



TÜRKİYE CUMHURİYETİ
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOĞAZKÖY BARAJINDA ÇEVREYE VE İNSAN SAĞLIĞINA ZARARLI
BAZI ORGANİK KİRLETİCİLERİN LC-MS/MS İLE TAYİNİ VE
ÇEVRESEL KALİTE STANDARTLARINA GÖRE DEĞERLENDİRİLMESİ**

İBRAHİM YILMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANALİTİK KİMYA ANABİLİMDALI

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi GÜLBİN ERDOĞAN

2019-İSTANBUL



TÜRKİYE CUMHURİYETİ
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOĞAZKÖY BARAJINDA ÇEVREYE VE İNSAN SAĞLIĞINA ZARARLI
BAZI ORGANİK KİRLETİCİLERİN LC-MS/MS İLE TAYİNİ VE
ÇEVRESEL KALİTE STANDARTLARINA GÖRE DEĞERLENDİRİLMESİ**

İBRAHİM YILMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANALİTİK KİMYA ANABİLİMDALI

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi GÜLBİN ERDOĞAN

2019-İSTANBUL

TEZ ONAYI

Kurum : Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Programın seviyesi : Yüksek Lisans
Anabilim Dalı : Analitik Kimya
Tez Sahibi : İbrahim YILMAZ
Tez Başlığı :Boğazköy Barajı'nda çevreye ve insan sağlığına zararlı bazı organik kirleticilerin LC-MS/MS ile tayini ve çevresel kalite standartlarına göre değerlendirilmesi
Sınav Yeri :Marmara Ü., Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı
Sınav Tarihi : 05/07/2019

Tez tarafımızdan okunmuş, kapsam ve kalite yönünden Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman (Unvan, Adı, Soyadı)

Dr.Öğr.Üyesi Gülbin ERDOĞAN

Kurumu

Marmara Üniversitesi,
Eczacılık Fakültesi,
Analitik Kimya Anabilim Dalı

İmza

Sınav Jüri Üyeleri (Unvan,Adı, Soyadı)

Prof.Dr. Kevser Sözgen Başkan

İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa,
Mühendislik Fakültesi,
Kimya Bölümü,
Analitik Kimya Anabilim Dalı
Marmara Üniversitesi,
Eczacılık Fakültesi,
Analitik Kimya Anabilim Dalı

Doç. Dr.Dilek Bilgiç Alkaya

Yukarıdaki jüri kararı Enstitü Yönetim Kurulu'nun 2...1...2019... tarih ve 65 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Feyza ARICIOĞLU
Sağlık Bilimleri Enstitüsü Müdürü 7.

- Sınav evrakları 3 iş günü içinde ıslak imzalı tek kopya halinde Enstitüye teslim edilmelidir.
- Bu form bilgisayar ortamında doldurulacaktır.

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmayla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığı beyan ederim.

İbrahim YILMAZ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında ilgisini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübeleriyle, her türlü desteği ile bana yol gösteren, değerli danışman hocam Sayın Dr.Öğr.Üyesi Gülbin Erdoğan'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Marmara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Öğretim üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans tez çalışmamın deneysel kısmında analizlerimi yapmam için imkan sağlayan Alka Çevre Laboratuvarları çalışanlarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayat boyu beni destekleyen, hep yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez, Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından SAG-C-YLP-110618-0308 numaralı proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

BEYAN.....	i
TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
TABLolar	vi
ŞEKİLLER	vii
RESİMLER	viii
1. ÖZET	1
2. ABSTRACT	2
3. GİRİŞ VE AMAÇ	3
4. GENEL BİLGİLER	4
4.1. Pestisitlerin Tanımı ve Tarihçesi	4
4.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması	5
4.2.1. Etkili Oldukları Canlı Gruplarına Göre Sınıflandırma.....	5
4.2.2. Bileşimindeki Etkili Madde Grubuna Göre Sınıflandırma	6
4.3. Pestisitlerin İnsan ve Hayvan Sağlığı Üzerine Etkileri	6
4.4. Dünya Geneline Yapılan Pestisit Kalıntı Seviyesi Analizleri	8
4.5. Türkiye Geneline Yapılan Pestisit Kalıntı Seviyesi Analizleri	10
4.6. Çevresel Kalite Standartların Belirlenmesi	12
4.7. Çalışma Alanının Tanımı	13
4.7.1. Boğazköy Barajı.....	13
4.7.2. Arazi Kullanımı.....	14
4.7.3. Su Kaynakları.....	14
4.7.4. Numune Alma Noktaları	15
5. GEREÇ VE YÖNTEM.....	17
5.1. Kullanılan Cihazlar.....	17
5.2. Analiz Yöntemi	17
5.2.1. LC-MS/MS Cihazının Çalışma Prensibi.....	18
5.2.2. MRM optimizasyonu	20
5.2.3. Kromatografik Koşullar	21
5.2.4. Çözeltilerin hazırlanması	21
5.2.5. Numune Çalışması	22

5.3.	Validasyon Çalışmaları	22
5.3.1.	Doğrusallık.....	22
5.3.2.	Seçicilik.....	23
5.3.3.	LOD ve LOQ Çalışması.....	23
5.3.4.	Geri Kazanım Çalışması	23
6.	BULGULAR.....	24
6.1.	Validasyon Parametreleri	24
6.1.1.	Doğrusallık.....	24
6.1.2.	Seçicilik.....	30
6.1.3.	LOD ve LOQ Çalışması.....	31
6.1.4.	Geri Kazanım Çalışması	33
6.2.	Analiz Sonuçları	37
7.	TARTIŞMA VE SONUÇ	50
8.	KAYNAKLAR.....	53
	ÖZGEÇMİŞ.....	57
	EKLER.....	58
	EK 1: Tez Çalışmasından Üretilen Kongre Bildirisi.....	58

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
δ	Delta

Açıklama

Kısaltmalar

AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
BHC	Benzenheksaklorür
ÇKS	Çevresel Kalite Standardı
DDE	Diklordifenildikloretilen
DDD	Diklordifenildikloreten
DDT	Diklordifeniltri-kloreten
ESI	Elektro Sprey İyonizasyon
GC	Gaz kromatografisi
GC-ECD	Gaz kromatografisi- Elektron Yakalama Dedektörü
GC-MS	Gaz kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
GC-ToF/MS	Gaz kromatografisi-Uçuş Zamanlı Kütle Spektroskopisi
HCB	Hekzaklorbenzen
HCH	Hekzaklorsikloheksan
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografisi Kütle Spektroskopisi
LOD	Tespit Limiti
LOQ	Tayin Limiti
MAK	Maksimum
PCB	Poliklorobifenil
YO	Yıllık Ortalama

TABLÖLAR

Tablo 4.1. Yerüstü Su Kaynakları için Öncelikli Maddeler ve Çevresel Kalite Standartları Limit Değerleri	13
Tablo 5.1. Analiz Sırasında Kullanılan Cihazlar.....	17
Tablo 5.2. Analiz Sırasında Kullanılan Kimyasal ve Sarf Malzemeler	17
Tablo 5.3. Pestisit türevlerinin optimizasyon değerleri.....	20
Tablo 5.4. Likit Kromatografi Akış Tablosi.....	21
Tablo 6.1. Atrazin Kalibrasyon Bilgileri.....	24
Tablo 6.2. Klorfenvinfos Kalibrasyon Bilgileri	25
Tablo 6.3. Klorpirifos Kalibrasyon Bilgileri	26
Tablo 6.4. Diuron Kalibrasyon Bilgileri	27
Tablo 6.5. Isoproturon Kalibrasyon Bilgileri	28
Tablo 6.6. Simazin Kalibrasyon Bilgileri.....	29
Tablo 6.7. LOD ve LOQ çalışması sonuçları	31
Tablo 6.8. Pestisit Türevleri Geri Kazanım Sonuçları	33
Tablo 6.9. Numune Analiz Sonuçları.....	37

ŞEKİLLER

Şekil 5.1. MS/MS Sıralı Kütle Analizörü	19
Şekil 6.1. Atrazin Kalibrasyon Eğrisi	24
Şekil 6.2. Klorfenvinfos Kalibrasyon Eğrisi.....	25
Şekil 6.3. Klorpirifos Kalibrasyon Eğrisi	26
Şekil 6.4. Diuron Kalibrasyon Eğrisi	27
Şekil 6.5. Isoproturon Kalibrasyon Eğrisi.....	28
Şekil 6.6. Simazin Kalibrasyon Eğrisi	29
Şekil 6.7. Kör numune Kromatogramı.....	30
Şekil 6.8. 10 µg.L ⁻¹ Standart Numune kromatogramı.....	30
Şekil 6.9. LOD-LOQ Çalışması Kromatogramları	31
Şekil 6.10. LOD-LOQ Çalışması Kromatogramları Devamı	32
Şekil 6.11. LOD-LOQ Çalışması Kromatogramları Devamı-2	33
Şekil 6.12. Geri Kazanım Çalışması Kromatogramları	34
Şekil 6.13. Geri Kazanım Çalışması Kromatogramları Devamı-2	35
Şekil 6.14. Geri Kazanım Çalışması Kromatogramları Devamı-3	36
Şekil 6.15. B1 Kodlu Numune Kromatogramları	38
Şekil 6.16. B2 Kodlu Numune Kromatogramları	39
Şekil 6.17. B3 Kodlu Numune Kromatogramları	40
Şekil 6.18. B4 Kodlu Numune Kromatogramları	41
Şekil 6.19. B5 Kodlu Numune Kromatogramları	42
Şekil 6.20. B6 Kodlu Numune Kromatogramları	43
Şekil 6.21. B7 Kodlu Numune Kromatogramları	44
Şekil 6.22. B8 Kodlu Numune Kromatogramları	45
Şekil 6.23. B9 Kodlu Numune Kromatogramları	46
Şekil 6.24. B10 Kodlu Numune Kromatogramları	47
Şekil 6.25. B11 Kodlu Numune Kromatogramları	48
Şekil 6.26. B12 Kodlu Numune Kromatogramları	49

RESİMLER

Resim 4.1. Boğazköy Barajı Havzası Görünümü	13
Resim 4.2. Boğazköy Barajı Havzası Sağ Sahil Görünümü.....	14
Resim 4.3. 250 ml’lik Numune Alma Şişeleri.....	15
Resim 4.4. Boğazköy Barajı Havzası Uydudan Görünüm	16
Resim 4.5. Boğazköy Barajı Havzası Numune Alma Noktaları	16
Resim 5.1. Analizde Kullanılan LC-MS/MS Cihazı	18

Boğazköy barajında çevreye ve insan sağlığına zararlı bazı organik kirleticilerin LC-MS/MS ile tayini ve çevresel kalite standartlarına göre değerlendirilmesi

Öğrencinin Adı: İbrahim YILMAZ

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Gülbin ERDOĞAN

Anabilim Dalı: Analitik Kimya Anabilim Dalı

1. ÖZET

Amaç: Pestisitler, insan ve çevre sağlığı için en tehlikeli olan organik kirleticilerden birisidir. Vücuda fazla miktarda girmesi durumunda birçok hastalığı tetiklediği gibi, kanser oluşumuna hatta ölümlere yol açmaktadır. Bu yüzden pestisitlerin tayini son derece önemlidir. Bu çalışmada Bursa İnegöl ilçesinde bulunan Boğazköy Baraj Havzası ve barajı besleyen kollardan alınan örneklerde Atrazin, Klorfenvinfos, Klorpirifos, Diuron, Isoproturon, Simazin, Alaklor ve Diklorvos pestisitlerinin LC-MS/MS cihazı ile eş zamanlı olarak analiz edilmesi amaçlanmıştır.

Gereç ve Yöntem: Bu çalışma için 12 farklı noktadan numune alımları gerçekleştirilmiştir. Alınan numuneler analizler yapılana kadar +4 derecede cam şişelerde saklanmıştır. Su ekstraksiyon yapılmadan, direk enjeksiyon yapılmak üzere LC-MS/MS cihazına verilmiştir.

Bulgular ve Sonuç: Baraj sularında Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliğinde geçen Yerüstü Su Kaynakları için Öncelikli maddelerden olan Atrazin, Klorfenvinfos, Klorpirifos, Diuron, İsopturon ve Simazin pestisitleri analiz edilmiştir. Alaklor ve Diklorvos türevleri belirlenen dedeksiyon limitinde analiz edilememiştir. Metodun doğruluğu için geri kazanım çalışmasının yanı sıra LOD, LOQ çalışması ve doğrusalılık çalışmaları yapılmıştır. Kalibrasyon alt noktası olarak bu yönetmelikte geçen Çevresel Kalite Standartları referans alınmıştır. Sonuç olarak Boğazköy Barajı ve barajı besleyen kollardan alınan sularda analiz edilen pestisit türevlerinin Yerüstü Su Yönetmeliğinde geçen Çevresel Kalite Standartları sınır değerlerini aşmadığı görülmüş olup, Boğazköy Barajının tarım arazilerinin sulanmasında ve yerüstü sularında risk teşkil etmediği belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: LC-MS/MS, Çevresel Kalite Standardı, Boğazköy Barajı, Çevre Kirliliği, Pestisit tayini

Determination of some organic pollutants harmful to environment and human health in Boğazköy dam by LC-MS/MS and evaluation according to environmental quality standard

Student: Ibrahim YILMAZ

Supervisor: Assist.Prof.Dr. Gulbin ERDOGAN

Department: Department of Analytical Chemistry

2. ABSTRACT

Aim: Pesticides are one of the most dangerous organic pollutants for human and environmental health. If it enters the body in large amounts, it triggers many diseases and causes cancer and even deaths. Therefore, the determination of pesticides is extremely important. In this study, it was aimed to analyze Atrazin, Chlorfenvinfos, Chlorpyrifos, Diuron, Isoproturon, Simazin, Alachlor and Dichlorvos pesticides simultaneously with LC-MS/MS device in samples taken from Boğazköy Dam basin and the branches that feed the dam in Inegöl district of Bursa.

Materials and Methods: Samples were collected from 12 different points for this study. Samples were stored in glass bottles at +4 degrees until analysis. Water is injected to LC-MS/MS device without direct injection

Findings and Results: The pesticides, Atrazin, Chlorfenvinfos, Chlorpyrifos, Diuron, Isoproturon and Simazine, which are the priority substances for Above Ground Water Resources in the dam waters, were analyzed. Alachlor and dichlorvos derivatives could not be analyzed at the desired detection limit. For the accuracy of the method, LOD, LOQ and linearity studies were performed. Environmental quality standards referred to in this regulation are taken as reference points for calibration. As a result, it was observed that the pesticide derivatives analyzed in the waters taken from Boğazköy Dam and the branches feeding the dam did not exceed the limit values of the Environmental Quality Standards in the Surface Water Regulation. It has been determined that Boğazköy Dam does not pose a risk for irrigation of agricultural land and surface waters.

Key Words: LC-MS/MS, Environmental Quality Standard, Boğazköy Dam, Environmental Pollution, Pesticide Determination

3. GİRİŞ VE AMAÇ

Çevreyi denetim altına almak, yüzyıllardır insanların ortak hedefi haline gelmiştir. Fakat gün geçtikçe yaşam kalitesi, ürün alma, yerleşme gibi açılardan inanılmaz imkanlara ulaşırken, çevre üzerindeki etkisi zamanla artarak, kendi yaşamını tehlikeye düşürmüştür. (Güler ve Çobanoğlu).

Çevre ve insan sağlığının korunması amacıyla su kaynaklarının iyileştirilmesi gerekmektedir. Arıtılmadan deşarj edilen sular ve gelişi güzel atılan atıklar sebebiyle su kaynakları kirlenmektedir. Kirlilikler yoğun bir şekilde organik kirleticilerden kaynaklanmaktadır. Oluşan bu kirlilikler yeraltı sularına, oradan da içme sularına karışabilirler. Bu nedenle su kaynakları sürekli denetim altında olmalı ve bu denetim düzenli olarak yapılmalıdır. (Şiltu, 2015).

Organik kirleticiler çevrede uzun süre aktif kalmaları sebebiyle çevre ve sağlık açısından büyük bir tehlike arz etmektedir. Bu sebepten dolayı bu kirleticilerin belirlenmesi insan sağlığı ve kirlilik kontrolü için gereklidir. Orman ve Su İşleri Bakanlığının Yer üstü su kaynakları mevzuatında geçen öncelikli maddelerin derişimler 'inin ölçülmesi, mevcut ve oluşabilecek yeni kirliliklerin kontrolü ve önlenmesi açısından önemlidir.

Pestisitler dünyada yaygın olarak kullanılan kimyasallar arasındadır ve aynı zamanda insan sağlığı için en tehlikeli olanlardan birisidir.

İnsan sağlığını ve çevreyi korumak amacıyla su, toprak ve biyota örneklerinde öncelikli maddeler ve spesifik kirleticiler için mevzuatlarda aşılması gereken limit değerler bulunmaktadır. Bu aşılması gereken limit değerler çevresel kalite standardı diye ifade edilmektedir. (Aybolu, 2015).

Ülkemizin su kaynaklarında öncelikli maddeler ve spesifik kirleticiler ile ilgili yeterli izleme verileri bulunmamaktadır. Bu çalışmada Bursa İnegöl bölgesinde bulunan Boğazköy Barajı ve besleyen kollarının farklı yerlerinden örnekler alınarak Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliğinde yer alan öncelikli maddelerden olan bazı pestisit türevlerini LC-MS/MS cihazı kullanarak tayin edilmesi ve mevzuatta belirlenen çevresel kalite standartları sınır değerleri ile karşılaştırılması amaçlanmıştır.

4. GENEL BİLGİLER

4.1. Pestisitlerin Tanımı ve Tarihçesi

Gıda maddelerini tüketirken ya da üretimi ve depolanması sırasında ürünlere zarar veren mikroorganizmaları uzaklaştırabilmek veya yok etmek, bunlara ilave olarak bitkilerin düzgün bir şekilde büyümesini sağlamak için de kullanılan, gıda maddelerine, insan ve hayvanlara bulaşıcı hastalık taşıyan bu zararlıları kontrol etmek amacıyla kullanılan, biyolojik veya kimyasal ürünlerin hepsine pestisit ismi verilmektedir (Çetinkaya, 2015).

Pestisitlerin kullanım alanları, tarım aktiviteleri dışında, insan sağlığını için önemli sağlık sorunu yaratan sıtma hastalığına sebep olan sivrisinekler ile mücadeleden, peyzaj, inşaat sektörü, kereste korumacılığı, ormancılık, sucul organizmaların kontrolü, endüstriyel böcek kontrolü, gıdaların saklanması, depolanması, taşınması ve toplum hijyeni gibi birden fazla kullanım alanı bulunmaktadır. Bahsedilen bu alanlarda uzun yıllardır kullanılan bu pestisitlerin çoğunluğu, tehlikeli sınıfta bulunan kirletici maddelerdendir ve çevreye fazlasıyla yayılmış durumdadır (Erdem, 2010).

İlk olarak kullanılan pestisitler kükürt ve arseniktir. İlerleyen dönemlerde bitkibilimi kökenli maddeler kullanılmıştır. Nikotin bu maddelerden ilkidir. Bazı coğrafyalarda halen balık yakalamak için riski yüksek olan nikotin kullanılmaktadır. Nikotin 16 yüzyıldan itibaren kullanılmaya başlanmıştır. Zaman ilerledikçe ise krizantemden adlı bitkiden elde edilen pireotu 19. yüzyıldan itibaren kullanılmaya başlanmıştır. 1860'lı yıllara kadar ABD'nin Colorado eyaletinde sık görülen patates böceği için Paris yeşili diye adlandırılan bakır içeren arsenik bileşikler kullanılmış. İlerleyen zamanlarda ise kurşun ve cıva metal bileşikler kullanılmaya başlanmıştır.(Güler ve Çobanoğlu, 1997).

1940'lı yılların ortalarından itibaren ise böceklere karşı pestisitlerin kullanımı arttı. İsviçreli kimyager Paul Mueller DDT (diklorodifeniltrikloroetamin) olarak bilen pestisit özelliğini 1939 yılında belirledi ve 3 yıl sonra piyasaya çıkarak yaygın bir şekilde kullanılmaya başladı. 1979 yılında ise DDT yavaş bir şekilde parçalanması, yaşayan organizmaların vücudunda birikmesi ve gıda zincirine geçmesi sebebiyle

kullanımı yasaklanmıştır. Alman bilim insanları ise II. Dünya savaşı sırasında sinir gazları üstünde çalışarak organofosforlu bileşik olan en-sektisiti parathionu keşfettiler. 1943 yılından itibaren ise parathion satışa sunuldu. ABD ve diğer ülkelerin II. Dünya savaşı sırasında bitkibilimi kökenli pestisitlerin ülkeye sağlanması zorlaştığı için organik kimyasallara yönelimi başladı (Erdem, 2010).

Türkiye’de ise pestisit kullanımı ilk kez 1965 yılında başlamıştır. Bu kullanım ile beraber ürün hasadında büyük bir ilerleme gözlenmiştir. Tarım ve Orman Bakanlığının istatistiksel verilerine göre ülkemizde her yıl yaklaşık 30.000 ile 35.000 ton arasında pestisit kullanılmaktadır. Türkiye’deki pestisit kullanımını gerçek anlamda öğrenebilmek için, ülkedeki tüketilen pestisitlerin niteliklerinin ve tüketim miktarlarının üzerinde durulması gerekir. 22 yıl boyunca, hastalık ve zararlıların salgın yapmasına, ekonomik duruma göre, tüketimde artışlar ve azalışlar gözlemlenmiştir ve toplamda tüketimde yaklaşık %45,29’luk bir artış olmuştur. Bu da, yaklaşık olarak %2,05’lik yıllık artışa denk gelmektedir. Durum maddi olarak değerlendirildiğinde tüketimde insektisitlerin, herbisitlerin ve fungisitlerin sırasıyla %31, %26 ve %20’lik payı vardır (Çakmak, 2013).

4.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler, molekül yapıları, görünümleri ve formülasyonlarına göre, sınıflandırılacağı gibi, içindeki aktif maddeye, zehirlilik etkilerine ve kullanım şekillerine göre çok farklı şekilde sınıflandırmaları mevcuttur. Yaygın bir şekilde olan sınıflandırması ise yapısındaki aktif madde ve kullanıldıkları zararlı madde gruplarına göre yapılan sınıflandırmalardır (Tiryaki ve Ark, 2010).

4.2.1. Etkili Oldukları Canlı Gruplarına Göre Sınıflandırma

- a. İnsektisitler (böcek öldürücü)
- b. Mollusitler (yumuşakça öldürücü)
- c. Herbisitler (bitki öldürücü)
- d. Algisitler (alg öldürücü)
- e. Rodentisitler (kemirgen öldürücü)
- f. Nematositler (yuvarlak solucanları öldürücü)
- g. Akarasitler (akar öldürücü)

- h. Fungisitler (mantar öldürücü)
- i. Aviditler (kuşları kaçırmak için kullanılır)
- j. Aktraktanlar (çekiciler)

4.2.2. Bileşimindeki Etkili Madde Grubuna Göre Sınıflandırma

Bu sınıflandırma en bilimsel olan sınıflandırmadır. (Kuş, 2007).

Anorganik yapıli pestisitler

- i. Arsenik içeren pestisit
- ii. Bakır içeren pestisit
- iii. Civa içeren pestisit
- iv. Elementer kükürt
- v. Florürlü pestisitler

A. Sentetik organik yapıli pestisitler

- i. Organofosfatlar
- ii. Organoklorürler
- iii. Organosülfürler
- iv. Karbamatlar

B. Doğal organik pestisitler

- i. Allethrin
- ii. Pyrethrum
- iii. Rotenonlar
- iv. Nikotin

4.3. Pestisitlerin İnsan ve Hayvan Sağlığı Üzerine Etkileri

Pestisitler insan sağlığı üstünde çok fazla olumsuz etkileri bulunmaktadır. Bu pestisitler her birey üstünde farklı etkiye sahiptir. Etkilenmenin miktarını belirleyen birden fazla sebep bulunur. Yaş, ırk ve cinsin yanı sıra beslenme düzeni, ekonomik durum, hastalık durumu, etkilenme süresi, pestisit konsantrasyonu, pestisitten etkilenen kişilerin etkilendikleri durum ve sonuçlar değişiklik göstermektedir. (Erdem, 2010).

Pestisit tüketimi bilinçsiz ve aşırı tüketim sonucu artarak, insan sağlığı ve çevre kirlenmesi açısından çeşitli problemlerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Bu problemler aşağıda sıralanmıştır (Tiryaki ve Ark, 2010).

- a. Pestisitler doğum anormallikleri, sinir sistemi bozuklukları, kanser oluşumu ve uzun dönemde oluşabilecek yan etkilere neden olurlar,
- b. Pestisitler ve bozulma ürünleri zararlı maddelerdir,
- c. Pestisitlerin bazı bozulma ürünleri pestisitten daha zararlı ve kalıcı olabilmektedir,
- d. Kullanma şartına ve kullanılacak pestisite bağlı olarak, çevreyi kirletici etkiye sahip olabilir,
- e. Uçucu pestisitler dışarıda solduğumuz havayı kirletebilirler,

Pestisit insan vücuduna doğrudan etkisi ilacın deri, ağız yolu veya solunum yolu ile girmesi sonucunda olmaktadır. Pestisit bulaşmış bir gıdanın içilmesi veya yenilmesi sonucunda zararlı etki meydana gelmektedir. Fakat intiharlar bu durumun dışındadır, bu safhada ölüm genellikle fazla olmamakta, alınan pestisit miktarı ve derecesi bağlı olarak zehirlenme belirtileri en kısa sürede başlamaktadır. Bu tip zehirlenme türüne “akut zehirlenmeleri” denilmektedir. Bu zehirlenme türü, tek seferde alınan belli miktardaki pestisit vücutta emilmeye başlamasından sonra ilacın hızlı bir şekilde zehirlenme etkisi göstermesidir. Dikkat edilmeden kullanılan ya da, tarım işleri dışında yanlış bir şekilde kullanılması ile de akut zehirlenmeler ile karşı karşıya kalınabilmektedir. 1963 yılında Bursa’da parathionla ilaçlanmış şeftaliden yiyen 32 kişiden 7’si aynı gün zehirlenerek ölmüştür (Çağdar, 2014).

Böcekler ile savaşta yanlış ilaç kullanımları ve dikkatsizce uygulanan bazı pestisitler, tohum yiyerek beslenebilen kuş türleri, yırtıcı olan kuş türleri ve böcek yiyen kuş türlerinin sayısında azalmalar meydana getirmektedir. Ötücü kuşlar balıkçıl karakterdeki kuşlar ve güçlü bir bünyeye sahip olmasına rağmen kartallar pestisitlerden etkilenen kuş türlerinin başında gelmektedir.(Erdem, 2010).

4.4. Dünya Geneline Yapılan Pestisit Kalıntı Seviyesi Analizleri

Kapsi ve ark. (2018) Yunanistan'ın Lourus Nehri'nin 3 farklı noktasından alınan numunelerde 3 farklı pestisit (fungisitler, herbisitler ve insektisitler) türevlerinin kalıntı seviyelerini ölçmeyi amaçlamışlardır. Numuneler cihaza verilmeden önce ekstraksiyon işlemine tabi tutmuşlardır. Ekstraksiyon yöntemi olarak katı-faz ekstraksiyon(SPE) yöntemini kullanmışlardır. Analizleri GC/MS ve LC/MS cihazı kullanarak yapmışlardır. Analizler sonucunda 25 adet pestisit türevi tespit edilmişlerdir. En sık rastlanılan pestisit türevleri ise quinalofop-etil, pendimetalin, ve trifluralin pestisitleridir. Tüm noktalarda ise Tebufenpyrad pestisit parametresi içerdiğini tespit etmişlerdir.

Aguilar ve ark. (2017) İspanya'nın Jucar Nehri havzasında tarım kimyasallarını ölçmek ve tanımlamak için metod geliştirmişlerdir. Nehrin 15 farklı noktasından numune alımları gerçekleştirmişlerdir. SPE kartuş ile numuneleri ekstraksiyon işlemine tabi tutmuşlardır. Analizleri ise LC-MS/MS cihazı kullanılarak yapmışlardır. Analiz edilen 50 pestisit türevinin 20'sini tespit limitini geçmiştir. Tespit edilen konsantrasyonlar terbutilazin-2 hidrokside: 0.05 ng/L, terbutilazin dietil : 13 ng/L, diazinon: 0.2 ng/L ve klorfenvinfos'ta 0.66 ng/L. Tespit edilen pestisitlerin hepsinde klorpirifosu bulmuşlardır, Numunelerin %87'sinde etiyon ve numunelerin %80'inde klorfenvinfos ve tolklofos-metil pestisitlerini bulmuşlardır.

Poolpak ve ark. (2008) 2003-2005 yılları arasında Tayland'ın merkezinde bulunan Mae Klong Deresi'nde kuru ve yağışlı dönemlerde olmak üzere 20 organoklorlu pestisit türevini, sediment örneklerinde GC cihazı kullanılarak analiz etmişlerdir. Ekstraksiyon yöntemi olarak katı-sıvı ekstraksiyonunu kullanmışlardır. Sediment örneklerinde ilk sene toplam organoklorlu pestisit konsantrasyonu 4,12-214,9 µg/g ve II.sene 3,26-215 µg/g bulmuşlardır. Yaz sezonunda her iki dönemde de organoklorlu pestisit kalıntısını yüksek konsantrasyonda tespit etmişlerdir. En çok rastlanan pestisit türevi heptaklor epoksit'tir. Dieldrin ve aldrin konsantrasyonları sırası ile 0,001-0,17 µg/g , 0,001-2,38 µg/g, olarak bulmuşlardır.

Ingelse ve ark. (2001) sulu numunelerde polar yapıdaki organofosforlu pestisitlerin tayini için ters faz oktadesil (RP-C18) HPLC kolon sistemine direkt

enjeksiyon yaparak LC-MS/MS cihazında analizler gerçekleştirmişlerdir. Bu analizler sonucunda tayin sınırını 0,01-0,03 µg/L aralığında bulmuşlardır.

Munnoz ve ark. (2009) Atık sudaki kirleticileri(pestisitleri) ve tarımda tekrardan kullanılan atık suların çevresel etkilerini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada tekrardan kullanılan atık suyun içindeki pestisit konsantrasyonu temel alınarak karasal ekosistemdeki çevresel riskleri değerlendirmişlerdir.

Wei ve ark. (2008) Hong Kong' ta Pearl Deresi'nden almış oldukları 2 adet sediment tabakasında organoklorlu pestisit ve PCB miktarını hesaplayarak, günümüze kadar gelen kirliliği belirlemeyi amaçlamışlar. Yapmış oldukları analizlerde ekstraksiyon yöntemi olarak Soxhlet ekstraksiyon'unu analiz yöntemi olarak GC/ECD cihazını kullanmışlardır. Toplanan sediment örneklerinde, DDT türevleri, PCB, HCH, HCB, pestisitlerini gözlemlemişlerdir. Dieldrin, aldrin ve diğer pestisitlerin sınır değerleri geçmediğini ve incelenen örneklerde DDT'nin kullanımı 1950 yılında artış göstermeye başlamış 1970 yılında en yüksek seviyesine ulaşmış, 1980 yılından itibaren ise azalmaya gitmiş ve günümüzde ise halen kullanımda olduğunu gözlemlemişlerdir. 1980 yılında kullanılmaya başlayan HCH ise yıllar geçtikçe azaldığını fark etmişlerdir.

Doong ve ark. (2008) Tayvan'ın Gao-Ping Deresi'nden alınan sediment ve su numunelerinde ağır metal ve kalıcı olan organik kirleticileri tayin etmeyi amaçlamışlar. Analizlerde ekstraksiyon yöntemi olarak SPE ekstraksiyonunu, analiz yöntemi olarak GC cihazını kullanmışlardır. Yapılan analizlerde aldrin ve toplam HCH sediment numunelerinde çoğunlukla bulmuşlardır. Toplam HCH, siklodien ve toplam DDT konsantrasyonlarını sırası ile 0.37-36.3, 0.21-19, 0.44-188 ng/g aralığında olacak şekilde bulmuşlardır. Toplam organoklorlu pestisit konsantrasyonu sediment numunelerinde 0.12-47.4 ng/g bulmuşlardır.

Sun ve ark. (2006) Çin de bulunan Qiantang Deresinin sediment ve yüzey sularından tüm mevsimlerde numune alımı yaparak, 13 adet organoklorlu pestisit türevini araştırmışlardır. Analiz yöntemi olarak katı faz ekstraksiyon'unu takiben GC/ECD cihazını kullanmışlardır. Toplam organoklorlu pestisit konsantrasyonu su numunelerinde 7,68-269,4 ng.L⁻¹, sediment örneklerinde 23,11-316,5 ng.L⁻¹ olacak

şekilde bulmuşturlar. Organoklorlu pestisitler içerisinde su numunelerinde lindan, heptaklor, sediment numunelerinde ise HCH, DDT ve heptaklor, yaygın şekilde rastlamışlardır. Mevsim kirliliğin yaygın olduğu mevsimler yaz ve sonbahar mevsimleri olduğunu gözlemlemişlerdir. Su numunelerinde DDT konsantrasyonu 8,11 ng.L⁻¹, HCH 75,2 ng.L⁻¹ olarak bulmuşturlar. Yapılan çalışmalar sonucunda organoklorlu pestisit kalıntılarının su ve sediment'te günümüzde de var olduğunu göstermişlerdir.

Barchanska ve ark. (2009) atrazin ile simazin dağılımının gıdalar üzerindeki kalıntı tayinlerine yönelik yapılan çalışmada farklı organik çözücüler kullanarak analiz etmeyi amaçlamışlardır. Ekstraksiyon yöntemi olarak çalkalama yöntemi, mikrodalga ve ultrasonik destekli ekstraksiyon ve sokslet ekstraksiyonu'nu kullanmışlardır. Kullanılan çözücüler ise aseton, kloroform, hekzan, metanol ve aseonitril'dir. Ekstraksiyon işlemini takiben HPLC cihazı kullanarak atrazin ve simazin türevlerinin tayini için metod geliştirmeyi amaçlamışlardır. Geliştirilen bu metod da atrazin ve simazin türevleri için sırasıyla LOD: 0,2 µg.mL⁻¹ - 0,3 µg.mL⁻¹, LOQ: 0,73 µg.mL⁻¹ - 1,12 µg.mL⁻¹ olarak bulmuşlardır. İncelenen toprak örneklerinde ise atrazin ve simazin konsantrasyonu sırasıyla 3,45–8,60 µg.g⁻¹, 11,9–13,03 µg.g⁻¹ aralığında tespit etmişlerdir.

Dagnac ve ark. (2005) s-Triazin ve bozunma ürünlerini GC-MS/MS, LC-MS ve LC-MS/MS cihazlarını kullanarak, analiz etmeyi amaçlamışlardır. Ekstraksiyon yöntemi olarak basınçlı sıvı ekstraksiyon yöntemini kullanmışlardır. Toprak numuneleri üzerinde yapılan çalışmalarda %85'in üzerinde geri kazanım elde etmişlerdir. LOD değerini 0,5-5 µg.kg⁻¹ aralığında hesaplamışlardır. Ekstraksiyon işlemi için aseton, metanol ve metanol-su karışımı çözücüler kullanmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda GC-MS/MS, LC-MS ve LC-MS/MS analiz sonuçlarına ait LOD değerlerini karşılaştırmışlardır.

4.5. Türkiye Geneline Yapılan Pestisit Kalıntı Seviyesi Analizleri

Erdem, (2010) Ankara'nın Ayaş ilçesinde bulunan, Asartepe Baraj Gölü ve baraj gölü civarındaki çeşme sularından alınan su örneklerinde, bazı organoklorlu pestisitlerini tayin ederek kalıntı seviyelerini araştırmıştır. Ekstraksiyon işlemi olarak sıvı-sıvı ekstraksiyon, analiz yöntemi olarak GC-ECD cihazını kullanmıştır. Analizler

sonucunda α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, DDD, DDE, DDT, heptaklor, heptaklorperoksit, aldrin, dieldrin, endosülfan-I, endosülfan-II, enrin ve aldehit pestisitlerine rastlamıştır. Baraj ve içme sularında, organoklorlu pestisit miktarı, Avrupa Birliği 76/464/EEC 2006/11/EC ‘Tehlikeli maddelerin sucul çevreye deşarjı ile oluşan kirlilik’ direktifi ve 80/778/EEC ‘içme suyu’ direktifinde belirtilen limitleri aştığını gözlemiştir.

Turgut, (2003) Küçük Menderes Nehri’nde, 2000-2002 yıllarında organoklorlu pestisitler ve ağır metalleri araştırmıştır. Kullanılması yasaklanmasına rağmen organoklorlu pestisitler sebebiyle kirlendiğini gözlemlemiştir. Birçok numunede DDT, DDD, DDE pestisitlerini tespit etmiştir. Analiz edilen organoklorlu pestisitler içinde heptaklorepoksit için konsantrasyon 281 ng/L bulmuşlardır. Yapılan çalışmalar da pestisit kalıntı seviyesi dünya da diğer kirlenmiş birçok nehre göre daha düşük seviyede bulmuşlardır.

Baloğlu ve ark. (2017) içme suyu, kullanma suyu, doğal kaynak suyu ve doğal mineralli su numunelerinde bulunabilecek pestisitlerin kantitatif olarak tayini için sağlam ve hızlı bir metot geliştirilmeyi amaçlamışlardır. Numuneleri ekstraksiyon işlemine tabi tutmadan, LC-MS/MS cihazı kullanarak direk enjeksiyon yapacak şekilde analiz etmişlerdir. Elde edilen sonuçları istatistiksel olarak değerlendirmişlerdir. Yapılan bu çalışmada geliştirilmiş bu metodun güvenilirliğini göstermek için doğrusalılık, tespit limiti, tayin limiti, tekrarlanabilirlik, tekrarüretilebilirlik ve geri kazanım parametrelerini hesaplamışlardır. Geliştirdikleri bu metot 0,020 $\mu\text{g/L}$ - 0,100 $\mu\text{g/L}$ aralığında tayin limiti ile eş zamanlı olarak pestisitlerin analizlerini gerçekleştirmişlerdir.

Çağdar, (2014) Amik Ovasındaki topraklarda pestisit analizi yapmayı amaçlamıştır. Ekstraksiyon yöntemi olarak QuEcheRs metodu, analiz yöntemi olarak ise GC/MS ve LC/MS/MS cihazlarını kullanmıştır. Analizler sonucunda toprak numunelerinde 10 farklı pestisit türevinin kalıntısı tespit etmiştir. Bunlar, Imidacloprid, dimethomorph, metolachlor, epoxiconazole, tebuconazole, acetoclor, clothianidin, captan, triflualin ve 4,4-DDT’dir. 1985 yılında yasaklanmış olmasına rağmen 4,4-DDT pestisinin önemli miktarda bulunmasına dikkat çekmiştir.

Aydın ve ark. (2003) Tarımsal faaliyetler sırasında sıklıkla kullanılan aldrin, lindan, heptaklor, o,p-DDE, dieldirin, p,p-DDD, p,p-DDT, mirex gibi pestisitlerin Konya Ana Tahliye Kanalı boyunca 6 farklı noktadan alınan su ve sediment örneklerini Gaz kromatografisi kullanarak analiz etmeyi amaçlamışlardır. Su numunelerinde incelenen organoklorlu pestisitlerin kalıntı seviyeleri için Standart Metot 6630, sediment numuneleri içinse Alman DFG S19 metodu kullanmışlardır. Yapılan analizler sonucunda atık su numuneleri için geri kazanım %72-100, sediment numuneleri içinse % 98-%124 arasında bulmuşlardır.

4.6. Çevresel Kalite Standartların Belirlenmesi

Çevreyi ve insan sağlığının korunması ve devamlılığını sağlamak için, kirletici ve kirletici gruplarının su, toprak veya biyota örneklerinde ulaşmaması gereken konsantrasyonlar olarak adlandırılan Çevresel Kalite Standardı (ÇKS), temel olarak alıcı ortamlarda sağlanması gereken nitelik durumunu ifade eder. Su yönetmeliklerinde ÇKS' ler su kalitesi izleme verilerinin değerlendirilirken dikkate alınacak limit değerleri belirler, su kaynaklarındaki kirliliğin kontrol altına alınabilmesi için kalite hedeflerinin belirlenmesinde kullanılır ve çevresel hedeflere ulaşmak maksadıyla ihtiyaç duyulan koruma ve iyileştirme çalışmalarının gerekliliğini ortaya koyar (Aybalo, 2015).

Aybalo, (2015) Çevresel Kalite ifadesi ilgili yasal düzenlemelerin ülkelere getirdiği sorumluluklar araştırılıp, konu ile alakalı olabilecek ulusal ve uluslararası mevzuatlar incelemiş ve genel değerlendirme yapmıştır.

2013/39/EU sayılı Direktif ile Avrupa Birliği seviyesinde 45 öncelikli madde, bu maddelere alakalı tatlı su ve tuzlu sular için ayrı olmak üzere yıllık ortalama (YO-ÇKS) ve maksimum (MAK-ÇKS) değerleri belirlenmiştir. Bununla beraber; 45 öncelikli madde arasında yer alan 11 madde için biyotada ÇKS değerleri de geliştirmişlerdir (Aybalo, 2015).

Orman ve Şehircilik Çevre Bakanlığının 2016 yılında yayınladığı Yerüstü Su kalitesi Yönetmeliğinde yer alan, Yerüstü için su kaynakları için belirli kirleticilerden olan Atrazin, Klorfenvinfos, Klorpirifos, Diuron, Isoproturon, Simazin Alaklor ve Diklorvos için çevresel kalite standartları için sınır değerleri belirlenmiştir. Yerüstü su

kaynakları için öncelikli maddeler ve çevresel kalite standartları Limit değerleri içeren bilgiler Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Yerüstü Su Kaynakları için Öncelikli Maddeler ve Çevresel Kalite Standartları Limit Değerleri

No	Madde Adı	CAS No	YO-ÇKS Nehirler/Göller (µg/L)	MAK-ÇKS Nehirler/Göller (µg/L)	YO-ÇKS Kıyı ve Geçiş Suları (µg/L)	MAK-ÇKS Kıyı ve Geçiş Suları (µg/L)
1	Alaklor	15972-60-8	0,3	0,7	0,3	0,7
2	Atrazin	1912-24-9	0,6	2,0	0,6	2,0
3	Klorfenvinfos	470-90-6	0,1	0,3	0,1	0,3
4	Klorpirifos (Klorpirifos- etil)	2921-88-2	0,03	0,1	0,03	0,1
5	Diuron	330-54-1	0,2	1,8	0,2	1,8
6	Isoproturon	34123-59-6	0,3	1,0	0,3	1,0
7	Simazin	122-34-9	1	4	1	4
8	Diklorvos	62-73-7	6×10^{-4}	7×10^{-4}	6×10^{-5}	7×10^{-5}

4.7. Çalışma Alanının Tanımı

4.7.1. Boğazköy Barajı

Boğazköy Barajı Sakarya Havzasına ait bir havzadır. Boğazköy Barajı 16.665 hektar alanı sulamak için inşa edilmiştir. 2010 yılından itibaren de su tutmaya başlamıştır. Boğazköy Barajı Kuzeybatı Anadolu'da Sakarya Nehri yan kollarından biri olan Göksu Çayı üzerinde yer almaktadır. Göksu Nehri drenaj alanı etüdü yapılan kesimde 1.188,60 km² yi kapsamaktadır. Havza sınırları içinde Bursa İline bağlı İnegöl İlçesi ve buna bağlı köyler bulunmaktadır. Boğazköy Barajı Havzası görünümüleri Resim 4.1 ve Resim 4.2’de verilmiştir.



Resim 4.1. Boğazköy Barajı Havzası Görünümü

4.7.2. Arazi Kullanımı

Boğazköy Baraj Gölü Alt Havzası alanının % 54'lük bölümünü orman ve yan doğal alanlar oluşturmaktadır. Tarım arazilerinin toplam alana oranı % 44,5'tir. Diğer taraftan, alt havza alanının % 1,5'lik kısmını oluşturan yapay alanlarda (yerleşim yerleri, yollar, endüstriyel alanlar) yoğun endüstriyel faaliyetler yürütülmektedir. Bölgede, iki organize sanayi bölgesi, İnegöl İlçesinin çeşitli yerlerinde ve özellikle ulaşım aksı boyunca uzayan küçük sanayi alanları, bir sanayi sitesi, İnegöl'e yakın çevresinde bulunan belde belediyelerinin sanayi bölgeleri ve tarım alanları içerisinde dağınık şekilde yer alan çok sayıda sanayi tesisi bulunmaktadır.



Resim 4.2. Boğazköy Barajı Havzası Sağ Sahil Görünümü

4.7.3. Su Kaynakları

Boğazköy Barajının en önemli su kaynağı, baraj yerine göre 1.188,6 km²'lik yağış alanı olan Koca su çayı ve kollarıdır. Diğer kollar ise şunlardır Kalburt Çayı, Bedre Deresi, Yenice Deresi ve Kara Dere'dir.

4.7.4. Numune Alma Noktaları

Tez çalışması için pestisit miktarlarının belirlenmesinde kullanılan su numuneleri; Boğazköy Baraj Havzası ve Havzanın besleyen kollarından olmak üzere toplamda 12 adet numune alınmıştır.

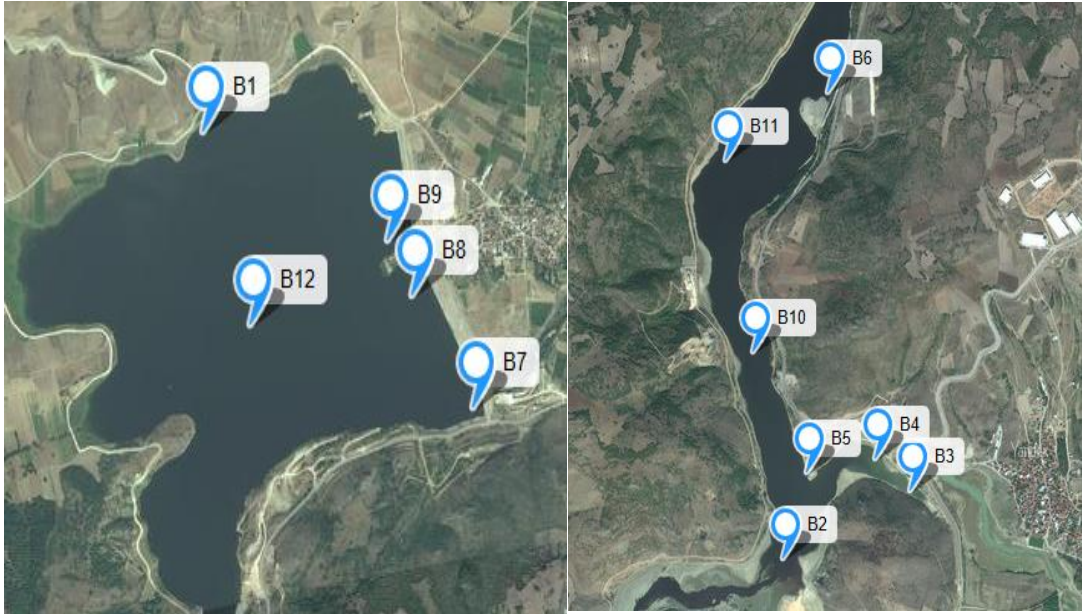
Su örnekleri 250 ml'lik cam şişelere alınarak analiz işlemine kadar +4 derecede saklanmıştır. 250 ml'lik numune alma şişeleri Resim 4.3'de, Boğazköy Barajı Havzası uydudan görünüm Resim 4.4 ve Boğazköy Barajı Havzası numune alma noktaları Resim 4.5'de verilmiştir.



Resim 4.3. 250 ml'lik Numune Alma Şişeleri



Resim 4.4. Boğazköy Barajı Havzası Uydudan Görünüm



Resim 4.5. Boğazköy Barajı Havzası Numune Alma Noktaları

5. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu çalışmada alınan numuneler için herhangi bir ekstraksiyon işlemine tabi tutulmamıştır. Önce mikrofiltrelerden süzülerek enjeksiyon yapılacak şekilde numuneler hazırlanmıştır. Analiz sırasında kullanılan cihazlar Tablo 5.1’ de Kimyasal ve Sarf malzemeler ise Tablo 5.2’ de verilmiştir.

5.1. Kullanılan Cihazlar

Tablo 5.1. Analiz Sırasında Kullanılan Cihazlar

Cihaz	Marka	Ülke
Likit Kromatografisi Tandem Kütle Spektrometresi	Shimadzu (LC/MS-8040)	Japonya
Saf Su Cihazı	TKA Smart2Pure	Almanya
Mikropipet	Rainin	Amerika
Kromatografi Kolonu	Restek (Biphenyl 2,7 µm 100 x 2.1 mm)	Amerika

Tablo 5.2. Analiz Sırasında Kullanılan Kimyasal ve Sarf Malzemeler

Kimyasal	Marka	Konsantrasyon
Metanol	Merck	%99 Saflıkta
Formik Asit	Merck	>%98 Saflıkta
Atrazin Standartı	AccuStandart	100 µg/mL metanol
Klorfenvinfos Standartı	AccuStandart	1000 µg/mL heksan/aseton(97,5/2,5)
Klorpirifos Standartı	Restek	200 µg/mL heksan/aseton(80/20)
Diuron Standartı	AccuStandart	100 µg/mL metanol
Isoproturon Standartı	AccuStandart	100 µg/mL metanol
Simazin Standartı	AccuStandart	100 µg/mL metanol
Alaklor Standartı	AccuStandart	1000 µg/mL aseton
Diklorvos Standartı	Restek	1000 µg/mL heksan/aseton(97,5/2,5)
0,22 µm 13 mm PTFE filtre	ChromXpert	-

5.2. Analiz Yöntemi

Su numunelerindeki pestisitlerin belirlenmesi ve miktar tayinlerinin yapılması için LC-MS/MS cihazı kullanılmıştır. Analizde kullanılan LC-MS/MS cihazı Resim 5.1 de gösterilmiştir.



Resim 5.1. Analizde Kullanılan LC-MS/MS Cihazı

5.2.1. LC-MS/MS Cihazının Çalışma Prensibi

LC/MS, HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi) ve MS (Kütle Spektrometresi) ünitelerinin birlikte çalıştırılarak yapı aydınlatması ve miktar tayininde kullanılan bir cihazdır. HPLC Ünitesi, Kolon Fırını ve Kütle Spektrofotometresi olmak üzere 3 ayrı kısımdan oluşur.

I. HPLC Ünitesi

HPLC ünitesi kendi içerisinde pompa, autosampler ve dedektör olmak üzere 3'e ayrılır

a. LC Pompası

Pistonların ileri geri hareketleriyle hareketli fazların istenilen oranlarda karıştırılıp pompalanmasını sağlar.

b. AutoSampler

Numunelerin otomatik olarak enjekte edilmesini sağlar. Kolon fırınının numunelerin sıcaklığının kontrolü mümkündür

c. PDA Dedektör

Ultraviyole ve görünür bölgede çalışır. Dalga boyu aralığı 190-800 nm'dir.

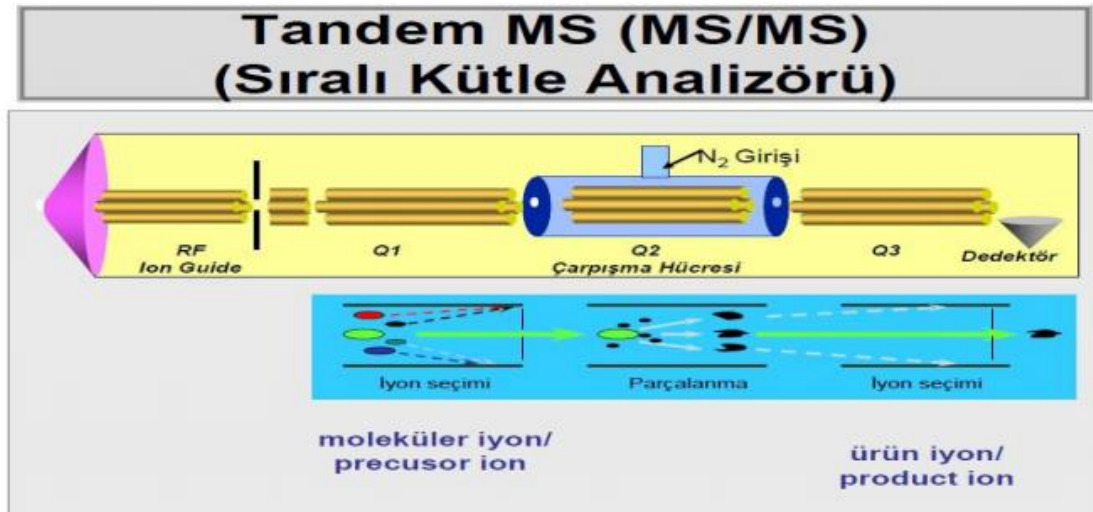
II. Kolon Fırını

Kullanılan kolonu ısıtmak veya sabit sıcaklıkta tutmak için kullanılan kısımdır.

III. Kütle Spektrofotometresi

LC-MS/MS tekniğinde UPLC cihazı sayesinde fizikokimyasal özelliklerine göre ayrılan moleküller kütle dedektörü ile analiz edilmektedir. Kütle spektrometreleri molekülleri iyonizasyon işlemi ile uyararak yüklü iyonize moleküller haline dönüştürürler. Birinci kuadrupol filtrede m/z (kütle/yük) oranına göre ayrılan moleküller collision gaz adı verilen yüksek saflıkta özel bir gaz ile (Azot) parçalanmaya tabi tutulmaktadır. İkinci kuadrupol filtrede parçalanma sonucu oluşan iyonların (daughter veya product ion) üzerinden teşhis ve miktar tayini yapılmaktadır.

İyon kaynağı, kütle analizörü ve iyon dedektör sistemi olmak üzere başlıca üç kısımda incelenebilir. MS/MS cihazı çalışma prensibi şekil olarak Şekil 5.1.'de verilmiştir. (<https://eskisite.agri.edu.tr/UserFiles/CKUpload/Upload/LC-MS%20Cihaz%20Raporu.pdf> /Erişim Tarihi:19.05.2019)



Şekil 5.1. MS/MS Sıralı Kütle Analizörü

a. İyon Kaynağı

Analiz yapılacak numuneye bağlı olarak ESI (Electrospray İyonizasyon) veya APCI (Atmosferik Basınç İyonizasyon Kaynağı) iyonizasyon teknikleri kullanılabilir. Genel olarak aminler, pestisitler ve proteinler gibi polar bileşikler ESI tekniği ile steroidler gibi apolar bileşikler ise APCI tekniği ile analiz edilir.

b. Kütle Analizörü

İyon kaynağından gelen iyonlar, kütle analizöründe değişen elektrik alana tabi tutularak m/z (kütle/yük) oranlarına göre ayrılırlar. Cihazda Ion-Trap kütle analizörü mevcuttur.

c. MS İyon Dedektör Sistemi

MS dedektörü yüksek duyarlılığa sahip, pozitif ve negatif iyon modlarında çalışan bir iyon dedektör sistemidir.

(<https://eskisite.agri.edu.tr/UserFiles/CKUpload/Upload/LC-MS%20Cihaz%20Raporu.pdf> /Erişim Tarihi:19.05.2019)

5.2.2. MRM optimizasyonu

Optimum değerleri hareketli faz A için %0,1'lik formik asit içeren %98 su + %2 oranında metanol, hareketli faz B için %0,1'lik formik asit içeren %100'lük metanol ile yapılan çalışmada sonucunda elde edildi. Q1 ve Q3 iyonları, analiz edilecek saf standartları metanolde çözüp Shimadzu LC-MS 8040 Sıvı Kromatografisi Triple Kuadrupol Kütle Spektrometre cihazında MRM(multiple reaction monitoring) optimizasyonu kullanılarak belirlendi. En yüksek intensiteye sahip Q1 ve Q3 iyonları Tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.3. Pestisit türevlerinin optimizasyon değerleri

Parametre	Alıkonma Zamanı(dk)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Precursor ion(m/z)	MRM transitions	
Atrazin	5,54	215,68	216,1[M+H] ⁺	216,10	174,10
Klorfenvinfos	8,16	359,56	359,0[M+H] ⁺	359,00	169,50
Klorpirifos	9,37	350,59	350,0[M ⁺ H] ⁺	350,00	197,95
Diuron	5,50	231,10	233,0[M+H] ⁺	233,00	72,10
Isoproturon	5,65	206,30	207,2[M+H] ⁺	207,20	72,15
Simazin	4,96	201,65	202,1[M+H] ⁺	202,10	124,20

5.2.3. Kromatografik Koşullar

- Akış Hızı : 0,4 mL/min.
- Enjeksiyon Hacmi : 20,0 µL
- Kolon Sıcaklığı : 35 °C
- Analiz Süresi : 15,0 dakika
- Mod : Gradient Akış
- İyon Kaynağı : ESI
- Kuru Gaz Akış Hızı : 15.0 L.dk⁻¹
- Başlangıç Sıcaklığı : 250°C
- Blok Sıcaklığı : 400°C
- Azot Gazı Akış Hızı : 3 L.dk⁻¹
- Hareketli Faz A : %98 Su + %2 Metanol + %0,1 Formik Asit
- Hareketli Faz B : %100 Metanol + %0,1 Formik Asit

Tablo 5.4. Likit Kromatografi Akış Tablosu

Zaman (dk)	Akış Hızı(mL/min)	Hareketli faz %A	Hareketli faz %B
1	0,4	90	10
3	0,4	45	55
10,5	0,4	0	100
12	0,4	0	100
12.01	0,4	97	3
15	0,4	100	0

5.2.4. Çözeltilerin hazırlanması

Ana stok çözeltisi (20,0 µg.L⁻¹)

Atrazin Klorfenvinfos, Klorpirifos, Diuron, Isoproturon ve Simazin standartlarından sırasıyla 10.0, 10.0, 5.0, 10.0, 10.0, 1.0 µl alınarak son hacim 50 mL olacak şekilde %99.0 luk metanol kullanılarak seyreltili. Alaklor ve Diklorvos standartları tayin limitinin altında olduğundan kalibrasyon eğrisine katılmamıştır.

Kalibrasyon standart çözeltilerinin hazırlanması

Standart madde analizi için 0.1 µg.L⁻¹; 0.3 µg.L⁻¹; 0.5 µg.L⁻¹; 0.8 µg.L⁻¹; 1,0 µg.L⁻¹; 2 µg.L⁻¹; 5,0 µg.L⁻¹; 10,0 µg.L⁻¹; konsantrasyonlarındaki çözeltiler sırası ile aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır.

0,1 µg.L⁻¹ standart çözelti: Ana stok çözeltiden 25 µl alınıp %99.0 luk metanol ile 5,0 mL'ye tamamlandı.

0,3 µg.L⁻¹ standart çözelti: Ana stok çözeltiden 75 µl alınıp %99.0 luk metanol ile 5,0 mL'ye tamamlandı.

0,5 µg.L⁻¹ standart çözelti: Ana stok çözeltiden 125 µl alınıp %99.0 luk metanol ile 5,0 mL'ye tamamlandı.

0,8 µg.L⁻¹ standart çözelti: Ana stok çözeltiden 200 µl alınıp %99.0 luk metanol ile 5,0 mL'ye tamamlandı.

1 µg.L⁻¹ standart çözelti: Ana stok çözeltiden 250 µl alınıp %99.0 luk metanol ile 5,0 mL'ye tamamlandı.

2 µg.L⁻¹ standart çözelti: Ana stok çözeltiden 500 µl alınıp %99.0 luk metanol ile 5,0 mL'ye tamamlandı..

5 µg.L⁻¹ standart çözelti: Ana stok çözeltiden 1250 µl alınıp %99.0 luk metanol ile 5,0 mL'ye tamamlandı.

10 µg.L⁻¹ standart çözelti: Ana stok çözeltiden 2500 µl alınıp %99.0 luk metanol ile 5,0 mL'ye tamamlandı.

5.2.5. Numune Çalışması

Toplanan su numuneleri analize kadar +4° C buzdolabında bekletilmiştir. Numuneler herhangi bir ekstraksiyon işlemine tabi tutulmadan 0,2 mikron filtreden süzülerek viallere alınmıştır. Her bir noktadan 2 numune hazırlanıp cihaza verilmiştir.

5.3. Validasyon Çalışmaları

5.3.1. Doğrusallık

Metodun kantitatif olarak doğru sonuç verdiği konsantrasyon aralığının saptanması için doğrusal aralık belirlenmiştir. Aşağıda verilen konsantrasyonlarda standartlar hazırlanıp okutmalar yapıldı. Standart çözeltisi hazırlanışı 5.2.4 Çözeltilerin Hazırlanışı kısmında verilmiştir.

- Atrazin:1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; µg.L⁻¹

- Klorfenvinfos : 0,3; 0,8; 1,0; 5,0; 10,0; 20,0; $\mu\text{g.L}^{-1}$
- Klorpirifos : 0,3; 0,8 ; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; $\mu\text{g.L}^{-1}$
- Diuron:0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$
- Isoproturon: 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$
- Simazin :0,8; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$

5.3.2. Seçicilik

Çalışılan su örneklerden kaynaklanabilecek olası girişimlerin gözlemlenmesi amacıyla kör su örnekleri LC-MS/MS ile analiz edildi. Kromatogramlarda belirlenen alıkonma zamanlarında matriksten kaynaklanan herhangi bir girişim olup olmadığı incelendi. Kör numune ve 10,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ standart çözelti hazırlanıp okutmalar yapıldı. Standart çözeltisi hazırlanışı 5.2.4 Çözeltilerin Hazırlanışı kısmında verilmiştir.

5.3.3. LOD ve LOQ Çalışması

Dedektör tarafından belirlenebilen analite ait sinyalin geri plandaki analize engel olabilen etkenlerden (noise) ayırt edilebildiği en düşük miktar o maddenin teşhis sınırıdır(LOD). Buna ek olarak analiz edilen madde ile ilgili güvenilir kantitatif sonucun elde edilebildiği en düşük konsantrasyon değeri de o maddenin tayin alt sınırıdır(LOQ). 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ standart çözeltisi hazırlanıp 7 defa okutma yapıldı. Standart çözeltinin hazırlanışı 5.2.4 Çözeltilerin Hazırlanışı kısmında verilmiştir.

5.3.4. Geri Kazanım Çalışması

Geri kazanım değerlerini belirlemek için kör numuneye 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ değerinde standart çözelti ilave edilerek kromatogramlar alınmıştır. Hesaplamalar aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

$$\% \text{ Geri Kazanım} = (B/A) \cdot 100$$

B: Standart ilavesi sonucu elde edilen ortalama konstrasyon

A: Eklenen standart konstrasyonu (2 $\mu\text{g.L}^{-1}$)

6. BULGULAR

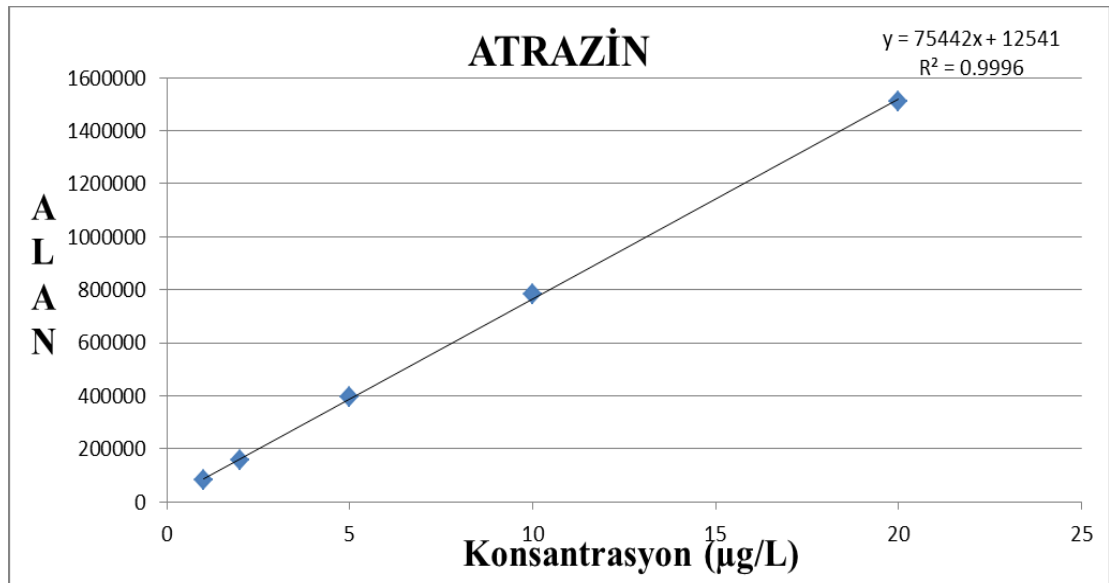
6.1. Validasyon Parametreleri

6.1.1. Doğrusallık

Kalibrasyon eğrileri Atrazin, Klorfenvinfos, Klorpirifos, ve Diuron için her bir noktadan iki defa okutularak çizilmiştir. Isopoturon ve Simazin için her noktadan birer defa okutma yapılmıştır. Kalibrasyon alt noktaları belirlenirken değerlendirilme yapılacak çevresel kalite standartları referans alınmıştır. Pestisit türevlerinin kalibrasyon bilgileri sırasıyla Tablo 6.1, Tablo 6.2, Tablo 6.3, Tablo 6.4, Tablo 6.5 ve Tablo 6.6’da, kalibrasyon eğrileri sırasıyla Şekil 6.1, Şekil 6.2, Şekil 6.3, Şekil 6.4, Şekil 6.5 ve Şekil 6.6’da, verilmiştir.

Tablo 6.1. Atrazin Kalibrasyon Bilgileri

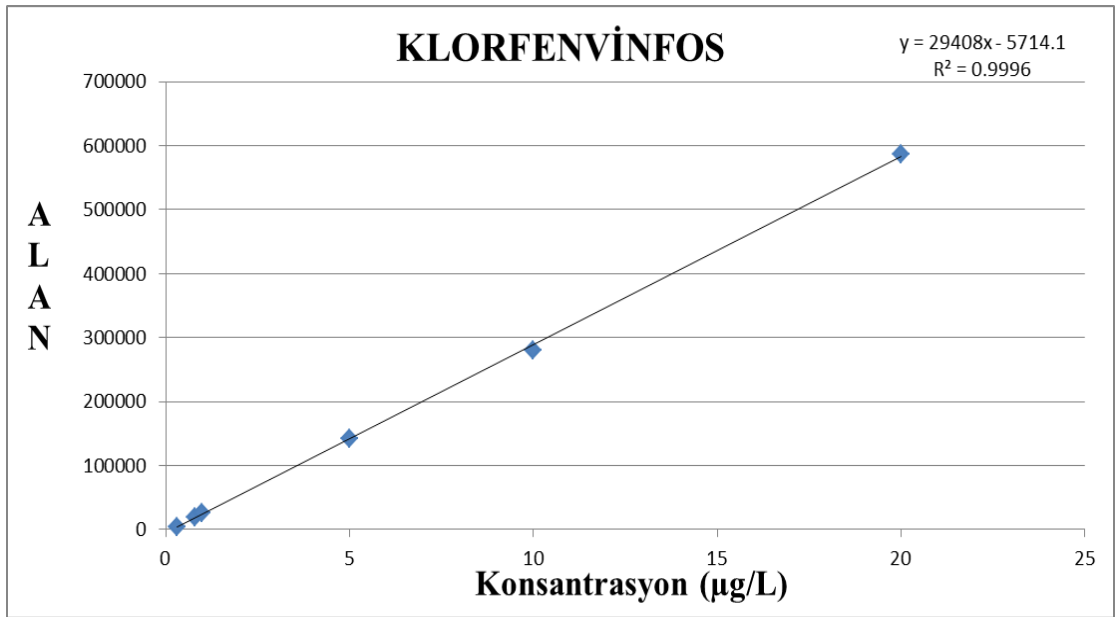
Atrazin				
Konsantrasyon($\mu\text{g/L}$)	Alan	R^2	SD	%RSD
1	82127	0.9996	3.37×10^3	4.3
2	155243			
5	396001			
10	783435			
20	1512686			



Şekil 6.1. Atrazin Kalibrasyon Eğrisi

Tablo 6.2. Klorfenvinfos Kalibrasyon Bilgileri

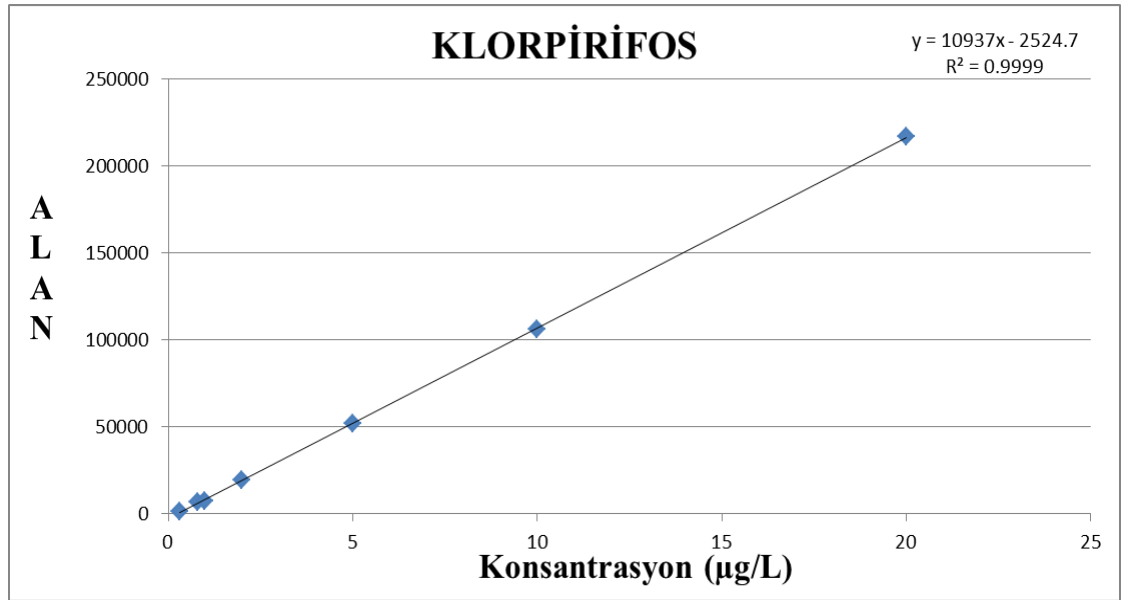
Klorfenvinfos				
Konsantrasyon($\mu\text{g/L}$)	Alan	R²	SD	%RSD
0.3	4401	0.9996	3.38×10^3	21.2
0.8	18328			
1	26021			
5	141428			
10	280245			
20	586313			



Şekil 6.2. Klorfenvinfos Kalibrasyon Eğrisi

Tablo 6.3. Klorpirifos Kalibrasyon Bilgileri

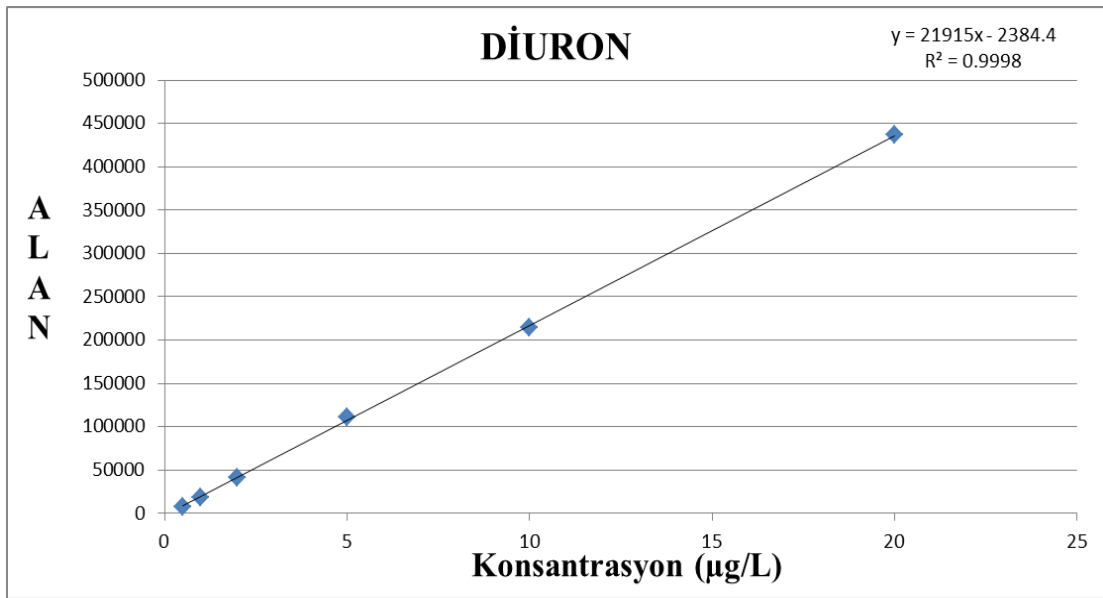
Klorpirifos				
Konsantrasyon($\mu\text{g/L}$)	Alan	R²	SD	%RSD
0.3	1204	0.9999	5.28E+03	26.6
0.8	6721			
1	7680			
2	19715			
5	51978			
10	106014			
20	216646			



Şekil 6.3. Klorpirifos Kalibrasyon Eğrisi

Tablo 6.4. Diuron Kalibrasyon Bilgileri

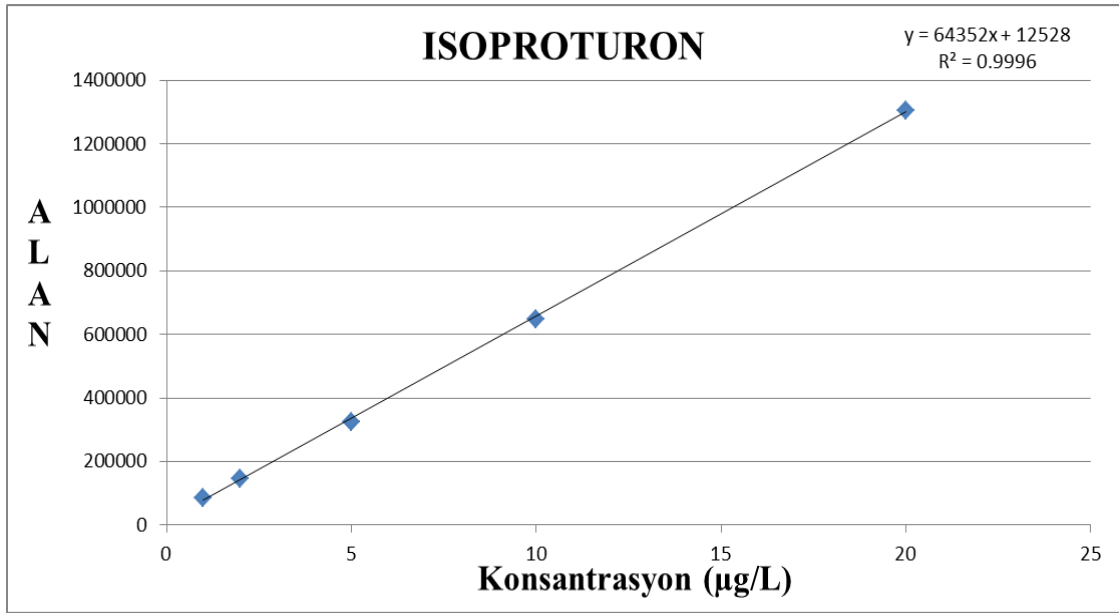
Diuron				
Konsantrasyon($\mu\text{g/L}$)	Alan	R^2	SD	%RSD
0.5	7956	0,9998	2.36E+03	13.5
1	18944			
2	41492			
5	110446			
10	214112			
20	436463			



Şekil 6.4. Diuron Kalibrasyon Eğrisi

Tablo 6.5. Isoproturon Kalibrasyon Bilgileri

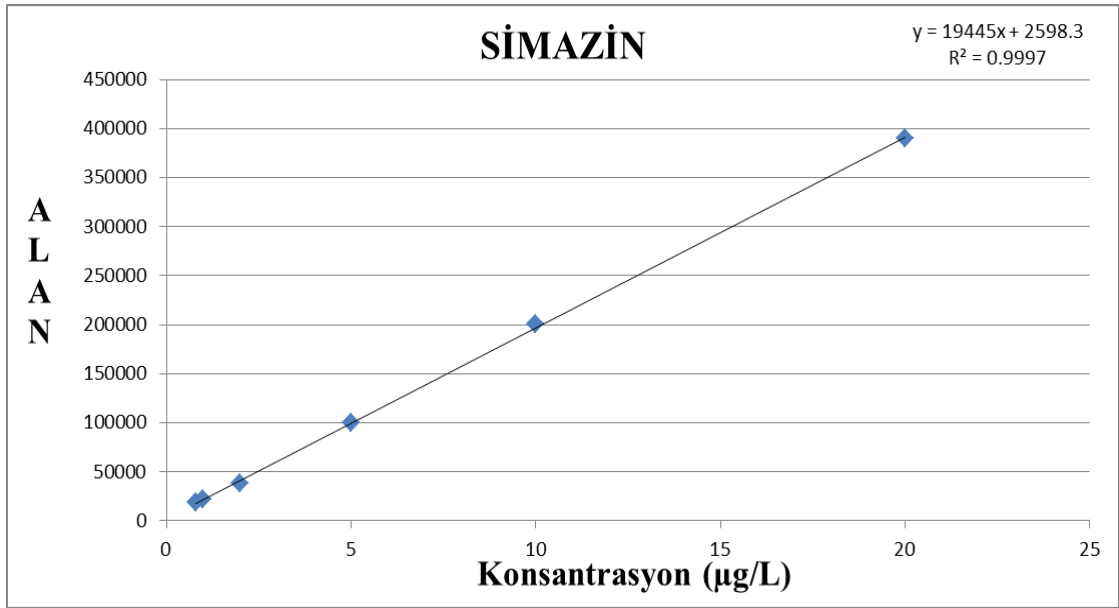
Isoproturon				
Konsantrasyon($\mu\text{g/L}$)	Alan	R^2	SD	%RSD
1	83590	0,9996	2.37E+03	11.7
2	147452			
5	324470			
10	646824			
20	1305671			



Şekil 6.5. Isoproturon Kalibrasyon Eğrisi

Tablo 6.6. Simazin Kalibrasyon Bilgileri

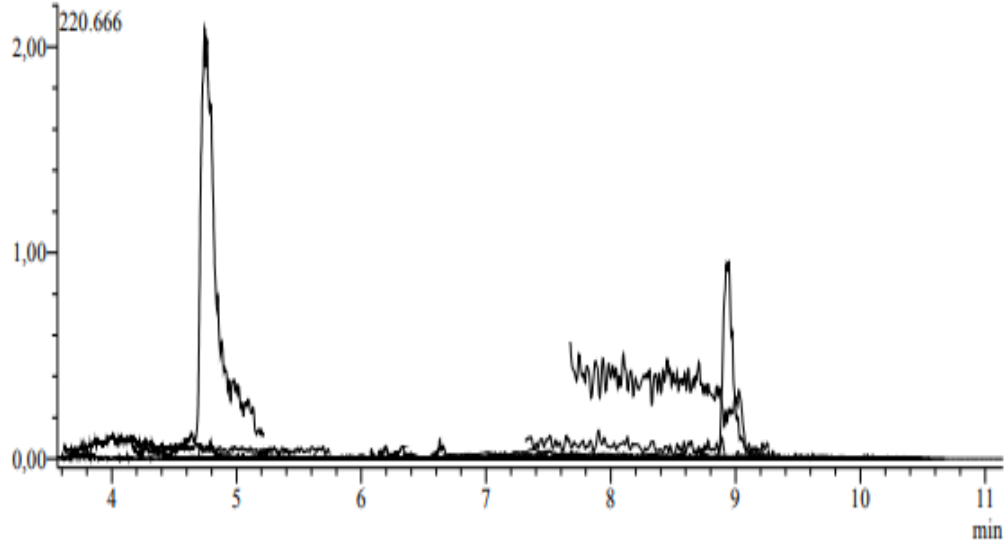
Simazin				
Konsantrasyon($\mu\text{g/L}$)	Alan	R^2	SD	%RSD
0.8	18803	0,9997	8.28E+03	8.7
1	22485			
2	37990			
5	100350			
10	200482			
20	389964			



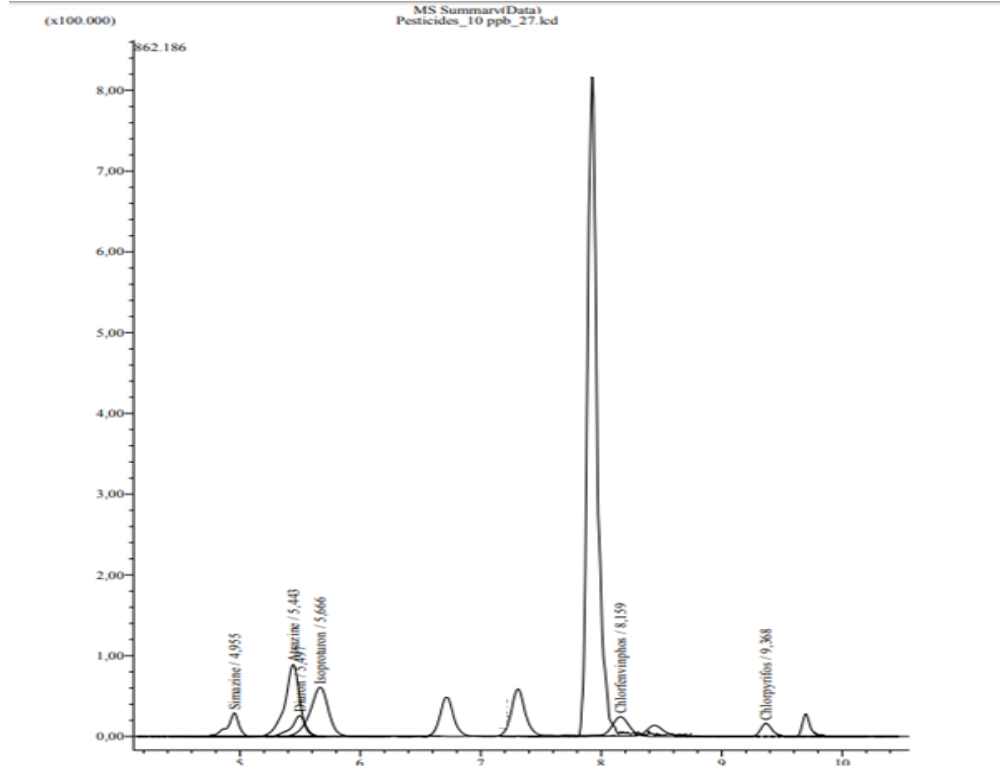
Şekil 6.6. Simazin Kalibrasyon Eğrisi

6.1.2. Seçicilik

İncelenen kromatogramlara göre pestisit türevleri için herhangi bir girişime rastlanılmadı. Kör numune kromatogramı ve 10 µg.L⁻¹ standart numune kromatogramları sırası ile Şekil 6.7 ve Şekil 6.8’ de verilmiştir.



Şekil 6.7. Kör numune Kromatogramı



Şekil 6.8. 10 µg.L⁻¹ Standart Numune kromatogramı

6.1.3. LOD ve LOQ Çalışması

Atrazin, Klorfenvinfos, Klorpirifos, Diuron, Isoproturon, ve Simazin parametreleri için LOD ve LOQ çalışmaları yapılmıştır. 7 adet numune okutulup aşağıdaki formülle hesaplanmıştır. LOD ve LOQ çalışması sonuçları Tablo 6.7’ de kromatogramlar Şekil 6.9, Şekil 6.10 ve Şekil 6.11’de verilmiştir.

Teşhis ve tayin alt sınırı değerleri hesaplanması;

$$\text{LOD} = \text{Xbl} + 3 \text{ Sbl}$$

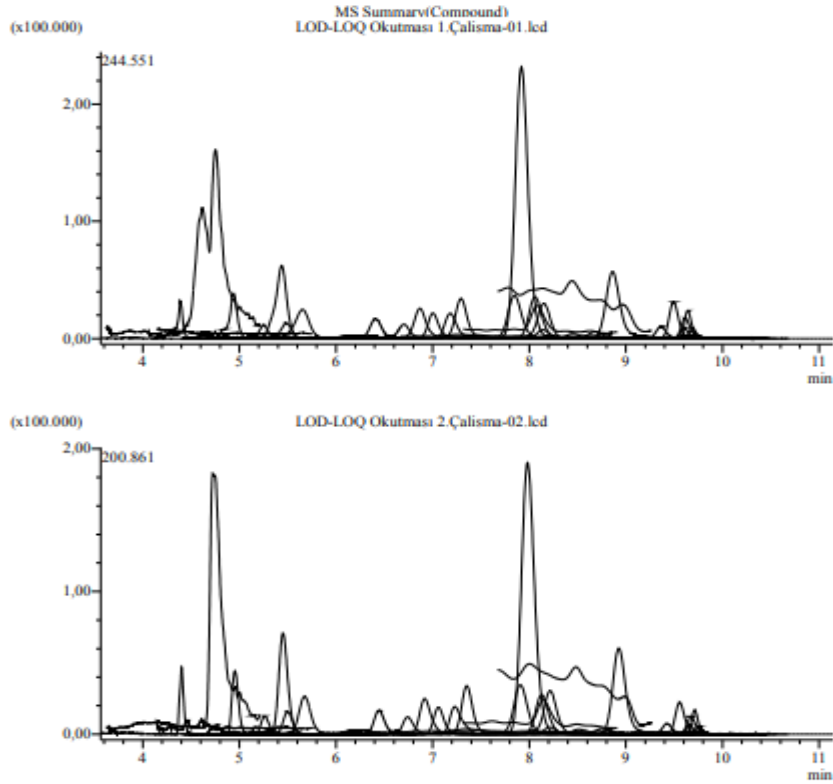
$$\text{LOQ} = \text{Xbl} + 10 \text{ Sbl}$$

Xbl = Analitsiz ölçümlerinin ortalaması

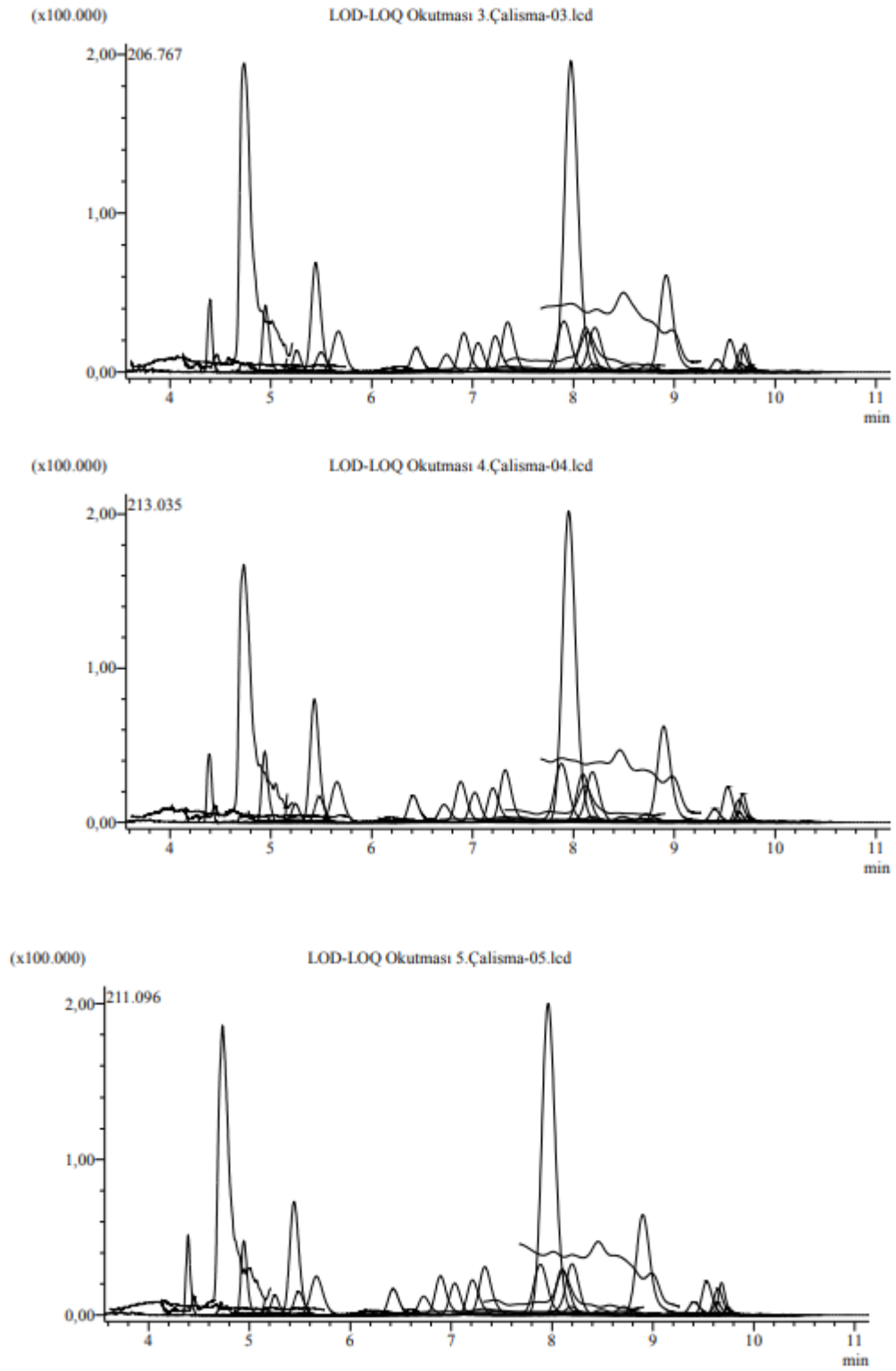
Sbl = Analitsiz ölçümlerinin standart sapması

Tablo 6.7. LOD ve LOQ çalışması sonuçları

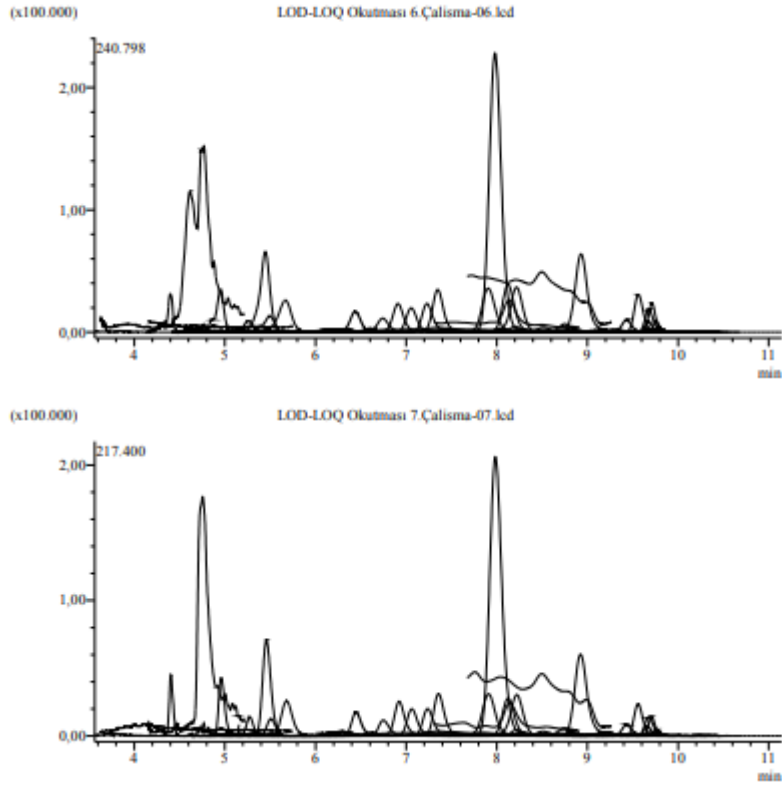
n=7	Atrazin	Klorfenvinfos	Klorpirifos	Diuron	Isoproturon	Simazin
LOD(µg/L)	0,25	0,23	0,28	0,45	0,22	0,31
LOQ(µg/L)	0,86	0,79	0,96	1,51	0,75	0,89



Şekil 6.9. LOD-LOQ Çalışması Kromatogramları



Şekil 6.10. LOD-LOQ Çalışması Kromatogramları Devamı



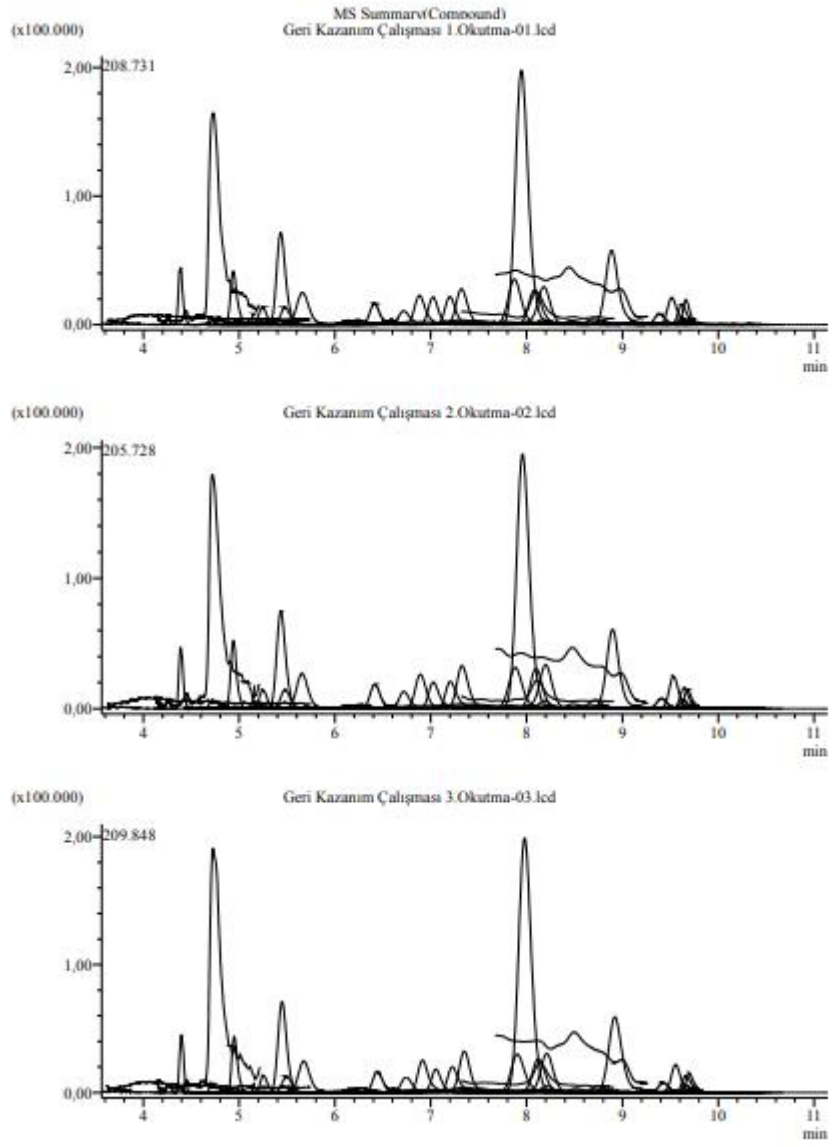
Şekil 6.11. LOD-LOQ Çalışması Kromatogramları Devamı-2

6.1.4. Geri Kazanım Çalışması

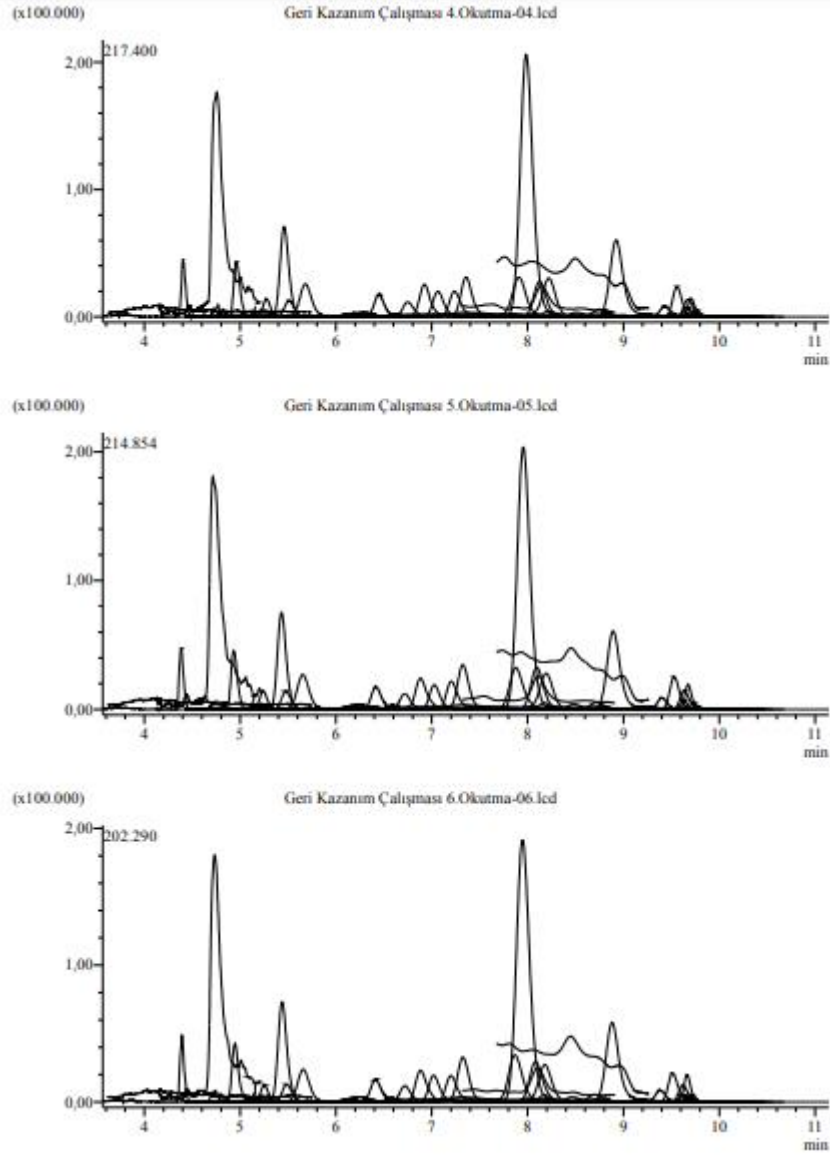
Çalışılan geri kazanım sonuçları Tablo 6.8’ de verilmiştir. Analiz sonuçlarına ait kromatogramlar sırasıyla Şekil 6.12, Şekil 6.13 ve Şekil 6.14 ‘te verilmiştir.

Tablo 6.8. Pestisit Türevleri Geri Kazanım Sonuçları

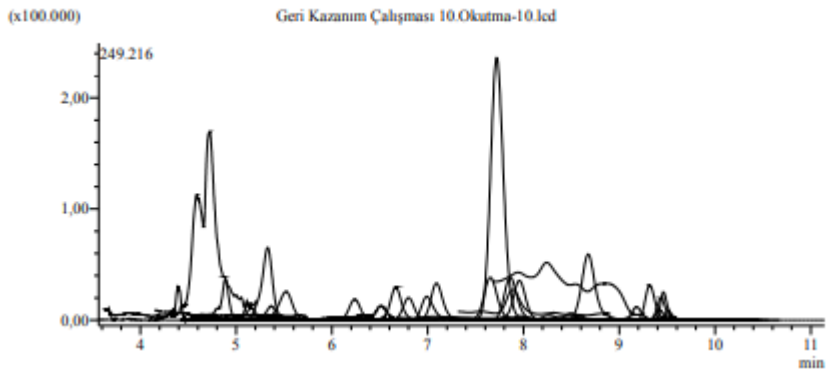
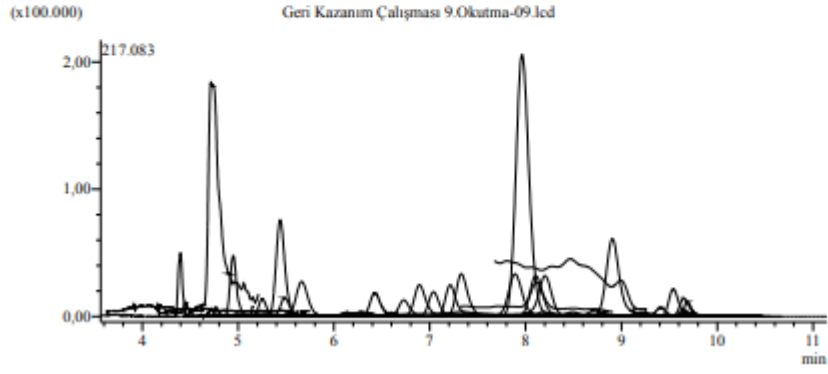
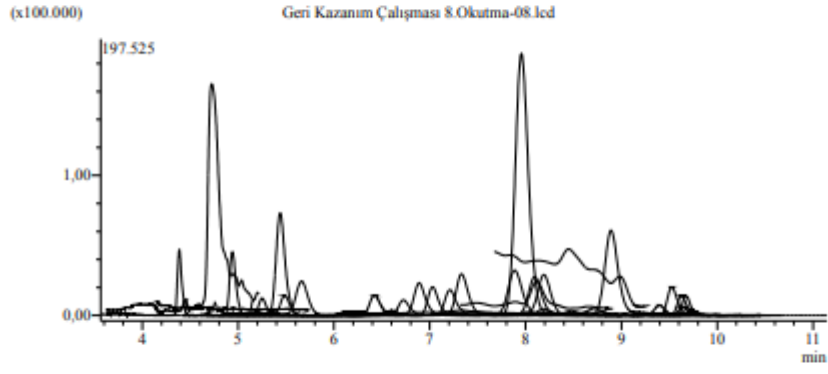
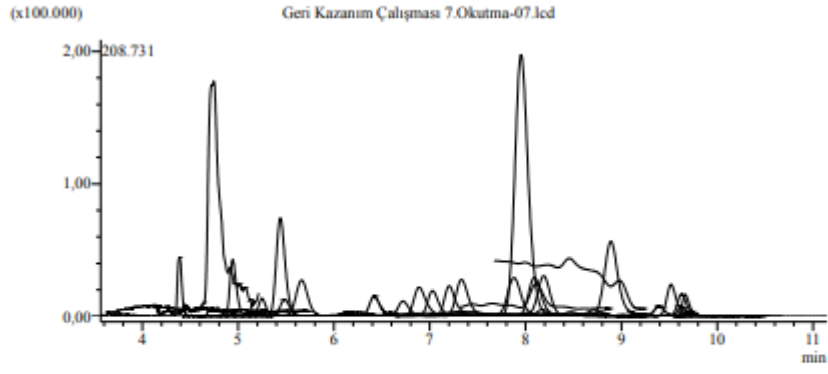
Pestisit Türevleri	% Geri Kazanım
Atrazin	91,17
Klorfenvinfos	91,53
Klorpirifos	84,95
Diuron	101,2
Isoproturon	84,85
Simazin	84,70



Şekil 6.12. Geri Kazanım Çalışması Kromatogramları



Şekil 6.13. Geri Kazanım Çalışması Kromatogramları Devamı-2



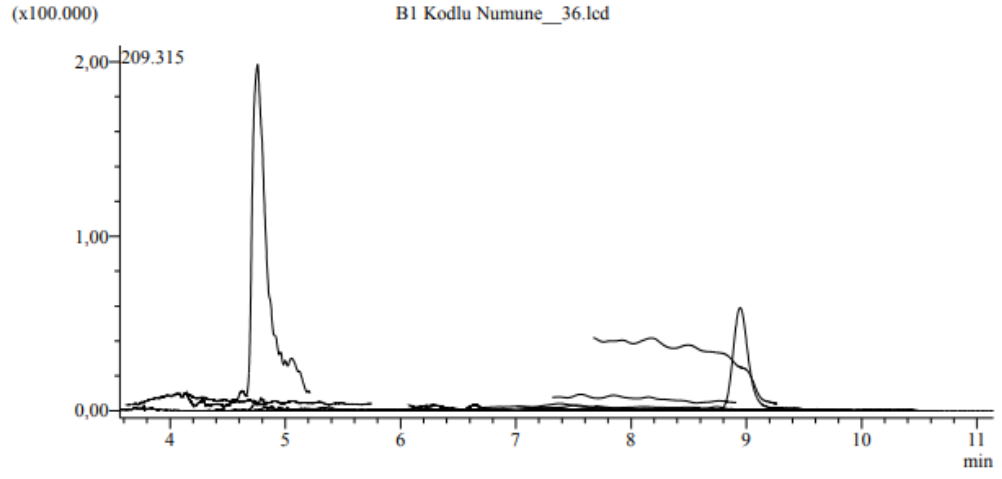
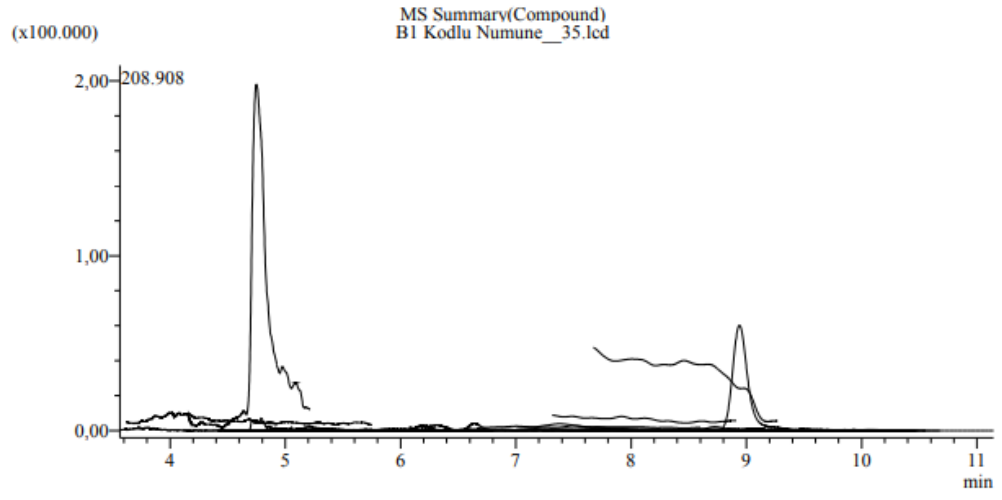
Şekil 6.14. Geri Kazanım Çalışması Kromatogramları Devamı-3

6.2. Analiz Sonuçları

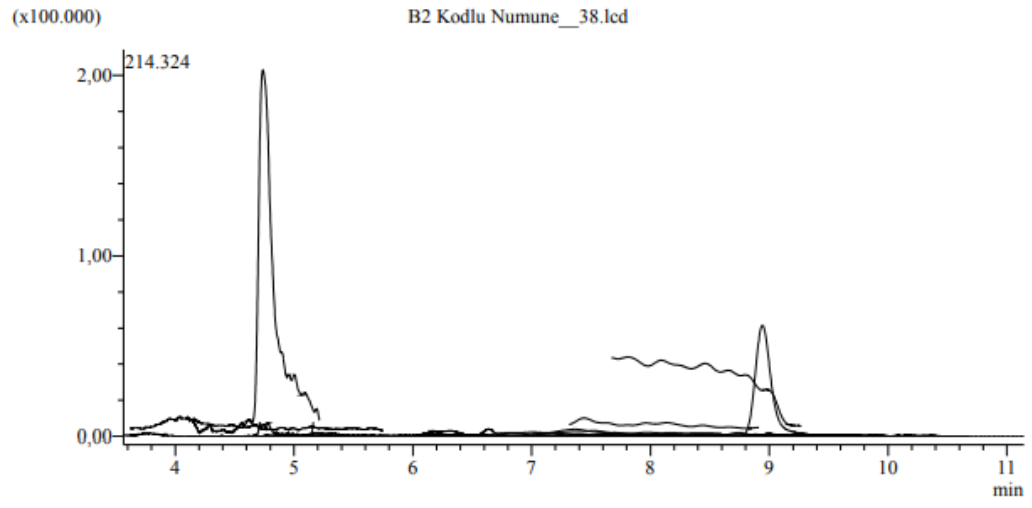
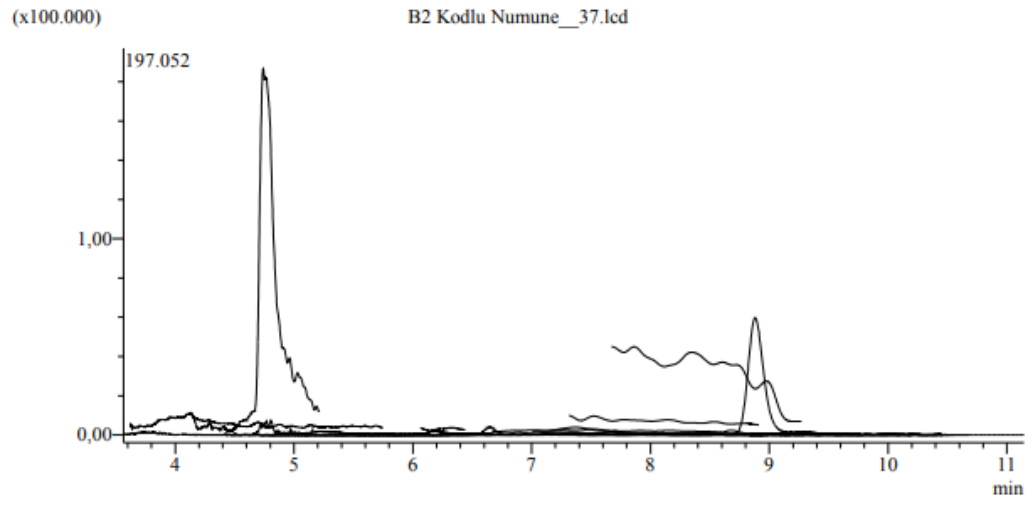
Her bir noktadan iki farklı okuma yapılmıştır. Yapılan analiz çalışmaları sonuçları Tablo 6.9.' da verilmiştir. Numunelere ait kromatogramlar sırasıyla Şekil 6.15, Şekil 6.16, Şekil 6.17, Şekil 6.18, Şekil 6.19, Şekil 6.20, Şekil 6.21, Şekil 6.22, Şekil 6.23, Şekil 6.24, Şekil 6.25 ve Şekil 6.26'da verilmiştir.

Tablo 6.9. Numune Analiz Sonuçları

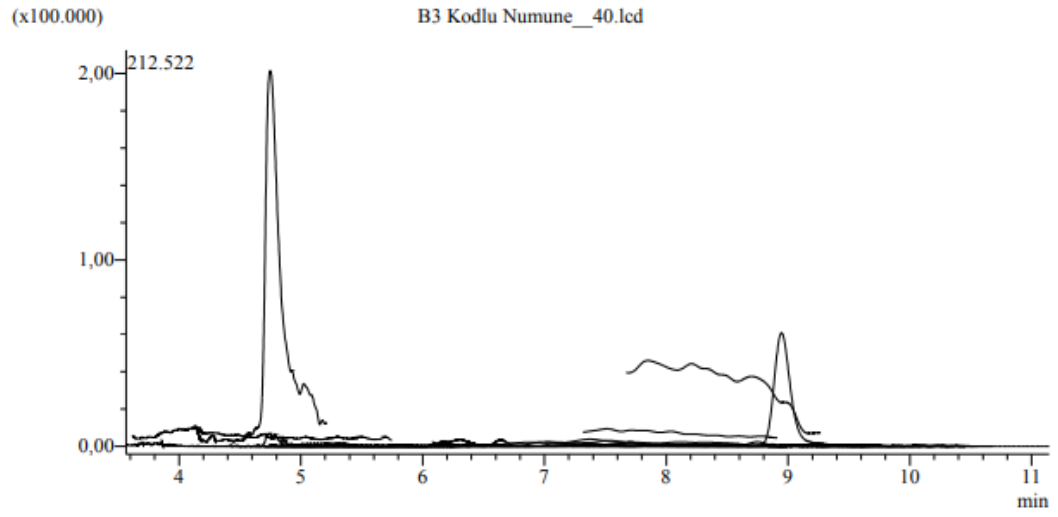
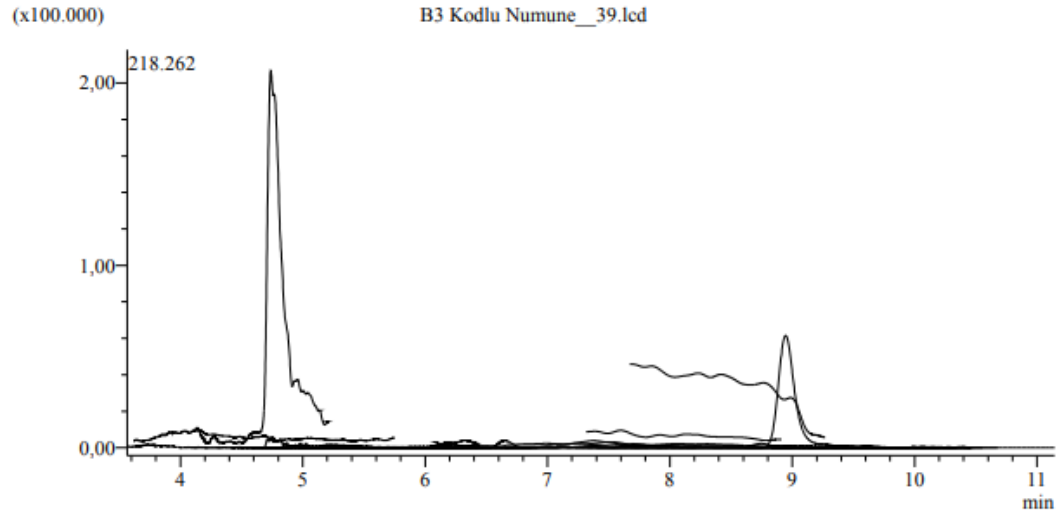
PARAMETRELER	Atrazin (µg/L)	Klorfenvinfos (µg/L)	Klorpirifos (µg/L)	Diuron (µg/L)	Isoproturon (µg/L)	Simazin (µg/L)
B1 Nolu Bölge	<1	<0,3	<0,3	<0,5	<1	<0,8
B2 Nolu Bölge	<1	<0,3	<0,3	<0,5	<1	<0,8
B3 Nolu Bölge	<1	<0,3	<0,3	<0,5	<1	<0,8
B4 Nolu Bölge	<1	<0,3	<0,3	<0,5	<1	<0,8
B5 Nolu Bölge	<1	<0,3	<0,3	<0,5	<1	<0,8
B6 Nolu Bölge	<1	<0,3	<0,3	<0,5	<1	<0,8
B7 Nolu Bölge	<1	<0,3	<0,3	<0,5	<1	<0,8
B8 Nolu Bölge	<1	<0,3	<0,3	<0,5	<1	<0,8
B9 Nolu Bölge	<1	<0,3	<0,3	<0,5	<1	<0,8
B10 Nolu Bölge	<1	<0,3	<0,3	<0,5	<1	<0,8
B11 Nolu Bölge	<1	<0,3	<0,3	<0,5	<1	<0,8
B12 Nolu Bölge	<1	<0,3	<0,3	<0,5	<1	<0,8



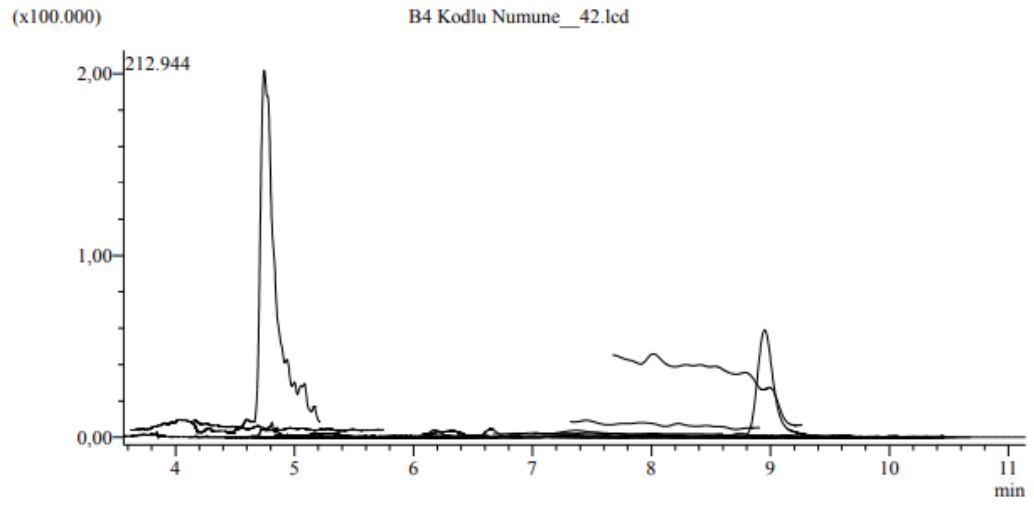
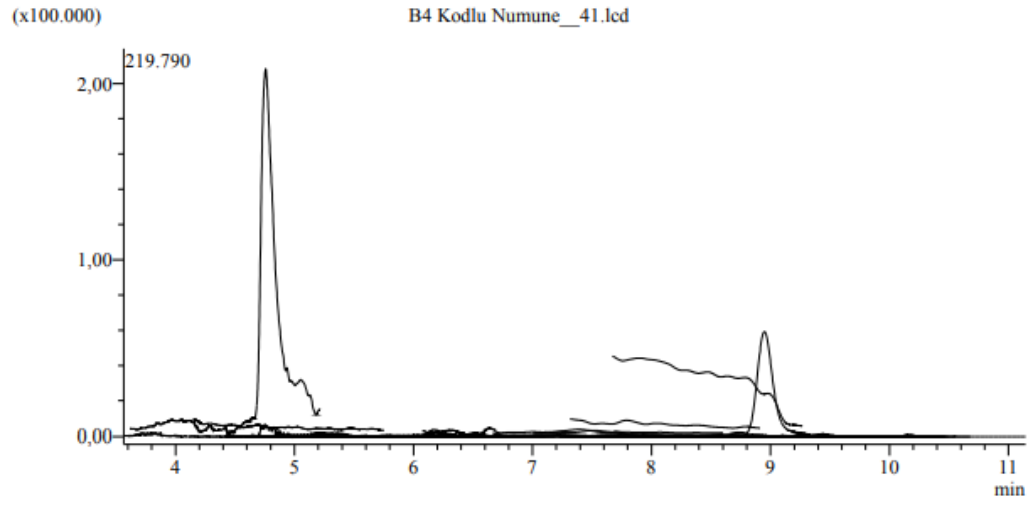
Şekil 6.15. B1 Kodlu Numune Kromatogramları



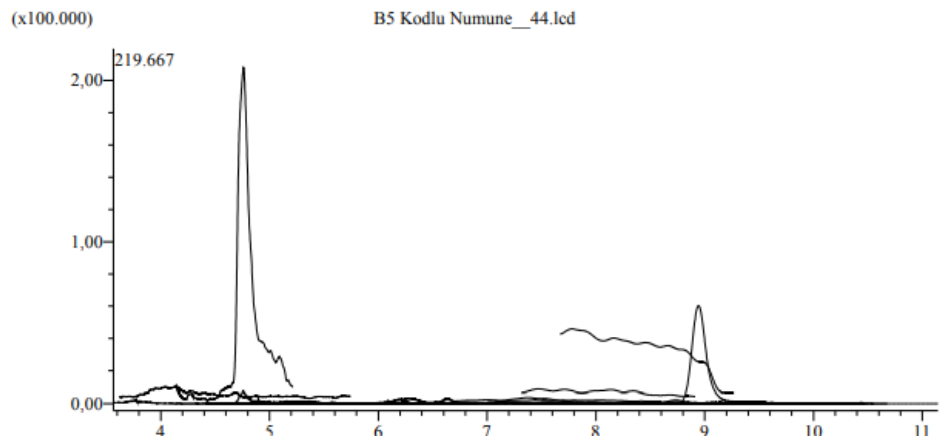
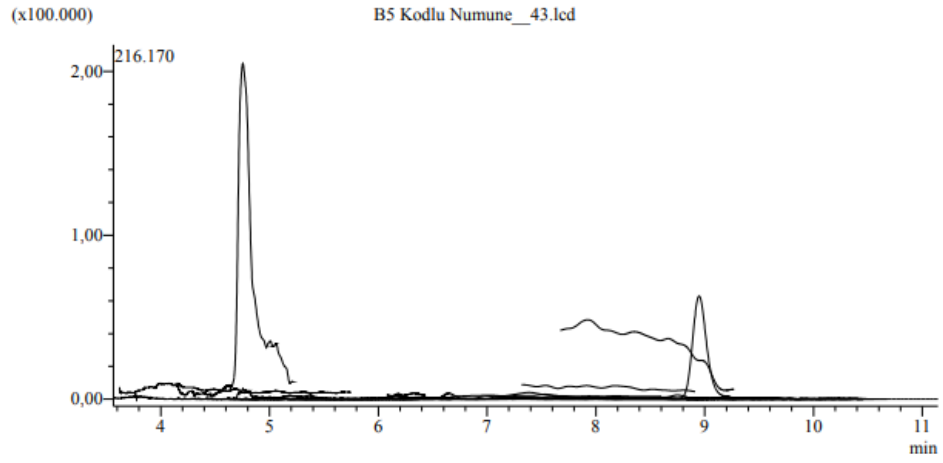
Şekil 6.16. B2 Kodlu Numune Kromatogramları



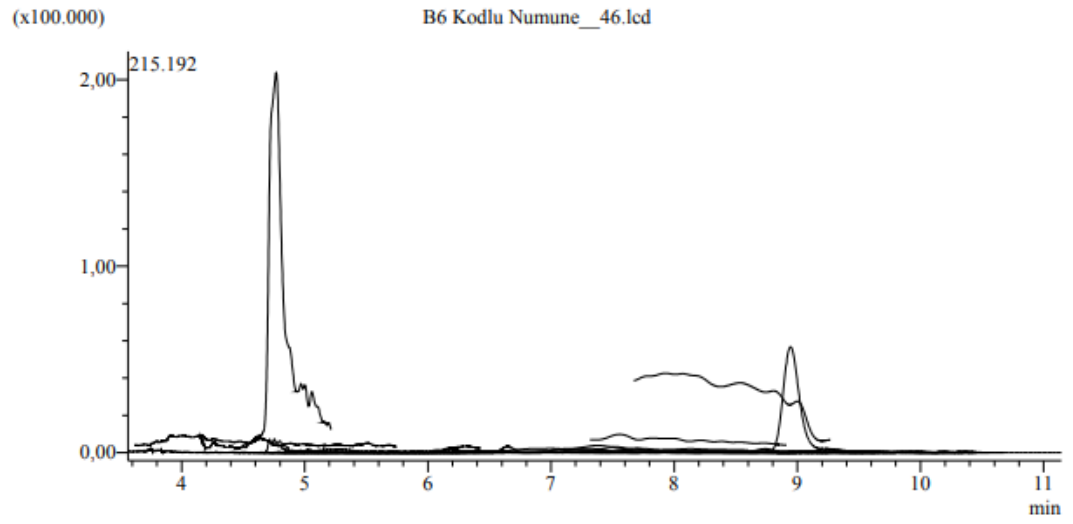
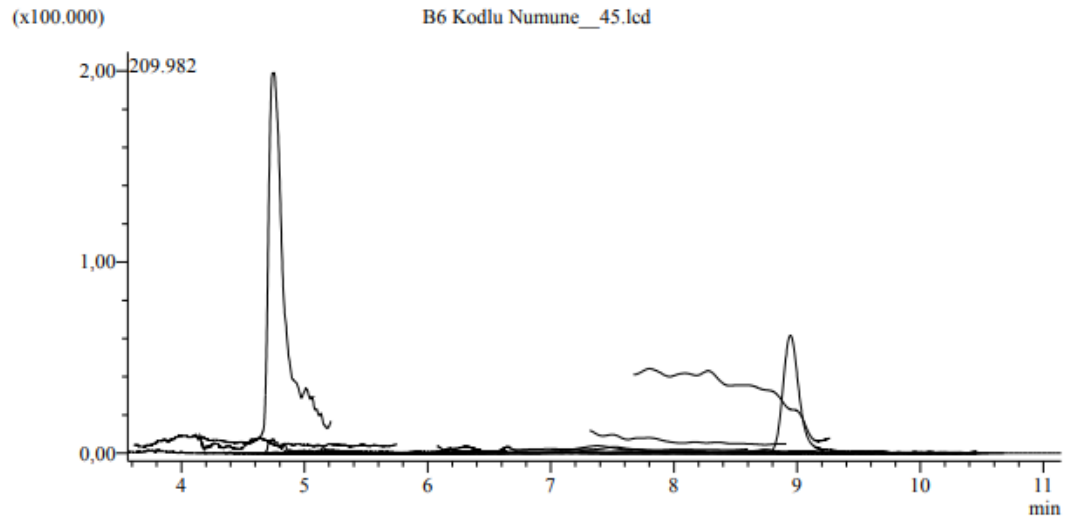
Şekil 6.17. B3 Kodlu Numune Kromatogramları



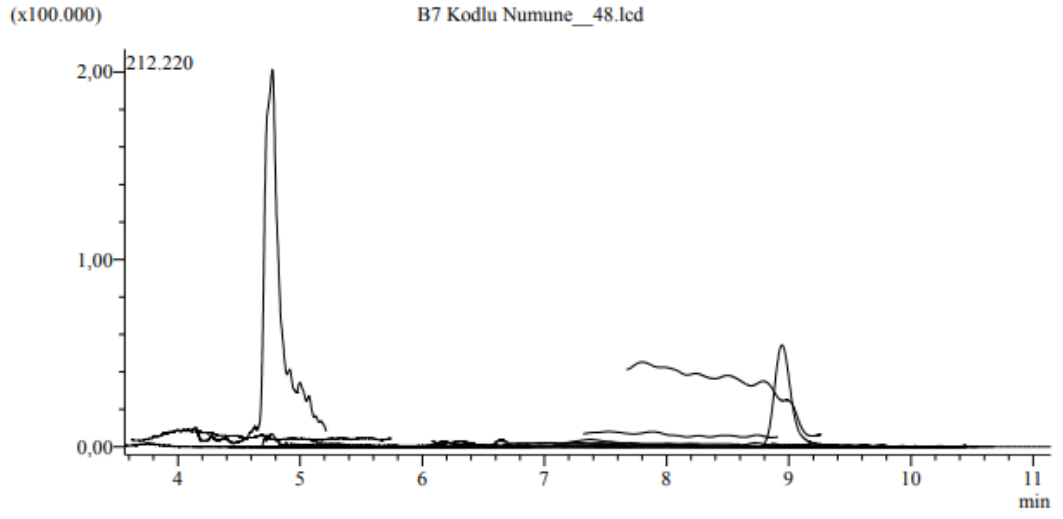
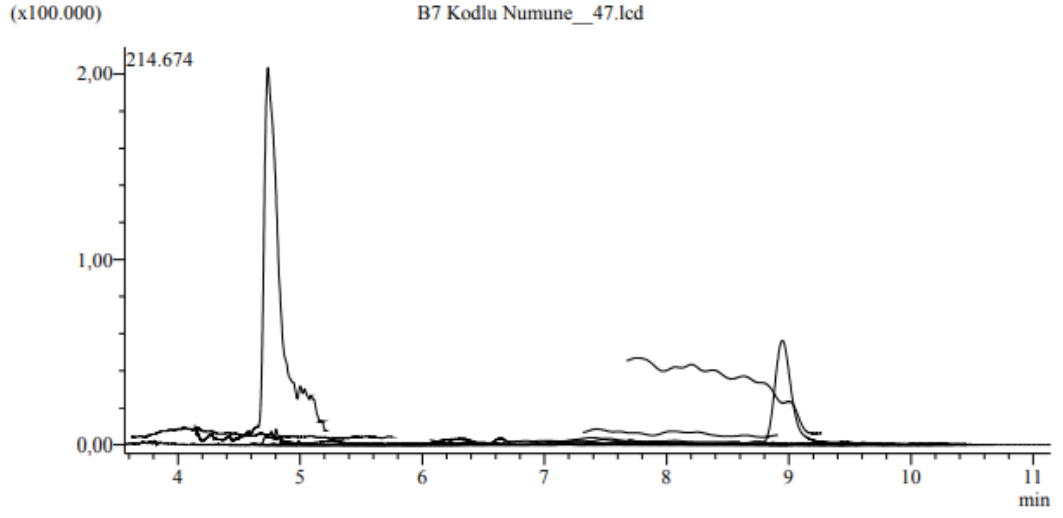
Şekil 6.18. B4 Kodlu Numune Kromatogramları



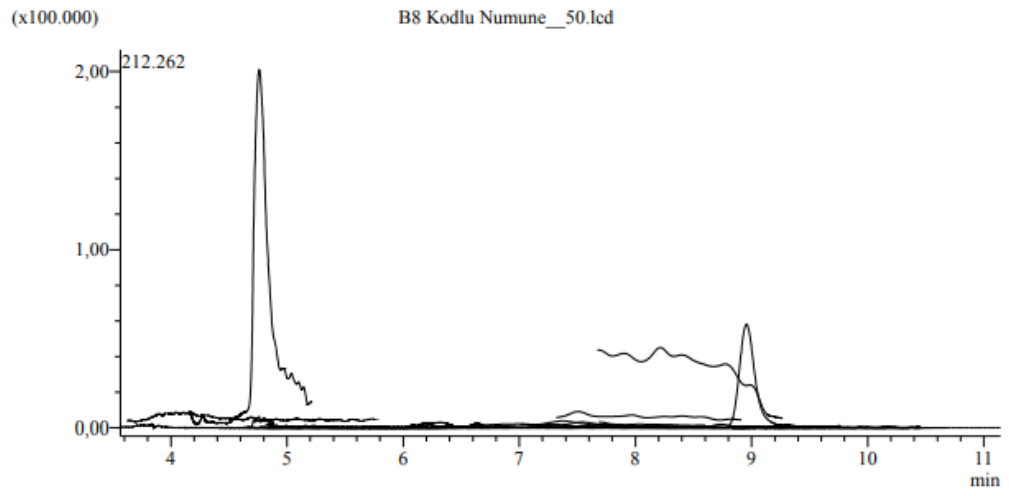
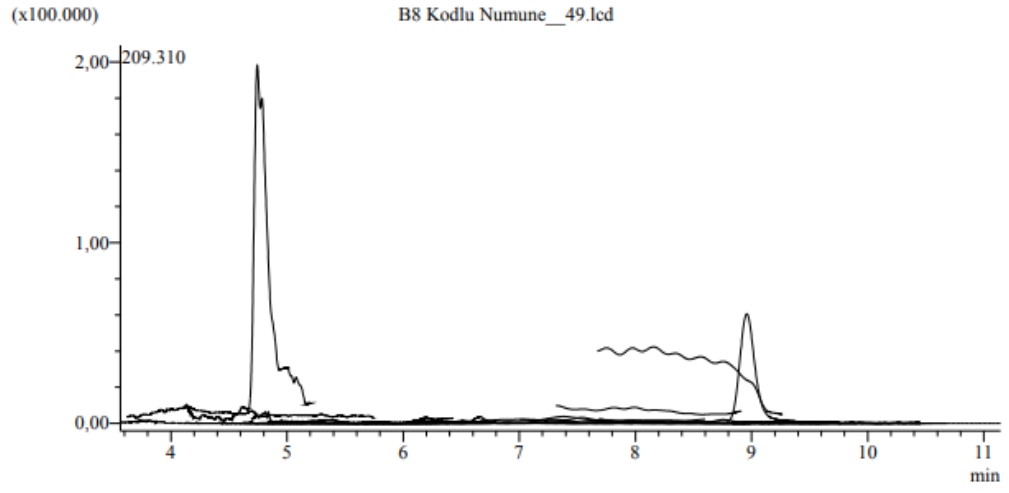
Şekil 6.19. B5 Kodlu Numune Kromatogramları



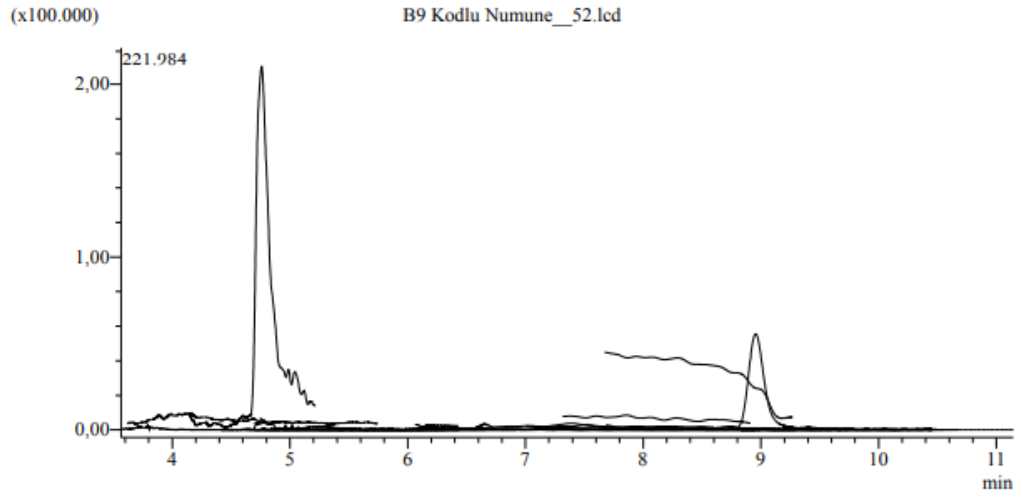
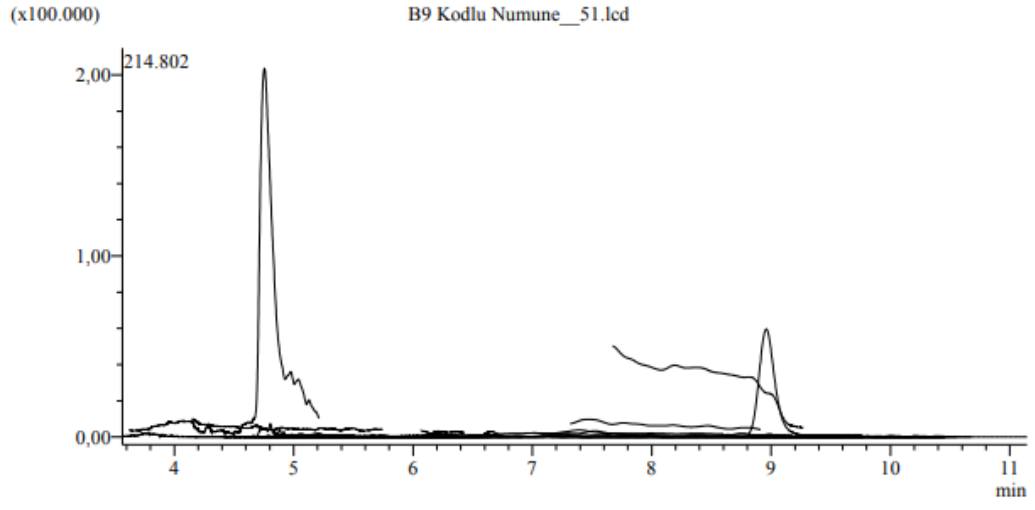
Şekil 6.20. B6 Kodlu Numune Kromatogramları



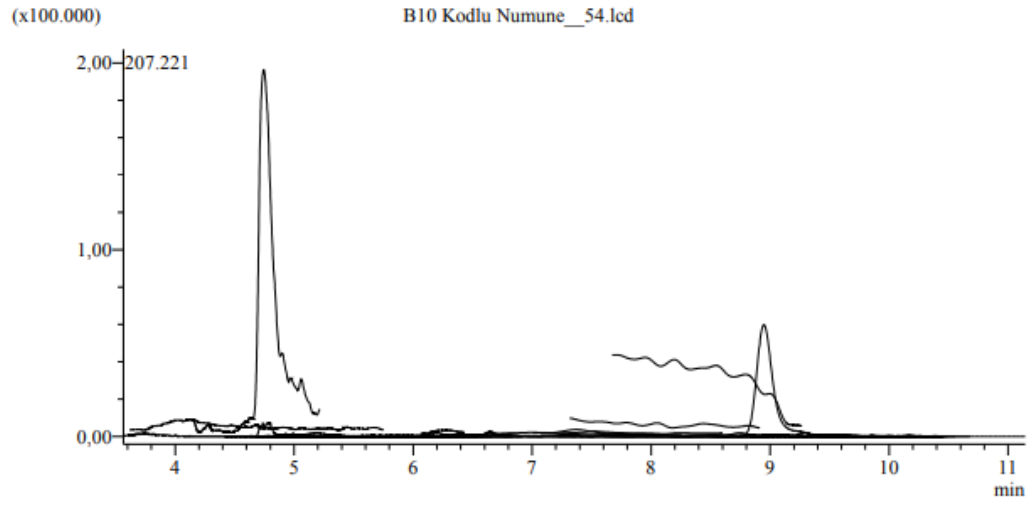
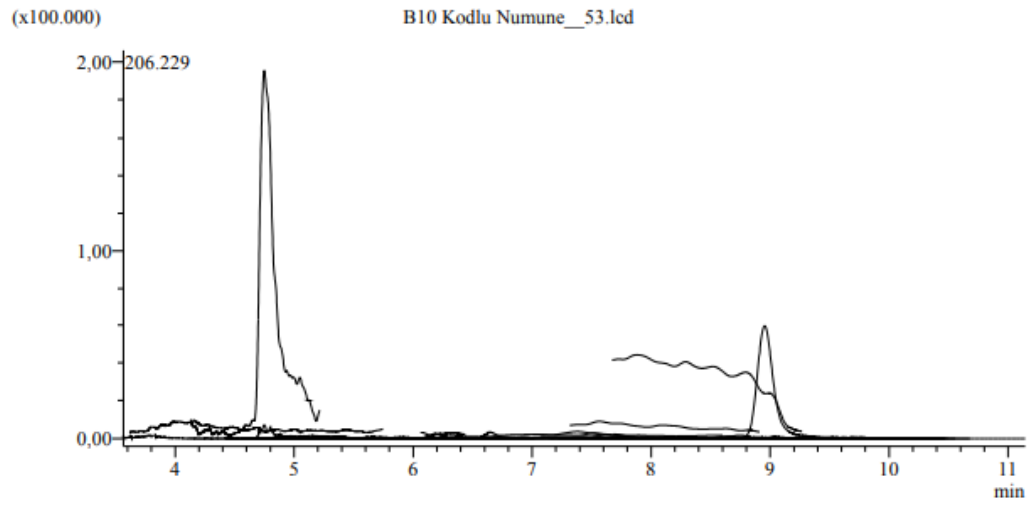
Şekil 6.21. B7 Kodlu Numune Kromatogramları



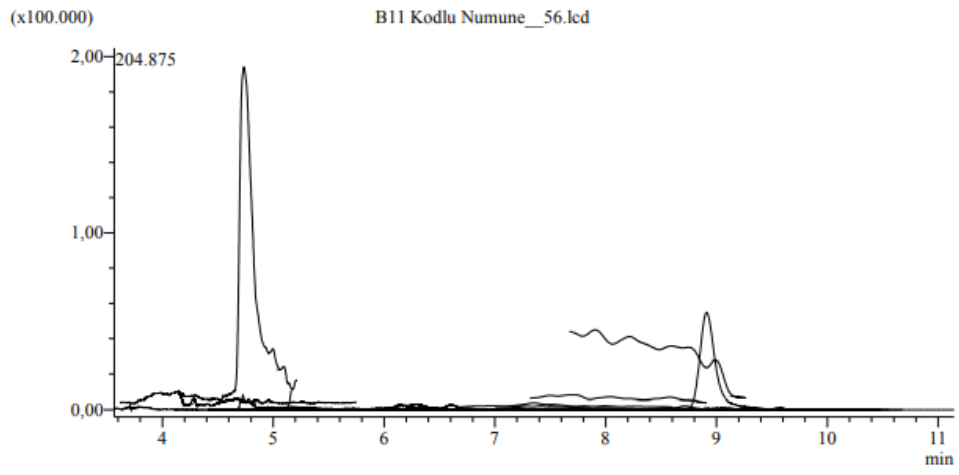
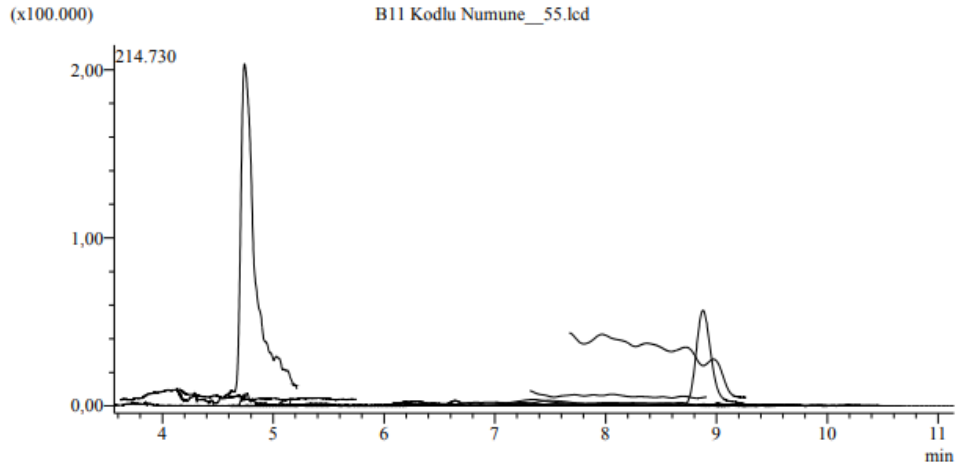
Şekil 6.22. B8 Kodlu Numune Kromatogramları



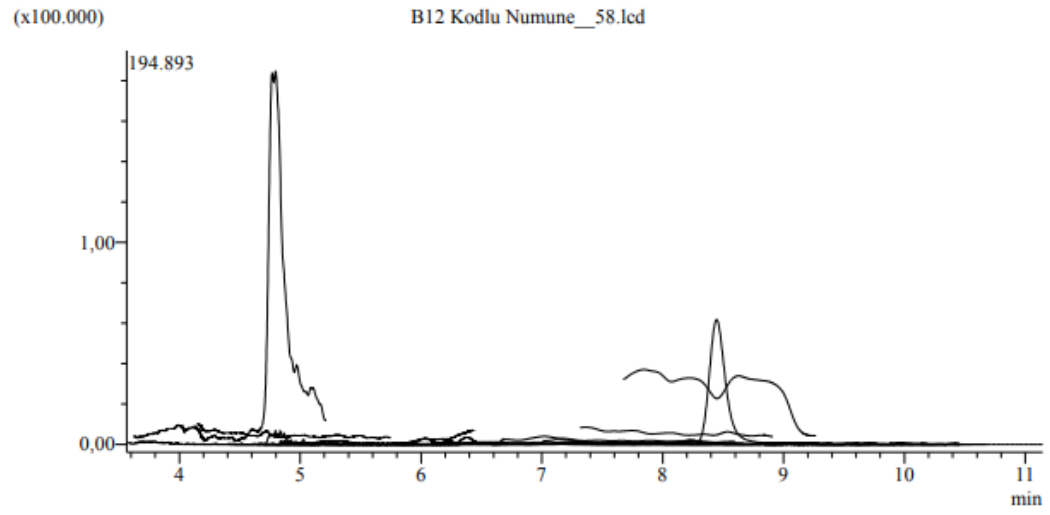
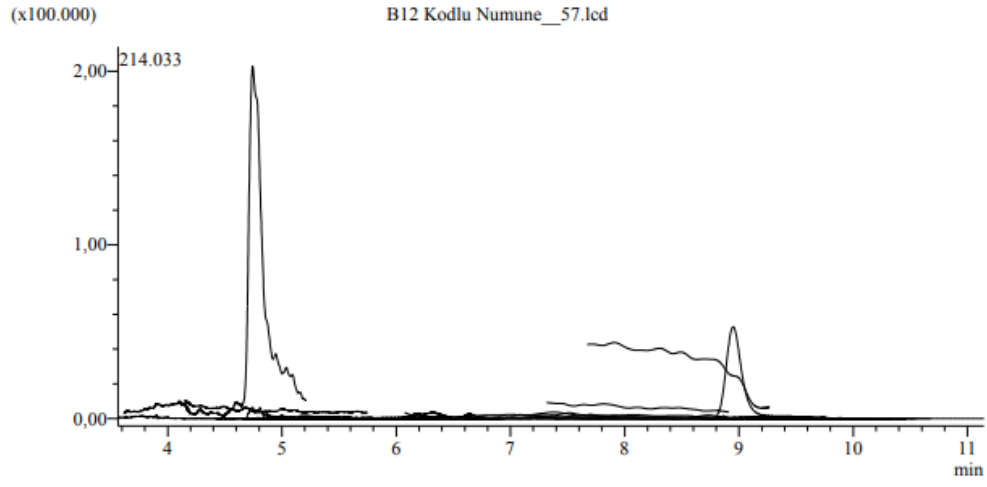
Şekil 6.23. B9 Kodlu Numune Kromatogramları



Şekil 6.24. B10 Kodlu Numune Kromatogramları



Şekil 6.25. B11 Kodlu Numune Kromatogramları



Şekil 6.26. B12 Kodlu Numune Kromatogramları

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada Bursa İli İnegöl İlçesinde bulunan Boğazköy Barajı Havzası ve besleyen kollarında pestisit analizi yapılmıştır. Analiz edilmesi gereken pestisit türevleri belirlenirken Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliğinde(2016) geçen Yerüstü Su Kaynakları için öncelikli maddeler referans alınmıştır.

Pestisit tayinlerinde zaman, kimyasal ve sarf malzeme harcamalarının azaltılması açısından mümkün olan en çok sayıda analitin bir arada tayin edilmesi oldukça önemlidir. Su yollarımızda ve su dağıtım sistemlerimizde sıklıkla bulunan potansiyel zararlı kalıcı pestisitleri ölçmek için basit ve ucuz yöntemlere ihtiyaç vardır.

Beale ve ark. (2010) doğal sularda Atrazin, Simazin ve Hexazinone pestisitlerini tespiti için basit ve nispeten ucuz bir yöntem sunmuşlardır. Kullanılan yöntemde numuneler direk enjeksiyon yapılarak Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi(HPLC) cihazına verilmiştir. Bu yöntem için en iyi sonuçlar 30:70 oranında asetonitril ve sudan oluşan mobil faz, RP-18e, 50–4.6mm kromatografi kolunu, 2 ml/dk akış hızı ve 230 nm dalga boyunda gerçekleşmiştir. Metot 3 dakikadan daha az sürede alıkonma zamanı vermiştir. Elde edilen sonuçlar Atrazin: 5,7 µg/L, Simazin: 4,7 µg/L ve Hexazinone: 4.0 µg/L bulunmuştur. Bu yöntemin doğruluğu onaylı uluslararası laboratuvarlarda LC-MS/MS cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Reemtsma ve ark. (2013) LC-MS/MS cihazı kullanarak yüzey suyu ve yeraltı sularındaki 150 adet pestisit metaboliti direk enjeksiyon ile analiz etmişlerdir. Çalışan tüm pestisit türevleri için doğrusal kalibrasyon eğrileri çizilebilmiştir. Bulunan en düşük konsantrasyon limiti 0,01 µg/L olarak bulunmuştur.

Diaz ve ark. (2018) çeşme suyu ve atık sular da LC-MS/MS cihazı kullanarak pestisit analizleri gerçekleştirilmiştir. Kullanılan yöntem ISO / IEC 17025: 1999'a göre onaylanmıştır. Dedektör olarak ESI modüllü iyon dedektörü, kolon olarak 4.6 mm x 50 mm, 1.8 µm ters faz kolonu kullanılmıştır. Numuneler ekstraksiyon işlemine tabi tutulmadan direk enjeksiyon yapılarak cihaza verilmiştir. 11 dakikalık enjeksiyon süresi sonunda korelasyon katsayıları Atrazin:0,998, Diuron:0,995, Isoproturon:0,999, Simazin:0,997, Alaklor:0,998, Klorfenvinfos:0.994, Klorpirifos:0,999, LOD: Atrazin:

2µg.L⁻¹, Diuron: 8µg.L⁻¹, Isoproturon; 3µg.L⁻¹, Simazin: 4µg.L⁻¹, Alaklor: 6µg.L⁻¹, Klorfenvinfos: 4 µg.L⁻¹, Klorpirifos: 7 µg.L⁻¹ olarak bulunmuştur. %20'den daha az hassasiyette sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar farklı bir laboratuvar çalışması ile doğrulanmıştır.

Baloğlu ve ark. (2017) LC-MS/MS cihazına direk enjeksiyon ile içme, kullanma ve doğal sularda pestisitlerin tayini için geliştirdikleri metotta geri kazanım oranlarını %84,6 ile %109,2 kesinlik değerleri %2,2 ile %10,5 arasında bulunmuştur. Raporlama limitleri İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ve Doğal Mineralli Sular Hakkında Yönetmelikte istenen kalıntı limitleri değerlerini karşılamaktadır.

Mualefe ve ark. (2009) Botswana'da Okavango deltasından alınan su numunelerinde GC/ECD ve GC-ToF/MS yöntemleri ile pestisit türevlerini araştırmışlardır. Analizler sonucunda Heksaklorbenzen, klordan, DDD ve DDE pestisit türevlerini tespit etmişlerdir. Pestisit konsantrasyonu sırasıyla 2,4-61,4 ve 33 µg/L aralığında bulmuşlardır. Analiz sonuçlarına göre pestisit türevlerinin Avrupa Birliği İçme Suyu Direktif limitinin (0,1 µg/L) değerinin çok üzerinde olduğu sonucuna varmışlardır.

Yapılan çalışmada ilk önce pestisit türevleri için kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Kalibrasyon eğrileri çizilirken değerlendirilme yapılacak sınır değerler referans alınmıştır. Atrazin için : 1 µg/L, Klorfenvinfos için : 0,3 µg/L, Klorpirifos için : 0,3 µg/L, Diuron için : 0,5 µg/L Isoproturon için: 1 µg/L Simazin için : 0,8 µg/L, Alaklor:0,7 µg/L, Diklorvos: 0,0007 µg/L değerleri belirlenmiştir. Korelasyon katsayılarının 1'e yakın çıkması deneysel verilerin kusursuz bir doğrusal eğri oluşturduğunu kanıtlamıştır. Kalibrasyon bilgileri ve korelasyon katsayıları sırasıyla Tablo 6.1, Tablo 6.2, Tablo 6.3, Tablo 6.4 Tablo 6.5 ve Tablo 6.6'da verilmiştir. Alaklor ve Diklorvos parametreleri için istenilen dedeksiyon limitinde kalibrasyon eğrileri çizilememiştir.

İstatistiksel hesaplamaların diğer bölümünde ise laboratuvar ortamında örneklerdeki pestisitlerin tespit(LOD) ve tayin limitlerinin(LOQ) hesaplanmasında Sanco dökümanına göre olmalı gereken $\leq$ %20 RSD değerleri, yapılan hesaplamalarda Tablo 6.7.de görüldüğü gibi %2,0 :nin altında çıkmıştır. Bu sonuçlar da yöntemin doğruluğunu kanıtlamaktadır.

Yapılan çalışmanın diğer bölümünde ise geri kazanım çalışması yapılmıştır. Sanco dökümanına göre % 70-120 geri kazanım arasında olması gereken değerlerle elde edilen geri kazanım sonuçları karşılaştırıldığında yüksek doğrulukta geri kazanım (%84 -%101 arasında pestisit türevleri için) sonuçları elde edildiği Tablo 6.8’de görülmektedir.

12 noktadan alınan numuneler ekstraksiyon işlemi yapılmadan LC-MS/MS cihazına verilmiştir. Analiz edilen pestisit türevlerine çevresel kalite standartları sınır değerlerinde rastlanılmamıştır. Sonuçlar çizilen kalibrasyon eğrisinin alt noktası referans alınarak küçüktür olacak şekilde verilmiştir. Numunelerin analiz sonuçları Tablo 6.9’da verilmiştir.

Alaklor ve Diklorvos parametreleri için kalibrasyon eğrisi çizilemediğinden analiz edilememiştir. Alaklor ve Diklorvos parametreleri için daha hassas dedektör kullanılması gerekmektedir.

Sonuç olarak Boğazköy Barajı ve barajı besleyen kollardan alınan sularda analiz edilen pestisit türevlerinin(Atrazin, Klorfenvinfos, Klorpirifos, Diuron, Isoproturon ve Simazin) Yerüstü Su Yönetmeliğinde geçen Çevresel Kalite Standartları sınır değerlerini aşmadığı görülmüş olup, Boğazköy Barajının bu bölgede tarım arazilerinin sulanmasında ve yerüstü sularında kullanılmasında tarım ürünleri ve insan sağlığı göz önüne alınarak değerlendirildiğinde risk teşkil etmeyeceği belirlenmiştir.

8. KAYNAKLAR

Açar Çetinkaya Ö. Eğitim Notu Pestisit Analizleri T.C. Gıda Tarım Ve Hayvancılık Bakanlığı Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı Kalıntı/Pestisit Birimi, 2015, Ankara

Aguilar, JAP, Andreu V, Campo J, Picó Y, Masiá A. Pesticide occurrence in the waters of Júcar River, Spain from different farming landscapes 2017. Science of the Total Environment. 2017;607-608: 752–760

Aydın ME, Özcan, S, Sarı S. Konya Ana Tahliye Kanalında su ve sedimentte organoklorlu pestisitler (OCPs). V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Ankara. 1-4 Ekim 2003. Cilt 1. Sayı 1. s:112-126.

Baloğlu Z, Bozkurt EN, Binici A. Sularda pestisitlerin LC-MS/MS ile belirlenmesi. Turk Hij Den Biyol Derg. 2017;74(EK-1): 41 - 48.

Barchaska, H, and Baranowska I. Procedures for analysis of atrazine and simazine in environmental matrices. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. 2009;200: 53-84

Beale, David J, Kaserzon, Sarit L, Porter, Nichola A, Roddick, Felicity A, Carpenter, Peter D. Detection of s-triazine pesticides in natural waters by modified large-volume direct injection HPLC. Talanta. 2010;82: 668–674

Çağdar MG. Amik Ovası Topraklarında GC-MS ve LC-MS/MS Cihazı İle Pestisit Analizi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, 2014, Hatay (Danışman Doç. Dr. M.K Sangül).

Dagnac T, Bristeau S, Jeannot R, Mouvet C, and Baran N. Determination of chloroacetanilides, triazines and phenylureas and some of their metabolites in soils by pressurized liquid extraction GC-MS/MS, LC-MS and LC-MS/MS. Journal of Chromatography A. 2005;1067: 225-233

Diaz L, Llorca-Pórcel J, Valor I. Ultra trace determination of 31 pesticides in water samples by direct injection–rapid resolution liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Analytica chimica acta*. 2008;624: 90–96

Doong R, Lee S, Lee C, Sun Y, Wu S. Characterization and composition of heavy metals and persistent organic pollutants in water and estuarine sediments from Gao-ping River, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*. 2008;57: 846– 857

Erdem Ö. Ankara Ayaş İlçesinde içme ve kullanma sularında Organoklorlu pestisitlerin Kromatografik Tayini. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, 2010, Ankara (Danışman: Prof. Dr. B.Özgün).

Güler Ç, Çobanoğlu Z. Pestisitler, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No:52, Ankara, 1997, p:9

Ingelse Benno A, Ruud CJ van Dam, Rob J, Vreeken, Hans GJ Mol, Odile M Steijger . Determination of polar organophosphorus pesticides in aqueous samples by direct injection using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2001;918: 67-78

Kuş Feyza S. Afyonkarahisar İli İçme Suları İle Eber Ve Karamık Gölü Sularındaki Organoklorlu Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, 2007, Afyon (Danışman: Yrd. Doç. Dr. S.Bulut)

Kapsi M, Tsoutsi C, Paschalidou A, Albanis T. Environmental monitoring and risk assessment of pesticide residues in surface waters of the Louros River (N.W. Greece). *Science of the Total Environment*. 2019;650: 2188–2198

Mualefe LC, Torto N, Huntsman-Mapila, P, Mbongwe B. Headspace solid phase microextraction in the determination of pesticides in water samples from the Okavango Delta with gas chromatography-electron capture detection and time-of-flight mass spectrometry. *Microchemical Journal*. 2009;91-2: 239–244

Munoz I, Gomez-Ramos MJ, Agüera A, García-Reyes JF, Molina-Diaz A, Fernandez-Alba A. Chemical evaluation of contaminants in wastewater effluents and

the environmental risk of reusing effluents in agriculture. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2009;28-6: 676-694

Orhon Koç A. Yerüstü Sularında Bulunan Tehlikeli Maddelere İlişkin Çevresel Kalite Standartlarının Geliştirilmesine Yönelik Metodoloji. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Uzmanlık Tezi, 2015, Ankara (Danışman Dr. Y.Karaaslan)

Poolpak T, Pokethitiyook P, Kruatrachue M, Arjarasirikoon U, Thanwaniwat N. Residue analysis of organochlorine pesticides in the Mae Klong river of Central Thailand. Journal of Hazardous Materials. 2008;156: 230– 239

Reemtsma T, Alder L, Banasiak U. A multimethod for the determination of 150 pesticide metabolites in surface water and groundwater using direct injection liquid chromatography–mass spectrometry. Journal of Chromatography A. 2013;1271: 95– 104

Sun K, Zhao Y, Gao B, Liu X, Zhang Z, Xing B. Organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl ethers in irrigated soils of Beijing, China: Levels, inventory and fate. Chemosphere. 2009;77-9: 1199-1205

Şiltu E. Yerüstü Su Kaynakların Tehlikeli Madde Yönetimi. Numune Alma ve Numunelerin Analize Hazırlanması Konulu Hizmet İçi Eğitim Programı, Orman ve Su İşleri Bakanlığı, 2014, Antalya

Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği (76/464/ AB) (26/11/2005 R.G.No: 26005) Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Ankara

Tiryaki O, Canhilal R, Horuz S. Tarım İlaçları Kullanımı ve Riskleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2010; 26(2) : 154-169

Turgut C. The contamination with organochlorine pesticides and heavy metals in surface water in Küçük Menderes River in Turkey, 2000–2002. Environmental International. 2003;29;29-32

Wei S, Wang Y, Lam JCW, Zheng GJ, So MK, Yueng LWY, Horii Y, Chen LQ, Yu H, Yamashita N, Lam PKS. Historical trends of organic pollutants in sediment cores from Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*. 2008;57: 758–766

Yerüstü Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği Sayı: 29797 10.08.2016 Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Ankara

ÖZGEÇMİŞ

Adı	İbrahim	Soyadı	YILMAZ
Doğum Yeri	Gebze	Doğum Tarihi	19.08.1989
Uyruğu	T.C.	Tel	0539 624 25 40
E-mail	ibrahim-yilmaz60@hotmail.com.tr		

Eğitim Düzeyi

	Mezun Olduğu Kurumun Adı	Mezuniyet Yılı
Doktora/Uzmanlık		
Yüksek Lisans		
Lisans	Nevşehir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya AnaBilim Dalı	2013
Lise	Pagev Anadolu Meslek Lisesi	2007

İş Deneyimi

Görevi	Kurum	Süre (Yıl - Yıl)
Ar-Ge Uzman Yardımcısı	Onko Koşel İlaçları	2018-Devam Ediyor
Analiz Sorumlusu	Alka Çevre Laboratuvarı	2017-2018
Analiz Sorumlusu	Alka Çevre Laboratuvarı	2013-2015

Yabancı Dilleri	Okuduğunu Anlama*	Konuşma*	Yazma*
İngilizce	İyi	İyi	İyi

Yabancı Dil Sınav Notu #								
YDS	ÜDS	IELTS	TOEFL IBT	TOEFL PBT	TOEFL CBT	FCE	CAE	CPE

	Sayısal	Eşit Ağırlık	Sözel
ALES Puanı	71,60805	70,87734	63,60895
(Diğer) Puanı			

Bilgisayar Bilgisi

Program	Kullanma becerisi
Mc Ofiice(Word,Excel PowerPoint)	Çok İyi

*Çok iyi, iyi, orta, zayıf olarak değerlendiriniz.

EKLER

EK 1: Tez Çalışmasından Üretilen Kongre Bildirisi

Gulbin ERDOGAN, İbrahim YILMAZ, Determination of Some Organic Pollutants Harmful to The Environment and Human Health in Boğazkoy Dam by LC-MS/MS and Evaluation According to Environmental Quality Standards, International Trace Analysis Congress(ITAC 2018), Cumhuriyet University, Sivas/TURKEY, 20-23 June 2018, p.39.