

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GIDALARDA ORGANOKLORLU VE ORGANOFOSFORLU
PESTİSİTLERİN
MİKTAR TAYİNİ METOT VALİDASYONU**

Biyokimyager Taha Yaşar YÜCE

**F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Biyokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. İnci ARISAN ATAÇ

İSTANBUL, 2006

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	i
KISALTMA LİSTESİ	ii
ŞEKİL LİSTESİ	iii
ÇİZELGE LİSTESİ	iv
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ.....	3
2.1 PESTİSİTLER	3
2.1.1 Kimyasal Pestisitler.....	3
2.1.2 Biyopestisitler	4
2.1.3 Pestisit Çeşitleri	5
2.1.4 Çalışmada Seçilen Pestisitler	7
2.1.4.1 Organoklorlu Pestisitler.....	7
2.1.4.2 Organofosforlu Pestisitler.....	9
2.1.5 Pestisitlerin Tanımlanmasında Kullanılan Gaz Kromatografisi Dedektörleri.....	11
2.2 VALİDASYON	13
2.2.1 Metot Validasyonu	13
2.2.2 Metot Validasyonu İşleminin Amaçları	13
2.2.3 Metot Validasyonu Ne Zaman Uygulanmalıdır.....	13
2.2.4 Metot Validasyonu Strateji Planı	14
2.2.5 Validasyon Parametrelerinin Belirlenmesi.....	14
2.2.6 Validasyon Araçları	15
2.2.7 Validasyon Deneyleri Sırası	16
2.2.8 Validasyon Raporu.....	16
2.2.9 Standart Metodun Validasyonu	16
2.2.10 Metodun Tekrar Validasyonu	16
2.2.11 Metot Validasyon Parametreleri	17
3. MATERYAL VE METOT	25
3.1 PRENSİP	25
3.2 KULLANILAN REFERANS MALZEMELER.....	25

3.2.1	Organoklorlu Pestisit Referans Malzemeleri.....	25
3.2.2	Organofosforlu Pestisit Referans Malzemeleri.....	26
3.3	KULLANILAN ALETLER VE ALET ŞARTLARI.....	27
3.4	KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	29
3.5	ÇÖZELTİLER.....	30
3.5.1	Doymuş Tuz Çözeltisi.....	30
3.5.2	Ekstraksiyon Çözeltisi.....	30
3.6	PESTİSİT REFERANS MALZEME ÇÖZELTİLERİ'nin HAZIRLANMASI...	30
3.6.1	Organoklorlu Pestisit Referans Malzeme Çözeltileri.....	30
3.6.2	Orgafosforlu Pestisit Referans Malzeme Çözeltileri.....	30
3.7	ÖRNEK ÇÖZELTİSİNİN HAZIRLANMASI.....	32
3.8	ÖRNEK EKSTRAKTI'nın TEMİZLENMESİ ve PESTİSİTLER'in ELÜSYONU	33
4.	SONUÇLAR.....	34
4.1	DOĞRUSALLIK ÇALIŞMALARI (Linearity Studies).....	34
4.1.1	Organoklorlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları.....	34
4.1.2	Organofosforlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları.....	34
4.2	TEKRARLANABİLİRLİK ÇALIŞMALARI (Repeatability Studies).....	39
4.2.1	Organoklorlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları.....	39
4.2.2	Organofosforlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları.....	40
4.3	SEÇİCİLİK ÇALIŞMALARI (Selectivity – Specificity Studies).....	43
4.3.1	Organoklorlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları.....	43
4.3.2	Organofosforlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları.....	43
4.4	GERİ KAZANIM ÇALIŞMALARI (Recovery Studies).....	44
4.4.1	Organoklorlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları.....	44
4.4.2	Organofosforlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları.....	47
4.5	STABİLİTE ÇALIŞMALARI (Stability Studies).....	52
4.5.1	Organoklorlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları.....	52
4.5.2	Organofosforlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları.....	52
4.6	TAYİN LİMİTİ ÇALIŞMALARI (Limit of Detection - LOD Studies).....	54
4.6.1	Organoklorlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları.....	54
4.6.2	Organofosforlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları.....	54
4.7	ÖLÇÜM LİMİTİ ÇALIŞMALARI(Limit of Quantitation-LOQ Studies).....	56
4.7.1	Organoklorlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları.....	56

4.7.2	Organofosforlu Pestisit alışmaları ve Sonuçları.....	56
5.	TARTIşMA.....	57
	KAYNAKLAR.....	58
	ÖZGEçMİş.....	62

SİMGE LİSTESİ

°C	Santigrat derece
C ₆ H ₆ Cl ₆	Lindane
C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	Dieldrin
C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	Diazinon
C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	Malathion
He	Helyum
µl	Mikrolitre
m	Metre
µm	Mikrometre
ml	Mililitre
CH ₃ CN	Asetonitril
Na ₂ SO ₄	Sodyum Sülfat
NaCl	Sodyum Klorür
Mg	Magnezyum
L	Litre
H ₂ O	Su
s	Saniye
Hz	Hertz
pA	Pikoamper
psi	Basınç Birimi

KISALTMA LİSTESİ

DNA	Deoksiribo nükleik asit
SOP	Standart Operasyon Prosedürü
QC	Kalite Kontrol
RT	Çıkış Zamanı
LOD	Tayin Limiti
LOQ	Ölçüm Limiti
S/N	Sinyal/Noise (gürültü)
% RSD	Yüzde Bağlı Standart Sapma
R_m	Metot geri kazanım
R_s	Spesifik örnek analizinden dolayı geri kazanım
R_{rep}	Spike edilen örnek gerçek örneğin farklı oluşunun neden olduğu geri kazanım
C_{obs}	Bulunan konsantrasyon değeri
C_{CRM}	Referansın konsantrasyon değeri
C_{spike}	Spike konsantrasyon değeri
C_{smp}	Örneğin konsantrasyon değeri
C_{met}	Metotla bulunan miktar
C_{ref}	Referans metotla bulunan miktarı
GC	Gaz Kromatografisi
Dak.	Dakika
Ppm	Milyon Değerde Bir Değer Oranı
Ppb	Milyar Değerde Bir Değer Oranı
SD	Standart Sapma

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 4.1 Lindane kalibrasyon eğrisi	35
Şekil 4.2 Dieldrin kalibrasyon eğrisi	36
Şekil 4.3 Diazinon kalibrasyon eğrisi	37
Şekil 4.4 Malathion kalibrasyon eğrisi	38

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler	29
Çizelge 4.1 Kalibrasyon Eğrileri'nin Bağlantı Katsayıları (r^2) (Correlation coefficient)	34
Çizelge 4.2 Kalibrasyon Eğrileri'nin Bağlantı Katsayıları (r^2) (Correlation coefficient)	34
Çizelge 4.3 Lindane için elde edilen Çıkış Zamanları, Pik alanları ve yükseklikleri ile ilgili sonuçlar	39
Çizelge 4.4 Dieldrin için elde edilen Çıkış Zamanları, Pik alanları ve yükseklikleri, ile ilgili sonuçlar	40
Çizelge 4.5 Diazinon için elde edilen Çıkış Zamanları, Pik alanları ve yükseklikleri, ile ilgili sonuçlar	41
Çizelge 4.6 Malathion için elde edilen Çıkış Zamanları, Pik alanları ve yükseklikleri, ile ilgili sonuçlar	42
Çizelge 4.7 25 ppb spike yapılmış örnekler (%50 konsantrasyon) ANALİST 1.....	45
Çizelge 4.8 50 ppb spike yapılmış örnekler (%100 konsantrasyon) ANALİST 1.....	45
Çizelge 4.9 75 ppb spike yapılmış örnekler (%150 konsantrasyon) ANALİST 1.....	46
Çizelge 4.10 ANALİST 1 Spike Yapılmış Örnekler için Ortalama Geri Kazanım Sonuçları	.46
Çizelge 4.11 25 ppb spike yapılmış örnekler (%50 konsantrasyon) ANALİST 2.....	46
Çizelge 4.12 50 ppb spike yapılmış örnekler (%100 konsantrasyon) ANALİST 2.....	46
Çizelge 4.13 75 ppb spike yapılmış örnekler (%150 konsantrasyon) ANALİST 2.....	48
Çizelge 4.14 ANALİST 2 Spike Yapılmış Örnekler için Ortalama Geri Kazanım Sonuçları	.48
Çizelge 4.15 ANALİST 1 – 2 Spike yapılmış Örnekler için Geri Kazanım Sonuçları (Ortalamanın ortalaması).....	48
Çizelge 4.16 100 ppb spike yapılmış örnekler (%50 konsantrasyon) ANALİST 1.....	49
Çizelge 4.17 200 ppb spike yapılmış örnekler (%100 konsantrasyon) ANALİST 1.....	49
Çizelge 4.18 300 ppb spike yapılmış örnekler (%150 konsantrasyon) ANALİST 1.....	49
Çizelge 4.19 ANALİST 1 Spike Yapılmış Örnekler için Ortalama Geri Kazanım Sonuçları	.50
Çizelge 4.20 100 ppb spike yapılmış örnekler (%50 konsantrasyon) ANALİST 2.....	50
Çizelge 4.21 200 ppb spike yapılmış örnekler (%100 konsantrasyon) ANALİST 2.....	50
Çizelge 4.22 300 ppb spike yapılmış örnekler (%150 konsantrasyon) ANALİST 2.....	50
Çizelge 4.23 ANALİST 2 Spike Yapılmış Örnekler için Ortalama Geri Kazanım Sonuçları	.51
Çizelge 4.24 ANALİST 1 – 2 Spike Yapılmış Örnekler için Geri Kazanım Sonuçları (Ortalamanın Ortalaması).....	51
Çizelge 4.25 Organoklorlu Pestisitler Stabilitite çalışması	52

Çizelge 4.26 Organofosforlu Pestisitler Stabilite çalışması	53
Çizelge 4.27 Lindane ve Dieldrin için Tayin Limiti	54
Çizelge 4.28 Diazinon ve Malathion için Tayin Limiti.....	55
Çizelge 4.29 Lindane ve Dieldrin için Ölçüm Limiti.....	56
Çizelge 4.30 Diazinon ve Malathion için Ölçüm Limiti	56

ÖZET

1940'ların sonlarına doğru keşfedilen birçok pestisit, tahıl, meyve ve sebze üretiminde verimliliği artırmıştır. Fakat 1960'lı yıllarda pestisitlerin çevresel kirliliğe, yaban hayatına ve insan sağlığına verdiği zarar anlaşılmıştır. Ayrıca bazı zararlıların, kullanılmakta olan pestisitlere karşı dirençli hale geldiği gözlenmiştir. Bu durum, pestisitlerle ilgili daha sıkı düzenlemelere gidilmesini sağlamıştır. 1980'li ve 1990'lı yıllarda zararlıların biyolojik ve fiziksel yöntemlerle kontrolü yanında uygun pestisit kullanımı gündeme gelmiştir. Bunun amacı, ekonomik, sağlıksal ve çevresel riskleri azaltarak tüm bu yöntemleri birlikte kullanmaktır.

Pestisitlerin miktar tayininde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin arasında en hassas ölçüm metodu gaz kromatografisi ile yapılan ölçümdür.

Bu çalışmada standardize metotlardan biri modifiye edilerek kullanıldı ve mevcut laboratuvar şartlarında, meyve örnekleri kullanılarak metodun doğrulaması yapıldı. Ayrıca metodun güvenilir sonuçlar verdiği ispatlandı.

Anahtar Kelimeler: Pestisit, gaz kromatografisi, doğrulama

ABSTRACT

In the late 1940s, many new kinds of chemicals were discovered. They helped increase crop yields dramatically and made available plentiful grains and a bountiful variety of inexpensive fruits and vegetables. However, during the 1960s, we became aware that pesticide use had its costs. Concern increased about potential health effects, environmental contamination, and effects on wildlife. Some pests became immune to many pesticides. In the 1980s and 1990s we have seen more widespread use of biological, cultural, and physical pest controls combined with judicious pesticide use. The goal is to combine them in a way that minimizes economic, health, and environmental risks.

There are different methods of pesticide residue analysis. The method that is performed by gas chromatography is the most sensitive method of these ones.

In this study, one of these standardized methods have been modified and have been validated in current laboratory conditions by using fruit samples. It has been proven and the validated method gives correct results.

Keywords: Pesticide, gas chromatography, validation

1. GİRİŞ

20. yüzyılın başından itibaren gelişen sanayi ve teknolojiyle birlikte artan dünya nüfusu birim alandan daha fazla ürün elde etmeye yönelik yoğun tarım uygulamalarını gündeme getirmiştir. Buna bağlı olarak bitkilerin ve bitkisel ürünlerin zararlı, hastalık ve yabancı otların etkilerinden korunması, kaliteli ve bol ürün elde edilmesi için tarımsal ilaçların kullanılması kaçınılmaz olmuştur. Tarımsal ilaç ya da pestisit; hastalık etmeni ve zararlıları öldüren kimyasal bileşik olup halen 900 çeşit kimyasal madde ve bunların 60.000 tür değişik formülasyonu geliştirilmiş durumdadır.

Başlangıçta olumlu görülen tarımsal ilaç kullanımı zamanla çevre ve insanlar aleyhine pek çok problemin ortaya çıkmasına neden olmuştur.

Kullanılan pestisitler uygulama sonrası belirli bir süreç içinde güneş ışığı ile dekompozisyona uğramamışsa ya da bakteri faaliyetleri ile kimyasal yapıları bozulmamışsa zamanla toprakta birikir. Toprakta biriken pestisitler toprak mikroorganizmaları ve bazı hayvansal zararlıların yok olmalarına ya da geçici süre inaktive olmalarına neden olurlar. Ayrıca alüminyum, bakır, kalay gibi ağır metaller içeren pestisitlerin yarılanma ömürleri uzun olduğu için bitkiler tarafından alınabilme ve sonrasında insanlarda sağlık sorunlarına neden olabilme durumları vardır (Menzer v.d., 1991).

Sızan sularla toprağın alt katmanlarına, oradan yeraltı sularına ulaşan pestisit kalıntıları içme suları yoluyla insan sağlığını tehdit eder duruma gelirler.

Pestisitler, buharlaşarak atmosfere karışırlar. Atmosfer kirliliğine neden olan DDT, Aldrin ve Metil bromid gibi maddeler geniş alanlarda etkili olmaktadır. Örneğin kutup ayılarında bile DDT kalıntısına rastlanmıştır (AMAP, 1997). Ayrıca ozon deliğinin büyümesinde Metil bromidin önemli rolü bulunmaktadır. Pestisitler atmosferden yağmurla tekrar toprağa ve sulara, su canlıları ve balıklara, gıda zinciri ile insanlara ulaşan bir etkileşim döngüsü ortaya çıkarmaktadırlar.

Ayrıca her yıl pek çok kuş ve hayvan türü ile bunların yaşam alanları tarım ilaçları nedeniyle yok olmaktadır.

Pestisitler insanlarda; akut ve kronik zehirlenmelere, kansere, alerjik reaksiyonlara, sinir sisteminin tahribatına, öğrenme güçlüğü ve hafıza kaybına, insan organizması için hayati

fonksiyonları olan enzim dengelerinin bozulmasına, hücre içi DNA moleküllerinde bozulmalar ve mutasyona neden olurlar (Wagner v.d., 1989).

2. GENEL BİLGİ

2.1 PESTİSİTLER

Bir haşereyi kontrol altına alma, yok etme, uzaklaştırma veya yaklaştırma amacıyla kullanılan her türlü maddeye pestisit adı verilir. Hasara, ekonomik kayba, hastalık taşımaya veya üretmeye sebep olan herhangi bir canlı organizma, yokedilmesi hedeflenen zararlı olabilir. Bu zararlılar; böcekler ve fareler gibi hayvanlar, yabancı otlar gibi istenmeyen bitkiler, ya da virüsler ve bitki hastalıklarına sebep olan mikroorganizmalar olabilir.

1940'ların sonlarına doğru keşfedilen birçok pestisit, tahıl, meyve ve sebze üretiminde verimliliği artırmıştır. Fakat 1960'lı yıllarda pestisitlerin çevresel kirliliğe, yaban hayatına ve insan sağlığına verdiği zarar anlaşılmıştır. Ayrıca bazı zararlıların, kullanılmakta olan pestisitlere karşı dirençli hale geldiği gözlenmiştir. Bu durum, pestisitlerle ilgili daha sıkı düzenlemelere gidilmesini sağlamıştır. 1980'li ve 1990'lı yıllarda zararlıların biyolojik ve fiziksel yöntemlerle kontrolü yanında uygun pestisit kullanımı gündeme gelmiştir. Bunun amacı, ekonomik, sağlıksal ve çevresel riskleri azaltarak tüm bu yöntemleri birlikte kullanmaktır.

Çoğu pestisit hedef zararlıyı zehirlemek amacıyla tasarlandığından ve çoğu madde düzensiz kullanıldığında zararlı olabileceğinden pestisit kullanımı kontrol altında tutulmalıdır.

Pestisitler iki ana başlıkta toplanabilir:

2.1.1 Kimyasal Pestisitler

Organofosforlu Pestisitler

Bu tür pestisitler, bir nörotransmitter madde olan asetilkolinin regülasyonunda görev alan enzimi bozmak suretiyle sinir sistemine etki ederler. Birçok organofosforlu pestisit, insektisit kapsamındadır. Bu pestisitler 19. yüzyılın başlarında, böcekler ve insanlar üzerindeki etkileri ise 1932 yılında keşfedilmiştir. Bu pestisitlerin bazı türleri oldukça zehirlidir hatta 2. Dünya Savaşı'nda düşman askerlerinin sinir sistemine zarar vermek amacıyla kullanılmıştır. Organofosforlu pestisitler doğada kalıcı etki göstermezler (Vettorazzi v.d., 1976).

Karbamatlı Pestisitler

Bu tür pestisitler de organofosforlu pestisitlere benzer etki gösterirler. Fakat enzime etkileri genelde geri dönüşümlüdür. Karbamatlı pestisitlerin birkaç alt grubu bulunmaktadır.

Organoklorlu Pestisitler

Geçmiş yıllarda kullanımı yaygın olan bu pestisitler, insan sağlığına, çevreye olan zararlı etkilerinden ve doğadaki kalıcı etkilerinden dolayı büyük ölçüde kullanımı yasaklanmıştır.

Piretroid Pestisitler

Krizantem (kasımpatı) bitkisinde doğal olarak bulunan piretrin maddesinin sentetik olarak üretilmiş türevleridir. Tabiatı daha stabil olmaları için modifiye edilmişlerdir. Bazı sentetik piretroidler sinir sistemi açısından zararlıdır.

2.1.2 Biyopestisitler

Biyopestisitler, bitkiler, hayvanlar, bakteriler ve bazı mineraller gibi doğal materyallerden elde edilen pestisit türleridir. 2001 yılı sonları itibariyle, yaklaşık 195 kayıtlı olmak üzere 780 biyopestisit bulunmaktadır. Biyopestisitler 3 ana alt başlıkta toplanmaktadır:

Mikrobiyal Pestisitler

Büyük ölçüde bakteri, mantar, virüs ve protozoa gibi mikroorganizmalardan oluşurlar. Mikrobiyal pestisitler çeşitli zararlıların kontrolünde kullanılabilirler. Bu pestisitlerin verimli olarak kullanılması için, kontrolü hedeflenen zararlıya spesifik olması gerekir. Örneğin, bir grup mantar yabancı otların kontrolünde etkili iken, diğer bir grup bir kısım böceklerin öldürülmesinde etkilidir.

En yaygın olarak kullanılan mikrobiyal pestisit; *Bacillus thuringiensis* isimli bakterinin suşları ve alt türleridir. Bu bakterinin her bir suşu farklı bir protein karışımı üreterek bir veya birkaç böcek larvası türünü spesifik olarak öldürür. Bu bakterinin bazı türleri bitkilerdeki güve larvalarına spesifikken, bazı türleri ise sinek ve sivrisinek larvalarına spesifiktirler.

Bitki ile Birleşik Koruyucular

Bitkilere genetik materyal eklenmesiyle bitki tarafından üretilen pestisit maddeleridir. Örneğin; *Bacillus thuringiensis* bakterisinin pestisit materyali üreten gen kısmı bitkiye verilerek bitkinin kendisinin pestisit üretmesi sağlanabilir.

Biyokimyasal Pestisitler

Bu tür pestisitler, toksik olmayan mekanizmalar tarafından doğal olarak üretilip zararlıların kontrolünde kullanılan maddelerdir. Seks feromonları zararlı böcekleri tuzağa çekmek için bu amaçla kullanılabilir. Ayrıca böceklerin dış kısmında bulunan kitin kabuk, kitinaz enzimi kullanılarak parçalanıp böceğin ölmesi sağlanabilir.

2.1.3 Pestisit Çeşitleri

Algisitler: Göller, kanallar, yüzme havuzları, su tankları gibi yerlerdeki alglerin kontrolü için kullanılan maddelerdir.

Kirlilik Önleyici Ajanlar: Teknelerin alt kısımları gibi suyla temas eden kısımlardaki organizmaların uzaklaştırılması veya öldürülmesi için kullanılan maddelerdir.

Antimikrobiyal Maddeler: Bakteri ve virüsler gibi mikroorganizmaların öldürülmesi için kullanılan maddelerdir.

Cezbedici Maddeler (Attractants): Örneğin fareleri tuzağa çekmek gibi zararlıları cezbetmek için kullanılan maddelerdir. Bu sayede herhangi bir gıda maddesi yem olarak kullanılmamış olur.

Biyositler: Mikroorganizmaların öldürülmesi için kullanılan maddelerdir.

Dezenfektanlar ve Sanitasyon Ajanları: Cansız objeler üzerindeki hastalık yapıcı mikroorganizmaların öldürülmesi için kullanılan maddelerdir.

Fungisitler: Küf ve mantarların öldürülmesi için kullanılan maddelerdir.

Fumigantlar: Topraktaki veya binalardaki zararlıları öldürülmek için kullanılan gaz veya buhar türü maddelerdir.

Herbisitler: Yabani otların ve istenmeyen diğer bitkilerin öldürülmesi için kullanılan maddelerdir.

İnsektisitler: Böceklerin öldürülmesi için kullanılan maddelerdir.

Mitisitler ve Akarisitler: Bitkilerdeki kene ve akarların öldürülmesi için kullanılan maddelerdir.

Moluskisitler: Salyangoz gibi canlıların öldürülmesi için kullanılan maddelerdir.

Nematisitler: Bitki köklerinde bulunan mikroskopik kurtçukların öldürülmesi için kullanılan maddelerdir.

Ovisitler: Böcek yumurtalarının öldürülmesi için kullanılan maddelerdir.

Feromonlar: Böceklerin çiftleşme davranışlarını bozmak için kullanılan maddelerdir.

Uzaklaştırıcı Ajanlar (Repellents): Kuşlar ve sivrisinekler gibi zararlıları uzaklaştırmak için kullanılan maddelerdir.

Rodentisitler: Fare ve diğer kemirgenlerin kontrolü için kullanılır.

Defoliantlar: Hasadı kolaylaştırmak için yaprakların dökülmesini sağlayan maddelerdir.

Kurutucular: İstenmeyen bitki sürgünleri gibi canlı dokuların kurutulmasını sağlayan maddelerdir.

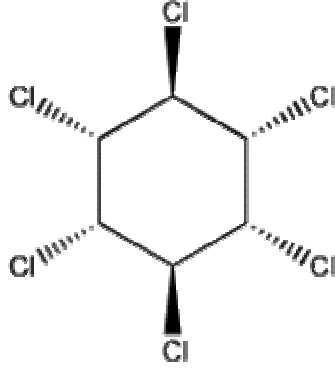
Böcek Büyüme Hormonları: Böceklerin yavru döneminden olgunlaşma dönemine geçişini engelleyen maddelerdir.

Bitki Büyüme Hormonları: Bitkilerin büyüme, çiçeklenme evrelerinin hızını değiştiren maddelerdir.

2.1.4 Çalışmada Seçilen Pestisitler

2.1.4.1 Organoklorlu Pestisitler

Lindane



Kimyasal Adı: 1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,5 α ,6 β -heksaklorosikloheksan

γ -1,2,3,4,5,6-heksaklorosikloheksan

Molekül Formülü: C₆H₆Cl₆

Molekül Ağırlığı: 290.85

Lindane, toprakta yaşayan ve bitkilerle beslenen böceklerle mücadele etmek için geniş amaçlı olarak kullanılan organoklorlu bir insektisittir. Çeşitli mahsullerin korunmasında, ambarlarda, böceklerden dolayı oluşan hastalıkların önlenmesi için halk sağlığında ve tohumların korunmasında (fugsitlerle birlikte) kullanımı yaygındır. Ayrıca pire, bit ve kene gibi böceklerin kontrolü amaçlı olarak losyon, krem ve şampuanlara da katılmaktadır.

Teknik lindane, heksaklorosikloheksan kısaca HCH'in gama izomeridir. Lindane'in içerisinde beş farklı izomer de bulunmaktadır fakat gama izomeri % 99 oranındadır. Ayrıca gama izomeri en etkili izomerdir.

Lindane, ağız yoluyla tüketimde kısmen zehirli bir özelliğe sahiptir. LD50 değeri sıçanlar için 88 mg/kg dan 190 mg/kg a kadar değişmektedir (Buhler v.d., 1989).

Farelerde ve mikroorganizmalarda yapılan denemelerde, lindane tüketimine bağlı olarak ortaya çıkan mutajenik bir etki gözlenmemiştir.

Çeşitli hayvanlarla yapılan denemeler sonucunda lindenenin merkezi sinir sistemine, karaciğere, böbreklere, pankreasa, testislere ve nazal mukoz membranlarına zehirli olarak etki ettiği gözlenmiştir (Buhler v.d., 1989).

Lindane, balıklar ve suda yaşayan omurgasız türler için son derece zehirlidir. Çeşitli balıklarda yapılan denemelerde 96 saatlik LC50 değerinin 1.7 µg/L den 90 µg/L ye kadar değiştiği gözlenmiştir. Su sertliğinin balıklardaki lindane zehirlenmesini etkilemediği fakat sıcaklığın artmasının ve azalmasının zehirlenmeyi türlere göre etkilediği gözlenmiştir (Hill v.d., 1986).

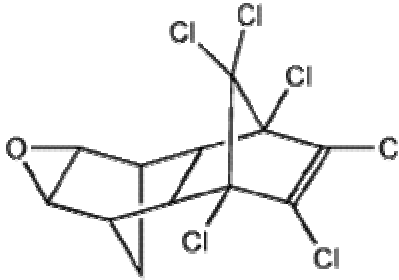
Lindane arılar için yüksek oranda zehirlidir.

Toprakta uzun süre kalıcıdır. Topraktaki yarı ömrü yaklaşık 15 aydır. Bu da toprağa bağlanma afinitesinin düşük olduğunu gösterir. Dolayısıyla özellikle düşük organik madde içeren topraklarda yağmur miktarına göre hareket halindedir. Bu yüzden yeraltı sularının kirliliği söz konusudur. New Jersey, California, Mississippi, Güney Carolina ve İtalya'dan alınan yeraltı suyu örneklerinde 1 µg/L (ppb) den düşük miktarlarda tespit edilmiştir (Menzer v.d., 1991).

Lindane tatlı ve tuzlu su ortamlarında oldukça dirençlidir ve fotodegradasyona dayanıklıdır. Bu da, suyla etkileşim halinde bulunan ikincil mekanizmalara tesirini sağlar.

Bitkiler ise sadece direk tatbik ile değil, su ve buhar gibi etkenler sayesinde de pestisit kalıntılarına maruz kalabilir. Lindanenın bitkilerdeki yarı ömrü, bitkinin yağ içeriğine ve bitkinin cinsine göre değişmektedir.

Dieldrin



Kimyasal Adı: (1R,4S,5S,8R)-1,2,3,4,10,10-hekzakloro-1,4,4a,5,6,7,8,8a-oktahidro-6,7-epoksi-1,4:5,8-dimetanonaftalen

Molekül Formülü: C₁₂H₈Cl₆O

Molekül Ağırlığı: 380.93

Dieldrin, Aldrin adlı pestisitten üretilmiş organoklorlu bir insektisittir. Dieldrin, 1950'den 1974'e kadar pamuktaki, tahıllardaki ve turuncgillerdeki böcekleri kontrol amaçlı kullanıldı. Bu madde ayrıca çekirge ve sivrisineklerin ve ahşap koruyucu olarak da beyaz karıncaların kontrolü amaçlı kullanılmıştır. 1987 yılında kullanımı büyük ölçüde yasaklanan dieldrinin,

insan, balık ve yaban hayatına verdiği zararlardan dolayı Amerika'da üretimi durdurulmuştur. EPA (Amerika Çevre Koruma Ajansı) tarafından dieldrin, kalıcı, biyobirikimi yüksek ve toksik bir kirletici madde olarak tanımlanmaktadır.

Dieldrinin biyobirikimliliği yüksek olduğundan kolayca parçalanmaz ve besin zincirinin üst tarafına çıkıldıkça, insanlar ve yaban hayatı için daha konsantre hale gelir.

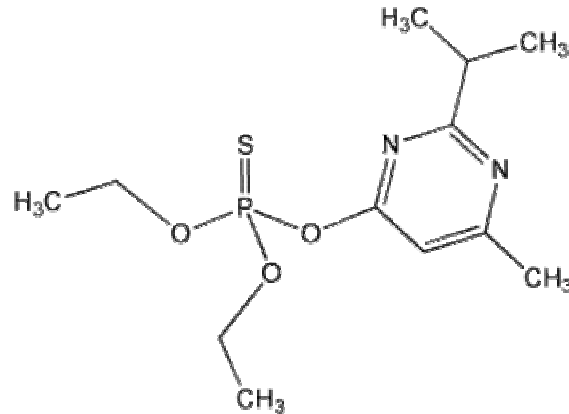
Zararlı etkileri kısaca şu şekildedir; bağışıklık sisteminin etkisini azaltır, yenidoğan ölümlerini artırabilir, üreme etkisini azaltır, kansere yol açabilir, doğum problemlerine sebep olabilir, böbreklere zarar verir.

Bu maddeye, balık ve midye tüketimi vasıtasıyla maruz kalabiliriz ayrıca bebekler anne sütü yoluyla bu maddeye maruz kalabilir.

Dieldrinin bulunabileceği potansiyel kaynaklar; toprak ve çamurlar, toprakla çevrili ve termitler tarafından işgal edilmiş ağaç yapılar, uygunsuz kullanımdan dolayı biriken yerler, kontemine balık ve midyeler, kontemine et ve süt ürünleri olarak sıralanabilir.

2.1.4.2 Organofosforlu Pestisitler

Diazinon



Kimyasal Adı: O,O – dietil O – (2 – isopropil – 6 – metilpirimidin – 4 – il) fosforo-tiyolat

Molekül Formülü: C₁₂H₂₁N₂O₃PS

Molekül Ağırlığı: 304.35

Diazinon, genellikle hamamböceği, karınca ve pireler gibi haşerelerin kontrolü için kullanılan organofosforlu bir insektisittir. Bahçelerde ve tarlalarda yaprak yiyen böceklerin kontrolünde geniş çapta kullanılır. Pirinç, meyve ağaçları, şeker kamışı, mısır, tütün, patates ve bahçe bitkilerinde kullanımı söz konusudur. Böceklerin öldürülmesi amaçlı olarak piyasaya sunulan

yemlerin içeriğinde de diazinon bulunmaktadır. Kene ve pire gibi haşerelerin ıslahında da veterinerlik amaçlı olarak kullanılır.

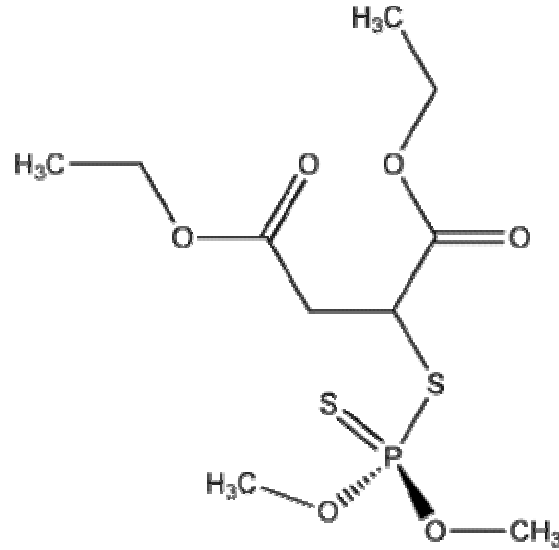
Diazinonun toksik etkisi, sinir sisteminin düzgün çalışması için gerekli olan asetilkolinesteraz enziminin inhibisyonu ile gerçekleşir.

Diazinon kendi başına güçlü bir kolinesteraz inhibitörü değildir. Fakat hayvanlarda, bu enzimin güçlü bir inhibitörü olan diazoxon maddesine dönüştürülür.

Bu madde kuşlar için oldukça zehirlidir. 1988 yılında bu madde, kullanımı yaygın ve sürekli kullanılan zararlı madde olarak tanımlanmıştır (Vettorazzi v.d., 1976).

Diazinon balıklar ve arılar için de aşırı zehirli bir maddedir.

Malathion



Kimyasal Adı: S-1,2-bis(etoksikarbonil)etil O,O-dimetil fosforoditiyoat

Molekül Formülü: C₁₀H₁₉O₆PS₂

Molekül Ağırlığı: 330.36

Malathion kullanımı yaygın olan ve ilk üretilen (1950 yılında) organofosforlu insektisitlerden biridir. Sebze ve meyvelerdeki zararlı böceklerin kontrolü için üretilmiştir. Sivrisineklerin, pirelerin, hayvanlardaki parazitlerin ve bitlerin ıslahı için de kullanılır. Diğer birçok pestisidin formülasyonları içerisinde de yer almaktadır.

Malathionun immün sistem bozukluklarına yol açtığı gözlenmiştir. Maruz kalındığında kolinesteraz inhibisyonuna sebep olan maddelerin gösterdiği semptomlar gözlenir. Çok yüksek dozlarda ölüme kadar giden sonuçlar gözlenir.

Üç farklı tipte insan hücreleri ile yapılan hücre kültürlerinde mutajenik etkiler gözlenmiştir. Bu hücre tipleri arasında akyuvarlar ve lenfositler de bulunmaktadır.

Hayvanlarda yapılan denemelerde merkezi sinir sisteminde, immün sistemde, adrenal bezlerde, karaciğerde ve kanda toksik etkiler gözlenmiştir. Malathion, gastrointestinal yollardan, deriden, mukoz membranlardan ve akciğerlerden hızlı ve etkili bir biçimde absorblanır.

Malathion, kuşlar, balıklar ve arılar için son derece zehirlidir (Smith v.d., 1974).

2.1.5 Pestisitlerin Tanımlamasında Kullanılan Gaz Kromatografisi Dedektörleri

Mikro-Hücreli Elektron Yakalama Dedektörü (μ -ECD)

Mikro-hücreli ECD, radyoaktif bir madde olan ^{63}Ni kaplı bir hücre içerir. ^{63}Ni maddesi β parçacıkları meydana getirir ve bu parçacıklar taşıyıcı ve makeup gazı molekülleri ile çarpışarak düşük enerjili elektronlar oluştururlar. Her β parçacığı bu şekilde çok sayıda elektronun açığa çıkmasını sağlar. Bu serbest elektronlar referans veya durağan akım adı verilen ufak bir akım üretirler.

Örnek yapısında bulunan moleküller serbest elektronlarla temas haline geçtiğinde, elektronları yakalayıp negatif yüklü iyonlara dönüşürler. Hücre elektrodlarından geçen voltaj artırılarak geriye kalan serbest elektronların toplanması sağlanır. Bu sırada ağırlıkça büyük olan iyonlar etki görmez ve taşıyıcı gaz akışı ile ortamdan uzaklaştırılır.

Dedektörün elektronik kısmı tarafından hücre akımı ölçülür ve referans bir akımla mukayese edilir. Sonrasında puls hızı ayarlanarak sabit bir akım sağlanır. Serbest elektronların miktarı arttıkça, referans akımı sağlamak amacıyla daha düşük puls frekansı gereklidir. Hücreden elektron yakalamış bir komponent geçtiğinde puls hızı yükselir. Bu puls hızı bir voltaj değerine çevrilir ve kaydedilir.

Mikro-hücreli ECD dedektörünün respons değeri farklı değişkenlere bağlıdır. Bu değişkenler; analizi yapılacak bileşiklerin yapısı ve konsantrasyonları, hücrenin temiz olma durumu, kolon, inlet ve cihaz ayarları (sıcaklık, akış hızları, referans akım) gibi değerlerdir.

Ayrıca çalışma yapılacak bütün bileşikler için kalibrasyon grafiği oluşturmak ve dedektör responsunu düzenli bir baselineda ayarlamak önemlidir.

Mikro-hücreli ECD dedektörünün çeşitli bileşiklere göre bağıl hassasiyeti; hidrokarbonlar için 1, eter ve esterler için 10, alifatik alkoller, ketonlar, aminler, mono-Cl ve mono-F bileşikler

için 10^2 , mono-Br, di-Cl ve di-F bileşikler için 10^3 , anhidridler ve tri-Cl bileşikler için 10^4 , mono-I, di-Br ve nitro bileşikleri için 10^5 , Di-I, tri-Br, poli-Cl ve poli-F bileşikleri için 10^6 dir. μ -ECD dedektörünün sinyal verileri yükseklik birimi olarak Hz dir. Alan hesabı için pikin yüksekliği ile zaman birimi olarak saniye çarpılarak hesap yapılır.

Azot Fosfor Dedektörü (NPD)

NPD, örneği ve taşıyıcı gazı bir hidrojen/hava plazmasından geçirir. Dedektörün jet parçasının üzerinde bead olarak adlandırılan ısıtılabilen seramik bir kaynak bulunur. Düşük hidrojen/hava oranı alev oluşumunu desteklemezken, bead yüzeyindeki alkali iyonlar azotlu ve fosforlu bileşiklerin iyonizasyonuna yardımcı olur. Çıkış akımı, toplanan iyonların sayısı ile orantılıdır. Bu akım bir elektrometre vasıtasıyla algılanır digital forma dönüştürülür ve bilgisayara gönderilir.

NPD dedektörü akışa duyarlı bir dedektördür.

NPD dedektörünün sinyal verileri yükseklik birimi olarak pA dir. Alan hesabı için pikin yüksekliği ile zaman birimi olarak saniye çarpılarak hesap yapılır.

2.2 VALİDASYON

Bir cihazın, metodun veya sistemin performansının belirlenen koşullara uygun olduğunu göstermek için yapılan işlemlerdir.

Validasyon bir cihazın, metodun veya ölçüm sisteminin belirlenen amaca uygun olduğunun test edilerek yazılı kayıtlarla onaylanmasıdır.

2.2.1 Metot Validasyonu

Bir ölçüm prosedürünün belirlenen amaçlara uygunluğunun objektif olarak test edilerek yazılı delillerle kanıtlanmasıdır.

Bir metodun performansını belirlemek için yapılan ölçme işlemleridir.

2.2.2 Metot Validasyonu İşleminin Amaçları

Doğru karar verebilmek için analitik ölçüm sonucunun doğru ve güvenilir (tekrarlanabilir) olması gerekmektedir.

Yapılan ölçümün belirlenen amaca uygun doğrulukta sonuç vermesi önemli bir ihtiyaçtır.

Bu ise analitik ölçüm yapan laboratuvarın belli koşulları yerine getirmesi ile mümkündür.

Bu doğrultuda metot validasyonu, metodun belirlenen amaca uygun olduğunu gösteren çalışma sonuçlarıdır.

Bir metotla yapılan ölçümün sonuçları laboratuvar koşulları, cihaz, kullanılan kimyasal madde, standart, operatör deneyimi gibi bir çok faktöre bağlıdır. Bu nedenle metodun ölçüm sonucuna etkileri belirlenmeli ve ölçülmelidir.

Bir metodun performansının belirlenen analiz ihtiyacına uygun olduğunu belirlemek ve göstermek için metot validasyonu yapılmalıdır.

2.2.3 Metot Validasyonu Ne Zaman Uygulanmalıdır

Metot validasyonu, herhangi bir metot bir laboratuvarda ilk defa uygulanacağı zaman, bir analiz için yeni metot geliştirildiği zaman, kullanmakta olan metotta değişiklik yapıldığı

zaman, valide edilmiş bir metot başka bir laboratuvarında kullanılacağı zaman veya farklı bir cihazla kullanılacağı zaman, ilk metodu karşılaştırmak için, kalite kontrol testleri sonunda metodun performansında zamanla bir değişme olduğu anlaşıldığında uygulanması gerekir.

2.2.4 Metot Validasyonu Strateji Planı

1. Validasyon protokolü ve validasyon için SOP hazırlanır.
2. Metodun uygulama amacı, kapsamı belirlenir.
3. Metodun performans parametreleri ve kriterleri belirlenir.
4. Validasyon deneyleri tanımlanır.
5. Kullanılacak cihazların performanslarının metot için yeterli olup olmadığı doğrulanır.
6. Kullanılacak maddelerin (kimyasal, standartlar) kalitesi belirlenir.
7. Validasyon öncesi ön deneyler yapılır.
8. Metot parametreleri ve kabul kriterleri ön deney sonucuna göre tekrar değerlendirilir.
9. Tüm validasyon deneyleri yapılır.
10. Metodun rutin kullanımı için SOP hazırlanır.
11. Tekrar validasyon için kriterler belirlenir.
12. Sistem uygunluğu testleri ve uygulama periyodu belirlenir (QC kontrol örneği belirlenir).
13. Validasyon deneyleri sonuçları raporlanır.

2.2.5 Validasyon Parametrelerinin Belirlenmesi

Validasyonu yapılacak metot performans parametreleri metodun uygulama amacına ve kapsamına bağlı olarak belirlenir.

Örneğin safsızlık analizi yapılacak bir metotta lineer ölçüm aralığının belirlenmesine gerek yoktur.

Metot validasyonuna başlamadan önce kullanılacak cihazın performansının standartla test edilmesi ve uygunluğunun saptanması gerekir.

Metot performansı ile ilgili hiçbir bilgi yoksa ön testler yapılarak metodun uygulama amacına uygunluğu kontrol edilir.

İlk test sonuçlarına göre metot performans kriterleri belirlenir.

2.2.6 Validasyon Araçları

Tekrarlanabilirlik için homojen test örneği veya QC örneği, doğruluk ve geri kazanım testi için sertifikalı referans madde (aynı matrikste olmalı), kalibrasyon standardı, gerekli kimyasal reaktifler (istenen özelliklerde), test örneğinden analiz amacıyla alınan kısmı olan örnek, analiz yapana kadar örnek hazırlamak için kullanılan tüm reaktifleri içeren reaktif körü çözeltisi, ölçülen bileşeni içermeyen örnek körü maddeleri gerekir.

Standart Eklenmiş Madde (Fortified Materials)

Standart eklenmiş madde/çözelti, örneğe analiz edilen bileşeni içeren madde eklenerek standart ekli örnek elde edilir. Standart ekleme işleminde eklenen maddenin bileşimi ve yapısı analiz edilecek örneğe mümkün olduğunca benzer yapı ve bileşimde olmalıdır.

Eklenen Madde (Spiked Materials)

Spike madde ile fortify madde biri birinin yerine kullanılmaktadır. Fortify madde eklenen analiz edilen bileşendir. Spike ise örnek eklenen herhangi bir madde olabilir, analiz edilen bileşen olması gerekmez.

Referans Madde

Referans madde, bir ölçümde referans olarak kullanılan maddedir. Bilinen saflıkta ve birleşimde herhangi bir kimyasal madde olabilir.

Sertifikalı referans madde ise referans maddeden farklı olarak değeri sertifikalanmış ve belirsizliği ile birlikte verilmiştir. Değeri tanınmış bir enstitü (Metroloji Enstitüsü) tarafından veya bir grup referans laboratuvarlar tarafından analiz edilerek sertifikalandırılmış referans maddelerdir.

2.2.7 Validasyon Deneyleri Sırası

Validasyon deneyleri için belli bir sıralama yoktur. Metoda ve validasyon parametrelerine bağlı olarak belirlenebilir. Kromatografi metodu için şu sıra kullanılabilir; standart örnekle seçicilik, pik alanı ve çıkış zamanı (RT) kesinliği, lineer ölçüm aralığı, LOQ, LOD, gerçek örnekle seçicilik, gerçeklik/doğruluk (farklı derişimlerde), metot sağlamlığı.

Metot validasyonu deneyleri yapılırken uygulanacak sistem uygunluğu testleri, kabul kriterleri, QC test örneği ve uygulama periyotları belirlenir. Metodun istatistiksel kontrol limitleri belirlenir.

2.2.8 Validasyon Raporu

Validasyon raporu şu bilgileri içermelidir; metodun uygulama amacı ve kapsamı, analiz edilen bileşen ve matriks, kullanılan reaktifler, standartlar ve özellikleri, QC kontrol madde/standartları ve özellikleri, emniyet kuralları, metot parametreleri, kritik metot parametreleri, kullanılan cihaz ve aletler, deney koşulları, örnek hazırlama detayları, sonuçların istatistiksel hesaplama yöntemleri, rutin analizde QC kontrol koşulları (Sistem uygunluk testleri), kabul edilebilir ölçüm belirsizliği, tekrar validasyon kriterleri, metot validasyonunu gerçekleştiren kişi.

2.2.9 Standart Metodun Validasyonu

Laboratuvar kullandığı her metodun valide edilmiş olduğunu yazılı belgelerle kanıtlamak zorundadır. Standart metotlar kullanılıyorsa, standart metodun validasyon sonuçlarının laboratuvarın analiz ihtiyaçlarına uygunluğu doğrulanmalıdır. Laboratuvarın metotta belirtilen performansı sağladığı doğrulanmalıdır. Standart metotta validasyon parametreleri ile ilgili yeterli bilgiler yoksa tam validasyon yapılmalıdır.

2.2.10 Metodun Tekrar Validasyonu

Bir metodun uygulama koşullarında veya kapsamında değişiklik olduğu zaman tekrar validasyonu gerekir. Metot ilk defa valide edilirken metodun sağlamlığı testlerinde metot parametrelerindeki değişikliğin metot performansına etkisi ölçülmeli ve hangi koşullarda yeniden validasyon yapılacağı belirlenmelidir. Metodun uygulama sınırları dışındaki değişiklikler için metodun yeniden valide edilmesi gerekir. Örneğin kolon çalışma sıcaklığı 30-40 °C için validasyon yapılmışsa ve parametre 45 °C olarak uygulanacaksa veya farklı bir matrikste analiz yapılacaksa yeniden validasyon gerekir.

2.2.11 Metot Validasyon Parametreleri

Spesifiklik, seçicilik, kesinlik, tekrarlanabilirlik, ara-tekrarlanabilirlik, doğruluk, lineerlik, ölçüm aralığı, tayin limiti (LOD), ölçüm limiti (LOQ), sağlamlık.

Spesifiklik/Seçicilik

Spesifiklik testinin amacı analiz edilen maddenin matriksin yanında doğru olarak ölçülüp ölçülemediğinin belirlenmesidir.

Kullanılan metodun veya ölçüm cihazının (dedektörün) o madde için spesifik olup olmamasına göre spesifiklik için deneyler yapmak gereklidir. Eğer kullanılan dedektör ölçülen madde için spesifik bir dedektör ise fazla deney yapmaya gerek yoktur. Matrikste bulunan girişim yapan bileşenlerin girişim etkisi incelenmelidir.

Analiz: Referans madde valide edilen metotla analiz edilerek bulunan sonuçlar sertifika değeri ile karşılaştırılır. Eğer referans madde yoksa analiz edilen örnek valide edilen metotla ve referans metotla analiz edilerek sonuçlar karşılaştırılır. Girişime neden olacak ve matrikste bulunan maddeler standart üzerine eklenerek girişime neden olup olmadığı kontrol edilir.

Hesaplama: Referans metotla ve valide edilen metotla elde edilen sonuçları girişim açısından karşılaştırılır. Matriksin girişime neden olup olmadığı belirlenir. Matriksin hangi derişimlerde ne kadar girişime neden olduğu belirlenir. Bu sonuçlara göre metotta gerekli önlemler belirlenir (Matriks eşleme, standart ekleme ile kalibrasyon, girişim önleyici eklenmesi gibi).

Tayin Limiti (Limit of Detection – LOD)

Tayin limiti örnekte ölçülebilen fakat kesin olarak miktarı belirlenemeyen en düşük miktardır. Örneğin sinyal olarak okunabildiği düşük derişimdir. Tayin limiti genellikle sinyal/gürültü oranının 3 katı olarak alınır.

Analiz: Kör örnek 10 kere ölçülür veya kör örneğe tayin limitine yakın derişimde örnek ilave edilir ve 10 okuma yapılır.

Hesaplama: Okumaların standart sapması hesaplanır. Tayin limiti $0 + 3s$ veya kör örneğe ilave edilen derişim $+ 3s$ olarak hesaplanır.

Ölçüm Limiti (Limit of Quantitation – LOQ)

Ölçüm limit kabul edilebilir dığrulukta ve tekrarlanabilirlikte ölçülebilen en düşük derişimdir. Kör örnek okumalarının standart sapmasının 5,6 veya 10 katı olarak hesaplanır.

Analiz: K r  rnek 10 kere  l l r veya k r örneğe tayin limitine yakın derişimde örnek ilave edilir ve 10 okuma yapılır.

Hesaplama: Okumaların standart sapması hesaplanır. Ölüm limiti 5s, 6s, 10s olarak hesaplanır.

LOD/LOQ Testi

Metot 1 (Kromatografik Metotlar İçin Uygulanabilir)

LOD ve LOQ için azalan konsantrasyonda standart hazırlanarak elde edilen kromatogram pik y kseklilĐi ve noise  l l rerek (S)inyal/(N)oise (gürültü) oranı hesaplanır. LOD S/N oranını   katı alınarak LOQ S/N oranının 10 katı alınarak hesaplanır.

Metot 2

LOD ve LOQ için yaklaşık beklenen LOD'nin   katı konsantrasyonda standart hazırlanarak elde edilen sinyal değerinden (kromatografik analizlerde alan, spektrofotometrik analizlerde absorbans) miktar hesaplanır.

LOD standart sapmanın 3 katı alınarak LOQ 10 katı alınarak hesaplanır. LOD standart sapmanın 3 katı alınarak LOQ 10 katı alınarak hesaplanır.

Metot 3

Bu yöntemde LOD ve LOQ için azalan derişimlerde standart hazırlanarak elde edilen sonuçların % RSD'si hesaplanır. Belli bir % RSD tekrarlanabilirlikte  l lembilen miktar LOQ olarak hesaplanır.

Ölüm Aralığı ve Lineer Aralık

Ölüm aralığı metodun uygulama aralığını belirler. Herhangi bir aralık olabilir. Metot valide edilirken validasyon deneyleri bu aralık göz önünde bulundurulur planlanır.

Örneğin tekrarlanabilirlik çalışması tüm ölüm aralığını kapsayacak Şekilde belirlenmelidir.

Lineer aralık ise kalibrasyon işleminin lineer olduğu derişim aralığıdır. Lineer aralık metot ölüm aralığından daha dar olabilir.

Lineer aralık için normal analizde ölçülen en düşük miktarın % 20 altından, ölçülen en yüksek miktarın % 20 üstüne kadar bir aralıkta kalibrasyon eğrisi oluşturulur. Safsızlık analizinde ise ölçülen nominal miktarın 0.05 katı ile 2.5 katı arasında kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır. Kalibrasyon eğrisinin en alt limiti LOQ değeri olabilir.

Lineer Ölçüm Aralığı

Ölçüm aralığında derişim/sinyal bağıntısının lineer olduğu derişim aralığıdır.

Lineer ölçüm aralığını belirlemek için artan derişimde 6 kalibrasyon standardı hazırlanarak ölçüm yapılır.

Derişime karşılık okunan sinyal grafiğe geçirilerek lineer bölge belirlenir.

Kalibrasyon doğrusunun korelasyon katsayısı ve Residual Standart sapması hesaplanır.

Doğruluk (Accuracy)

Bir ölçüm cihazının veya metodun ölçüm sonucunun gerçek değere ve birbirlerine yakınlığını ifade etmek için kullanılır.

Doğruluk niteleyici bir kavramdır ve rakamsal olarak verilmemelidir.

Doğruluğun iki bileşeni vardır:

Gerçeklik: Gerçek değere yakınlığın ölçüsüdür. Bir metodun sistematik hatası (bias) doğruluğun gerçeklik bileşenini oluşturur.

Tekrarlanabilirlik: Ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsüdür. Bir metodun rastgele hatası ise tekrarlanabilirlik bileşenini oluşturur.

Sistematik hata gerçek değere yakınlığın ölçüsüdür. Mutlak hata veya rölatif (% hata) olarak ifade edilir.

Kesinlik (precision) ölçüm sonuçlarını birbirlerine yakınlığının ölçüsüdür ve ölçüm sonuçlarının ortalama değer etrafındaki dağılımını gösterir. Kesinlik standart sapma veya % RSD olarak ifade edilir.

Gerçeklik

Bir metodun sistematik hatasını belirlemek için analizi bilinen matriks referans madde kullanılarak analiz yapılır. Bulunan sonuçtan metodun sistematik hatası hesaplanır. Sistematik hata analiz edilerek düzeltme uygulanıp uygulanmayacağına karar verilir. Düzeltme uygulanacaksa düzeltme faktörü hesaplanır.

Referans madde mevcut değilse metot sonucu sistematik hatası bilinen (sıfır sistematik hatalı) referans metot sonuçları ile karşılaştırarak sistematik hata hesaplanır.

Gerçekliğin ölçümü, ölçüm sonucu ortalaması ile gerçek değer (referans değer) arasındaki fark hesaplanarak bulunur. Bu fark ölçümün sistematik hatasıdır.

Tekrarlanabilirlik

Bir metodun; aynı laboratuvarında, aynı cihazla, aynı kişi tarafından kısa zaman aralığında yaptığı ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsüdür.

Bir metodun aynı laboratuvarında, farklı cihazla, farklı kişi tarafından, geniş zaman aralığında (farklı günlerde) yaptığı ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsü ise Ara-tekrarlanabilirliği ifade eder.

Bir metodun; farklı laboratuvarında, farklı cihazla, farklı kişi tarafından, farklı kimyasallar kullanılarak, farklı günlerde yaptığı ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsü ise tekrar üretilebilirliği ifade eder.

Tekrarlanabilirlik Kesinliği

Aynı analizi yapan, aynı cihaz, aynı laboratuvarında kısa zaman aralığında yapılan ölçüm sonuçlarının standart sapması hesaplanır.

Ölçüm aralığında farklı derişimlerde (en az üç farklı derişimde) yapılmalıdır.

Her derişim için standart sapma veya rölatif standart sapma olarak (%RSD) hesaplanır.

Tekrar Üretilirlik Kesinliği

Analizi yapan kişi, farklı cihaz, farklı laboratuvar ve farklı günlerde elde edilen sonuçların standart sapması olarak hesaplanır.

Tekrar üretilirlik hangi değişken için yapılıyorsa o değişken için hesaplanır.

Her derişim için standart sapma veya rölatif standart sapma olarak (%RSD) hesaplanır.

Hassasiyet (Sensitivity)

Bir ölçüm cihazının veya metodun hassasiyeti o metot veya cihazla yapılacak analizin en düşük tayin sınırını belirler. Birim miktar için cihazın verdiği sinyal büyüklüğüdür.

Kromatografik analizlerde Respons faktörü olarak ifade edilir.

Kalibrasyon grafiğinin eğiminden hesaplanabilir. Kalibrasyon doğrusunun eğimi sistemin hassasiyetini verir.(Abs/Miktar)

Metot Sağlamlığı (Ruggedness / Robustness)

Metodu uygularken koşullardaki değişimin analiz sonucuna etkisinin ölçüsüdür.

Bir metot koşullardaki ufak değişimlerden ne kadar az etkileniyorsa o kadar sağlamdır.

Metot geliştirme sırasında metot parametrelerinin analiz sonucuna etkisi araştırılmalı ve belirlenmelidir.

Metot sağlamlığı; bir metodun, farklı laboratuvar, farklı cihazla, farklı kişi tarafından, farklı kimyasallar kullanılarak, farklı günlerde uygulanması sonucu tekrarlanabilirliğin ölçüsüdür.

Metot parametrelerinde rutin işlem sırasındaki ufak değişikliklerin (sıcaklık, pH, vs) analiz sonucuna etkisi ne kadar az ise metot o kadar sağlamdır.

Sağlamlık testi için metot performansını etkileyen parametreler belirlenir. Her bir parametrenin ölçüm sonucu doğruluğuna, kesinliğine etkisi sistematik olarak belirlenir. Her parametrenin ölçüm sonucu ortalamasına etkisi hesaplanır. Elde edilen sonuçlara göre metodu

rutin uygulama sırasında kontrol altında tutmak için uygun 'kalite kontrol' örneği belirlenir ve metodu kullanım sırasında bu madde de analiz edilir.

Geri Kazanım (Recovery)

Kimyasal ölçümde gerçek değerın ölçülmesi uygulanan metoda bağımlı olarak değişim gösterir.

Deneysel işlemler esnasında çeşitli nedenlerle bir kayıp oluşur. Bu kayıp miktarının oranını ve belirsizliğini hesaplamak gerekir.

Kayıp miktarı metodun geri kazanım oranı olarak ifade edilir.

Bir metodun geri kazanım oranı için üç farklı geri kazanım bileşeni göz önüne alınmalıdır.

R_m : Metot geri kazanım, R_s : Spesifik örnek analizinden dolayı geri kazanım, R_{rep} : Spike edilen örnek gerçek örneğin farklı oluşunun neden olduğu geri kazanım

Toplam geri kazanım $R = R_m \cdot R_s \cdot R_{rep}$

Geri kazanım; sertifikalı referans madde ile, 'SPIKE' yöntemi ile ve referans metotla analiz edilerek belirlenir.

Sertifikalı Referans Madde ile Geri Kazanım

Temsili referans madde mevcutsa: R_m referans madde analiz edilir ve bulunan değerin referans madde değerine oranı geri kazanım oranıdır.

$$R_m = C_{obs} / C_{CRM}$$

C_{obs} : Bulunan konsantrasyon değeri, C_{CRM} : Referansın konsantrasyon değeri

SPIKE Yöntemi ile Geri Kazanım

Temsili referans madde mevcut değilse spike yöntemi ile geri kazanım oranı bulunabilir. Analiz edilecek maddeyi içermeyen matriks madde üzerine belli oranda standart eklenerek analiz edilir.

$$R_m = C_{obs} / C_{spike}$$

C_{obs} : Bulunan konsantrasyon değeri, C_{spike} : Spike konsantrasyon değeri

Analiz edilecek maddeyi içermeyen matriks madde yoksa örnek üzerine belli oranda standart eklenerek analiz edilir.

$$R_m = (C_{obs} - C_{smp}) / C_{spike}$$

C_{smp} : Örneğin konsantrasyon değeri

Referans Metotla Geri Kazanım

Analiz rneği belirsizliği bilinen referans metotla analiz edilerek geri kazanım oranı bulunabilir. Analiz rneği aday metot ve referans metotla analiz edilir.

$$R_m = C_{met} / C_{ref}$$

C_{met} : Metotla bulunan miktar, C_{ref} : Referans metotla bulunan miktarı

Metot Geri Kazanım Yüzdesi

Metot geri kazanım yüzdesi metot ve örnek geri kazanım yüzdelerinin çarpımı olarak hesaplanır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 PRENSİP

Gıda maddelerinde bulunabilecek pestisitlerin miktarının tayini için AOAC Official Method 17th. Ed. (2000) Organochlorine and Organophosphorus Pesticide Residues General Multiresidue Method 970.52 seçilmiş ve bu belgede gösterilen çalışmalar Specht, W. Tilkes metoduna göre gereken noktalarda modifiye edilerek, metod valide edilmiştir (Clifton v.d., 1996, Leicht v.d., 1977, Official Methods of Analysis, 1995, Specht v.d., 1980).

Yapılan çalışmalarla, metodun tekrarlanabilirliği (repeatability), seçiciliği (selectivity, specificity), doğrusallığı (linearity), geri kazanımı (Recovery), stabilitesi (Stability), Tayin Limiti (LOD) ve Ölçüm Limiti (LOQ) belirlenmiştir.

3.2 KULLANILAN REFERANS MALZEMELER

3.2.1 Organoklorlu Pestisit Referans Malzemeleri

Gamma-HCH (Lindane) Referans Malzemesi

Adı	: gamma-HCH
Molekül Ağırlığı	: 290.8
Kapalı Formülü	: C ₆ H ₆ Cl ₆
Kaynağı	: Dr. Ehrenstorfer GmbH
Seri No.	: C 14073000
Lot No.	: 00628
Sertifika	: dd.03.07.2000 (Düzenleyen Dr. J.Heidrich)
Saklama şartı	: 20°C

Dieldrin Referans Malzemesi

Adı	: Dieldrin
Molekül Ağırlığı	: 380.93
Kapalı Formülü	: C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O
Kaynağı	: Dr. Ehrenstorfer GmbH
Seri No.	: C 12590000
Lot No.	: 90614

Sertifika : dd.19.07.1999 (Düzenleyen Dr. J.Heidrich)
Saklama şartı : 20°C

3.2.2 Organofosforlu Pestisit Referans Malzemeleri

Diazinon Referans Malzemesi

Adı : Diazinon
Molekül Ağırlığı : 304.35
Kapalı Formülü : $C_{12}H_{21}N_2O_3PS$
Kaynağı : Dr. Ehrenstorfer GmbH
Seri No. : C 12210000
Lot No. : 30612
Sertifika : dd.13.06.2003 (Düzenleyen Dr. J.Heidrich)
Saklama şartı : 4°C

Malathion Referans Malzemesi

Adı : Malathion
Molekül Ağırlığı : 330.36
Kapalı Formülü : $C_{10}H_{19}O_6PS_2$
Kaynağı : Dr. Ehrenstorfer GmbH
Seri No. : C 14710000
Lot No. : 20920
Sertifika : dd.27.09.2002 (Düzenleyen Dr. J.Heidrich)
Saklama şartı : 4°C

3.3 KULLANILAN ALETLER VE ALET ŞARTLARI

Teraziler	: Sartorius LP 1200 S (GL/C-021.03) Sartorius AC 211 S (GL/C-021.04) Sartorius BP 221 S (GL/C-021.02)
Blender	: Waring 32BL80 Commercial Blendor (GL/C-028)
Cam Malzemeler	: Isolab, Class A
Su Destilasyon Sistemi	: Schott Gerate (GL/C-037)
Su Banyosu	: Kermanlar
Diluter	: Hamilton Microlab 500 series (GL/C-002)
LC Pump	: Shimadzu LC-6A Liquid Chromatograph (GL/C-004.01)
Enjeksiyon Bloğu	: Rheodyne 7125 (GL/C-004.03)
Dedektör	: Knauer (GL/C-004.04)
İntegratör	: Spectra-Physics Chromjet (GL/C-004.05)
GC Sistemi	: Agilent 6890N Network GC System (GL/C-007)

Organoklorlu Pestisitler için Yapılan Çalışmalarda:

Taşıyıcı gaz	: He
Enjeksiyon Hacmi	: 1 µl
Sıcaklık (Fırın)	: 70 °C, 2.0 dak., 25 °C/dak. → 150 °C – 0.00 dak., 3 °C/dak. → 200 °C – 0.00 dak., 8 °C/dak. → 280°C – 10.00 dak.
Inlet	: Split/Splitless inlet, Mode: Splitless Sıcaklık; 250°C, Basınç; 28.64 psi
Kolon	: HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane, Capillary (30.0 m x 250µm x 0.25µm)
Dedektör	: Micro-cell Electron Capture Dedector Sıcaklık; 250°C, Make up Flow; const make up, Flow; 60.0 ml/dak.,

Organofosforlu Pestisitler için Yapılan Çalışmalarda:

Taşıyıcı gaz	: He
Enjeksiyon Hacmi	: 1 µl
Sıcaklık (Fırın)	: 70 °C, 2.0 dak., 25 °C/dak. → 150 °C – 0.00 dak., 3 °C/dak. → 200 °C – 0.00 dak., 8 °C/dak. → 280°C – 10.00 dak.
Inlet	: Split/Splitless inlet, Mode: Splitless Sıcaklık; 280°C, Basınç; 29.90 psi
Kolon	: HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane, Capillary (30.0 m x 250µm x 0.25µm)
Dedektör	: Nitrogen-Phosphorus Dedector Sıcaklık; 300°C, H ₂ flow; 3.0 ml/dak., Air flow; 60.0 ml/dak. Make up Flow; const make up, flow; 4.0 ml /dak.

3.4 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler

KİMYASAL MADDELER	ÜRETİCİ FİRMA	KATALOG No.	LOT No.	KALİTE
Asetonitril (CH ₃ CN)	Merck	1.13358.2500	I115458	preparatif kromatografi
Petrol Eteri	JT Baker	8115	O316910003	Baker Analizli
Sodyum Sülfat (Na ₂ SO ₄)	Merck	1.06649.0500	F1224249	Susuz, genel kalıntı analizi için
Sodyum klorür (NaCl)	JT Baker	0278	O234410012	Baker Analizli
İzooktan	Merck	1.04717.2500	I086317	Sıvı kromatografi
Etil Asetat	Merck	1.00864.2500	K31830364	Ekstra Saf
Sikloheksan	Merck	1.02832.2500	K31937032	Ekstra Saf

3.5 ÇÖZELTİLER

3.5.1 Doymuş Tuz Çözeltisi

2-3 g NaCl 10 ml Su ile çözüldü.

3.5.2 Ekstraksiyon Çözeltisi

200 ml CH₃CN

50 ml hacim Su ile karıştırıldı.

3.6 PESTİSİT REFERANS MALZEME ÇÖZELTİLERİ'nin HAZIRLANMASI

Aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır.

3.6.1 Organoklorlu Pestisit Referans Malzeme Çözeltileri

Pestisit Referans Malzeme Stok Çözeltileri

Dr. Ehrenstorfer GmbH'den temin edilen ve kapalı cam şişelerde bulunan Gamma-HCH (Lindane) ve Dieldrin pestisitlerinden ayrı ayrı 10.0'ar mg tartıldı ve kantitatif olarak 10.0 ml'lik ölçülü bir balona alındı. İsooktanla hacimine tamamlandı ve Referans Malzeme Stok Çözeltileri olarak kullanıldı.

Pestisit Mix Ref. Malzeme Ara Stok Çözeltisi (10.0 ppm)

Ayrı ayrı ölçülü balonlar içerisindeki İsooktanda çözünmüş 1000.0 mg/L (1000 ppm) Gamma-HCH (Lindane) ve Dieldrin Referans Standard Stok Çözeltilerinden, ayrı ayrı 100.0 µl kantitatif olarak 10.0 ml'lik bir ölçülü balona alındı. Hacim, İsooktan ile tamamlandı.

Pestisit Mix Ref. Standard Malzeme Çözeltileri (10 ppb, 25 ppb, 50 ppb, 75 ppb, 100 ppb)

10.0 ml'lik ölçülü balonlara diluter ile 10 µl, 25 µl, 50 µl, 75 µl, 100 µl Pestisit Mix Referans Standard Ara Stok Çözeltisi alındı. Ölçülü balonların hacmi, İsooktan ile 10 ml'ye tamamlandı.

3.6.2 Orgafosforlu Pestisit Referans Malzeme Çözeltileri

Pestisit Referans Malzeme Stok Çözeltileri

Dr. Ehrenstorfer GmbH'den temin edilen ve kapalı cam şişelerde bulunan Diazinon ve Malathion pestisitlerinden ayrı ayrı 10.0'ar mg tartıldı ve kantitatif olarak 10.0 ml'lik ölçülü bir balona alındı. İsooktanla hacmine tamamlandı ve Referans Malzeme Stok Çözeltileri olarak kullanıldı.

Pestisit Mix Ref. Malzeme Ara Stok Çözeltisi (10.0 ppm)

Ayrı ayrı ölçülü balonlar içerisindeki İsooktanda çözünmüş 1000.0 mg/L (1000 ppm) Diazinon ve Malathion Referans Standard Stok Çözeltilerinden, ayrı ayrı 100.0 µl kantitatif olarak 10.0 ml'lik bir ölçülü balona alındı. Hacim, İsooktan ile tamamlandı.

Pestisit Mix Ref. Malzeme Çalışma Çözeltileri (50 ppb, 100 ppb, 200 ppb, 300 ppb, 400 ppb)

10.0 ml'lik ölçülü balonlara diluter ile 50 µl, 100 µl, 200 µl, 300 µl, 400 µl Pestisit Mix Referans Standard Ara Stok Çözeltisi alındı. Ölçülü balonların hacmi, İsooktan ile 10 ml'ye tamamlandı.

3.7 ÖRNEK ÇÖZELTİSİNİN HAZIRLANMASI

- a) 100 g Örneğe,
200 ml CH₃CN
50 ml H₂O ilave edildi.
- b) 2 dakika süreyle yüksek hızda blender'da parçalandı.
- c) 12 cm'lik Büchner hunisinden filtre edildi. Filtrat hacmi kaydedildi (F).
- d) Filtrat 1 L'lik ayırma hunisine aktarıldı.
- e) Filtratın bulunduğu 1 L'lik ayırma hunisine 100 ml Petrol Eter'i ilave edildi. 1-2 dakika şiddetle çalkalandı.
- f) 10 ml doymuş NaCl çözeltisi ve 600 ml su ilave edildi. 30 – 45 saniye yatay pozisyonda şiddetle çalkalandı. Fazların ayrılması beklendi. Sulu faz olan alt faz atıldı.
- g) Solvent fazı iki defa 100 ml su ile yıkandı. Yıkama suları atıldı.
- h) Solvent fazı cam kapaklı bir mezüre alındı. Hacmi kaydedildi (P). ~5 g susuz Na₂SO₄ (anhydr) ilave edildi, kuvvetli bir şekilde çalkalandı.
- i) Ekstrakt içindeki Na₂SO₄ kaba filtre kağıdı ile süzüldü.
- j) Ekstrakt Kuderna – Danish konsantratörü ile konsantre edildikten sonra temizleme işlemi gerçekleştirildi.

3.8 ÖRNEK EKSTRAKTI'nın TEMİZLENMESİ ve PESTİSİTLER'in ELÜSYONU

- a) 2 – 3 ml'ye konsantre edilmiş olan ekstrakt, üzerine toplam hacim 5 ml'yi geçmeyecek şekilde mobil faz eklenerek bir enjektöre alındı ve daha önceden GPC Calibration Mix'i ile pestisitlerin elüsyon zamanları belirlenmiş olan Gel Permeation kolonuna verildi.
- b) Pestisitlerin elüsyon zamanlarına göre elüat, mobil faz akış hızı 5 ml/dak. olacak şekilde Kuderna – Danish konsantratörü balonuna toplandı.
- c) Elüat ~2 ml olacak şekilde konsantre edildi ve kuruluğa kadar azot altında buharlaştırıldı.
- d) Kuru madde 1 ml İsooktan içerisinde çözüldü (**Örnek Enjeksiyon Çözeltisi**).

4. SONUÇLAR

4.1 DOĞRUSALLIK ÇALIŞMALARI (Linearity Studies)

4.1.1 Organoklorlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları

10 ppb, 25 ppb, 50 ppb, 75 ppb, 100 ppb konsantrasyonlarında

Pestisit içeren Mix Referans Malzeme Çalışma Çözeltileri kullanılarak yapılan enjeksiyonlardan sonra elde edilen Kalibrasyon Eğrileri'nin Bağlantı Katsayıları – r^2 – (Correlation coefficient) hesaplanmış ve elde edilen her bir Kalibrasyon Eğrisi için $r^2 > 0.999$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.1 Kalibrasyon Eğrileri'nin Bağlantı Katsayıları (r^2) (Correlation coefficient)

Parametreler	Lindane	Dieldrin
Korelasyon Katsayısı (r^2)	0,99973	0,99990
Eğim	288.74137	324.06384
y-intercept	- 352.13105	- 129.2739

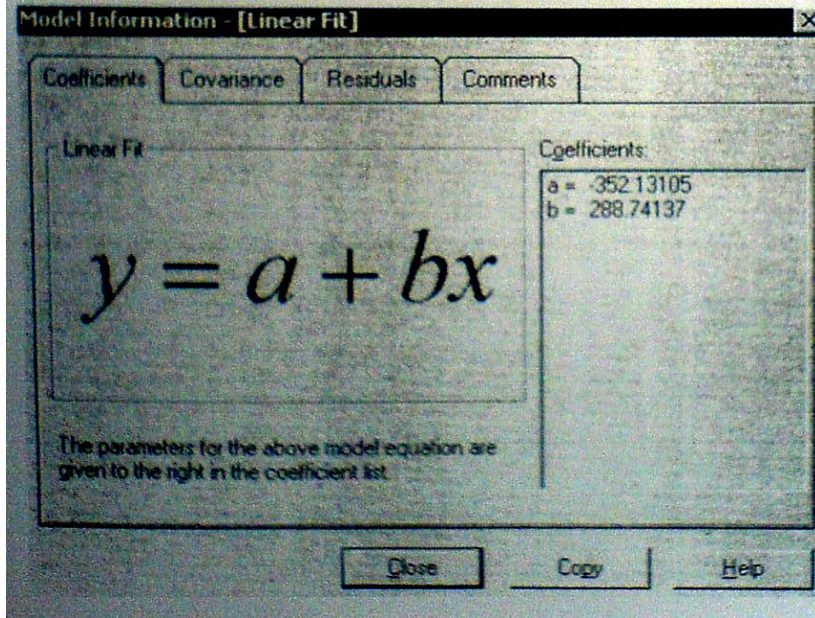
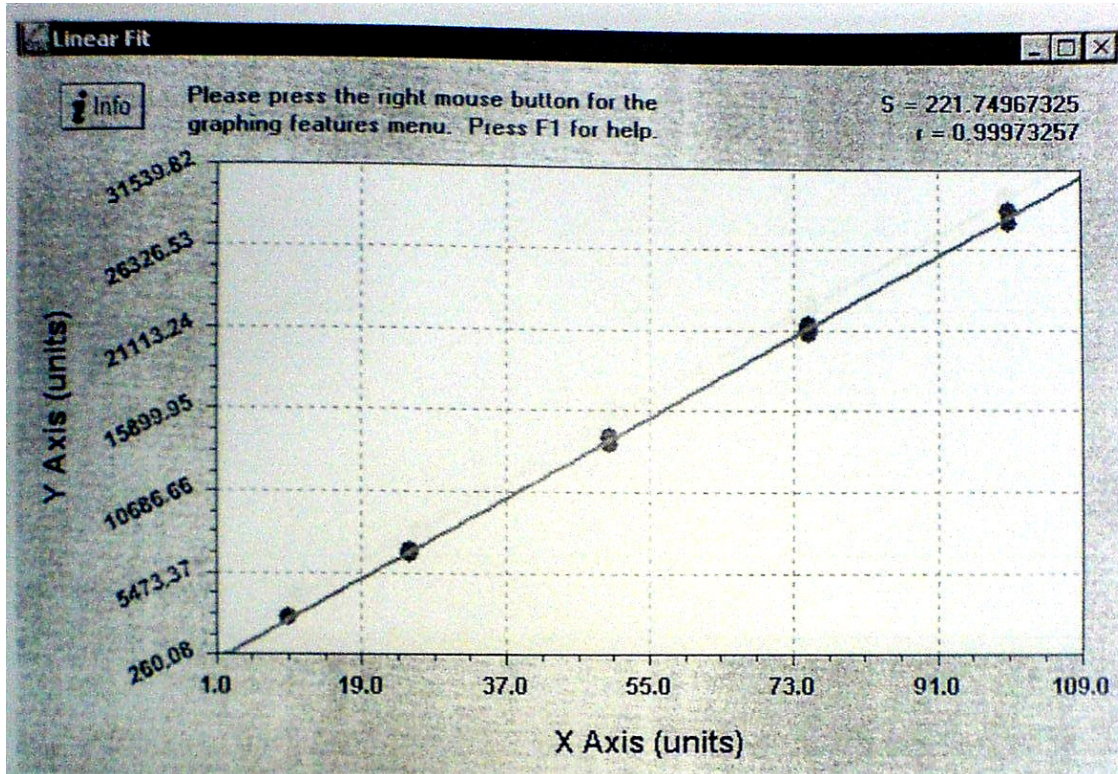
4.1.2 Organofosforlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları

50 ppb, 100 ppb, 200 ppb, 300 ppb, 400 ppb konsantrasyonlarında

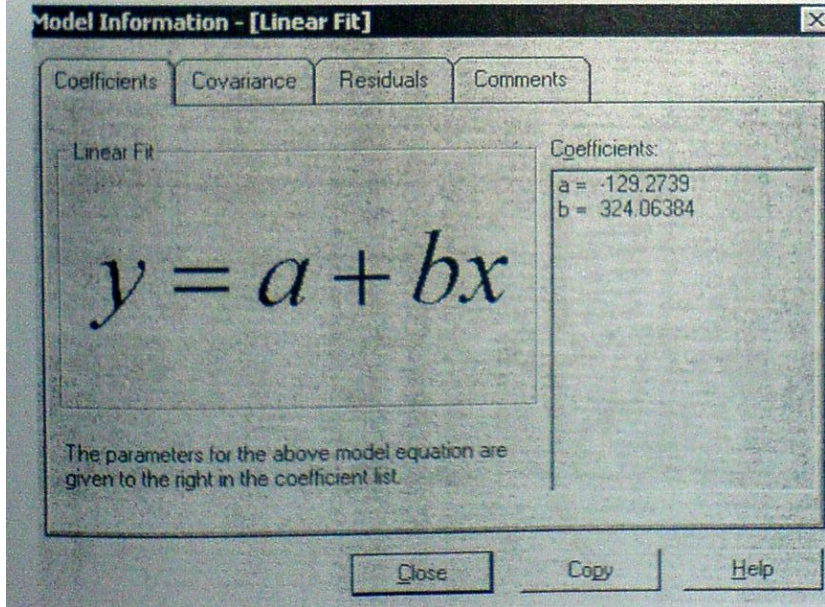
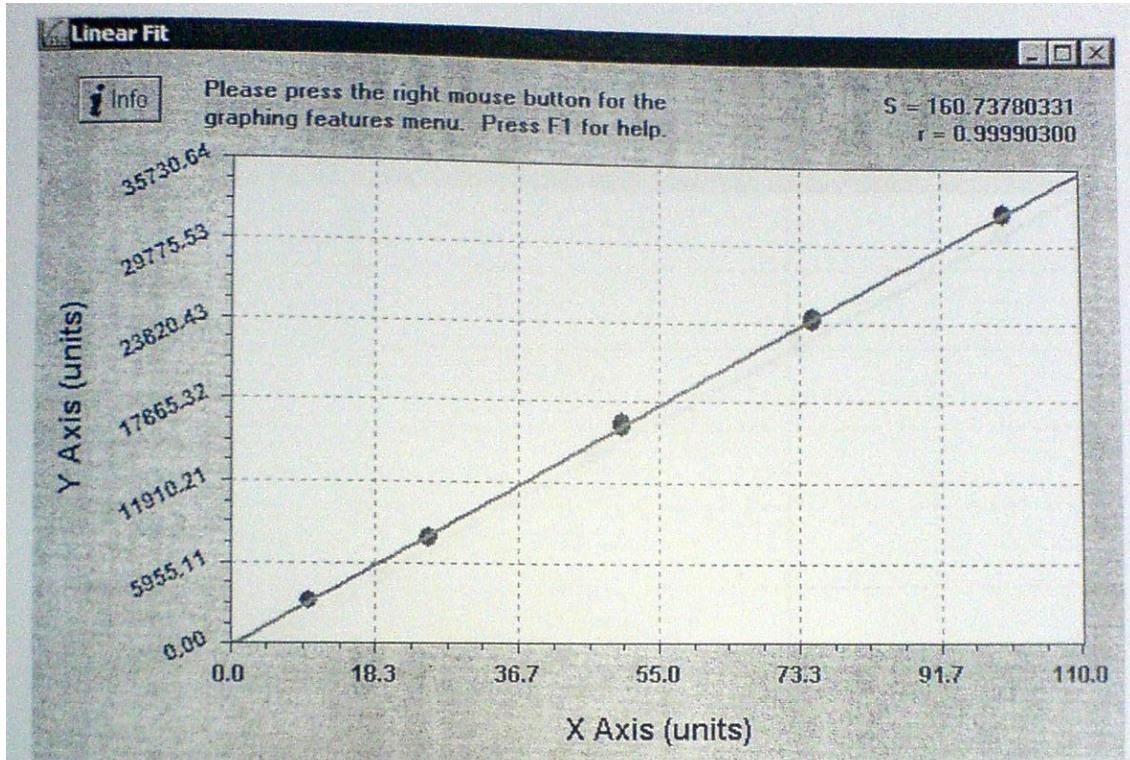
Pestisit içeren Mix Referans Standard Çalışma Çözeltileri kullanılarak yapılan enjeksiyonlardan sonra elde edilen Kalibrasyon Eğrileri'nin Bağlantı Katsayıları – r^2 – (Correlation coefficient) hesaplanmış ve elde edilen her bir Kalibrasyon Eğrisi için $r^2 > 0.996$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.2 Kalibrasyon Eğrileri'nin Bağlantı Katsayıları (r^2) (Correlation coefficient)

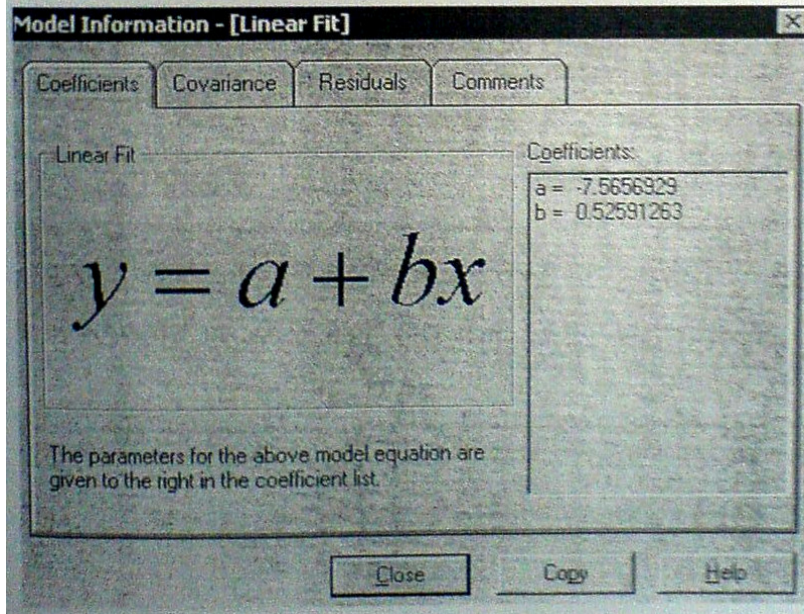
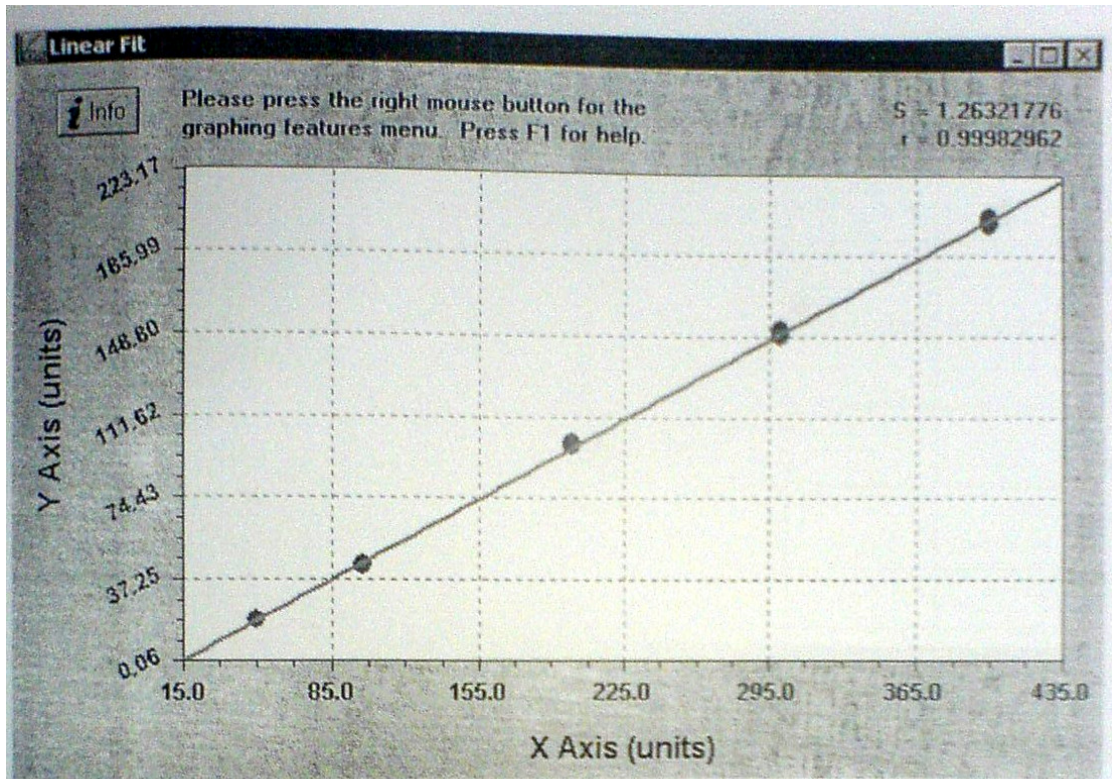
Parametreler	Diazinon	Malathion
Korelasyon Katsayısı (r^2)	0,99983	0,99603
Eğim	0.525913	0.161095
y-intercept	- 7.56569	- 2.04642



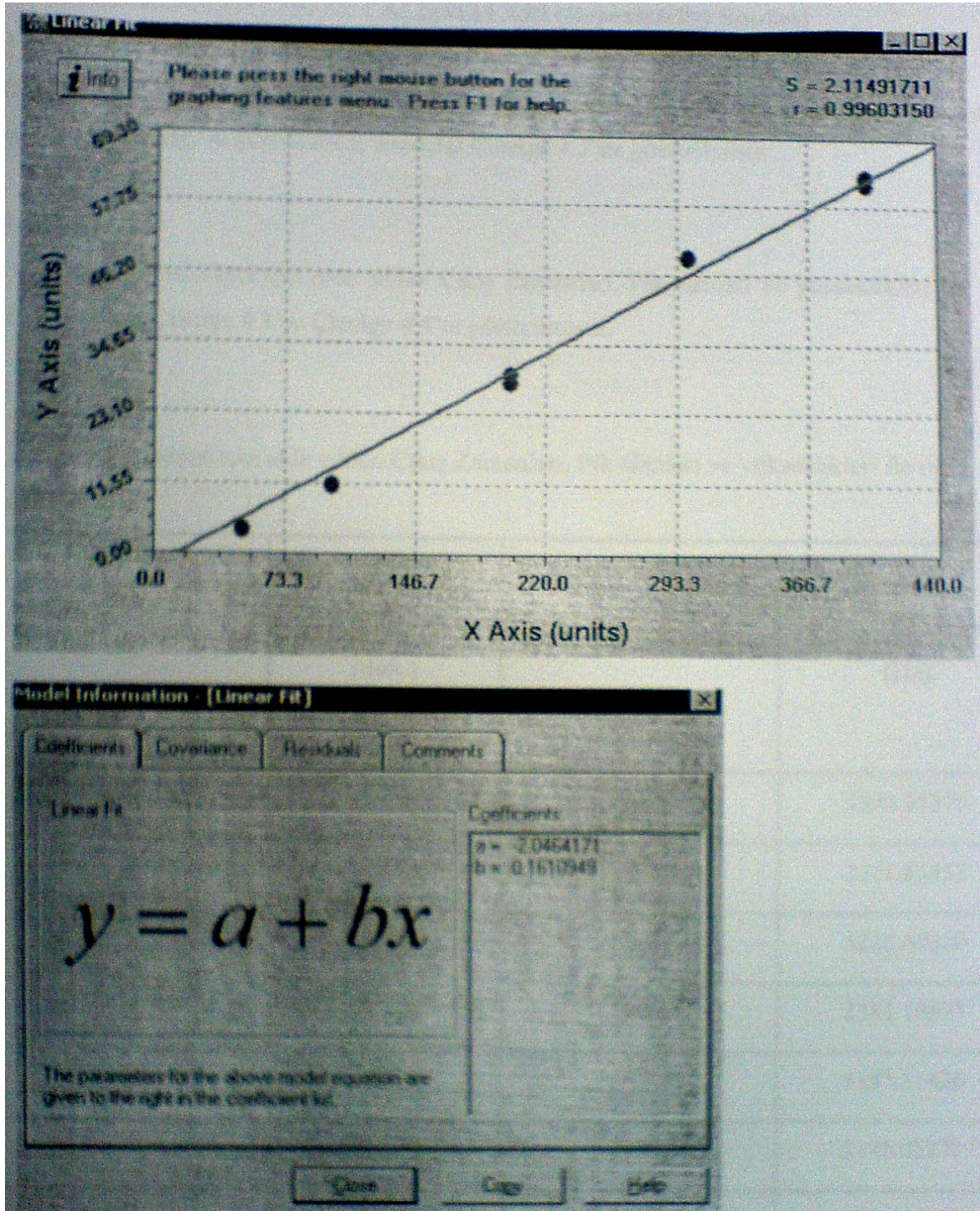
Şekil 4.1 Lindane kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2 Dieldrin kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.3 Diazinon kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.4 Malathion kalibrasyon eğrisi

4.2 TEKRARLANABİLİRLİK ÇALIŞMALARI (Repeatability Studies)

4.2.1 Organoklorlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları

Organoklorlu Pestisit Referans Malzeme Çalışma Çözeltisi 50 ppb'den 1 µL'lik 6 enjeksiyon yapıldı. Bu şekilde değerlendirilen sonuçlar Çizelge 4.3'de gösterilmiştir.

Sonuçlar:

Organoklorlu Pestisitler için elde edilen Çıkış Zamanları, Pik alanları ve yükseklikleri ile ilgili sonuçlar Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.3 Lindane için elde edilen Çıkış Zamanları, Pik alanları ve yükseklikleri ile ilgili sonuçlar

Lindane	Çıkış Zamanı (dak.)	Pik Alanı (Hz*s)	Pik Yüksekliği (Hz)
Enjeksiyon			
1	13.414	11643.2	2306.35376
2	13.412	11906.9	2221.63452
3	13.411	11796.5	2226.40820
4	13.411	11860.4	2283.16675
5	13.411	11611.0	2187.11426
6	13.410	12117.0	2195.03271
Ortalama	13.411	11822.5	2236.61837
SD	0.00152	185.92423	48.03866
% RSD	0.011	1.57263	2.14783

Çizelge 4.4 Dieltrin için elde edilen Çıkış Zamanları, Pik alanları ve yükseklikleri ile ilgili sonuçlar

Dieldrin	Çıkış Zamanı (dak.)	Pik Alanı (Hz*s)	Pik Yüksekliği (Hz)
Enjeksiyon			
1	23.781	15012.6	3449.69849
2	23.781	15038.2	3344.07349
3	23.777	15050.8	3408.33032
4	23.777	14981.0	3383.43701
5	23.781	15109.3	3253.34229
6	23.782	15049.8	3314.65820
Ortalama	23.780	15040.3	3358.92330
SD	0.00233	43.01149	70.15608
% RSD	0.00978	0.285976	2.08865

4.2.2 Organofosforlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları

Organofosforlu Pestisit Referans Malzeme Çalışma Çözeltisi 200 ppb'den 1 µL'lik 6 enjeksiyon yapıldı. Bu şekilde değerlendirilen sonuçlar Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.

Sonuçlar:

Organofosforlu Pestisitler için elde edilen Çıkış Zamanları, Pik alanları ve yükseklikleri, ile ilgili sonuçlar Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.5 Diazinon için elde edilen Çıkış Zamanları, Pik alanları ve yükseklikleri, ile ilgili sonuçlar

Diazinon	Çıkış Zamanı (dak.)	Pik Alanı (pA*s)	Pik Yüksekliği (pA)
Enjeksiyon			
1	14.534	81.55683	18.05318
2	14.537	80.75258	17.15242
3	14.537	80.37691	16.89244
4	14.540	81.23580	16.45213
5	14.541	80.53876	16.49533
6	14.541	81.18227	16.39672
Ortalama	14.538	80.94053	16.90704
SD	0.00271	0.456038	0.634183
% RSD	0.019	0.563424	3.75100

Çizelge 4.6 Malathion için elde edilen Çıkış Zamanları, Pik alanları ve yükseklikleri, ile ilgili sonuçlar

Malathion	Çıkış Zamanı (dak.)	Pik Alanı (pA*s)	Pik Yüksekliği (pA)
Enjeksiyon			
1	18.895	5.94437	1.07776
2	18.899	5.91318	1.11799
3	18.898	6.02520	1.10503
4	18.888	5.86192	1.02900
5	18.893	5.98001	0.946105
6	18.889	5.87034	1.10762
Ortalama	18.894	5.93250	1.06392
SD	0.00460	0.0635754	0.0660532
% RSD	0.024	1.07165	6.20847

4.3 SEÇİCİLİK ÇALIŞMALARI (Selectivity – Specificity Studies)

4.3.1 Organoklorlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları

- a) Lindane ve Dieldrin içermeyen bir Elma Örneği ile yapılan çalışmada, Lindane ve Dieldrin'in bağıl çıkış zamanlarında yabancı pikler görülmedi.
- b) Metot blank çalışması yapıldı. Lindane ve Dieldrin'in bağıl çıkış zamanlarında yabancı pikler görülmedi.
- c) Enjeksiyonda çözücü olarak kullanılan İsooktanın, Lindane ve Dieldrin piklerinin bağıl çıkış zamanlarında bir pik vermediği görüldü.

4.3.2 Organofosforlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları

- a) Diazinon ve Malathion içermeyen bir Elma Örneği ile yapılan çalışmada, Diazinon ve Malathion'un bağıl çıkış zamanlarında yabancı pikler görülmedi.
- b) Metot blank çalışması yapıldı. Diazinon ve Malathion'un bağıl çıkış zamanlarında yabancı pikler görülmedi.
- c) Enjeksiyonda çözücü olarak kullanılan İsooktanın, Diazinon ve Malathion piklerinin bağıl çıkış zamanlarında bir pik vermediği görüldü.

4.4 GERİ KAZANIM ÇALIŞMALARI (Recovery Studies)

4.4.1 Organoklorlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları

Elmada bulunabilecek organoklorlu pestisitler için orta konsantrasyon değeri olarak 50 ppb (% 100) olarak kabul edilmiş ve bundan % 50 yüksek konsantrasyonda (75 ppb) ve % 50 düşük konsantrasyonda olan (25 ppb) örnekler aşağıda belirtilen şekilde hazırlanmıştır.

- a) Farklı 2 analist, farklı tarihlerde aşağıda gösterilen şekilde spike yapılmış örnekleri hazırladı.
- b) Lindane ve Dieldrin içermediği bilinen Elma Örneği'nden (öğütülmüş) 1 mg hassasiyetle alınan 100 g'lık porsiyonlara,
 - i) 1.0 mL, 25 ppb Lindane – Dieldrin Mix Referans Malzeme Çalışma Çözeltisi ile spike yapıldı. Bu şekilde 25 ppb Lindane – Dieldrin içeren (spiked) örnekler elde edildi.
 - ii) 1.0 mL, 50 ppb Lindane – Dieldrin Mix Referans Malzeme Çalışma Çözeltisi ile spike yapıldı. Bu şekilde 50 ppb Lindane – Dieldrin içeren (spiked) örnekler elde edildi.
 - iii) 1.0 mL, 75 ppb Lindane – Dieldrin Mix Referans Malzeme Çalışma Çözeltisi ile spike yapıldı. Bu şekilde 75 ppb Lindane – Dieldrin içeren (spiked) örnekler elde edildi.
- b) Her bir analistin hazırladığı spike yapılmış örnek sayıları aşağıda gösterilmiştir.
 - i) 25 ppb Lindane – Dieldrin içeren (spiked) örnekten her 2 analist 2' şer adet
 - ii) 50 ppb Lindane – Dieldrin içeren (spiked) örnekten her 2 analist 2' şer adet
 - iii) 75 ppb Lindane – Dieldrin içeren (spiked) örnekten her 2 analist 2' şer adet
- c) Her bir analist hazırladığı spike yapılmış örnekleri farklı tarihlerde analiz ederek içerdikleri Lindane – Dieldrin miktarlarını tayin etti.
- d) Elde edilen bulguların ortalaması üzerinden yapılan değerlendirmede geri kazanımlar aşağıda gösterilmiştir.
 - i) 25 ppb Lindane – Dieldrin içeren (spiked) örnekte: Lindane; \geq % 94.995,
Dieldrin; \geq % 94.42
 - ii) 50 ppb Lindane – Dieldrin içeren (spiked) örnekte: Lindane; \geq % 92.26,
Dieldrin; \geq % 85.12

- iii) 75 ppb Lindane – Dieldrin içeren (spiked) örnekte: Lindane; \geq % 91.475,
Dieldrin; \geq % 93.19

Yapılan çalışmalarda; % Geri Kazanım hesapları için

$$\% \text{ Geri Kazanım} = \frac{\text{Bulunan Konsantrasyon}}{\text{Teorik Konsantrasyon}} \times 100$$

formülü kullanılmıştır.

Çizelge 4.7 25 ppb spike yapılmış örnekler (%50 konsantrasyon) ANALİST 1

Pestisitler	PESTİSİT GERİ KAZANIMI (%)	
	Lindane	Dieldrin
Spiked Örnek No. 1	99.36	95.76
Spiked Örnek No. 2	99.94	92.05
Ort. % Geri Kazanım	99.65	93.9

Çizelge 4.8 50 ppb spike yapılmış örnekler (%100 konsantrasyon) ANALİST 1

Pestisitler	PESTİSİT GERİ KAZANIMI (%)	
	Lindane	Dieldrin
Spiked Örnek No. 1	91.3	81.51
Spiked Örnek No. 2	87.06	86.76
Ort. % Geri Kazanım	89.18	84.135

Çizelge 4.9 75 ppb spike yapılmış örnekler (%150 konsantrasyon) ANALİST 1

Pestisitler	PESTİSİT GERİ KAZANIMI (%)	
	Lindane	Dieldrin
Spiked Örnek No. 1	99.53	95.16
Spiked Örnek No. 2	95.93	96.76
Ort. % Geri Kazanım	97.73	95.96

Çizelge 4.10 ANALİST 1 Spike Yapılmış Örnekler için Ortalama Geri Kazanım Sonuçları

Pestisitler	PESTİSİT GERİ KAZANIMI (%)	
	Lindane	Dieldrin
25 ppb (%50) Spiked Örnek	99.65	93.9
50 ppb (%100)Spiked Örnek	89.18	84.135
75 ppb (%150)Spiked Örnek	97.73	95.96

Çizelge 4.11 25 ppb spike yapılmış örnekler (%50 konsantrasyon) ANALİST 2

Pestisitler	PESTİSİT GERİ KAZANIMI (%)	
	Lindane	Dieldrin
Spiked Örnek No. 1	89.33	93.43
Spiked Örnek No. 2	91.35	96.46
Ort. % Geri Kazanım	90.34	94.94

Çizelge 4.12 50 ppb spike yapılmış örnekler (%100 konsantrasyon) ANALİST 2

Pestisitler	PESTİSİT GERİ KAZANIMI (%)	
	Lindane	Dieldrin
Spiked Örnek No. 1	80.37	84.78
Spiked Örnek No. 2	110.32	87.44
Ort. % Geri Kazanım	95.34	86.11

Çizelge 4.13 75 ppb spike yapılmış örnekler (%150 konsantrasyon) ANALİST 2

Pestisitler	PESTİSİT GERİ KAZANIMI (%)	
	Lindane	Dieldrin
Spiked Örnek No. 1	86.34	88.31
Spiked Örnek No. 2	84.11	92.53
Ort. % Geri Kazanım	85.22	90.42

Çizelge 4.14 ANALİST 2 Spike Yapılmış Örnekler için Ortalama Geri Kazanım Sonuçları

Pestisitler	PESTİSİT GERİ KAZANIMI (%)	
	Lindane	Dieldrin
25 ppb (%50) Spiked Örnek	90.34	94.94
50 ppb (%100) Spiked Örnek	95.34	86.11
75 ppb (%150) Spiked Örnek	85.22	90.42

Çizelge 4.15 ANALİST 1 – 2 Spike yapılmış Örnekler için Geri Kazanım Sonuçları
(Ortalamanın ortalaması)

Pestisitler	PESTİSİT GERİ KAZANIMI (%)	
	Lindane	Dieldrin
25 ppb (%50) Spiked Örnek	94.995	94.42
50 ppb (%100) Spiked Örnek	92.26	85.12
75 ppb (%150) Spiked Örnek	91.475	93.19

4.4.2 Organofosforlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları

Elmada bulunabilecek organofosforlu pestisitler için orta konsantrasyon değeri olarak 200 ppb (% 100) olarak kabul edilmiş ve bundan % 50 yüksek konsantrasyonda (300 ppb) ve % 50 düşük konsantrasyonda olan (100 ppb) örnekler aşağıda belirtilen şekilde hazırlanmıştır.

- Farklı 2 analist, farklı tarihlerde aşağıda gösterilen şekilde spike yapılmış örnekleri hazırladı.

Diazinon ve Malathion içermediği bilinen Elma Örneği'nden (öğütülmüş) 1 mg hassasiyetle alınan 100 g'lık porsiyonlara,

- i) 1.0 mL, 100 ppb Diazinon – Malathion Mix Referans Malzeme Çalışma Çözeltisi ile spike yapıldı. Bu şekilde 100 ppb Lindane – Dieldrin içeren (spiked) örnekler elde edildi.
 - ii) 1.0 mL, 200 ppb Diazinon – Malathion Mix Referans Malzeme Çalışma Çözeltisi ile spike yapıldı. Bu şekilde 200 ppb Lindane – Dieldrin içeren (spiked) örnekler elde edildi.
 - iii) 1.0 mL, 300 ppb Diazinon – Malathion Mix Referans Malzeme Çalışma Çözeltisi ile spike yapıldı. Bu şekilde 300 ppb Lindane – Dieldrin içeren (spiked) örnekler elde edildi.
- b) Her bir analistin hazırladığı spike yapılmış örnek sayıları aşağıda gösterilmiştir.
- i) 100 ppb Diazinon – Malathion içeren (spiked) örnekten her 2 analist 2' şer adet
 - ii) 200 ppb Diazinon – Malathion içeren (spiked) örnekten her 2 analist 2' şer adet
 - iii) 300 ppb Diazinon – Malathion içeren (spiked) örnekten her 2 analist 2' şer adet
- c) Her bir analist hazırladığı spike yapılmış örnekleri farklı tarihlerde analiz ederek içerdikleri Diazinon – Malathion miktarlarını tayin etti.
- d) Elde edilen bulguların ortalaması üzerinden yapılan değerlendirmede geri kazanımlar aşağıda gösterilmiştir.
- i) 100 ppb Diazinon – Malathion içeren (spiked) örnekte: Diazinon; \geq % 109.79
Malathion; \geq % 99.625
 - ii) 200 ppb Diazinon – Malathion içeren (spiked) örnekte: Diazinon; \geq % 105.7
Malathion; \geq % 99.83
 - iii) 300 ppb Diazinon – Malathion içeren (spiked) örnekte: Diazinon; \geq % 88.615
Malathion; \geq % 83.29

Yapılan çalışmalarda; % Geri Kazanım hesapları için

$$\% \text{ Geri Kazanım} = \frac{\text{Bulunan Konsantrasyon}}{\text{Teorik Konsantrasyon}} \times 100$$

formülü kullanılmıştır.

Çizelge 4.16 100 ppb spike yapılmış örnekler (%50 konsantrasyon) ANALİST 1

Pestisitler	PESTİSİT GERİ KAZANIMI (%)	
	Diazinon	Malathion
Spiked Örnek No. 1	105.02	102.47
Spiked Örnek No. 2	104.6	103.51
Ort. % Geri Kazanım	104.81	102.99

Çizelge 4.17 200 ppb spike yapılmış örnekler (%100 konsantrasyon) ANALİST 1

Pestisitler	PESTİSİT GERİ KAZANIMI (%)	
	Diazinon	Malathion
Spiked Örnek No. 1	108.35	101.66
Spiked Örnek No. 2	109.74	103.8
Ort. % Geri Kazanım	109.05	102.73

Çizelge 4.18 300 ppb spike yapılmış örnekler (%150 konsantrasyon) ANALİST 1

Pestisitler	PESTİSİT GERİ KAZANIMI (%)	
	Diazinon	Malathion
Spiked Örnek No. 1	83.69	82.62
Spiked Örnek No. 2	86.65	82.55
Ort. % Geri Kazanım	85.17	82.58

Çizelge 4.19 ANALİST 1 Spike Yapılmış Örnekler için Ortalama Geri Kazanım Sonuçları

Pestisitler	PESTİSİT GERİ KAZANIMI (%)	
	Diazinon	Malathion
100 ppb (%50) Spiked Örnek	104.81	102.99
200 ppb (%100)Spiked Örnek	109.05	102.73
300 ppb (%150)Spiked Örnek	85.17	82.58

Çizelge 4.20 100 ppb spike yapılmış örnekler (%50 konsantrasyon) ANALİST 2

Pestisitler	PESTİSİT GERİ KAZANIMI (%)	
	Diazinon	Malathion
Spiked Örnek No. 1	112.95	91.18
Spiked Örnek No. 2	116.59	101.33
Ort. % Geri Kazanım	114.77	96.26

Çizelge 4.21 200 ppb spike yapılmış örnekler (%100 konsantrasyon) ANALİST 2

Pestisitler	PESTİSİT GERİ KAZANIMI (%)	
	Diazinon	Malathion
Spiked Örnek No. 1	99.69	84.06
Spiked Örnek No. 2	105.02	109.79
Ort. % Geri Kazanım	102.35	96.925

Çizelge 4.22 300 ppb spike yapılmış örnekler (%150 konsantrasyon) ANALİST 2

Pestisitler	PESTİSİT GERİ KAZANIMI (%)	
	Diazinon	Malathion
Spiked Örnek No. 1	89.68	82.84
Spiked Örnek No. 2	94.45	85.17
Ort. % Geri Kazanım	92.06	84

Çizelge 4.23 ANALİST 2 Spike Yapılmış Örnekler için Ortalama Geri Kazanım Sonuçları

Pestisitler	PESTİSİT GERİ KAZANIMI (%)	
	Diazinon	Malathion
100 ppb (%50) Spiked Örnek	114.77	96.26
200 ppb (%100) Spiked Örnek	102.35	96.925
300 ppb (%150) Spiked Örnek	92.06	84

Çizelge 4.24 ANALİST 1 – 2 Spike Yapılmış Örnekler için Geri Kazanım Sonuçları
(Ortalamanın Ortalaması)

Pestisitler	PESTİSİT GERİ KAZANIMI (%)	
	Diazinon	Malathion
100 ppb (%50) Spiked Örnek	109.79	99.625
200 ppb (%100) Spiked Örnek	105.7	99.83
300 ppb (%150) Spiked Örnek	88.615	83.29

4.5 STABİLİTE ÇALIŞMALARI (Stability Studies)

4.5.1 Organoklorlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları

Fırın, inlet ve dedektör sıcaklıkları ve inlet basınç değerleri değiştirilerek 3 farklı cihaz analiz metodu oluşturuldu ve 50 ppb (%100 konsantrasyonda) içeren **Mix Referans Malzeme Çalışma Çözültisi**, bu 3 farklı metotta cihaza enjekte edildi.

Çizelge 4.25 Organoklorlu Pestisitler Stabilite çalışması

		Çıkış Zamanı	Alan	Yükseklik
Genel Çalışma Metodu	Lindane	13.356	13318.9	2736.3
	Dieldrin	23.736	14229.2	3173.9
Inlet: 220°C, 30.96 psi, Fırın: 100°C-2 d. 25°C/d.-200°C 5°C/d.-280°C-5 d. Dedektör: 300°C	Lindane	7.882	14396.2	5281.5
	Dieldrin	12.093	8261.9	2728.6
Inlet: 20.96 psi	Lindane	15.852	9725.9	1982.7
	Dieldrin	26.174	9173.7	2622.9
Inlet: 40.96 psi	Lindane	11.845	15694.0	3288.6
	Dieldrin	21.800	17053.1	2620.3

4.5.2 Organofosforlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları

Fırın, inlet ve dedektör sıcaklıkları ve inlet basınç değerleri değiştirilerek 3 farklı cihaz analiz metodu oluşturuldu ve 200 ppb (%100 konsantrasyonda) içeren **Mix Referans Malzeme Çalışma Çözültisi**, bu 3 farklı metotta cihaza enjekte edildi.

Çizelge 4.26 Organofosforlu Pestisitler Stabilite çalışması

		Çıkış Zamanı	Alan	Yükseklik
Genel Çalışma Metodu	Diazinon	14.094	108.4	20.7
	Malathion	18.355	24.4	4.1
Inlet: 220°C, 29.90 psi, Fırın: 100°C-2 d. 25°C/d.-200°C 5°C/d.-280°C-5 d. Dedektör: 330°C	Diazinon	7.978	94.2	57.2
	Malathion	9.482	5.1	2.7
Inlet: 19.90 psi	Diazinon	16.697	90.9	22.9
	Malathion	21.367	16.5	3.8
Inlet: 39.90 psi	Diazinon	12.517	99.7	18.6
	Malathion	16.473	20.6	3

4.6 TAYİN LİMİTİ ÇALIŞMALARI (Limit of Detection - LOD Studies)

4.6.1 Organoklorlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları

- En düşük konsantrasyondaki 10 ppb'lik çalışma çözeltisinden 6 defa enjeksiyon yapıldı. Bu enjeksiyonların Curve'e göre konsantrasyon hesapları yapıldı.
- Elde edilen konsantrasyon değerlerinin Standard sapması (SD) hesaplandı.
- Bulunan ortalama Standard sapmanın 3 katı Tayin Limiti (Tanım Limiti) olarak kabul edildi.

Çizelge 4.27 Lindane ve Dieldrin için Tayin Limiti

Enjeksiyon	Tayin edilen Pestisit miktarları (ppb)	
	Lindane	Dieldrin
1	9.00245	9.40457
2	8.96772	9.31331
3	9.01053	9.40419
4	8.99329	9.38661
5	8.97734	9.44302
6	8.96272	9.30274
Ortalama	8.98568	9.37574
Standard Sapma (SD)	0.0193694	0.0556963
Tayin Limiti	0.0581082	0.1670889

4.6.2 Organofosforlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları

- En düşük konsantrasyondaki 50 ppb'lik çalışma çözeltisinden 6 defa enjeksiyon yapıldı. Bu enjeksiyonların Curve'e göre konsantrasyon hesapları yapıldı.
- Elde edilen konsantrasyon değerlerinin Standard sapması (SD) hesaplandı.
- Bulunan ortalama Standard sapmanın 3 katı Tayin Limiti (Tanım Limiti) olarak kabul edildi.

Çizelge 4.28 Diazinon ve Malathion için Tayin Limiti

<i>Enjeksiyon</i>	Tayin edilen Pestisit miktarları (ppb)	
	Diazinon	Malathion
1	49.26778	39.38221
2	49.89152	39.78797
3	48.93848	39.41127
4	48.73282	39.14957
5	49.37956	39.96785
6	49.62279	38.28831
Ortalama	49.30549	39.33120
Standard Sapma (SD)	0.427473	0.590521
Tayin Limiti	1.282419	1.771563

4.7 ÖLÇÜM LİMİTİ ÇALIŞMALARI(Limit of Quantitation-LOQ Studies)

4.7.1 Organoklorlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları

Madde 13.6 Tayin Limiti çalışmaları sırasında, 10 ppb konsantrasyonundaki çalışma çözeltilisinden yapılan Lindane ve Dieldrin miktar tayini çalışmalarının Standard sapması'nın (SD) 10 katı Ölçüm Limiti olarak kabul edildi.

Çizelge 4.29 Lindane ve Dieldrin için Ölçüm Limiti

	Tayin edilen Pestisit miktarlarının Standard Sapması (SD)	
	Lindane	Dieldrin
Standard Sapma (SD)	0.0193694	0.0556963
Ölçüm Limiti	0.193694	0.556963

4.7.2 Organofosforlu Pestisit Çalışmaları ve Sonuçları

Madde 13.6 Tayin Limiti çalışmaları sırasında, 50 ppb konsantrasyonundaki çalışma çözeltilisinden yapılan Diazinon ve Malathion miktar tayini çalışmalarının Standard sapması'nın (SD) 10 katı Ölçüm Limiti olarak kabul edildi.

Çizelge 4.30 Diazinon ve Malathion için Ölçüm Limiti

	Tayin edilen Pestisit miktarlarının Standard Sapması (SD)	
	Diazinon	Malathion
Standard Sapma (SD)	0.427473	0.590521
Ölçüm Limiti	4.27473	5.90521

5. TARTIŞMA

Günümüzde artan sanayileşme, toplumların gıda ihtiyacının da seri üretimle karşılanmasını gerektirmiştir. Bu amaçla geliştirilen pestisitler, yetiştirilen sebze, meyve ve tahıl ürünlerinde verimliliği artırmış olsa da canlı organizmalarda hasara yol açmaktadır.

Özellikle organoklorlu pestisitler, canlı organizmalarda biyobirikime sebep olmaktadır. Bunun sonucu olarak zehirlenme, kanser ve mutasyon gibi hasarlar gözlenmektedir.

Dolayısıyla pestisit kalıntı miktar tayini metotlarının çok hassas ve doğru olması gerekmektedir.

Bu çalışma sonucunda, laboratuvar şartlarında kullanılan gaz kromatografisi sisteminin organoklorlu ve orgaofosforlu pestisitlerin miktar tayinine uygun olduğu, kullanılan metodun ve sistemin performansının hassas ve tekrarlanabilir olduğu, çalışılan konsantrasyon aralığında (10 – 100 ppb) yapılan ölçümlerin doğrusal olduğu kanıtlandı. Ayrıca gıdalarda pestisit analizi için tayin ve ölçüm limitleri (LOD-LOQ) saptandı.

KAYNAKLAR

1. AMAP. 1997. Arctic Pollution Issues: A State of the Arctic Environment Report. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway. 188 pp.
2. Buhler, D. R. Transport, accumulation, and disappearance of pesticides. In Chemistry, Biochemistry, and Toxicology of Pesticides. Pesticide Education Program. Witt, J. M., Ed. Oregon State University Extension Service, Corvallis, OR, 1989.6-14
3. Clifton E. Meloan, Ph.D., (1996), Pesticides Laboratory Training Manual, AOAC INTERNATIONAL, Suite 500, 481 N. Frederick Avenue Gaithersburg, Maryland 20877-2417, USA
4. Coulson, D.M., "Electrolytic Conductivity Detector for Gas Chromatography," J. Gas Chromatogr., 3, 134
5. Czuczwa, J.; Alford-Stevens, A., (1989), Optimized Gel Permeation Chromatographic Cleanup for Soil, Sediment, Waste and Waste oil Sample Extracts for GC/MS Determination of Semivolatile Organic Pollutants, JAOAC
6. Gasiewicz, T. A. Nitro compounds and related phenolic pesticides. In Handbook of Pesticide Toxicology. Hayes, W. J., Jr. and Laws, E. R., Jr., Eds. Academic Press, New York, NY, 1991.6-70
7. Griffitt, K., "Alternative to Modified Storherr Procedure: Luke-Solid Phase/Luke-GPC Analysis of Selected Total Diet Items," Laboratory Information Bulletin No. 3292, Vol. 5, No. 3, U.S. Food and Drug Administration, Rockville, MD (1989)
8. Gunter Zweig and Joseph Sherma, (1986), Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators, Academic Press, INC., Orlando, Florida 32887
9. Hall, R.C., A Highly Sensitive and Selective Microelectrolytic Conductivity Detector for Gas Chromatography," J. Chromatogr. Sci., 12, 152-160
10. Hill, E. F. and Camardese, M. B. Lethal Dietary Toxicities of Environmental Contaminants to Coturnix, Technical Report Number 2. U.S. Department of Interior, Fish and Wildlife Service, Washington, DC, 1986.5-15
11. Hopper, M.L., (1982), Automated Gel Permeation System for Rapid Separation of Industrial Chemicals and Organophosphate and Chlorinated Pesticides from Fats. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 30, 1038-1041.

12. Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Codex Alimentarius, Vol. 2, Pesticide Residues in Food, 2nd ed., United Nations Food and Agriculture Organization, Rome, Italy (1993), pp. 391-404
13. Kawano, Y., and Bevenue, A., "Analytical Studies of Pyrethrin Formulations by Gas Chromatography II: Isolation of the Pyrethrins from Water-Based Formulations, J. Chromatogr., 72, 51-59
14. Leicht, R. Schofield, M.; Johnson, L.; Waltz, R., (1977), Methylene Chloride/Cyclohexane Applied to Automated Gel Permeation Cleanup of Residue Samples for organophosphate, Triazine, and Carbamate Pesticides. ABC Laboratories, Columbia, MO.
15. Luke, M.A., Froberg, J.E., and Masumoto, H.T., "Extraction and Cleanup of Organochlorine, Organophosphate, Organonitrogen and Hydrocarbon Pesticides in Produce for Determination by Gas-Liquid Chromatography," J. Assoc. Off. Anal. Chem., 58, 1020-1026 (1975)
16. Luke, M.A. Froberg, J.E., Doose, G.M., and Masomoto, H.T., "Improved Multiresidue Gas Chromatographic Determination of Organophosphate, Organonitrogen and Organohalogen Pesticides in Produce Using Flame Photometric and Electroconductivity Detectors," J. Assoc. Off. Anal. Chem., 64, 1187-1195 (1981)
17. Marsden, P.J.; Taylor, V.; Kennedy, M.R., (1987) Evaluation of Method 3640 Gel Permeation Cleanup; Contract No. 68-03-3375, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, pp. 100
18. Martin, A.J.P., and James, A.J., "Gas-Liquid Partition Chromatography. The separation and Microestimation of Volatile Fatty Acids from Formic Acid to Decanoic Acid," Biochem. J., 50, 679-690
19. McMahon, B.M., and Hardin, N.F. (Eds), Pesticide Analytical Manual, Vol. 1, 3rd ed., Food and Drug Administration, Rockville, MD (1994), sec. 102
20. McMahon, B.M., and Hardin, N.F. (Eds), Pesticide Analytical Manual, Vol. 1, 3rd ed., Food and Drug Administration, Rockville, MD (1994), sec. 203
21. Menzer, R. E. Water and Soil Pollutants. In Casarett and Doull's Toxicology, Fourth Edition. Amdur, M. O., Doull, J. and Klaassen, C. D., Eds. Pergamon Press, New York, NY, 1991.5-22

22. Method I for Non-fatty Foods., (1994) Pesticide Analytical Manual. Volume I: Multiresidue Methods; U.S. Food and Drug Administration, Center for Food Safety and Applied Nutrition, College Park, MD, Section 302
23. Official Methods of Analysis, 16th ed., AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg, MD (1995), Appendix B, p. 4
24. Palmer, R.E., and Hopper, M.L., "Miniaturized Solid Phase Partition Column for Determination of Organochlorine and Organophosphate Pesticides with PAM 1 232.4 (Luke Procedure) Acetone Filtrate," Laboratory Information Bulletin No. 3613, Vol.7, No. 11, U.S. Food and Drug Administration, Rockville, MD (1991)
25. Smith, G. J. Toxicology and Pesticide Use in Relation to Wildlife: Organophosphorus and Carbamate Compounds. C. K. Smoley, Boca Raton, FL, 1993.5-723. Snyder, L.R., J. Chromatogr., 92, 233 (1974)
27. Specht, W. Tilkes, M., (1980), Gas Chromatography Determination of Residues of Plant-treatment Materials Using Gel Chromatographic Cleanup and Mini-silica Gel Column Chromatography. Part 3: Communication—Cleanup of Foods and Feeds of Vegetable and Animal Origin for Multiresidue Analysis of Fat-soluble and water-soluble Pesticides. Fresenius Z. Analytical Chem., 304(4), 300-307.
28. U.S. Code of Federal Regulations, Title 40 (Environmental Protection Agency), U.S. Government Printing Office, Washington, DC, sec. 177.1(c)
29. U.S. Code of Federal Regulations, Title 40 (Environmental Protection Agency), U.S. Government Printing Office, Washington, DC, sec. 180.1(j)
30. Vettorazzi, G. Carbamate and organophosphorous pesticides used in agriculture and public health. Residue Rev. 63: 1-44, 1976.5-58
31. Wagner, S. L. The acute health hazards of pesticides. In Chemistry, Biochemistry, and Toxicology of Pesticides. Witt, J. M., Ed. Oregon State University Cooperative Extension Service, Corvallis, OR, 1989.
32. Wise, R.H.; Bishop, D.F.; Williams, R.T.; Austern, B.M. "Gel Permeation Chromatography in the GC/MS Analysis of Organics in Sludges"; U.S. EPA Municipal Environmental Research Laboratory: Cincinnati, Ohio 45268

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi:	24.11.1979	
Doğum Yeri:	İstanbul	
Lise:	1994-1995	Erzurum Fen Lisesi
	1995-1997	Göztepe Lisesi
Lisans:	1997-2002	Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Biyokimya Bölümü
Yüksek Lisans:	2002-2006	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Biyokimya Programı

Çalıştığı Kurum(lar)

2003-2004	Çevre Endüstriyel Analiz Laboratuvarları
2005-2006	Acıbadem LabMed Klinik Laboratuvarı
2006-Devam ediyor	Sesa Elektronik A.Ş.