70	145.14	140.84	143.27	146.36	143.46	143.46	1.61

Ek 20. LC/MS-MS'te Quechers metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

		LOQ	seviye	Quechers 3					%REC	ORT	RSD
1	**diclorvos**	25	50	45.24	41.41	44.27	43.99	42.78	87.08	43.54	3.40
			100	70.47	65.12	72.18	66.93	72.53	69.45	69.45	4.73
2	**methacrifos**	24	50	59.07	62.08	69.23	60.74	65.37	126.60	63.30	6.39
			100	122.11	107.36	107.29	111.03	110.28	111.61	111.61	5.47
3	**methidathion**	12	50	51.60	48.90	51.58	47.70	56.20	102.39	51.20	6.39
			100	90.73	91.13	84.74	89.32	86.82	88.55	88.55	3.07
4	**malathion**	5	10	5.05	6.09	5.86	5.14	5.74	55.76	5.58	8.21
			50	55.95	56.63	56.62	57.85	55.92	113.19	56.59	1.38
			100	104.24	103.34	103.62	102.04	102.90	103.23	103.23	0.80
5	**tetrachlorvinphos**	12	50	54.41	53.50	56.51	56.04	57.09	111.02	55.51	2.71
			100	117.94	115.00	119.91	113.52	116.49	116.57	116.57	2.14
6	**propetamphos**	25	50	44.52	50.40	52.46	47.03	55.89	100.12	50.06	8.92
			100	113.19	109.66	100.49	108.62	98.91	106.17	106.17	5.81
7	**chlorfenvinphos**	7	10	6.29	8.26	8.62	8.45	8.33	79.90	7.99	12.02
			50	59.41	60.49	59.44	62.42	63.60	122.14	61.07	3.06
			100	112.30	109.26	105.30	112.47	108.31	109.53	109.53	2.73
8	**sulfotep**	3	10	10.12	10.93	10.78	10.10	10.44	104.74	10.47	3.60
			50	63.38	64.51	63.71	61.85	62.14	126.24	63.12	1.76
			100	118.85	120.38	125.58	122.48	128.48	123.15	123.15	3.17
9	**diazinon**	4	10	7.01	6.66	6.83	7.16	6.14	67.60	6.76	5.83
			50	64.59	64.03	62.08	63.17	64.89	127.50	63.75	1.79

Ek 20. LC/MS-MS'te Quechers metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

			100	123.09	122.44	120.47	119.44	123.07	121.70	121.70	1.36
10	**fonofos**	12	50	57.45	58.94	61.72	58.94	57.65	117.88	58.94	2.89
			100	100.21	106.59	103.52	100.51	103.86	102.94	102.94	2.56
11	**chlorpyrifos methyl**	15	50	54.70	52.27	55.78	51.96	50.57	106.11	53.06	4.01
			100	101.47	95.27	90.62	93.37	97.38	95.62	95.62	4.30
12	**pirimiphos methyl**	4	10	9.26	9.44	9.14	8.87	8.55	90.52	9.05	3.85
			50	66.91	65.22	65.90	64.99	66.46	131.79	65.90	1.23
			100	141.45	140.87	142.94	142.24	144.53	142.41	142.41	1.00
13	**ethion**	5	10	3.58	3.02	3.60	4.05	3.13	34.76	3.48	11.89
			50	70.15	64.88	66.39	64.34	63.18	131.58	65.79	4.10
			100	116.91	118.92	119.67	116.59	121.25	118.67	118.67	1.64
14	**diclofention**	17	50	47.84	41.24	48.48	45.49	42.53	90.23	45.12	7.06
			100	78.40	95.13	100.70	93.18	90.32	91.55	91.55	9.03
15	**chlorpyrifos**	10	10	7.03	7.01	7.54	6.96	9.06	75.20	7.52	11.87
			50	71.43	71.17	68.56	68.80	67.04	138.80	69.40	2.69
			100	115.07	117.25	119.93	113.42	117.03	116.54	116.54	2.11
16	**carbophenothion**	27	50	51.53	53.86	53.59	54.81	55.77	107.82	53.91	2.94
			100	96.16	96.17	102.42	94.56	100.39	97.94	97.94	3.38
17	**pirimiphos ethyl**	3	10	8.55	8.44	8.89	8.71	8.54	86.26	8.63	2.05
			50	72.63	69.78	69.64	66.80	68.03	138.75	69.38	3.16
			100	141.30	141.34	139.19	141.71	141.82	141.07	141.07	0.76

Ek 20. LC/MS-MS'te Quechers metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

		LOQ	Seviye ng/ml	Quechers 4 (ng/ml)					%REC	ORT	RSD
1	**diclorvos**	25	50	37.51	36.63	36.93	40.23	37.14	75.38	37.69	3.87
			100	78.17	79.32	72.33	73.76	78.92	76.50	76.50	4.21
2	**methacrifos**	24	50	52.43	52.12	53.31	55.66	48.98	105.00	52.50	4.59
			100	110.61	121.74	115.93	123.57	117.93	117.96	117.96	4.32
3	**methidathion**	12	50	44.51	46.01	47.01	48.11	46.51	92.86	46.43	2.85
			100	98.90	103.88	100.94	101.43	101.69	101.37	101.37	1.76
4	**malathion**	5	10	6.57	6.39	5.60	5.58	5.94	60.16	6.02	7.51
			50	49.07	47.00	48.63	51.19	47.54	97.37	48.69	3.34
			100	107.92	106.85	105.92	107.30	106.32	106.86	106.86	0.74
5	**tetrachlorvinphos**	12	50	53.50	52.92	53.68	57.24	54.53	108.75	54.37	3.13
			100	120.42	116.25	122.57	122.34	127.10	121.74	121.74	3.23
6	**propetamphos**	25	50	56.89	45.76	49.64	57.09	51.73	104.44	52.22	9.29
			100	106.94	112.36	101.86	112.40	101.12	106.94	106.94	5.10
7	**chlorfenvinphos**	7	10	9.78	6.36	6.93	7.83	6.79	75.38	7.54	18.08
			50	55.01	55.37	51.87	50.36	54.53	106.86	53.43	4.11
			100	110.71	110.77	110.06	111.40	112.99	111.19	111.19	1.00
8	**sulfotep**	3	10	9.79	9.59	9.93	10.25	10.05	99.22	9.92	2.53
			50	55.74	53.55	56.00	53.76	55.59	109.86	54.93	2.14
			100	114.50	113.23	113.61	115.90	115.47	114.54	114.54	1.00
9	**diazinon**	4	10	7.87	7.68	7.84	7.63	7.43	76.90	7.69	2.31
			50	56.44	57.39	57.33	55.78	59.53	114.59	57.29	2.47

Ek 20. LC/MS-MS'te Quechers metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

			100	122.79	122.61	123.63	122.77	125.89	123.54	123.54	1.11
10	**fonofos**	12	50	47.87	48.60	49.38	49.58	49.04	97.79	48.89	1.40
			100	96.12	96.84	105.73	100.64	101.54	100.17	100.17	3.88
11	**chlorpyrifos methyl**	15	50	48.15	48.31	49.53	47.88	46.67	96.22	48.11	2.13
			100	93.71	97.67	92.54	95.28	95.07	94.85	94.85	2.03
12	**pirimiphos methyl**	4	10	7.42	7.87	7.61	7.19	8.68	77.54	7.75	7.41
			50	63.94	64.72	64.38	64.31	64.64	128.80	64.40	0.48
			100	135.70	130.94	135.92	135.60	138.77	135.39	135.39	2.08
13	**ethion**	5	10	7.95	9.76	8.07	10.09	7.69	87.12	8.71	12.88
			50	53.50	55.08	54.27	56.81	54.39	109.62	54.81	2.28
			100	120.61	111.24	117.30	120.24	117.66	117.41	117.41	3.20
14	**diclofention**	17	50	41.75	44.15	51.16	36.24	54.47	91.11	45.55	16.06
			100	92.60	84.96	103.37	91.70	100.79	94.68	94.68	7.84
15	**chlorpyrifos**	10	10	10.85	9.95	7.37	7.54	8.03	87.48	8.75	17.83
			50	48.14	54.57	54.62	47.12	51.84	102.52	51.26	6.86
			100	103.35	87.37	102.56	101.22	103.66	99.63	99.63	6.94
16	**carbophenothion**	27	50	40.79	46.59	45.61	39.32	51.48	89.52	44.76	10.86
			100	88.18	87.37	97.49	94.06	94.91	92.40	92.40	4.78
17	**pirimiphos ethyl**	3	10	8.80	7.89	7.97	8.31	8.08	82.10	8.21	4.45
			50	64.02	64.74	64.76	64.56	66.67	129.90	64.95	1.55
			100	138.85	132.16	141.31	140.77	138.83	138.38	138.38	2.64

Ek 20. LC/MS-MS'te Quechers metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

		LOQ	Seviye ng/ml	Quechers 5 (ng/ml)					%REC	ORT	RSD
1	**diclorvos**	25	50	33,16	29,51	30,76	29,36	33,77	62,62	31,31	6,55
			100	62,86	61,53	61,51	60,85	65,26	62,40	62,40	2,81
2	**methacrifos**	24	50	48,00	53,95	47,72	49,44	48,12	98,89	49,45	5,27
			100	106,84	111,56	103,79	110,10	110,79	108,62	108,62	2,98
3	**methidathion**	12	50	37,75	39,71	35,67	38,55	33,04	73,89	36,94	7,13
			100	82,17	81,14	86,79	73,27	78,97	80,47	80,47	6,13
4	**malathion**	5	10	4,81	4,86	4,86	4,50	4,65	47,36	4,74	3,33
			50	42,79	41,68	41,90	43,55	42,58	85,00	42,50	1,76
			100	90,83	88,61	88,58	93,66	94,38	91,21	91,21	3,00
5	**tetrachlorvinphos**	12	50	52,59	53,68	49,88	51,89	51,67	103,88	51,94	2,68
			100	111,44	114,24	108,18	112,23	113,08	111,83	111,83	2,05
6	**propetamphos**	25	50	46,04	47,41	45,42	50,72	41,37	92,38	46,19	7,33
			100	106,07	100,37	101,76	91,35	96,37	99,18	99,18	5,63
7	**chlorfenvinphos**	7	10	6,69	8,26	7,06	6,73	7,61	72,70	7,27	9,14
			50	51,37	50,66	48,53	49,35	47,87	99,11	49,56	2,93
			100	102,18	97,45	101,14	104,51	103,05	101,67	101,67	2,62
8	**sulfotep**	3	10	9,53	11,41	9,80	9,02	9,09	97,70	9,77	9,94
			50	53,79	55,28	56,05	55,39	54,94	110,18	55,09	1,51
			100	113,32	111,66	112,96	114,11	113,14	113,04	113,04	0,78
9	**diazinon**	4	10	5,99	6,64	6,75	6,27	6,32	63,94	6,39	4,77
			50	53,01	51,80	52,67	52,16	49,38	103,61	51,80	2,77

Ek 20. LC/MS-MS'te Quechers metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

			100	110,85	109,38	107,55	107,17	109,06	108,80	108,80	1,37
10	**fonofos**	12	50	43,20	39,55	43,32	40,47	44,41	84,38	42,19	4,91
			100	90,09	91,21	89,77	90,18	89,56	90,16	90,16	0,71
11	**chlorpyrifos methyl**	15	50	40,61	36,26	44,12	42,11	40,08	81,27	40,64	7,15
			100	83,41	88,00	81,56	78,63	84,69	83,26	83,26	4,20
12	**pirimiphos methyl**	4	10	8,23	8,49	8,32	8,61	7,84	82,98	8,30	3,56
			50	61,80	64,11	61,33	63,08	61,61	124,77	62,39	1,88
			100	130,42	131,08	128,62	129,36	130,88	130,07	130,07	0,81
13	**ethion**	5	10	4,09	3,40	2,98	2,72	3,54	33,46	3,35	15,81
			50	46,68	46,28	51,08	48,46	48,71	96,48	48,24	3,96
			100	99,64	100,37	97,24	102,26	101,73	100,25	100,25	1,97
14	**diclofention**	17	50	38,05	42,19	38,05	37,90	41,64	79,13	39,57	5,44
			100	86,75	76,88	87,24	67,06	75,28	78,64	78,64	10,79
15	**chlorpyrifos**	10	10	7,45	7,39	5,92	4,90	6,12	63,56	6,36	16,93
			50	45,76	48,60	49,84	50,49	47,38	96,83	48,41	3,93
			100	101,12	104,75	101,33	100,32	104,00	102,30	102,30	1,90
16	**carbophenothion**	27	50	46,05	41,61	45,09	41,78	43,23	87,10	43,55	4,54
			100	96,87	93,05	89,54	100,02	96,43	95,18	95,18	4,21
17	**pirimiphos ethyl**	3	10	6,93	6,72	7,08	6,61	7,36	69,40	6,94	4,28
			50	58,17	59,05	59,81	58,86	61,23	118,85	59,42	1,96
			100	126,22	127,36	126,28	125,31	129,04	126,84	126,84	1,13

Ek 20. LC/MS-MS'te Quechers metodu ile 10, 50 ve 100 ng/ml konsantrasyon düzeylerinde üzüm matriksi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri (Devam)

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında ÇANAKKALE-Gelibolu'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Gelibolu'da tamamladı. 1998 yılında Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği'ne kayıt yaptırdı. 2003 yılında mezun olarak, Yazgan Şarapçılık San. ve Tic. A.Ş.'de üretim mühendisi olarak göreve başladı. Bir yıl sonra, Done Konservecilik A.Ş.'de kısa bir süre ihracat sorumlusu olarak görev yaptı. 2004 yılı sonunda Tarım ve Köyişleri Bakanlığı'na atanarak, Afyonkarahisar İl Tarım Müdürlüğü'nde Gıda kontrolörü olarak 2 yıl görev yaptı. 2006 yılında İzmir İl Kontrol Laboratuvarı Organik Tarım Ürünleri ve Kalıntı Analizleri Laboratuvarı'na atanmış olup, halen bu birimde Gıda Mühendisi olarak kalıntı analizleri üzerine çalışmalarına devam etmektedir.