BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BURSA İLİ ÇAYBAŞI BÖLGESİ MADEN SUYU KAYNAKLARINDA ORGANOKLORLU PESTİSİT KALINTILARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ali BAL

Kimya Anabilim Dalı

ŞUBAT 2021

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BURSA İLİ ÇAYBAŞI BÖLGESİ MADEN SUYU KAYNAKLARINDA ORGANOKLORLU PESTİSİT KALINTILARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ali BAL
(171083306)
ORCID: 0000-0002-7662-4819

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Burçak KAYA ÖZSEL
ORCID: 0000-0003-2190-3834

ŞUBAT 2021

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 171083306 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Ali BAL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "BURSA İLİ ÇAYBAŞI BÖLGESİ MADEN SUYU KAYNAKLARINDA ORGANOKLORLU PESTİSİT KALINTILARININ İNCELENMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Dr. Öğr. Üyesi Burçak KAYA ÖZSEL** .....
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Belgin İZGİ** .....
Bursa Uludağ Üniversitesi

Doç. Dr. Gamze KOZ .....
Bursa Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 31 Aralık 2020
Savunma Tarihi : 01 Şubat 2021

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Ali BAL

İmzası:

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca katkılarını ve manevi desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Burçak KAYA ÖZSEL'e teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimim süresince ilgi, destek ve anlayışlarından dolayı Tuğba ŞİMŞEK ve Çağlar ERCAN'a, ayrıca çalışma arkadaşım Yağmur ORUÇ'a ve manevi desteklerinden dolayı tüm Uludağ İçecek Türk A.Ş. çalışma arkadaşlarıma teşekkür ediyorum.

Şubat 2021 Ali BAL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
KISALTMALAR ..... **vii**
SEMBOLLER ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **x**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xii**
SUMMARY ..... **xiii**
1.GİRİŞ **1**
1.1 Pestisit Tanımı ve Özelikleri 2
1.2 Pestisitlerin Sınıflandırılması 3
1.2.1 Etki ettikleri zararlılara göre pestisitler 3
1.2.2 Kimyasal gruplarına göre pestisitler 3
1.2.2.1 İnorganik pestisitler 3
1.2.2.2 Organik pestisitler 4
1.3 Organoklorlu Pestisitler 4
1.3.1 Diklorodifeniletan 5
1.3.2 Klorlu siklodien 5
1.3.2.1 Endosülfan 5
1.3.2.2 Aldrin ve dieldrin 6
1.3.2.3 Endrin 6
1.3.2.4 Heptaklor 6
1.3.2.5 Heptaklor epoksit 7
1.3.3 Klorlu benzen ve siklohekzan 7
1.3.3.1 Hekzaklorasiklohekzan (HCH) 7
1.3.3.2 Lindan 7
1.4 Pestisitlerin Çevresel Hareketleri 10
1.5 Türkiye ve Bursa'daki Pestisit Tüketimi 12
1.6 Pestisit Kullanımındaki Düzenlemeler 13
1.7 Örnekleme Noktasının Özellikleri 14
1.8 Metot Validasyon Parametreleri 17
1.9 Literatür Araştırması 19
1.9.1 Sularda pestisit analizleri 19
1.9.2 Su analizlerinde kullanılan ekstraksiyon yöntemleri ve SPE 22
1.9.3 Su örneklerinde yapılan çalışmalar 24
2. MATERYAL VE YÖNTEM **28**
2.1 Materyal 28
2.1.1 Örnekleme noktaları 28
2.2 Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler 29
2.2.1 Gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC-MS) 29

2.2.2 SPE (Katı Faz Ekstraksiyon) cihazı 30
2.2.3 Otomatik pipetler 30
2.2.4 Ultra saf su cihazı 30
2.2.5 pH metre 30
2.2.6 Filtre 30
2.3 Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler 30
2.3.1 Kimyasallar 30
2.3.2 Standart ve çözelti hazırlama 31
2.3.2.1 Kalibrasyon için pestisit standart çözeltisinin hazırlanması 31
2.3.2.2 SPE metodu ile örnek hazırlama yöntemi 31
2.3.3 GC-MS şartları 32
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 33
4. SONUÇ VE ÖNERİLER 49
KAYNAKLAR 51
EKLER 55
ÖZGEÇMİŞ 78

KISALTMALAR

AMAP : Arktik İzleme ve Değerlendirme Programı
ATSDR : Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Kurumu
BHC : Hekzaklorosiklohekzan
DDD : Diklorodifenildikloroetan
DDE : Diklorodifenildikloroetilen
DDT : Diklorodifeniltrikloroetan
DLLME : Dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyonu
ECD : Elektron yakalama dedektörü
FAO : Gıda ve Tarım Örgütü
GC : Gaz kromatografisi
GC-MS : Gaz kromatografisi kütle spektrometresi
GC-MS/MS : Gaz kromatografisi tandem kütle spektrometresi
HCH : Hekzaklorosiklohekzan
LC : Sıvı kromatografisi
LC-MS : Sıvı kromatografisi kütle spekrometresi
LC-MS/MS : Sıvı kromatografisi tandem kütle spekrometresi
LLE : Sıvı sıvı ekstraksiyonu LLE
LOD : Tespit limiti
LOQ : Tayin limiti
MÖ : Milattan önce
NIST : Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü
NPD : Azot-Fosfor dedektörü
OCP : Organoklorlu pestisit
SCAN: : Tarama modu
SIM : Seçici iyon modu
SPE : Katı faz ekstraksiyonu
SPME : Katı faz mikro ekstraksiyonu
SS : Standart sapma
T.C. : Türkiye Cumhuriyeti
TÜİK : Türkiye İstatistik Kurumu

US EPA **:** Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı

WHO **:** Dünya Sağlık Örgütü

%RSD **:** Bağıl standart sapma

SEMBOLLER

N	**:** Azot
dk	**:** Dakika
°C	**:** Derece Celcius
g	**:** Gram
H	**:** Hidrojen
pH	**:** Hidrojen gücü
OH	**:** Hidroksit
C	**:** Karbon
kg	**:** Kilogram
km	**:** Kilometre
km^2	**:** Kilometrekare
Cl	**:** Klor
S	**:** Kükürt
m/z	**:** Kütle/yük
L	**:** Litre
Mg	**:** Magnezyum
m	**:** Metre
µg	**:** Mikrogram
µL	**:** Mikrolitre
mg	**:** Miligram
mL	**:** Mililitre
^{63}Ni	**:** Nikel-63
O	**:** Oksijen
C^{18}	**:** Oktadesil
C^{8}	**:** Oktil
o,p'	**:** orto, para
p,p'	**:** para, para
R^2	**:** Regrasyon katsayısı
Si	**:** Silisyum
^{90}Sr	**:** Stronsiyum-90

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Çalışma kapsamında incelenecek olan organoklorlu pestisitlerin kimyasal formülleri ve yapıları **8**
Çizelge 1.2 : Türkiye'deki tarımsal ilaç kullanımı **12**
Çizelge 1.3 : Bursa iline ait pestisit kullanım miktarı **13**
Çizelge 1.4 : Bursa iline ait 1928-2019 yılları arası ortalama iklim verileri **16**
Çizelge 1.5 : Analit konsantrasyonuna göre beklenen kesinlik %RSD değerleri **18**
Çizelge 1.6 : Analit konsantrasyonlarına göre beklenen geri kazanım oranları **19**
Çizelge 1.7 : SPE adsorbanları **23**
Çizelge 2.1 : Örnekleme yapılan kaynak numunelerinin koordinatları **28**
Çizelge 2.2 : Tez çalışmasında kullanılan pestisit standartları ve lot numaraları **31**
Çizelge 3.1 : Pestisitlerin alıkonma zamanı ve SIM modundaki parçalanma iyonları **34**
Çizelge 3.2 : Her bir pestisit içi lineer çalışma aralığı, kalibrasyon denklemi, R^2, LOD ve LOQ değerleri **35**
Çizelge 3.3 : Maden suyu içerisindeki tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik sonuçları. **37**
Çizelge 3.4 : Maden suyu içerisine eklenen 10 µg/L standart pestisit karışımının % geri kazanımı **38**
Çizelge 3.5 : 1 numaralı kaynak noktasının GC-MS analiz sonuçları **43**
Çizelge 3.6 : 2 numaralı kaynak noktasının GC-MS analiz sonuçları **44**
Çizelge 3.7 : 3 numaralı kaynak noktasının GC-MS analiz sonuçları **45**
Çizelge 3.8 : 4 numaralı kaynak noktasının GC-MS analiz sonuçları **46**
Çizelge 3.9 : Son ürünlere ait GC-MS analiz sonuçları **47**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Pestisitlerin çevresel döngüsü. **11**
Şekil 1.2 : GC-MS sisteminin şematik gösterimi **20**
Şekil 1.3 : Elektron yakalama dedektörünün şematik gösterimi **21**
Şekil 1.4 : SPE yönteminin işlem basamakları **24**
Şekil 2.1 : Örnekleme alınan kaynak noktalarının yerleri. **29**
Şekil 2.2 : Shimadzu marka QP2020 model GC-MS cihazı..... **29**
Şekil 3.1 : Standart karışım içeren çözeltinin SCAN tarama kromatogramı……**33**
Şekil 3.2 : Alfa-BHC, hekzaklorobenzen, beta-BHC, gama-HCH (Lindan), delta-HCH, heptaklor, aldrin, heptaklor epoksit b, o,p' DDE, endosülfan I pestisitlerinin SIM modu kalibrasyon eğrileri. **36**
Şekil 3.3: p,p' DDE, dieldrin, o,p' DDD, endrin, endosülfan II, o,p' DDT, endosülfan sülfat, p,p' DDT, metoksiklor pestisitlerinin SIM modu kalibrasyon eğrileri. **36**
Şekil 3.4: Maden suyu içerisine eklenen 10 µg/L standart pestisit karışımı analizinin kromatogram görüntüsü. **38**
Şekil 3.5: 1 numaralı kaynak noktasının Temmuz ayına ait GC-MS sonuç kromatogramı **40**
Şekil 3.6: 2 numaralı kaynak noktasının Temmuz ayına ait GC-MS sonuç kromatogramı **40**
Şekil 3.7: 3 numaralı kaynak noktasının Temmuz ayına ait GC-MS sonuç kromatogramı **41**
Şekil 3.8: 4 numaralı kaynak noktasının Temmuz ayına ait GC-MS sonuç kromatogramı **41**
Şekil 3.9: Son ürün Temmuz ayına ait GC-MS sonuç kromatogramı **42**

BURSA İLİ ÇAYBAŞI BÖLGESİ MADEN SUYU KAYNAKLARINDA ORGANOKLORLU PESTİSİT KALINTILARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Tarımsal alanlardaki üretimi artırmaya yönelik tarım arazilerinde kullanılan zirai ilaç olarak bilinen pestisitler su kaynakları için önemli bir kirletici konumundadır. Organoklorlu pestisitler, kalıcı organik kirleticiler sınıfına ait ilk önemli sentetik organik pestisitlerdir. Çevrede oldukça kalıcı olup yüksek toksisiteye, biyolojik birikime ve kronik hastalıklara yol açabilmektedir. Çevre ve insan sağlığına etkilerinden dolayı DSÖ (Dünya Sağlık Örgütü) ve US EPA (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı) tarafından organoklorlu pestisit türlerine kısıtlama ve yasaklar getirilmiştir. Toprak üzerinde kalıcılığı yüksek olan bu pestisitlere ülkemizde de kısıtlama ve yasaklar getirilmesine rağmen yasa dışı kullanımları sularda organoklorlu pestisit kalıntılarına rastlanmaktadır. Bu çalışmamızda, Bursa ilinin Osmangazi ilçesine bağlı, maden suyu üretiminin yoğun olduğu Çaybaşı Bölgesi'nde yer alan maden sularında organoklorlu pestisit kalıntıları incelenmiştir. Çalışma, Aralık-2019-Kasım 2020 tarihleri arasında 4 farklı maden suyu kaynak noktası ve o sulardan üretimi gerçekleştirilmiş son üründen aylık olarak numuneler alınarak yapılmıştır. Pestisit analizleri, katı faz ekstraksiyonu (SPE) kullanılarak GC-MS cihazında gerçekleştirilmiştir. Alınan numunelerde, 19 farklı organoklorlu pestisit (alfa-BHC, hekzaklorobenzen, beta-BHC, gama-HCH(lindan), delta-HCH, heptaklor, aldrin, heptaklor epoksit, o,p' DDE, endosülfan I, p,p'DDE, dieldrin, o,p'DDD, endrin, endosülfan II, o,p'DDT, endosülfan sülfat, p,p' DDT, metoksiklor) kalıntısı incelenmiştir. Çalışma kapsamında halk arasında maden suyu olarak bilinen mineralli suların organoklorlu pestisit analizleri için GC-MS'de yeni bir metot oluşturulmuştur. İnsani Kullanım Amaçlı Sular Yönetmeliği ve Doğal Mineralli Sular Yönetmeliği'nde belirtilen pestisit limit değerlerinin cihazda tespiti için zenginleştirme işlemi yapılmıştır. Zenginleştirme işleminde, fazla çözücü gerektirmeyen, zamandan tasarruf sağlayan, analit kayıplarının az olduğu ve sulu örneklerde iyi bir geri kazanım sağlayan C^{18} SPE kartuşları kullanılmıştır. Oluşturulan metodun geçerliliği için, doğruluk, kesinlik, tespit sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) parametreleri belirlenmiştir. Cihazın, tespit sınırı 0,80-1,49 µg/L arasında, tayin limiti 2,66-4,97 µg/L arasında bulunmuştur. Tekrarlanabilirlik için bağıl standart sapma değerleri %0,76-7,19 arasında değişmektedir. Yapılan geri kazanım çalışmasında ise geri kazanımlar % 33-115 arasında tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda, 4 farklı kaynak noktasından ve son üründen alınan maden suyu örneklerinin analiz sonuçlarında herhangi bir organoklorlu pestisit kalıntısına rastlanmamıştır.

Anahtar kelimeler: Maden suyu, organoklorlu pestisitler, katı faz ekstraksiyonu, SPE, GC-MS.

ANALYSIS OF ORGANOCHLORINE PESTICIDE RESIDUES IN THE MINERAL WATER RESOURCES OF THE ÇAYBAŞI REGION, BURSA

SUMMARY

Pesticides known as agricultural pesticides used in agricultural lands to increase production in agricultural areas are an important contaminant for water resources. Organochlorine pesticides are the first important synthetic organic pesticides belonging to the persistent organic pollutants class. It is very persistent in the environment and can lead to high toxicity, bioaccumulation and chronic diseases. Due to their environmental and human health effects, restrictions and prohibitions have been imposed by WHO and EPA on organochlorine pesticide types. Although restrictions and prohibitions are imposed on these pesticides, which have high persistence on the soil, in our country, organochlorine pesticide residues are found in the waters due to their illegal use. In this study, organochlorine pesticide residues in mineral waters in the Çaybaşı Region, where mineral water production is intense, in Osmangazi district of Bursa province were investigated. The study was conducted between December-2019-November 2020, by taking monthly samples from 4 different mineral water source points and the last product produced from those waters. Pesticide analyzes were performed on the GC-MS device using solid phase extraction (SPE). In the samples taken, 19 different organochlorine pesticides (alpha-BHC, hexachlorobenzene, beta-BHC, gamma-HCH (lindan), delta-HCH, heptachlor, aldrin, heptachlor epoxide b, o,p' DDE, endosulfan I, p,p' DDE , dieldrin, o,p' DDD, endrin, endosulfan II, o,p' DDT, endosulfan sulfate, p,p' DDT, methoxychlor) were investigated. Within the scope of the study, a new method was created in GC-MS for organochlorine pesticide analysis of mineral waters popularly known as mineral water. The enrichment process has been carried out so that we can see the pesticide limit values specified in the Regulation on Water for Human Use and the Regulation on Natural Mineral Waters. In the enrichment process, C^{18} SPE cartridges that do not require much solvent, save time, have low analyte losses and provide good recovery in aqueous samples were used. For the validity of the method created, the parameters of accuracy, precision, limit of detection (LOD) and limit of detection (LOQ) were determined. For the validity of the created method, the accuracy, precision, LOD and LOQ parameters were determined. The detection limit of the device was found between 0.80-1.49 µg/L and the detection limit between 2.66-4.97 µg/L. Relative standard deviation values for repeatability range between 0,76-7,19.In the recycling study, recovery was determined between 33-115%. As a result of the study, no organochlorine pesticide residue was found in the analysis results of the mineral water samples taken from 4 different source points and the final product. As a result of the study, no organochlorine pesticide residue was found in the analysis results of the mineral water samples taken from 4 different source points and the final product.

Keywords: Mineral water, organochlorine pesticides, solid phase extraction, SPE, GC-MS.

1. GİRİŞ

Tarım arazilerinde yabancı ot, böcek, mantar vb. gibi zararlıların kontrolü ile tarımsal verimliliği artırmak amacıyla çeşitli kimyasallar kullanılır ve bu kimyasal maddelere ise pestisit adı verilir.

Dünya nüfusunun hızla artmasından dolayı tarımsal üretimine ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Bu sebeple tarım arazilerinin birim alanlarından yüksek verimlilikte ürün beklenmektedir. Üretimin arttırılması amacıyla modern teknoloji uygulamalarının yanında, tarım ürünlerinin hastalık ve zararlılardan da korunması gerekmektedir. Bu amaçla dünya ülkelerinde olduğu gibi, ülkemizde de tarım ürünlerini mantarlar, patojenler, yabancı otlar ve zararlı böceklerden korumak için çeşitli pestisitlerden yararlanılır (Barlas ve diğ, 2006). Farklı kimyasal bileşimlerden yüzlerce pestisit şu anda tüm dünyada tarım ve vektör kontrolü amacıyla kullanılmaktadır. Yaygın kullanımlarından dolayı toprak, su ve hava gibi çeşitli çevresel matrislerde tespit edilirler. Lipofilik yapısı, hidrofobikliği, düşük kimyasal ve biyolojik bozulma oranları nedeniyle, organoklorlu pestisitler (OCP'ler) biyolojik dokularda birikmelerine ve daha sonra gıda zincirindeki ilerlemeye bağlı organizmalarda derişimlerinin artmasına yol açmıştır (Bulut ve diğ, 2010). Organoklorlu pestisitler (OCP) 1950 yılından 1980'lerin ortalarına kadar küresel ölçekte kullanıldı ve bunların çoğu stabil ve çevrede kalıcıdır. 1980 yılından itibaren Türkiye dahil pek çok ülkede organoklorlu pestisitlerin (OCP'lerin) kullanımı yasaklanmıştır (Geyikçi ve Büyükgüngör, 2011). Bu pestisitlerin kullanımının yasak olmasına rağmen kaçak yollarla temin edilerek bilinçsizce kullanımı devam etmektedir (Can-Güven ve diğ, 2016).

Mineralli sular, yer altından kuyu açılarak ya da kendiliğinden yer üstüne çıkarılarak koruma altına alınan ve içeriğinde toplam çözünmüş katı madde 250 ppm'den daha az olmayan sulara denir. Ülkemizde maden suyu olarak bilinen maden mineralli sularda ise, 1000 mg/L veya üzeri katı madde ve 250 mg/L veya üzeri karbondioksit gazı bulunduran sulardır (Doğal Mineralli Sular Hakkında Yönetmelik, 2004). Maden suları, başta sindirim sistemi olmak üzere, üreme sistemi, endokrin sistemi ve

dolaşım sistemi üzerinde yapılan bilimsel çalışmalarda olumlu etkilerinin olduğu gösterilmiştir (Arslan ve diğ, 2001).

Yapılan çalışmalarda, yüzey sularında, yer altı sularında ve içme sularında bulunan pestisitler için farklı kromatografik teknikler kullanılmıştır. Bu teknikler sırasıyla LC-MS, GC-MS ve GC-ECD olarak sıralanabilir. Diğer pestisit türlerine göre daha uçucu olan organofosforlu ve organoklorlu pestisitlerin analizi için GC-MS cihazları kullanılırken, diğer pestisit türlerinin termal olarak daha kararsız olması ve polar olması sebebiyle genel olarak LC-MS cihazları tercih edilmektedir.

Sulu numunelerdeki pestisitlerin miktar tayininde numune hazırlanması sırasında matriks kaynaklı zorlukların yaşanması ve düşük konsantrasyonda olmaları gibi nedenlerden dolayı farklı zenginleştirme ve ayırma teknikleri uygulanması gereklidir. Bu zenginleştirme teknikleri arasında SPE (Katı Faz Ekstraksiyon), basit ve hızlı olması, verimliliği, elüsyon işlemleri sırasında emülsiyon problemlerinin yaşanmaması ve diğer tekniklere göre daha az organik çözücü harcanması gibi nedenlerden dolayı tercih edilmektedir (Özer ve diğ, 2020).

1.1 Pestisit Tanımı ve Özelikleri

Pestisitler için Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) tarafından yapılan tanım şu şekildedir; "insan veya hayvanlarda oluşabilecek hastalıkları taşıyıcı; gıdaların, tarımsal ürünlerin, ahşap ve ahşap ürünlerinin veya hayvan yemlerinin üretimi, işlenmesi, taşınması, depolanması ve/veya pazarlanması sırasında bu uygulamaları olumsuz etkileyecek her türlü zararlının önlenmesi, yok edilmesi veya kontrol altına alınması amacıyla veya hayvanlar üzerinde veya vücutlarında bulunabilecek zararlıların kontrol altına alınması amacıyla kullanılan maddelerdir.'' (FAO, 2002).

Pestisitlerin tarihsel gelişimi MÖ 2000'lere dayanmaktadır. İnsanlar böceklerden korunmak için toprak ile çamur yaparak kendilerini korumuşlardır ve toprak insektisit sınıfına girmiştir. Aynı zamanda bitkilerin ve insanların zararlılara karşı korunmasını sağlayan piretrin ve nikotinde kullanılmıştır. Bu nedenle sülfürün iyi bir fungisit olduğu bilinmektedir (Blus, 2003). 15. yüzyılda zararlıları yok etmek için arsenik, civa ve kurşun kimyasalları kullanılmıştır. 17. yüzyıla gelindiğinde tütün yapraklarından nikotin ve sülfat insektisit olarak elde edilmiştir. II. Dünya savaşından sonra sanayileşmenin artması sentetik pestisitlerin çoğalmasına yol

açmıştır. 1939 yılında Dr. Paul tarafından sivrisineklere ve diğer uçuculara karşı koruyuculuğu ispatlanmış ilk sentetik klorlu insektisit olan DDT ise 1874 tarihinde sentezlenmiştir.

1.2 Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitlerin yapısında yer alan aktif madde grupları çevre ve insan sağlığını korumak adına son derece önemlidir. Bu aktif madde grupları canlılara etki ederek akut veya kronik etkiler meydana getirerek onların ölümüne neden olabilir. Pestisitler kimyasal yapılarına göre, inorganik ve organik pestisitler olmak üzere 2 gruba ayrılırlar (Urcude ve diğ, 2019). Ayrıca etki ettikleri zararlılara ve kullanım alanına göre de sınıflandırılır.

1.2.1 Etki ettikleri zararlılara göre pestisitler

- Böcekleri öldürenler (İnsektisit)
- Fungusları (mantarları) öldürenler (Fungusit)
- Yabancı otları öldürenler (Herbisit)
- Nematodları öldürenler (Nematosit)
- Kemirgenleri öldürenler (Rodentisit)
- Fungusların faaliyetini durduranlar (Fungustatik)
- Örümcekleri öldürenler (Akarisit)
- Bakterileri öldürenler (Bakterisit)
- Yaprak bitlerini öldürenler (Afisit)
- Salyangozları öldürenler (Mollussisit)
- Algleri öldürenler (Algisit)
- Kuşları öldüren veya kaçıranlar (Auensit)
- Kaçırıcılar (Repellent)
- Çekiciler (Atrakant)

1.2.2 Kimyasal gruplarına göre pestisitler

1.2.2.1 İnorganik pestisitler

İnorganik pestisitler yapılarında karbon atomu bulundurmayan doğal elementlerden üretimi yapılan pestisit türleridir. Bu pestisit türleri insanlar için toksik olan ağır metaller içermektedir. Geçmişte fazla miktarda kullanılan arsenik, siyanür ve cıva

içeren inorganik pestisitler günümüzle tarımda çok yaygın değildir (Karuppuchamy ve Venugopal, 2016). İnorganik bileşiklerin toprakta dayanıklı olması nedeniyle US EPA inorganik pestisitlerin kullanımına kısıtlamalar getirmiştir (Başpınar, 2005). İnorganik pestisit türleri aşağıda sıralanmıştır;

a. Arsenik içeren pestisitler
b. Civa içeren pestisitler
c. Florür içeren pestisitler
d. Bakır içeren pestisitler
e. Elementer kükürt

1.2.2.2 Organik pestisitler

Moleküllerinde karbon içeren pestisit türlerine denir. Bu moleküller bağlı kükürt, oksijen, fosfor, klorür veya azot elementlerini de içerebilir. Organik pestisitler karmaşık bileşikler olmasının yanında genellikle suda çözünmezler (Urcude ve diğ, 2019). Organik pestisitler, organoklorlu, organofosforlu, karbamatlar, piretroidler, nitrofenoller olarak sınıflandırılabilirler.

a- Organik klorlu bileşikler
* Diklordifenil triklor etan (DDT)
* Benzen hekzaklorür (BHC)
* Siklodien grubu bileşikler
b- Organik fosforlu bileşikler
c- Karbamatlar
d- Sentetik piretroitler (Ünal, 2010).

1.3 Organoklorlu Pestisitler

Yapılarında karbon ve hidrojen bulanan maddelerin klorlanmasıyla elde edilen pestisitlerdir. Çalışma kapsamında incelenecek olan 19 farklı pestisitlerin yapıları Çizelge 1.1'de verilmiştir. Organoklorlu pestisitler, kimyasal yapılarına göre 3 sınıfta toplayabiliriz.

- ❖ Diklorodifeniletan yapısında olanlar (DDT, metoksiklor gibi)
- ❖ Klorlu siklodien yapısında olanlar (aldrin, dieldrin gibi)
- ❖ Klorlu benzen (BHC gibi) ve siklohekzan yapısında olanlar (lindan gibi).

Organoklorlu pestisitlerin yediğimiz besinlere ve yeraltı sularına kontaminasyonu nedeniyle, yapılan araştırmalar sonucunda özellikle kanser yapıcı etkilerinin tespit edilmesinden sonra insan sağlığı için tehlike oluşturduğu belirtilmektedir (Bailey ve diğ, 1982). Organoklorlu pestisitlerin tarımda kullanılmasına bağlı olarak toprak üzerinde birikime neden olur. Daha sonra toprakta biriken organoklorlu pestisit kalıntıları yağışlarla birlikte yüzey ve taban sularına taşınır. Bunun sonucunda bitki ve hayvan türlerinin ölümüne neden olmaktadır.

1.3.1 Diklorodifeniletan

En eski ve önemli organoklorlu pestisitlerden olan difenil alifatiklere DDT, metoksiklor gibi örnekler verilebilir. DDT terimi aslında izomerlerini (p,p' DDT ve o,p' DDT) ve DDT'nin parçalanma ürünlerini (p,p' DDE, o,p' DDE, p,p' DDD ve p,p' DDD) de içerir. Bu 6 bileşiğin toplam miktarı DDT'yi oluşturmaktadır. DDT (Diklorodifeniltrikloroetan) 1940'lı yıllarda keşfedilmesiyle birlikte II. Dünya savaşından sonra kullanımı giderek hız kazanmıştır. DDT sivrisineklere karşı iyi bir koruma sağladığı için tarımda tahılların ve meyvelerin korunmasında insektisit olarak kullanılmıştır (Başpınar, 2005). 1970-1980 yıllarına gelindiğinde canlılar üzerinde olumsuz zararlı etki bırakmalarından dolayı DDT pestisitleri EPA tarafından yasaklanmıştır.

1.3.2 Klorlu siklodien

Siklodien grubunda yer alan pestisitlere aldrin, dieldrin, endosülfan, endrin, heptaklor, klordan örnek olarak verilebilir.

1.3.2.1 Endosülfan

Dünya genelinde kullanımı yasaklanan endosülfan, insektisit ve akarisit olarak sınıflandırılan bir organoklorlu pestisittir. Endosülfan I ve II olarak bilinen alfa, beta izomerleri vardır. Ayrıca bir oksidasyon ürünü olan endosülfan sülfat formuda mevcuttur. Endosülfan, akut toksisitesi, biyoakümülasyon potansiyeli yüksek olması ve endokrin bozucu gibi insan sağlığını olumsuz etkileyen zararları vardır. Endosülfan, hem çevreyi kirletici ve hem de sudaki çözünürlüğünden dolayı suda yaşayan canlılar içinde tehdit oluşturmuştur. 2002 yılında EPA endosülfanın karasal ve sucul çevrede akut ve kronik riskler taşıdığını açıklamıştır. Bu tarihten sonra endosülfanın zararları üzerine araştırmalar hız kazanmıştır. 2009 yılında

Stockholm'de bir araya gelen bilim insanları endosülfanın insan sağlığı ve çevresel etkilere yol açtığı sonucuna varmıştır. 2011 yılında ise Stockholm Sözleşmesi komitesi, dünya genelinde endosülfan ve izomerlerinin üretiminin ve kullanımının yasaklanmasına yönelik tavsiyesi üzerinde görüş birliği sağlamıştır. Avrupa Birliği tarafından 2006 yılında yasaklanan endosülfan, Avrupa Birliği uyum yasaları gereğince Türkiye'de 2007 yılında üretimi ve kullanımı yasaklanmıştır (TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası, 2007).

1.3.2.2 Aldrin ve dieldrin

II. Dünya savaşından sonra yaygınlaşan aldrin ve dieldrin insektisit olarak kullanılmıştır. Yaygın olarak mısır ve pamuk tarımında yaygın olarak kullanılan bu pestisitlerin uçuculukları yavaş olduğu için kalıcılıkları yüksektir. İnsan sağlığına ve çevreye zararlarından dolayı EPA 1974 yılında kısıtlama getirmiş ve 1987 yılında ise tamamen yasaklamıştır.

1.3.2.3 Endrin

1950 yılında üretilmeye başlanan endrin, renksiz ve katı formda olup uzun yıllar insektisit olarak kullanılmıştır. Diğer organoklorlu pestisitlere benzer olarak son derece dayanıklı bir pestisittir. Endrin su kaynaklarının taban kısımlarında endrin aldehit ve endrin keton formunda bulunur (ATSDR, 1996). Atık suların deşarjında ve bilinçsiz endrin kullanımının sucul sisteme oldukça zararı vardır. Endrin, vücuda alındıktan sonra yağ hücrelerinde depolanır ve merkezi sinir sistemine etki ederek kaslarda kasılmalara, nöbetlere, ilerleyen durumlarda ise ölümle yol açabilir (Revzin, 1970). Ayrıca DNA'nın yapısını bozması nedeniyle mutajen sınıfında yer almaktadır.

Kalıcı ve toksik etkiye sahip olmasından dolayı birçok ülkede kullanımı yasaklanmıştır (DAWE, 2013).

1.3.2.4 Heptaklor

İnsektisit olarak kullanılan organoklorlu pestisit sınıfında yer alır. Heptaklor oldukça uçucu bir pestisit olmasından dolayı atmosferde bulunabilir. Sudaki sedimanlara bağlanarak canlı organizmaların yağ hücrelerinde birikime neden olur. Heptaklor sucul yaşam için toksik derecesinin yüksek olduğu, çevre ortamında uzun süre kalabildiği ve farelerde kanserojen etkisinin olduğu ispatlanmıştır (Pohanish,

2015). Heptaklor, Stockholm sözleşmesinin imzalanması ile 2001 yılında yasaklanmıştır (Kang ve Chang 2011).

1.3.2.5 Heptaklor epoksit

Heptaklorun ilk basamaktaki bozunma ürünüdür ve termitlerin kontrol edilmesinde kullanılmıştır. Heptaklora göre daha toksik etkiye sahip heptaklor epoksit deri yoluyla vücuda emilimi yüksektir. Kanserojen etkisi yanında sinir sistemini de olumsuz etkiler. Yapılan araştırmada, anne sütüne geçmesi sonucu bebeklerde gelişimsel ve zihinsel bozukluklara sebep olabildiği bildirilmektedir. (Kang ve Chang 2011).

1.3.3 Klorlu benzen ve siklohekzan

1.3.3.1 Hekzaklorasiklohekzan (HCH)

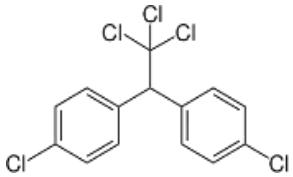
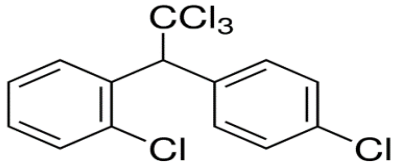
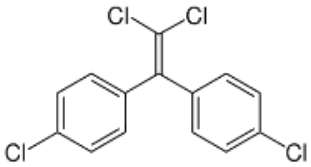
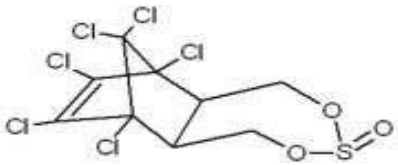
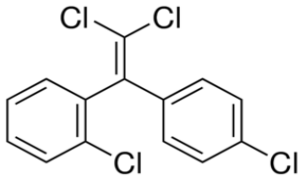
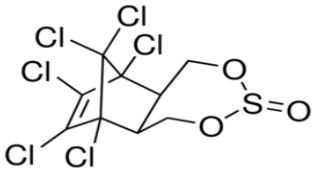
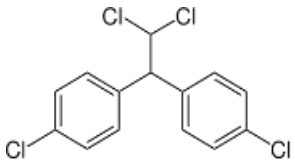
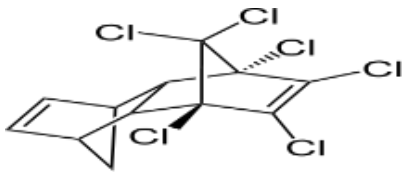
Benzen halkasının türevlendirilmesi sonucu oluşur. 1940 yılında insektisit olarak keşfedilen HCH'nın alfa, beta, gama, delta izomerleri mevcuttur. HCH, BHC (benzenhekzaklorür) olarak da adlandırılırlar. Toksisitesi, izomerlere göre bazı farklılıklar gösterir.

1.3.3.2 Lindan

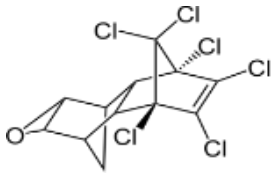
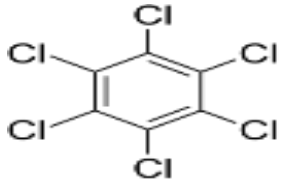
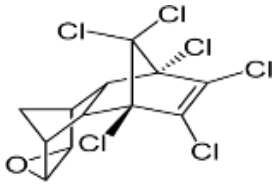
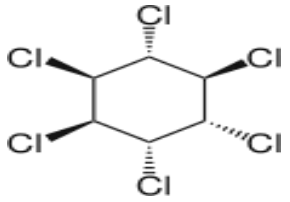
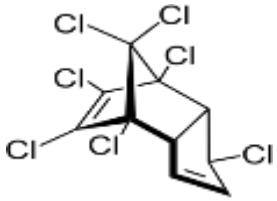
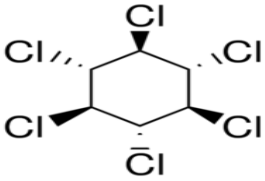
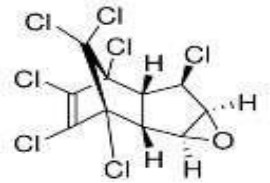
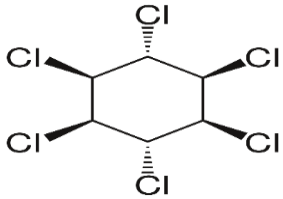
1944 yılında keşfedilen ve lindan olarak da bilinen gama-HCH izomerler arasında toksik derecesi en yüksek olanıdır. Yüksek uçuculuğa sahip olup kokusuzdur. Böcek ve mantar öldürücü olarak kullanılmıştır. Lindan, insanlar için oldukça zehirlidir. İnsanlarda kısa süreli soluma ile akut etkileri, burun ve boğazda tahriş ve kan üzerindeki etkisidir. Uzun süreli maruz kalma durumunda ise, kanserojen, nörotoksik ve endokrin sistemini bozucu gibi olumsuz etkileri vardır. (Şahin ve Alkoy 2006). Stockholm sözleşmesine 2010 yılında lindan da eklenmiştir. EPA, lindanı Grup B2/C olarak insan kanserojeni olarak sınıflandırmıştır.

Lindan, tehlikeli atık bölgelerinin yakınlarında bulunan yeraltı suyu ve yüzey suyu örneklerinde tespit edilmektedir. İçme suyu olarak kullanılan su örneklerinde ise nadir olarak bulunmaktadır. EPA, çevrede kalıcı olması, biyolojik olarak birikime neden olması, insanlara ve çevreye olan toksisitesi gibi nedenlerden dolayı büyük sular programında tehlikeli bir kirletici olarak listelemiştir.

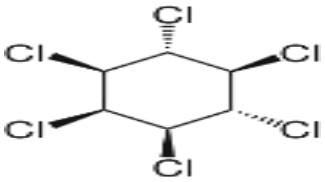
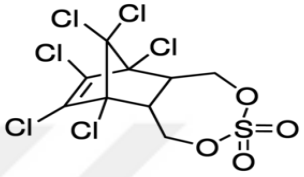
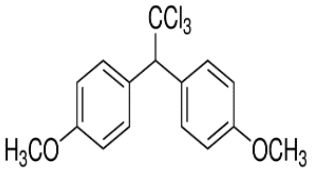
Çizelge 1.1: Çalışma kapsamında incelenecek olan organoklorlu pestisitlerin kimyasal formülleri ve yapıları.

Pestisit	Kimyasal Formülü	Yapısal şekilleri	Pestisit	Kimyasal Formülü	Yapısal şekilleri
P,P'-DDT	$C_{14}H_9Cl_5$		O,P'-DDT	$C_{14}H_9Cl_5$	
P,P'-DDE	$C_{14}H_8Cl_4$		Endosülfan I	$C_9H_6Cl_6O_3S$	
O,P'-DDE	$C_{14}H_8Cl_4$		Endosülfan II	$C_9H_6Cl_6O_3S$	
O,P'-DDD	$C_{14}H_{10}Cl_4$		Aldrin	$C_{12}H_8Cl_6$	

Çizelge 1.1: (devam): Çalışma kapsamında incelenecek olan organoklorlu pestisitlerin kimyasal formülleri ve yapıları.

Pestisit	Kimyasal Formülü	Yapısal Şekilleri	Pestisit	Kimyasal Formülü	Yapısal Şekilleri
Dieldrin	$C_{12}H_8Cl_6O$		Hekzaklorobenzen	C_6Cl_6	
Endrin	$C_{12}H_8Cl_6O$		Alfa-BHC	$C_6H_6Cl_6$	
Heptaklor	$C_{10}H_5Cl_7$		Beta-BHC	$C_6H_6Cl_6$	
Heptaklorepoksit-b	$C_{10}H_5Cl_7O$		Gama-HCH (Lindan)	$C_6H_6Cl_6$	

Çizelge 1.1 (devam): Çalışma kapsamında incelenecek olan organoklorlu pestisitlerin kimyasal formülleri ve yapıları.

Pestisit	Kimyasal Formülü	Yapısal şekilleri
Delta-HCH	$C_6H_6Cl_6$	
Endosülfan Sülfat	$C_9H_6Cl_6O_4S$	
Metoksiklor	$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$	

1.4 Pestisitlerin Çevresel Hareketleri

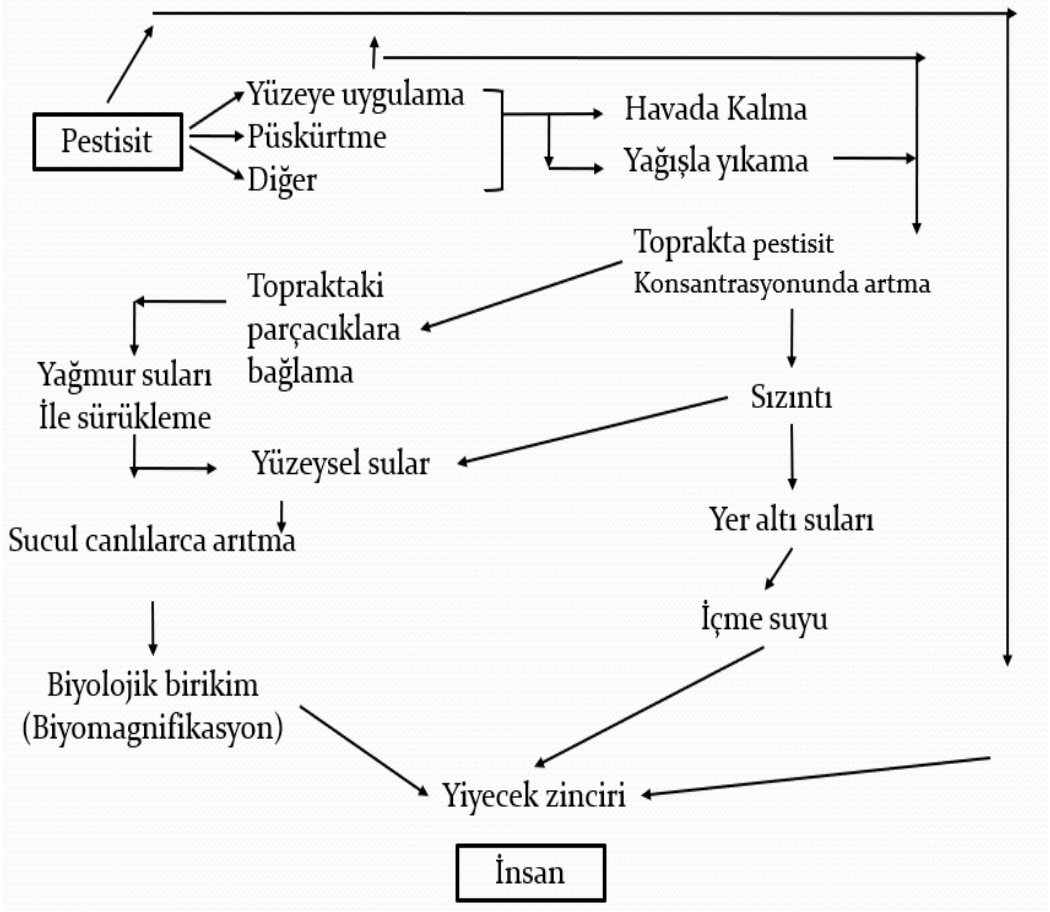
Tarımsal faaliyetler sırasında uygulanan pestisitler, öncelikle hava, su ve toprağa geçer. Daha sonra bu ortamlarda yaşayan canlılara geçmesiyle dönüşümünü tamamlar. Pestisitlerin çevredeki yayılma hızları, pestisitin türüne, uygulama sırasındaki yöntemine, uygulama hızına, uygulama sırasındaki kullanım dozuna, uygulanılacak coğrafi ve hava şartlarına göre değişiklik gösterir.

Havaya püskürtme ve buharlaşma yolu ile atmosfere karışırlar. Pestisitlerin atmosferdeki yayılma hareketini, uygulanan proses, uygulanan doz, hava sıcaklığı ve meteorolojik şartlar etkilemektedir. Havadaki toz partikülleriyle birlikte birleşerek uzak yerlere taşınabilirler. Atmosferde yer alan diğer kimyasal maddelerle de birleşmesi veya parçalanmasının sonucunda da ikincil kirleticileri oluşturabilmektedir. Havaya buhar ve partikül halinde geçen pestisitler yağışlarla havadan temizlenmektedir. Kalıcılıkları diğer pestisitlere göre yüksek olan organoklorlu pestisitler taşınarak uzun süreler kirliliğe neden olabilir. Arktik İzleme ve Değerlendirme Programı (Arctic Monitoring and Assessment Programme,

AMAP) kuruluşunun 1970 yıllında yayınlamış olduğu raporunda, o yıllardaki kutuplarda yaşayan hayvanların vücut yağlarında DDT bulunmuştur. Pestisit uygulaması olmayan kutup bölgelerinde organoklorlu pestisitlerin tespit edilmesi onların ne kadar yüksek kirletici olduğunun bir kanıtıdır (AMAP, 1997).

Pestisitlerin toprağa ve bitkilere uygulanmasından sonra rüzgarlar ve yağışlarla taşınması ile birlikte toprak yüzeyinden toprak içine doğru sızma gerçekleşir. Bu sızma sonucunda yeraltı sularına ulaşarak kirliliğe neden olur. Pestisitler yeraltı sularına ulaştıktan sonra da parçalanmaya devam ederler. Pestisitlerin parçalanması ışık, toprak pH'ı gibi faktörlere bağlı olarak değişir. Ayrıca mikrobiyolojik aktivitelerde parçalanmada etkin rol oynamaktadır (Guarda ve diğ, 2020).

Yeraltı suyunda kirlilik oluştuğu zaman, bu kirlenen sular nehirlere, göllere ve daha büyük su kaynaklarına taşınırlar. Bunun yanında su kaynaklarının çevresindeki ilaç endüstrisine ait atıklarının da bu sulara deşarj edilmesi su kaynaklarının kirlenmesine neden olabilir. Şekil 1.1 de pestisitlerin çevresel döngüsü gösterilmiştir.



Şekil 1.1: Pestisitlerin çevresel döngüsü (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

Pestisitlerin toprak ve su ile taşınımı dışında bitki ve hayvanlar tarafından canlı organizmalara absorblanması ile de olur. Bu parçalanma diğerlerine göre yavaş gerçekleşmesinden dolayı pestisitler canlılarda biyomagnifikasyona uğrarlar. Bu nedenle besin zincirinde pestisit kirliliğine yol açabilmektedir.

1.5 Türkiye ve Bursa'daki Pestisit Tüketimi

Dünyada pestisit tüketimi incelendiğinde Kolombiya gibi Latin Amerika ülkeleri ilk sırada yer alırken, Japonya, Çin, Malezya ve Yeni Zelanda gibi ülkelerde de yüksek pestisit kullanımı mevcuttur. Avrupa ülkelerine bakıldığında tarım ülkesi konumunda yer alan Hollanda ve İtalya'da pestisit kullanım oranları yüksektir. Ülkemizde ise 1,3 kg/ha pestisit tüketiminin olduğu tahmin edilmektedir (Buran, 2016). Türkiye'deki pestisit türlerinin yıllara göre kullanım miktarları Çizelge 1.2'de, Bursa iline ait kullanım miktarları ise Çizelge 1.3'de verilmiştir.

Çizelge 1.2: Türkiye'deki tarımsal ilaç kullanımı (TÜİK, 2020).

	Tarımsal İlaç Kullanımı						**(Ton)**
Yıllar	**İnsektisitler**	**Fungusitler**	**Herbisitler**	**Akarisitler**	**Rodentisitler ve Mollussisitler**	**Diğer**	**Toplam**
2006	7628	19900	6956	902	3	9987	**45376**
2007	21046	16707	6669	966	51	3277	**48716**
2008	9251	16707	6177	737	351	5613	**38836**
2009	9914	17863	5961	1533	78	2302	**37651**
2010	7176	17396	7452	1040	147	5344	**38555**
2011	6120	17546	7407	1062	421	6978	**39534**
2012	7264	18124	7351	859	247	8766	**42611**
2013	7741	16248	7336	858	129	7128	**39440**
2014	7586	16674	7794	1513	149	6007	**39723**
2015	8117	15984	7825	1576	197	5327	**39026**
2016	10425	20485	10025	2025	259	6835	**50054**
2017	11436	22006	11759	2452	236	6209	**54098**
2018	13583	23047	14794	2486	309	5801	**60020**
2019	11609	19698	12644	2124	264	4958	**51297**

Çizelge 1.3: Bursa iline ait pestisit kullanım miktarı (Bursa Tarım ve Orman Müdürlüğü, 2019).

Tarımsal İlaç Kullanımı

(Ton)

Yıllar	İnsektisit	Fungusit	Herbisit	Kışlık ve Yazlık Yağlar	Rodentisit	Akarisit	Diğerleri	Toplam
2009	509	1921	158	428	0,012	50	186	3252
2010	433	1888	77	516	0,016	16	39	2969
2011	499	2704	94	379	0,085	31	3	3713
2012	257	1669	149	730	0,004	13	-	2818
2013	299	1658	149	Diğerleri içinde	0,022	6	410	2522
2014	278	1663	148	Diğerleri içinde	0,011	10	409	2508
2015	261	1610	50	67	0,012	17	10	2014
2016	251	1565	133	68	0,008	21	10	2048
2017	268	1613	110	67	0,01	16	10	2084
2018	294	1596	98	69	0,09	18	11	2085
2019	282	1545	104	64	0,073	16	11	2024

Bursa ilindeki 2009-2010 yıllları arasında tarım arazilerinde kullanılan toplam pestisit miktarları incelendiğinde en yüksek değer 2011 yılında raporlanmıştır. Ayrıca Bursa ilinde en çok kullanılan pestisit türü ise fungisit olarak kaydedilmiştir.

1.6 Pestisit Kullanımındaki Düzenlemeler

Pestisit kullanımının çevre ve insan sağlığına olumsuz etkilerinden dolayı yasal düzenlemeler getirilmeli ve su kaynaklarında oluşabilecek pestisit kirliliğine karşı izlenme ve koruma sağlanmalıdır. Bu nedenle Uluslararası EPA, FAO ve WHO pestisitler hakkında çalışmalar gerçekleştirerek yasal düzenlemeler oluşturmuşlardır. İlk olarak, araştırmalar sonucu gıdalarda bulunması gereken maksimum kalıntı değerleri tespit edildikten sonra dünyada pestisit kullanımının daha kontrollü yapıldığı görülmüştür. Kontroller neticesinde kullanılan bazı pestisitlere kısıtlama ve

yasaklama getirilmiştir. 1960 yıllarında yaygın olarak kullanılan DDT 1973 yılında, aldrin ve dieldrin 1975 yılında, civalı olan pestisitler ise 1976 yılında kullanımına son verilmiştir.

İnsan ve çevre sağlığını kalıcı organik kirletici olan pestisitlerden korumak için Türkiye'nin de içinde bulunduğu 92 ülke 2001 yılında Stockholm Sözleşmesini imzalamıştır. 2004 yılında yürürlüğe giren bu sözleşmede öncelikle DDT, aldrin, endrin, dieldrin, klordan, heptaklor, hekzaklorobenzen, toksafen gibi pestisitler sözleşmeye dahil edilmiştir. 2010 yılında lindan, HCH ve türevleri, 2011 yılında ise endosülfan bu sözleşmede yer almıştır (FAO, 2014). Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından hazırlanan "Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği"nde yer alan yasaklı olan pestisitler EK-A'da verilmiştir (Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği, 2016).

1970'li yıllardan itibaren yapılan araştırmalar sonucunda insan ve çevreye zararı belirlenen organoklorlu pestisitlerin kısıtlanması ve yasaklanması konusunda yasal düzenlemeler getirilmiştir. Bu kısıtlama ve yasaklamalar kullanılan toplam pestisit miktarının düşürülmesinde etkili olmuştur. Ancak canlı organizmalarda meydana gelen biyokonsantrasyon olayından dolayı organoklorlu pestisitlerin ülkemizdeki kirliliği devam etmektedir.

T.C. Sağlık Bakanlığı tarafından yayımlanan "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliği"nde içme kullanma suyu, içme suyu ve doğal kaynak suyu için belirtilen maksimum kalıntı limitleri; pestisitler için 0,1 µg/L, toplam pestisitler için 0,5 µg/L, aldrin, dieldrin, heptaklor ve heptaklor epoksit için 0,03 µg/L olarak belirtilmiştir (İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, 2005). Ülkemizde maden suyu olarak adlandırılan mineralli sulardaki pestisitlerin maksimum kabul edilebilir limiti ise yine T.C. Sağlık Bakanlığı tarafından yayımlanan "Doğal Mineralli Sular Hakkında Yönetmeliği"nde 0,1 µg/L olarak belirlenmiştir (Doğal Mineralli Sular Hakkında Yönetmelik, 2004).

1.7 Örnekleme Noktasının Özellikleri

Bursa, Marmara Bölgesinin güneyinde 40˚ boylam ve 28-30˚ enlemleri arasında yer almaktadır. Doğusunda Bilecik, Adapazarı kuzeyinde İzmit, Yalova, İstanbul ve

güneyinde Eskişehir, Kütahya batıda ise Balıkesir illeri ile çevrilidir. Bursa ilinin yüz ölçümü 10.886,38 km²'dir.

İl sınırları içerisinde İznik ve Uluabat Gölleriyle; Orhangazi, İznik, Yenişehir, Bursa, İnegöl, Karacabey ve Mustafakemalpaşa ovaları oluşturmaktadır. Dağları genellikle doğu-batı olarak uzanan sıradağlar şeklindedir. Bunlar; Uludağ (2543 m), Samanlı, Mudanya, Katırlı ve Karadağ'dır. Mustafakemalpaşa Çayı, Uludağ'ın güney yamaçlarından doğan Nilüfer Çayı, Göksu Çayı, Koca Dere, Kara Dere ve Aksu Deresi ilin en önemli akarsu kaynaklarıdır.

İklim özellikleri bakımından Bursa karmaşık bir yapı gösterir. İlin kuzey bölgesinde Akdeniz iklimi etkili olurken güney ve iç bölgelerde karasal iklim görülür. Bu nedenle alçak kesimlerde Akdeniz iklimine yakın bitki örtüsü, yüksek kesimlerde ise kuzeye bakan yamaçlar Karadeniz bitki örtüsüne özgü nemli ormanlar bulunmaktadır.

Yıllık yağışın büyük bir kısmı yağmur, yüksek bölgelerde ise kar şeklinde olmaktadır. Kasım, Aralık ve Ocak aylarında yağış ortalamasının en yüksek olduğu aylardır. Temmuz-Ağustos ayları en sıcak aylar, Ocak ve Şubat ayları ise en soğuk aylar olarak raporlanmıştır. Çizelge 1.4'te 1928-2019 yılları arası ortalama iklim değişimleri verilmiştir (www.mgm.gov.tr).

Bursa ilinde en çok üretimi yapılan sebze ve meyveler; mısır, domates, zeytin, armut, çilek, kiraz, ahududu, böğürtlen, muşmula, bezelye olarak sıralanabilir. Türkiye sofralık zeytin üretiminin %40'ı, şeftali üretiminin %28'i, sofralık siyah incirin %80'i, çilek üretiminin %19'u, domates üretiminin %11'i, biber üretiminin %15'i, bezelye üretiminin ise %50'si Bursa'da gerçekleştirilmektedir (Turhan ve diğ, 2013).

Çizelge 1.4 : Bursa iline ait 1928-2019 yılları arası ortalama iklim verileri (www.mgm.gov.tr).

BURSA (1928-2019)	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık	Yıllık
Ortalama Sıcaklık (°C)	5,3	6,2	8.3	12,9	17,6	21,9	24,4	24,3	20,2	15,6	11,0	7,2	14,6
Ortalama En Yüksek Sıcaklık (°C)	9,4	10,7	13,8	18,9	23,8	28,3	30,8	30,9	27,2	21,9	16,5	11,5	20,3
Ortalama En Düşük Sıcaklık (°C)	1,6	2,1	3,6	7,1	11,4	14,9	17,1	17,1	13,6	10,1	6,4	3,4	9,0
Ortalama Güneşlenme Süresi (saat)	2,8	3,3	4,2	5,8	7,7	9,8	10,8	10,1	7,9	5,5	4,0	2,8	74,7
Ortalama Yağışlı Gün Sayısı	14,7	13,4	12,4	11,2	9,0	5,9	3,1	2,9	5,1	9,0	11,1	14,2	112,0
Aylık Toplam Yağış Miktarı Ortalaması (mm)	87,3	75,0	69,1	61,4	50,4	33,8	22,4	18,7	43,9	66,1	77,0	99,8	704,9
En Yüksek Sıcaklık (°C)	25,2	26,9	32,5	36,2	37,0	41,3	43,8	42,6	40,3	37,3	31,0	27,3	43,8
En Düşük Sıcaklık (°C)	-20,5	-19,6	-10,5	-4,2	0,8	4,0	8,3	7,6	3,3	-1,0	-8,4	-17,9	-20,5

Bu çalışmada örnekleme yapılan Çaybaşı Mahallesi, 40.043064 enlem ve 29.081989 boylam koordinatlarında yer almaktadır. Bursa il merkezine 33 km uzaklıktadır. Uludağ'ın güneybatı yamaçlarında yer alan bu bölgeden Nilüfer Çayı geçmektedir. Maden suyu bakımından oldukça zengin yer altı kaynaklarına sahiptir. Sınırları içerisinde 3 adet maden suyu üretim tesisi mevcuttur.

Örnekleme yapılacak kaynaklar yerinde incelenmiştir. 1 ve 2 kaynakları fabrika sınırları içerisinde yer alırken, 3 ve 4 kaynakları üretimi yapılan fabrikaya yaklaşık 2 km mesafe uzaklıktadır. Kaynaklar bu noktadan fabrikaya kapalı, özel su kanallarıyla taşınmaktadır. Fabrika içerisine gelen maden suları burada suyun yapısını değiştirmeyen filtrelerden geçirilerek üretime hazır duruma getirilir. 1, 2, 3 ve 4 nolu ana kaynaklardan alınan su numuneleri doğrudan kaynak noktasından alınırken, maden suyu (son ürün) numunesi ise filtrelerden geçtikten sonra örneklenmiştir. Kaynak noktalarının kirleticilerden korunması adına tarım arazileri ile kaynak arasında belirli bir koruma alanı mevcuttur. 3 ve 4 çevresinde koruma alanının dışında ufak tarım arazilerinin olduğu ve bu arazilerde genel olarak çilek, kiraz, mısır gibi tarım ürünleri yetiştirildiği gözlenmiştir.

1.8 Metot Validasyon Parametreleri

Metot validasyonu, belirli bir analiz için kullanılacak olan bir analitik prosedürün uygunluğunu doğrulamak için yapılan işlemlere denir. Metot validasyonu ile elde edilen sonuçlar, analitik sonuçların kalitesini, güvenilirliliğini ve tutarlılığını değerlendirmek için kullanılabilir. Metot validasyonu analitik uygulamanın ayrılmaz bir parçasıdır. Metot verifikasyonu (doğrulama) ise daha önceden şartları belirlenmiş bir metodun, laboratuvarda uygulanabilirliğinin teyit edilmesine denir. Bu çalışmadaki metot validasyon hesaplamaları Gıda Tarım Hayvancılık Bakanlığı'nın hazırlamış olduğu validasyon rehberinden alınmıştır. (Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, 2018).

Metot validasyonu çalışmalarında; tespit limiti (LOD), tayin limiti (LOQ), lineer çalışma aralığı, kesinlik, gerçeklik, seçicilik, spesifiklik gibi validasyon parametreleri incelenmiştir.

Tespit sınırı (LOD), bir analitin belirlenen metot şartları altında ölçülebilen en düşük konsantrasyon, tayin sınırı (LOQ) ise bir analitin kabul edilebilir doğrulukta ve

tekrarlanabilirlikte ölçülebilen en düşük konsantrasyon seviyesidir. Denklem 1.1 ve 1.2'de verildiği gibi hesaplanmaktadır.

LOD= 3 x SS (1.1) LOQ= 10 x SS (1.2)

SS: Standart sapma değeri

Lineerlik yani doğrusallık, metodun, analitin konsantrasyonu ile orantılı analiz sonuçlarını elde etme yeteneğidir. Doğruluk, gerçeklik ve kesinlik gibi iki bileşenden oluşur. Kesinlik, oluşturulan analitik metot sonuçlarının birbirlerine yakınlığıdır. Tekrarlanabilirlik, aynı cihazla, aynı kişinin, aynı laboratuvar şartlarında, aynı gün içerisindeki ölçüm sonuçlarıdır. Tekrarüretilebilirlik ise, aynı veya farklı günlerde, aynı veya farklı kişilerce, aynı laboratuvardaki ölçüm sonuçlarının birbirlerine yakınlığını ifade eder. Çizelge 1.5'de analit konsantrasyonuna göre Horwitz eşitliğinden yararlanılarak optimum kesinlik değerleri verilmiştir.

Çizelge 1.5: Analit konsantrasyonuna göre beklenen kesinlik %RSD değerleri (Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, 2018).

Konsantrasyon	**Tekrarlanabilirlik (%RSD)**	**Tekrarüretilebilirlik (%RSD)**
%100	1,3	2
%10	1,9	3
%1	2,7	4
%0,1	3,7	6
10 µg/g (ppm)	7,3	11
1 µg/g (ppm)	11	16
10 µg/kg (ppb)	21	32

Gerçeklik, kullanılan metot koşullarında yapılan analizlerin gerçek sonuca yakınlığını ifade eder. Sonucu bias ve % geri kazanım olarak verilebilir. Analit konsantrasyonuna göre beklenen optimum geri kazanım oranları Çizelge 1.6'da verilmiştir. Denklem 1.3'te hesaplama yöntemi gösterilmiştir.

$$\% R = \frac{x_z - x_0}{x_{zk}} \text{ x } 100 \quad (1.3)$$

%R : % geri kazanım

X_z : Zenginleştirilmiş örnek

X_o : Orijinal örnek derişimi

X_{zk} : Zenginleştirilmiş konsantrasyon

Çizelge 1.6: Analit konsantrasyonlarına göre beklenen geri kazanım oranları (Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, 2018).

% Analit	Birim	% Geri Kazanım
100	%100	98-102
10	%10	98-102
1	%1	97-103
0,01	%0,1	95-105
0,001	100 ppm	90-107
0,0001	10 ppm	80-110
0,00001	1 ppm	80-110
0,000001	100 ppb	80-110
0,0000001	10 ppb	60-115
0,00000001	1 ppb	40-120

1.9 Literatür Araştırması

1.9.1 Sularda pestisit analizleri

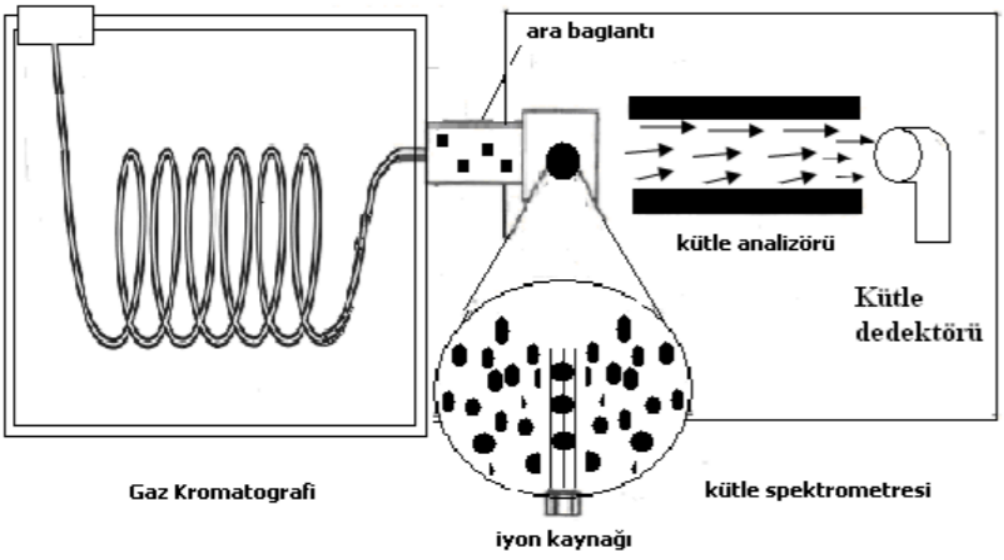
Yüzey, içme ve yeraltı sularındaki pestisit kalıntılarının kontrolü günümüzde büyük bir gerekliliktir. Her geçen gün pestisitlerin kalite standartları güncellenmektedir. Bu nedenle pestisit analizlerinde kullanılan yöntemlerin performansının iyileştirilmesine hala ihtiyaç vardır. Sulardaki pestisit analizlerinde Gaz Kromatografisi Tandem-Kütle Spektrometresi (GC-MS/GC-MS/MS), Gaz Kromatografisi-Elektron Yakalama Dedektörü (GC-ECD) ve Sıvı Kromatografisi Kütle Spektrometresi (LC–MS/LC-MSMS) cihazları ile yüksek duyarlı teknikler geliştirilmiştir (Pinto ve diğ, 2010). Uçucu özelliğe sahip organoklorlu pestisitler için GC-MS, polar ve termal olarak kararsız yapıya sahip pestisitler için ise LC-MS yöntemleri kullanılmaktadır (Lacassie ve diğ, 2001). Su örneklerinde bulunan uçucu organoklorlu pestisitlerin yönetmeliklerde belirtilen limit değerlerinin düşük seviyelerde olmasından dolayı bu pestisitlerin analizinde yüksek duyarlılığa ve seçiciliğe sahip GC-MS ve GC-ECD cihazları kullanılmaktadır.

GC sisteminde, taşıyıcı hareketli faz yaygın olarak helyum kullanılırken , azot veya argon gazları da kullanılır. Kolondaki sabit faz katı bir madde kullanılırsa bu yönteme gaz-katı kromatografisi denir. Gaz-Sıvı kromatografisi ise, hareketli faz olarak kullanılan gaz ile bir katının yüzey kısmına emdirilmiş sabit sıvı faz arasındaki dağılıma dayanır. Analizi yapılacak maddenin hareketli faz yardımıyla sabit bir faz üzerinde, farklı hızlarda ilerlemeleri ve bu sabit fazda tutulmaları esasına

dayanır. GC sistemleri organoklorlu pestisitler gibi hızlı bir şekilde gaz haline geçebilen, uçucu ve kaynama noktası 450°C'tan düşük maddelerin nitel ve nicel tayinlerinde kullanılır. Gaz kromatografisinde gaz örnekleri doğrudan sisteme verilirken sıvı örnekler için uygun çözücüler ile ekstraksiyon işlemi yapılması gerekmektedir. Organik çözücü içerisindeki analitler enjektör kullanılarak sisteme verilir. Analit, ısıtılmış olan enjeksiyon bloğunda buharlaşır ve taşıyıcı gaz ile birlikte kolona doğru ilerler. Kolon içerisinde maddelerin farklı kimyasal özelliklerinden dolayı sabit faz ile farklı zamanlarda etkileşime girerek birbirlerinden ayrılıp kolondan çıkarlar. Kolondan çıkan maddelerin miktarı uygun dedektörler kullanılarak belirlenir ve kaydedicide spektrumları çizilir.

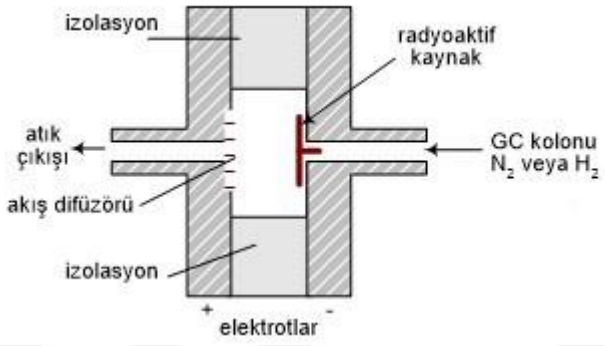
MS dedektörleri, diğer gaz kromatografisi dedektörleri ile karşılaştırıldığında aralarındaki en güçlü dedektörlerden biridir. MS dedektörleri ayırma boyunca kütleleri tarar. Kromatografi sistemindeki kolondan çıkan örnekler transfer hattını kullanarak MS girişine gelir. Burada iyon kaynağı tarafından iyonlaştırma işlemi gerçekleşir ve fragmentlere ayrılır. İyonlaştırma işlemi gerçekleştikten sonra iyonlar kütle analizörüne gelerek m/z (kütle-yük) oranlarına göre sıralanırlar.

GC-MS sisteminde, örneklerin alıkonma zamanlarını kromatogramlar belirlerken, örneklerde hangi tür moleküller olduğunu ise pikler yardımıyla kütle analizörleri saptar. En yaygın kullanılan kütle analizörleri ise kuadrupol, iyon tuzaklı ve uçuş zamanlı analizörlerdir. Şekil 1.2'te GC-MS sistemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.2: GC-MS sisteminin şematik gösterimi (Yılmazer, 2011).

Elektron yakalama dedektörünün (ECD) kısaca çalışma prensibi, kolondan çıkan gazlara dedektörde radyoizotop yerleştirilmiş bölgeden beta ışıması yapılarak elektron ve iyon üretilmesidir. Burada genel olarak adsorbe edilmiş trityum, ^{63}Ni ve ^{90}Sr kaynakları kullanılır. Günümüzde yüksek sıcaklıklarda diğerlerine göre daha kararlı olan ^{63}Ni kullanımı yaygındır. Kolondan çıkan akım dedektörde yer alan beta-vericiden geçirilir. Vericiden çıkan bir elektron, taşıyıcı gaz (genellikle azot) moleküleriyle çarpışmalar gerçekleştirerek gazı iyonlaştırır ve elektron açığa çıkar. Ortamda herhangi bir madde mevcut değilse iyonizasyon sonunda akım sabit görülür. Eğer ortamda madde bulunursa elektronlar madde tarafından yakalanarak akımı düşürür. Sonuç olarak akım kaybı ölçülür ve sinyal sinyal meydana gelir. Şekil 1.3'te elektron yakalama dedektörünün şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 1.3: Elektron yakalama dedektörünün şematik gösterimi (Beşengil, t.y.).

Sıvı kromatografisi (LC), özellikle polar bir yapıya sahip pestisitlerin belirlenmesinde gaz kromatografisini (GC) tamamlayıcı bir teknik olarak kullanılmaktadır. Kütle spektrometresi (MS) sistemlerinde yaşanan teknolojik gelişmeler üzerine sıralı MS sistemleri geliştirilmiştir.

LC-MSMS, sıvı kromatografisinin ve kütle dedektörünün analiz yetenekleri ile fiziksel ayırma yeteneklerini bir araya getiren bir tekniktir. Kısaca çalışma prensibi, LC sisteminde ayrıştırılmış analitler iyonlaştırılarak MS/MS kısmına iletilir. Bu ünitede iyonlar kuadropolde m/z (kütle-yük) oranlarında ayrıştırılarak girişim hücresine (collision cell) yönlendirilir. Burada moleküller yüksek saflıkta azot gazı ile çarpıştırılıp parçalandıktan sonra ikinci kuadropole gönderilir. İkinci kuadropole gelen ikinci iyonlar tekrar m/z oranlarında ayrıştırılarak kütlesel olarak tayin edilmiş olur. LC-MSMS tekniği, biyokimyasal organik ve inorganik bileşikleri yüksek hassasiyet ve seçicilikte analiz etmek için tercih edilir. Bu nedenle, biyoteknoloji, çevre, gıda, ilaç ve kozmetik gibi çeşitli endüstrilerde geniş kullanıma sahiptir.

1.9.2 Su analizlerinde kullanılan ekstraksiyon yöntemleri ve SPE

Su örneklerindeki pestisitlerin halk sağlığı açısından düşük konsantrasyonlarda belirlenmesi gereklidir. Analit için kullanılacak tayin tekniği ile düşük konsantrasyonlarda belirlenmesi için katı faz ekstraksiyonu (SPE) Sabik ve diğ. (2020), Kapsi ve diğ. (2020), sıvı sıvı ekstraksiyon (LLE) Jia ve diğ. (2010), katı faz mikro ekstraksiyon (SPME) Cárdenas-Soracá ve diğ. (2019), Li ve diğ. (2015) ve dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyon (DLLME) gibi örnek hazırlama ve zenginleştirme teknikleri kullanılmaktadır. Bunlar arasından su örneklerinde yaygın olarak kullanılan ekstraksiyon yöntemleri ise SPE ve LLE'dir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE) yöntemi, yıllardan beri örnek hazırlama işlemlerinde kullanılan yöntem olmuştur. LLE ayrıca çözücü ekstraksiyonu olarak da adlandırılır. Hem numune temizliği hem de analit konsantrasyonu için kullanılır. LLE, bir bileşiğin iki karışmayan sıvı faz arasında dağılması esasına dayanmaktadır. Denge, iki sıvının fizikokimyasal parametreleri tarafından güçlü bir şekilde belirlenir ve numunenin diğer bileşenlerini seyreltirken bazılarını konsantre ederek avantaj sağlar. LLE yönteminin dezavantajları, yüksek miktarda çözücü harcanması, analiz süresinin uzaması ve yüksek maliyet oluşturmasıdır. Ayrıca, emülsiyon faz oluşumu, yeteri kadar saf ekstraktlar elde edememe, kullanılan çözücülerin uzaklaştırılamaması gibi sorunlar oluşturabilir. Bu yönteme alternatif olarak daha az çözücü tüketimi sağlayan, uzun süre gerektirmeyen ve analizde seçicilik ve duyarlılık sağlayan SPE yöntemi kullanılmaktadır (Xu ve Lee, 2012, Nasiri ve diğ, 2020).

SPME, Arthur ve Pawliszyn tarafından 1990 yılında geliştirilen adsorpsiyon ve absorpsiyona dayalı bir örnekleme tekniğidir. SPME ile analitler, dışı erimiş silika kaplı sabit faz kullanılarak fiber üzerine ekstrakte edilir. Gaz örneklemeleri (head space) ve çözelti örneklemeleri (direct immersion) olarak 2 tip SPME uygulaması vardır. Her iki örneklemede de SPME'nin iğnesi örneğin olduğu yere konulur ve iğne geri çekilir. Fiber uç ortamın etkisine maruz bırakılır. SPME, elyafın sağladığı konsantrasyon faktörü nedeniyle hassas, farklı kaplama malzemeleri nedeniyle seçici olan çözücüsüz bir tekniktir (Bicchi, 2000).

SPE, 1970 yılında klasik metotlara alternatif olarak geliştirilmiştir. Gerçekleştirilen analizin basitleştirilmesi, zaman kaybının önlenmesi ve analiz maliyetinin

düşürülmesi amacıyla kullanılmaya başlanmıştır. Bu yaklaşım, adsorban maddelerin tek kullanımlı ekstraksiyon kolon içerisine doldurularak pratik örnek hazırlama yöntemi esasına dayanır.

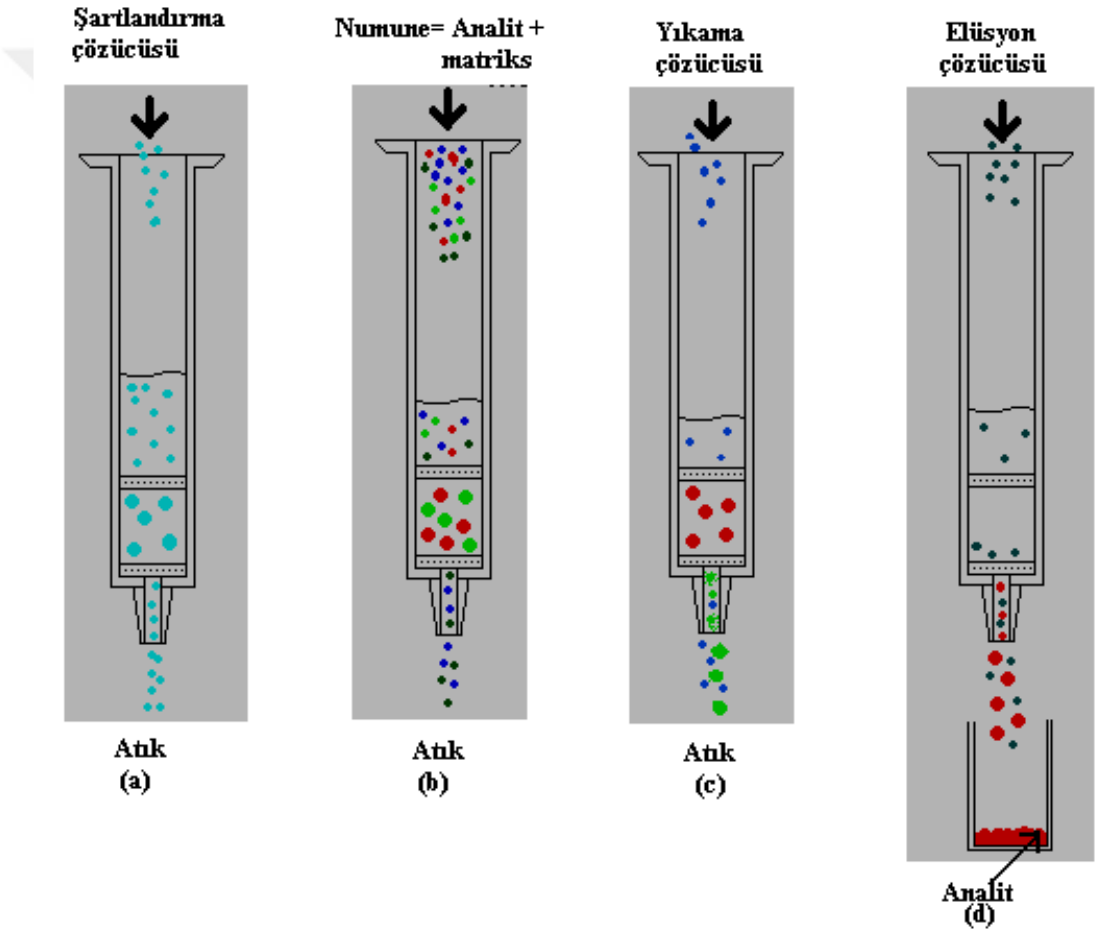
SPE'nin temel prensipleri sıvı-sıvı ekstraksiyonuna benzerdir. SPE, sıvı-sıvı ekstraksiyonunda olduğu gibi birbirine karıştırılamayan iki sıvı faz yerine, analitin bir sıvı (numune ortamı) ve bir katı (adsorban) faz arasında dağılımını içerir. Bu teknik, çözeltiden adsorpsiyon yoluyla analitlerin katı bir adsorban üzerinde zenginleştirilmesine ve saflaştırılmasına izin verir (Keçili ve diğ, 2020). SPE'de kullanılan adsorbanlar Çizelge 1.7'de gösterilmiştir. C^{18} içeren SPE diskleri organoklorlu pestisitlerin sudan izolasyonu için yaygın olarak kullanılmaktadır. Diskler aracılığıyla büyük hacimlerdeki su örnekleri oldukça hızlı bir şekilde ayrıştırılabilir (Lehotay ve Schenck, 2000).

Çizelge 7.7: SPE adsorbanları (Akdoğan, 2008).

Adsorban	Formülü	Alıkonma Mekanizması	Açıklama
Oktadesil (C^{18})	$(CH_2)_{17}CH_3$	Polar olmayan ters faz ekstraksiyon	Sulu matrikslerden birçok organik asitin bağlanmasını sağlar.
Oktil (C^8)	$(CH_2)_7CH_3$	Orta derecede polar bileşiklerin ter faz ekstraksiyonları	Çok güçlü hidrofobik moleküllerin elüsyonunda C^{18} yerine kullanılır.
Silika jel	SiOH	Polar bileşiklerin ekstraksiyonu	
Amino propil	$(CH_2)_3NH_2$	Zayıf anyon değişim ekstraksiyonu	Pestisit analizlerinde yağ asitlerini, bazı pigmentleri ve şekerlerin tutulması için kullanılır.
SAX (Strong Anion eXchange)	$(CH_2)_3N^+(CH_3)_3$	Anyon değiştirici	Karboksilik asitler gibi zayıf anyonların ekstraksiyonun kullanılır.
GCB (Graphitized Carbon Black)	C	Ters Faz	Organik polar ve polar olmayan maddelerin bulunduğu matrikslerde kullanılır.
PSA (Primer Sekonder Amin)	$(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH$	Normal faz ve anyon değiştirici	Matriksteki yağ asitleri, organik asitler, bazı polar pigmentler ve şekerin tutulmasını sağlar
Florosil	$MgSiO_3$	Normal faz ve adsorpsiyon	Yüksek polar maddelerdir. Normal faz altında, polar bileşiklerin polar olmayan bileşiklerden adsorpsiyonunu sağlar

Katı faz ekstraksiyonu (SPE), çözeltiler veya sıvılardaki analitin uygun bir katı faz (sabit faz) üzerinde toplanmasını ve sonra bu analitin uygun bir çözelti (hareketli faz) yardımıyla elüe edilmesini esas alır. SPE kesikli ve akışa enjeksiyon teknikleri ile de uygulanabilmektedir.

SPE yöntemi 4 adımda uygulanır. İlk adımda analitin cinsine göre kullanılacak uygun bir katı faz uygun çözücülerle şartlandırılır. Daha sonra şartlandırılmış SPE kolonundan analit içeren çözelti geçirilir. Üçüncü adımda analitten, matriks bileşenlerini ayırmak için yıkama işlemi gerçekleştirilir. Son adımda da analitler uygun bir çözücü yardımıyla elüe edilir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4: SPE yönteminin işlem basamakları (Akdoğan, 2011).

1.9.3 Su örneklerinde yapılan çalışmalar

Yer altı sularında bulunan pestisitlerin µg/L değerlerinin altındaki analizleri için LLE ve SPE gibi ekstraksiyon işlemlerinden sonra GC-ECD, GC-MS'te analizleri yapılmıştır. Araştırma kapsamındaki pestisit analizlerinde C^{18} kartuşlar kullanılarak

SPE ekstraksiyonu sonrası GC-MS analiz tekniğinin güçlü olduğunu belirtmiştir (Fernandez-Alba ve diğ, 1998).

Bursa ve çevresinde üretilen 10 adet meyve aromalı ve sade maden suyu örneklerindeki aldrin, chlorpyrifos, endosülfan I, endosülfan II ve bromopropylate pestisitleri incelenmiştir. Analizlerde SPE ve LLE gibi örnek hazırlama yöntemleri kullanılmıştır. LOD değerleri 0,03-0,22 µg/L, LOQ değerleri ise, 0,10-0,70 µg/L arasında değişmektedir. LLE'de %54,59-115,62 arasında, SPE'de 28,95-115,12 arasında geri kazanım elde edilmiştir. Çalışılan maden suyu örneklerindeki pestisitler LLE sonucunda 0,0190-0,9274 µg/L arasında bulunurken, SPE sonucunda 0,0048-0,0535 µg/L arasında tespit edilmiştir. Maden sularında SPE ile elde edilen pestisit sonuçları 0,1 µg/L sınır değerinin altındadır (Başpınar, 2005).

Bursa Uludağ Üniversitesi içerisindeki çeşmeden ve Bursa/Nilüfer/Yolçatı Göleti'nden alınan su numunelerindeki bazı organofosforlu pestisitlerin yeni bir SPE metodu ile GC-MS'te analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda LOD değerleri, 11 adet organofosforlu pestisit için 0,002-0,597 µg/L, LOD değerleri ise 0,006-1,99 µg/L aralığında bulunmuştur. Gölet ve çeşme suyu için geri kazanım değerleri sırasıyla %78-125 ve %79-139 arasında değişmektedir. Optimize metot ile 11 adet organofosforlu pestisitin çeşme ve gölet sularındaki analizleri gerçekleştirilmiş ve tespit edilmemiştir (Parlak, 2019).

Ocak 2012 - Aralık 2013 tarihleri arasında Ankara ve Konya illerinden Ankara Halk Sağlığı laboratuvarlarına gelen 1066 adet içme kullanma, kaynak ve doğal mineralli su örneklerinin organoklorlu ve organofosforlu pestisit miktarları incelenmiştir. İncelenen tüm pestisitlerin miktarı "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliği" ve "Doğal Mineralli Sular Hakkında Yönetmeliği" kapsamında değerlendirilmiş ve mevzuat limit sınırları içerisinde olduğu tespit edilmiştir (Demli ve diğ, 2018).

Akdeniz kıyılarında yer alan tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu Göksu Deltası çevresindeki 40 kuyudan 2006-2008 yılları arasında 200 örnek mevsimsel olarak tadarik edilmiştir. Bu çalışmada, tedarik edilen sularda lindan ve metabolitleri (1,2,3, Triklorobenzen, 1,2,4, Triklorobenzen), endosülfan I, endosülfan II, aldrin, dieldrin ve endrin aldehit gibi organoklorlu pestisit kalıntıları araştırılmıştır. Sonuç olarak

ilkbahar aylarında 1,2,4, Triklorobenzen için 259,7 ng/L ve aldrin için 41,6 ng/L kalıntı miktarları tespit edilmiştir (Kumbur ve diğ, 2016).

2006-2007 yılları arasında Afyonkarahisar ili içme sularındaki 18 adet organoklorlu pestisit kalıntıları araştırılmıştır. Toplam 12 istasyon olan kuyu ve terfi merkezlerinden 72 örnek incelenmiştir. Analizler LLE ile hazırlanarak GC-ECD cihazında yapılmıştır. Araştırma sonucunda, beta-HCH, 4,4'-DDT, endrin keton ve metoksiklor konsantrasyonları sırasıyla, 0,281, 0,138, 0,120, 0,102 µg/L tespit edilmiştir. Aldrin, alfa-HCH, gama-HCH, endosülfan sülfat, heptaklor epoksit ve endosülfan I konsantrasyonları eser miktarda olduğu görülmüştür (Bulut ve diğ, 2010).

1999 yılında Türkiye'de Orta Karadeniz Bölgesi'ndeki yüzey sularında bulunan 16 organoklorlu pestisit seviyeleri, potansiyel kirlilik ve risklerini değerlendirmek için araştırıldı. C^{18} SPE ile ekstrakte edilen organoklorlu pestisitlerin analizi, GC-ECD gerçekleştirildi. 10 farklı nehirden bir yıl süreyle mevsimlik olarak yüzey suyu örnekleri toplanmıştır. Yüzey suyunda en sık karşılaşılan organoklorlu pestisisitler, HCH, dieldrin, p,p'-DDD ve heptaklor epoksit izomerleriydi. Bulunan konsantrasyon seviyeleri, incelenen tüm bileşikler için kabul edilebilir AB (Avrupa Birliği) yönetmeliklerinde maksimum konsantrasyon olan 0,10 µg/L'den daha düşüktür. Sadece S5 ve S10 nehir numunesinde gama-HCH sırasıyla 0,2505, 0,2046 µg/L tespit edilmiştir. Çalışmada en yüksek organoklorlu pestisit değerleri yağışlı mevsimde gözlenirken, en düşük değerler kurak mevsimde raporlanmıştır (Geyikçi ve Büyükgüngör, 2011).

Farklı bir çalışmada, Sakarya ve Düzce akarsu havzalarından alınan su numunelerinde organoklorlu ve organofosforlu pestisitlerin mevsimsel değişimleri üzerine araştırma yapılmıştır. Su numunelerinde C^{18} kartuşlu SPE tekniği kullanılmıştır. SPE tekniğinde, su, aseton ve hekzan çözücüleri denenmiştir. Organoklorlu pestisitlerin bozunması su içerisinde aseton ve hekzan çözücülerine göre yüksek olduğu belirtilmiştir. Analizler GC-MS, GC-ECD ve GC- NPD'de (Nitrojen-fosfat dedektör) gerçekleştirilmiştir. Yıllık olarak incelenen nehir ve akarsularda organoklorlu pestisit konsantrasyonu özellikle eylül ve nisan ayları arasında yüksek bulunmuştur (Kavuklu, 2005).

Nuble Nehri, Şili'nin orta bölgesinde farklı meyve türlerinin yetiştirildiği bir tarım alanından akar. Bu çalışmada, 10 örnekleme noktasından yüzey suyu örnekleri toplanmış ve 2013 ve 2014 kuru (ilkbahar-yaz) ve ıslak (sonbahar-kış) dönemlerinde 19 organoklorlu pestisit C^{18} kartuşlu SPE yöntemi ile GC-MS cihazında analiz edilmiştir. Sonuçlar, yüzey sularındaki toplam organoklorlu pestisit konsantrasyonları 0,12-26,28 ng/L arasında tespit edilmiştir. DDT ve metabolitleri düşük konsantrasyonda tespit edilirken, endosülfan ve lindan değerleri yüksek bulunmuştur. Organoklorlu pestisitlerin yıllar önce tarımda kullanımının yasaklandığı göz önüne alındığında, bunların pestisitlerin varlığı, hala gizlice kullanımının olabileceğini göstermektedir. Bu çalışmada, endosülfan ve lindan konsantrasyon bulgularının yüksek olmasının nedeni, nadas uygulamaları sırasında bu pestisitlerin toprağa sızarak yeraltı sularına oradan da yüzey sularına geçmesi olarak söylenilebilir (Montory, 2017).

Bu çalışma kapsamında, Bursa ilinin Osmangazi ilçesine bağlı Uludağ'ın eteklerinde bulunan Çaybaşı Mahallesi'nde bulunan 4 adet maden suyu kaynak noktası ve o kaynak sularından şişelenmiş son ürününden Aralık 2019 ile Kasım 2020 tarihleri arasında numune alınarak, bir çoğunun kullanımı WHO (Dünya Sağlık Örgütü) ve FAO (Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü) tarafından yasaklanmış 19 farklı organoklorlu pestisit kalıntısı incelenmiştir. Öncelikle 19 farklı pestisit için GC-MS cihazı ile SPE ekstraksiyon tekniği kullanılarak metot validasyonu yapılmıştır. Aylık olarak 4 kaynak noktası ve son üründen alınan örnekler SPE tekniği ile zenginleştirme işlemi sonrası GC-MS ile analiz edilmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal

2.1.1 Örnekleme noktaları

Örnekleme çalışmaları için maden suyu numuneleri Bursa ilinin Osmangazi ilçesine bağlı Çaybaşı mahallesinde yer alan Uludağ İçecek Türk A.Ş. şirketinden gerekli izinler alınarak tedarik edilmiştir. Bursa merkezine 33 km uzaklıkta bulunan bu mahalle özellikle maden suyu kaynakları bakımından oldukça zengindir. Uludağ'ın eteklerinde yer alan mahalle sınırları içerisinde 3 adet maden suyu fabrikası bulunmaktadır. Bu çalışma kapsamında 4 farklı maden suyu kaynak noktalarından ve o kaynaklardan tüketiciye giden son üründen 2019 Aralık - 2020 Kasım tarihleri arasında aylık olarak numuneler alınıp organoklorlu pestisit analizleri gerçekleştirilmiştir. Kaynak noktalarının koordinatları Çizelge 2.1'de, haritadaki yerleri ise Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1: Örnekleme yapılan kaynak numunelerinin koordinatları.

Örnekleme Noktaları	Koordinatlar	
1	40°02'22.9"N	29°04'46.2"E
2	40°02'23.6"N	29°04'43.6"E
3	40°03'07.7"N	29°03'33.2"E
4	40°03'08.0"N	29°03'29.4"E



Şekil 2.1: Örnekleme alınan kaynak noktalarının yerleri.

2.2 Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler

2.2.1 Gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC-MS)

Analizler için Şekil 2.2'de gösterilen SHİMADZU marka QP2020 model GC-MS cihazı kullanılmıştır. Kolon olarak Restek marka Rxi-5Sil MS (plaka sayısı 4298) kullanılmıştır. MS kısmının vakumunu sağlamak için Edwards marka E2M1.5 model vakum pompası kullanılmıştır.



Şekil 2.2: Shimadzu marka QP2020 model GC-MS cihazı.

2.2.2 SPE (Katı Faz Ekstraksiyon) cihazı

SPE çalışmaları için Millipore SPE manifoldu ve vakum pompası ile birlikte GL Sciences markalı İnertsep C^{18} 500 mg/6 mL ekstraksiyon kolonları kullanılmıştır.

2.2.3 Otomatik pipetler

Çalışmalarda Eppendorf marka 10-100 µL'lik mikro pipet ile Rainin (Mettler Toledo) marka 100-1000 µL, 0,2-10 mL'lik otomatik pipetler kullanılmıştır.

2.2.4 Ultra saf su cihazı

Deneysel çalışmalarda kullanılan ultra saf su ihtiyacı Millipore Direct Q3 marka saf su sisteminden sağlanmıştır.

2.2.5 pH metre

Çalışmada Mettler Toledo marka pH metre kullanılmıştır. Kalibrasyon ölçümlerinde ise 4.01-7.00 ve 9.21 tampon çözeltileri kullanılmıştır.

2.2.6 Filtre

Numuneleri süzmek için cam fiber filtre kullanılmıştır.

2.3 Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler

2.3.1 Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan diğer kimyasallar;

Merck, Metanol Preparatif Kromatografi için (Lot No: 1.13351.2500)

Merck, Aseton gaz kromatografisi için (Lot No:1.00012.2500)

Merck, Sodyum sülfat (Lot No: 1.06639.0500)

Koyuncu markalı %99,999 saflıkta Helyum gazı

Azot gazı

Tez çalışmasında incelenen 19 farklı pestisit standartları Accustandard firmasından temin edilmiştir. Çizelge 2.2'de pestisitlerin isimleri ve lot numaraları verilmiştir.

Çizelge 2.2: Tez çalışmasında kullanılan pestisit standartları ve lot numaraları.

Pestisit Adı	Lot No	Pestisit Adı	Lot No
Alfa-BHC	911942	p,p' DDE	216111224-01
Hekzaklorobenzen	091514KC	Dieldrin	24858
Beta-BHC	12354	o,p' DDD	217041260-01
Gama-HCH (Lindan)	111213DT	Endrin	27876-01
Delta-HCH	081214KC	Endosülfan I	28223
Heptaklor	990712LB-AC	o,p' DDT	217091124
Aldrin	217031336-02	Endosülfan sülfat	28145
Heptaklor epoksit b	27591	p,p' DDT	217081290-01
o,p' DDE	218021093	Metoksiklor	012210KS
Endosülfan I	010713KC-02		

2.3.2 Standart ve çözelti hazırlama

2.3.2.1 Kalibrasyon için pestisit standart çözeltisinin hazırlanması

Farklı miktarlarda bulunan pestisit standartlarından öncelikle aseton ile seyreltme işlemi yapılarak 1 ppm ara stok çözeltisi bu çözeltilerden ise tekrar aseton ile seyreltilerek 5-10-25-50-75 ppb'lik kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Matriks etkisini görebilmek adına 1 ppm hazırlanan ara stoktan 10 ppb'lik çözelti maden suyuna ilave edilerek SPE ekstraksiyonu ile hazırlanmış ve +4˚C de muhafaza edilmiştir.

2.3.2.2 SPE metodu ile örnek hazırlama yöntemi

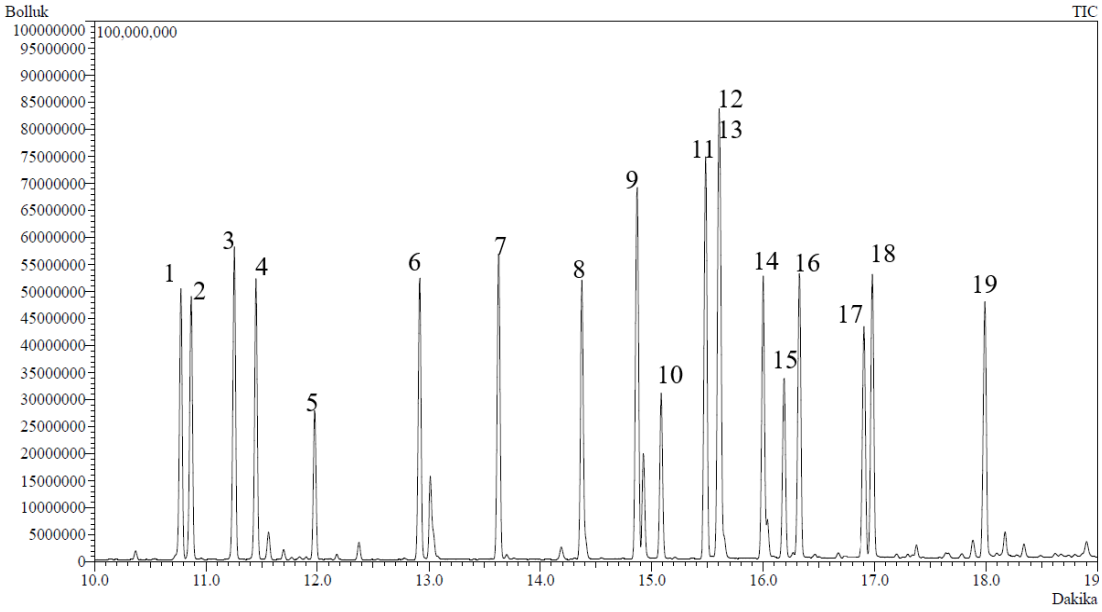
500 mg/6 mL C^{18} SPE kartuşları başlangıçta 10 mL metanol ve 6 mL saf su kullanılarak şartlandırılmış ve bu aşamadz vakum uygulanmaması ve kartuşun kurumamasına özen gösterilmiştir. Bu işlemin ardından pH değeri 6.3-6,5 arasında değişen 1 L su numunelerinin cam fiber filtre yardımıyla süzme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra numuneler vakum manifoldu yardımıyla yaklaşık 2 saat süreyle SPE kartuşundan geçirilmiştir. SPE kartuşundaki süzme işlemi bittikten sonra kartuş azot gazı ile 10 dakika kurutulmuş ve kartuşta kalan pestisitler 4 mL aseton ile elüe edilmişitir. Bu durumda susuz sodyum sülfat kullanılarak kartuştan gelen olası su uzaklaştırılmıştır. En son 1 mL'lik viale alınmasıyla analize hazır duruma getirilerek analiz gerçekleşme süresine kadar +4˚C de muhafaza edilmişitir.

2.3.3 GC-MS şartları

Çalışmada kullanılan sıcaklık programında kolon başlangıçta 50˚C'de 1 dk bekletilir, 25˚C/dk artışla 125˚C'ye çıkarılır ve bekleme yapmadan 10˚C/dk artışla 300˚C çıkarılır ve 10 dk bekletilir. Enjektör bloğu sıcaklığı 250°C, enjeksiyon modu splitless, taşıyıcı gaz (helyum) akışı hızı 1,69 mL/dk'dır. Enjeksiyon hacmi 1 µL'dir. İyon kaynağı sıcaklığı 220°C, arayüz sıcaklığı 300°C'dir. SCAN (tarama) modda incelenecek pestisitlerin yerleri Wiley-NIST (National Institute of Standards and Technology), Shimadzu PEST IE3 kütüphanelerinden eşleştirilmiştir. SCAN modda eşleştirilen pestisitlerin analizleri SIM (seçilmiş iyon) modunda gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

İçerisinde 19 farklı pestisit standardının (alfa-BHC, hekzaklorobenzen, beta-BHC, gama-HCH(lindan), delta-HCH, heptaklor, aldrin, heptaklor epoksit, o,p' DDE, endosülfan I, p,p' DDE, dieldrin, o,p'DDD, endrin, endosülfan II, o,p'DDT, endosülfan sülfat, p,p' DDT, metoksiklor) olduğu 10 ppm hazırlanan ara stok çözeltisi ile 35-650 m/z aralığında belirlediğimiz metot ile SCAN tarama gerçekleştirildi. Şekil 3.1'de SCAN modu kullanılarak elde edilen standart karışım çözeltisinin kromatogramı verilmiştir. SCAN tarama sonucu her bir pestisitin alıkonma zamanları Wiley, NIST ve PEST EI3 kütüphanelerinden yararlanılarak tespit edilmiştir. Pestisitler; 1=alfa-BHC, 2=hekzaklorobenzen, 3=beta-BHC, 4=gama-HCH(lindan), 5=delta-HCH, 6=heptaklor, 7=aldrin, 8=heptaklor epoksit, 9=o,p' DDE, 10=endosülfan I, 11=p,p'DDE, 12=dieldrin, 13=o,p'DDD, 14=endrin, 15=endosülfan II, 16=o,p'DDT, 17=endosülfan sülfat, 18=p,p' DDT, 19=metoksiklor olarak numaralandırılmıştır.



Şekil 3.1: Standart karışım içeren çözeltinin SCAN tarama kromatogramı.

GC-MS ile daha düşük konsantrasyonlardaki pestisitlerin kantitatif tespiti için SIM (selektif iyon modu) modu kullanılarak analiz pestisitlere karşı daha duyarlı hale getirilmiştir. SCAN modu ile alıkonma zamanları belirlenen pestisitlerin SIM modu analizlerinde her bir pestisite özel kütleler oluşturulmuştur. Çizelge 3.1'de SIM modu ile yapılan analizlerde her pestisite özel karakteristik kütleler verilmiştir.

Çizelge 3.1: Pestisitlerin alıkonma zamanı ve SIM modundaki parçalanma iyonları.

Pestisit No	**Rt. Time**	**m/z**	**m/z**
1	10.776	181	219
2	10.871	284	286
3	11.258	219	183
4	11.450	219	181
5	11.978	219	181
6	12.922	100	272
7	13.631	66	263
8	14.376	353	81
9	14.871	246	318
10	15.088	195	241
11	15.487	246	318
12	15.607	263	277
13	15.613	235	165
14	16.002	263	67
15	16.187	195	160
16	16.327	235	165
17	16.905	272	387
18	16.982	235	237
19	17.991	227	228

Metodun analitik performans değerlendirme ölçütlerini belirlemek için metot validasyon çalışmaları yapılmıştır. Öncelikle analizi yapılacak olan pestisitlerin uygun konsantrasyonlarda karışım çözeltileri hazırlanmış ve hazırlanan bu çözeltiler, SIM modu ile daha duyarlı hale getirilerek analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma ile kalibrasyon eğrileri çizilerek her bir pestisit için regrasyon katsayıları

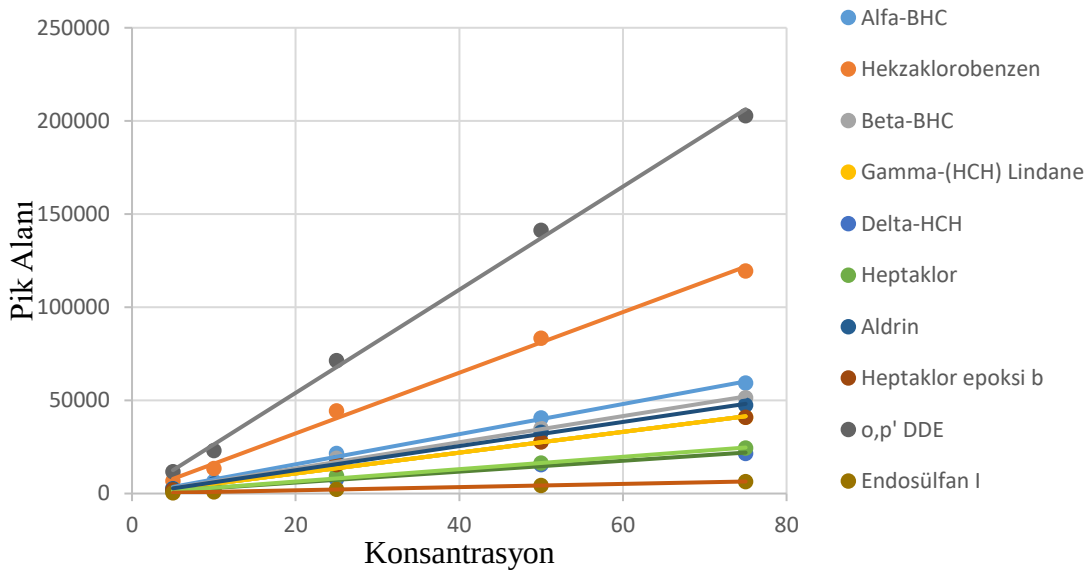
(R^2), cihaz ve numuneler için LOD ve LOQ değerleri belirlenmiştir. Çizelge 3.2'de her bir pestisit için lineer çalışma aralığı, kalibrasyon denklemi, R^2, LOD ve LOQ değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 3.2: Her bir pestisit için lineer çalışma aralığı, kalibrasyon denklemi, R^2, LOD ve LOQ değerleri.

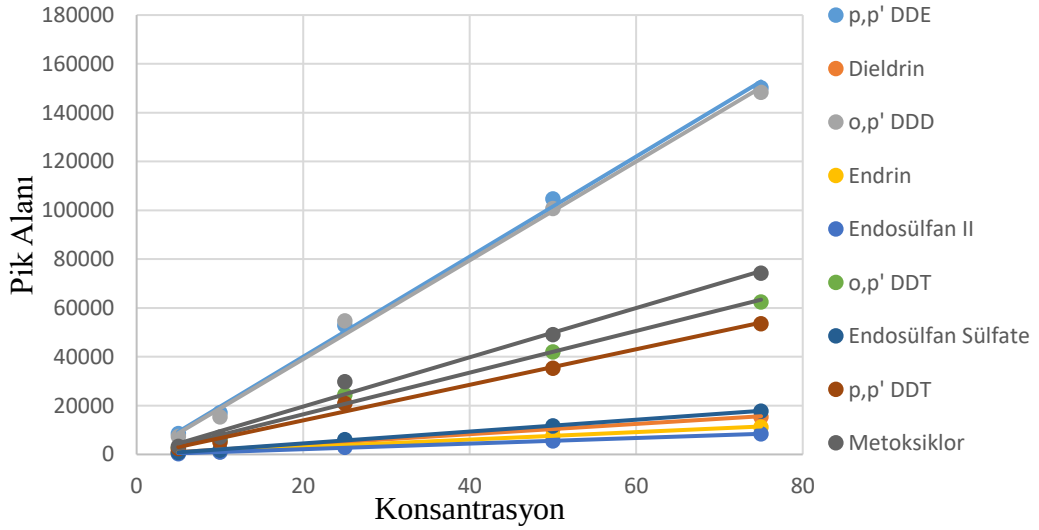
Pestisit No	Dinamik Çalışma Aralığı (µg/L)	Kalibrasyon Denklemi	R2	Cihaz LOD*n (µg/L)	Cihaz LOQ*n (µg/L)	Numune LOD*n (µg/L)	Numune LOQ*n (µg/L)
1	5,00-75,00	y = 812.46122x + (-707.02041)	0,9973	0,83	2,75	0,003	0,011
2	5,00-75,00	y = 1636.44752x + (-824.76822)	0,9961	0,81	2,69	0,003	0,011
3	5,00-75,00	y = 705.70175x + (-793.95773)	0,9967	0,84	2,82	0,003	0,011
4	5,00-75,00	y = 560.86939x + (-55048980)	0,9970	0,80	2,66	0,003	0,011
5	5,00-75,00	y = 293.99825x + (-60.54227)	0,9960	1,49	4,97	0,006	0,020
6	5,00-75,00	y = 333.36064x + (-273.70117)	0,9929	1,03	3,44	0,004	0,014
7	5,00-75,00	y = 649.76006x + (-565.88192)	0,9981	0,87	2,89	0,003	0,012
8	5,00-75,00	y = 558.69096x + (-415.80175)	0,9944	1,05	3,51	0,004	0,014
9	5,00-75,00	y = 2775.26472x + (-1741.93586)	0,9979	1,03	3,45	0,004	0,014
10	5,00-75,00	y = 87.20146x + (-67.04810)	0,9974	1,03	3,44	0,004	0,014
11	5,00-75,00	y = 2053.68776x + (-1176.29592)	0,9979	0,82	2,72	0,003	0,011
12	5,00-75,00	y = 211.64257x + (-198.80466)	0,9981	0,84	2,81	0,003	0,011
13	5,00-75,00	y = 2030.47726x + (-1831.54956)	0,9964	0,97	3,23	0,004	0,013
14	5,00-75,00	y = 154.04519x + (-69.49125)	0,9893	0,84	2,80	0,003	0,011
15	5,00-75,00	y = 114.75773x + (-158.60496)	0,9991	1,34	4,47	0,005	0,018
16	5,00-75,00	y = 858.18513x + (-881.10933)	0,9918	1,08	3,60	0,004	0,014
17	5,00-75,00	y = 244.20312x + (-431.60204)	0,9986	1,05	3,50	0,004	0,014
18	5,00-75,00	y = 744.02012x + (-1011.26385)	0,9922	0,97	3,22	0,004	0,013
19	5,00-75,00	y = 1010.68659x + (-646.65743)	0,9895	0,89	2,95	0,004	0,012

(*n:10 tekrar)

Her bir pestisit için kalibrasyon eğrisi Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Ayrıca incelenen pestisitlerin kalibrasyon eğrileri her biri için ayrı olarak EK B'de verilmiştir.



Şekil 3.2 : Alfa-BHC, hekzaklorobenzen, beta-BHC, gama-HCH (Lindan), delta-HCH, heptaklor, aldrin, heptaklor epoksit b, o,p' DDE, endosülfan I pestisitlerinin SIM modu kalibrasyon eğrileri.



Şekil 3.3: p,p' DDE, dieldrin, o,p' DDD, endrin, endosülfan II, o,p' DDT, endosülfan sülfat, p,p' DDT, metoksiklor pestisitlerinin SIM modu kalibrasyon eğrileri.

Analiz sonucu aynı yöntemle elde edilen verilerin birbirine yakınlığı kesinlik kavramını temsil eder. Kesinlik kapsamında SPE ekstraksiyonu ile hazırlanmış 10 µg/L pestisit içeren standart karışım çözeltisi kullanılarak tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik çalışmaları yapılmıştır. Tekrarlanabilirlik çalışmaları aynı gün ve aynı cihazda 3 tekrarlı analizler şeklinde, tekrarüretilebilirlik çalışmaları ise farklı

günlerde aynı cihazda 3 tekrarlı şekilde gerçekleştirilmiştir. Yapılan kesinlik çalışmaları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3: Maden suyu içerisindeki tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik sonuçları.

Pestisit No	Tekrarlanabilirlik*n (%RSD)	Tekrarüretilebilirlik*n (%RSD)
1	2,71	2,64
2	7,19	2,64
3	0,90	1,65
4	1,11	1,59
5	2,01	2,96
6	1,08	2,24
7	2,49	2,66
8	5,25	1,28
9	2,14	2,70
10	2,78	0,86
11	1,40	2,03
12	1,40	2,97
13	0,76	1,33
14	1,25	2,15
15	0,80	0,91
16	1,46	0,79
17	1,13	1,14
18	1,02	1,46
19	1,60	1,37

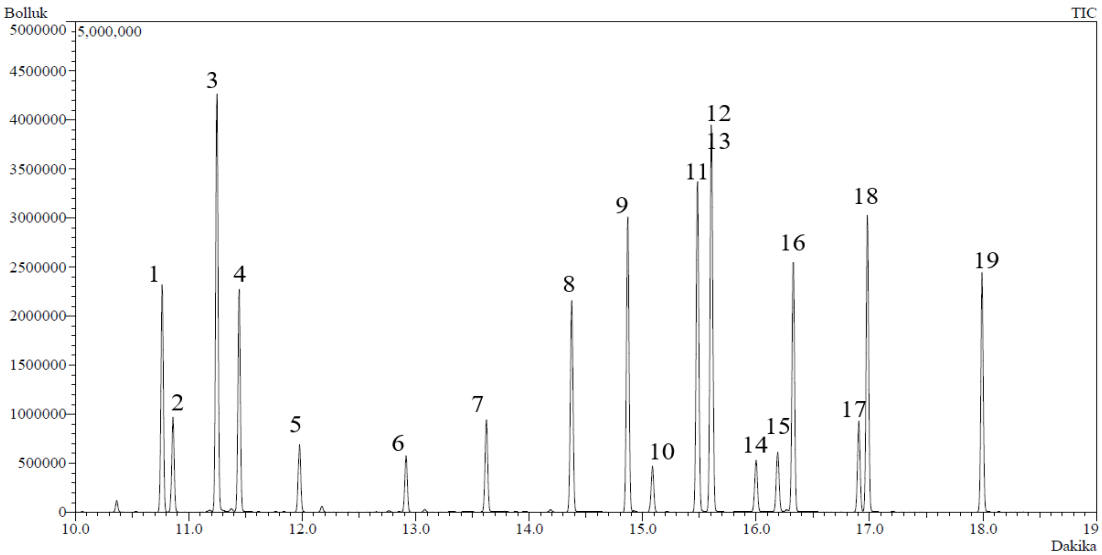
*n_1: 3 tekrar *n_2: ayrı gün 3 tekrarlı (9 tekrar)

Gerçeklik çalışmaları kapsamında ise maden suyu (son ürün) matriksinde analizler yapılmıştır. Maden suyu içerisine derişimi bilinen standart pestisit karışımı ilave edilerek SPE ekstraksiyonu uygulanmıştır. Analizler 3'er tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş, maden suyu matriksi için % geri kazanım değerleri hesaplanmış ve Çizelge 3.4'te belirtilmiştir. Ayrıca maden suyuna ilave edilen 10 µg/L standart pestisit karışımının kromatogram görüntüsü Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.4: Maden suyu içerisine eklenen 10 µg/L standart pestisit karışımının % geri kazanımı.

Pestisit No	Analiz Sonucu (µg/L) *n	%Geri kazanım
1	9,23±0,25	92
2	3,25±0,23	33
3	11,16±0,10	112
4	7,54±0,08	75
5	6,27±0,13	63
6	6,84±0,07	68
7	6,11±0,15	61
8	11,51±0,60	115
9	6,30±0,13	63
10	11,33±0,31	113
11	6,60±0,09	66
12	6,00±0,08	60
13	8,56±0,06	86
14	9,94±0,12	99
15	11,32±0,09	113
16	11,33±0,17	113
17	7,95±0,09	79
18	11,33±0,12	113
19	10,66±0,17	107

*n: 3 tekrar



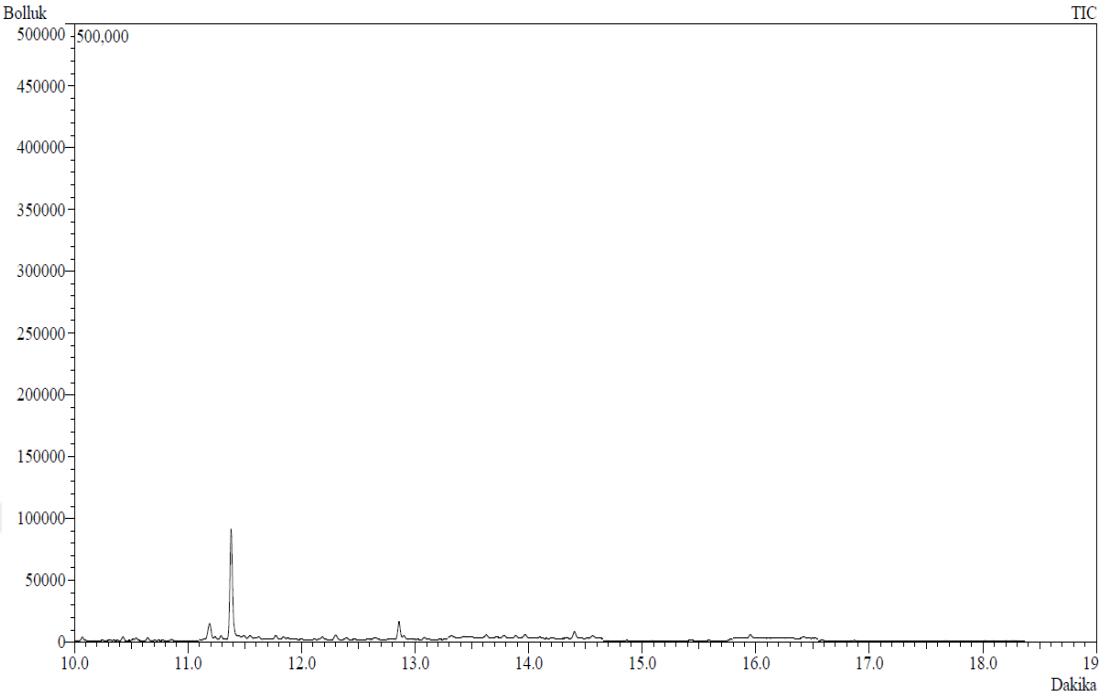
Şekil 3.4: Maden suyu içerisine eklenen 10 µg/L standart pestisit karışımı analizinin kromatogram görüntüsü.

Validasyon çalışmaları kapsamında, her bir organoklorlu pestisit için kalibrasyon eğrisinden elde edilen R^2 değerlerinin 0,99 ve üzeri olduğu görülmüştür. Cihazın LOD değerleri 0,80-1,49 µg/L arasında, LOQ değerleri 2,66-4,97 µg/L arasında bulunmuştur. Numunelerin LOD değerleri 0,003-0,006 µg/L, LOQ değerleri ise 0,011-0,020 µg/L aralığındadır. Tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik çalışmaları için 10 µg/L standart ilave edilen çözeltinin validasyon parametreleri bölümünde Horwitz eşitliğinden hesaplanarak bulunan optimum %RSD değerleri tekraredilebilirlik için %21,12, tekrarüretilebilirlik için %32 olarak belirtilmektedir. Çalışmamızda, tekrarlanabilirlik %0,76-7,19 arasında, tekrarüretilebilirlik ise %0,79-2,97 arasındadır. Kesinlik çalışmaları beklenen kesinlik değerleriyle karşılaştırıldığında optimum şartlarda olduğu görülmektedir.

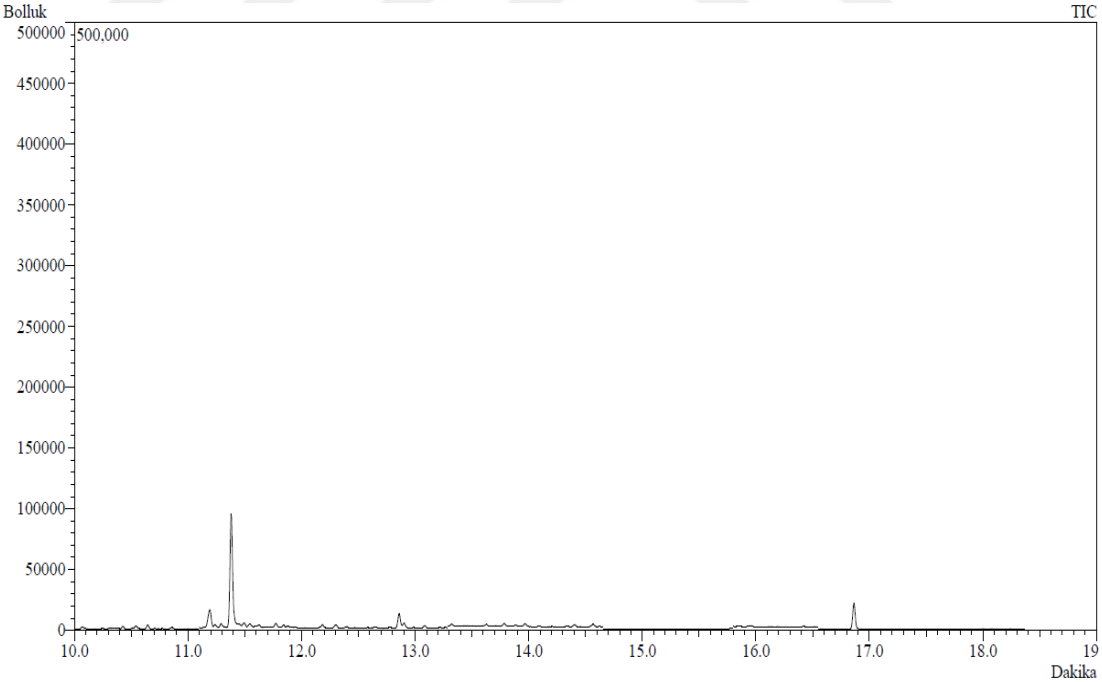
Gerçeklik çalışması için geri kazanım çalışmaları 10 µg/L standart ilave edilen maden suyu çözeltisi hazırlanarak yapılmıştır. 10 µg/L için validasyon parametreleri bölümündeki optimum olması gereken % geri kazanım değerleri %60-115 arasındadır. Analiz sonuçlara bakıldığında geri kazanımlar %33-115 arasında hesaplanmıştır. Hekzaklorobenzen dışındaki geri kazanımlar optimum aralıktadır. Çoklu pestisit analizlerinde validasyon rehberi olarak kabul edilen SANTE dökümanına göre, kesinliğin iyi olması durumunda istisnai olarak kabul edilebilir (SANTE, 2019). Hekzaklorobenzenin geri kazanımının düşük çıkması onun iyi ekstrakte olamadığını göstermektedir. Farklı ekstraksiyon metotları denenerek geri kazanımı yükseltilebilir.

Metot validasyon sonucunda en uygun elde ettiğimiz sonuçlar gerçek örnekler için kullanılmıştır. Bursa'nın Çaybaşı Mahallesi'nden 1, 2, 3, 4 numaralı maden suyu kaynaklarından ve o kaynaklardan çıkan sularla üretimi gerçekleşen son üründen Aralık 2019-Kasım 2020 arasında aylık olarak katı faz ekstraksiyonu kullanılarak GC-MS de analizleri gerçekleştirilmiştir. SIM modu kullanılarak analizi yapılan numunelerde çoğunun kullanımı yasak olan organoklorlu pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Aylık olarak incelenen numunelerin analiz sonuçları, 1 numaralı kaynak için Çizelge 3.5, 2 numaralı kaynak için Çizelge 3.6, 3 numaralı kaynak için Çizelge 3.7, 4 numaralı kaynak için Çizelge 3.8 ve son ürün ise Çizelge 3.9'de gösterilmiştir. GC-MS kromatogramları ise; 1 numaralı kaynak için Şekil 3.5, 2 numaralı kaynak için Şekil 3.6, 3 numaralı kaynak için Şekil 3.7, 4 numaralı kaynak için Şekil 3.8 ve son ürün için Şekil 3.9'de gösterilmiştir. Mevsimsel olarak seçilen

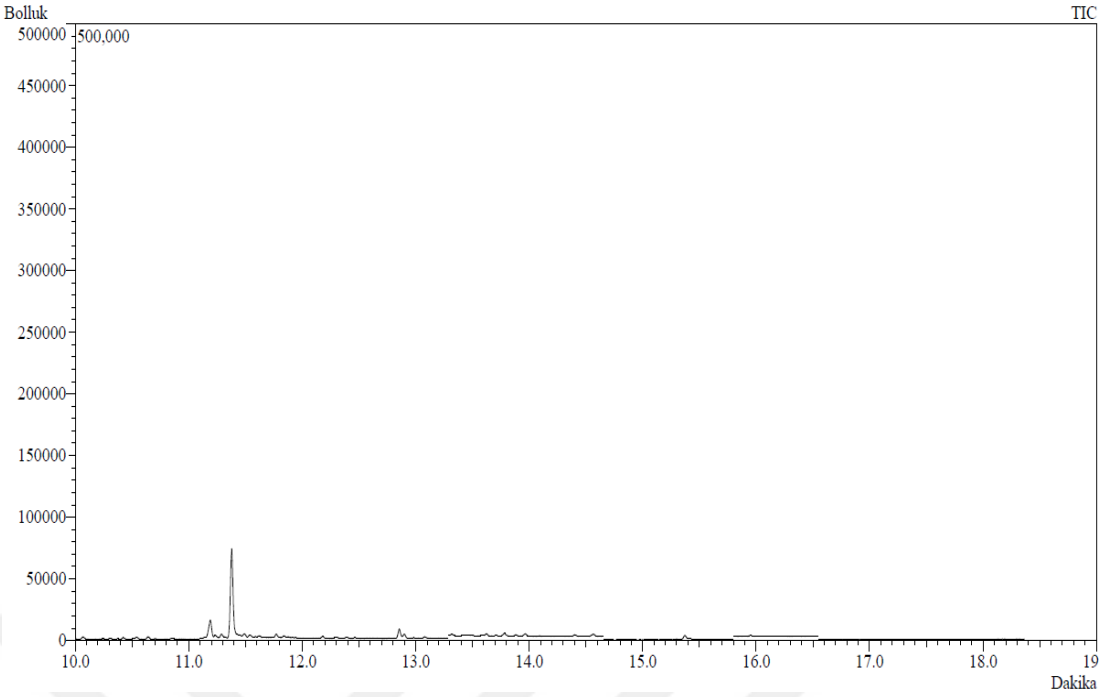
Ocak, Nisan, Temmuz ve Ekim aylarına ait sonuç kromatogramları EK-B'de verilmiştir.



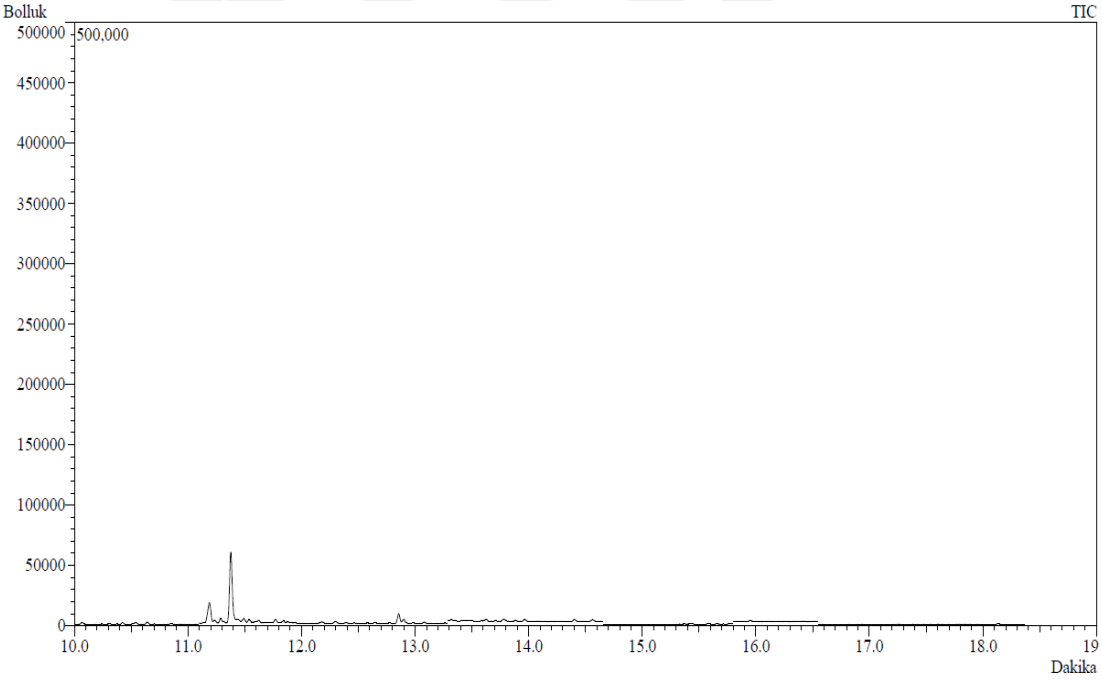
Şekil 3.5: 1 numaralı kaynak noktasının Temmuz ayına ait GC-MS sonuç kromatogramı.



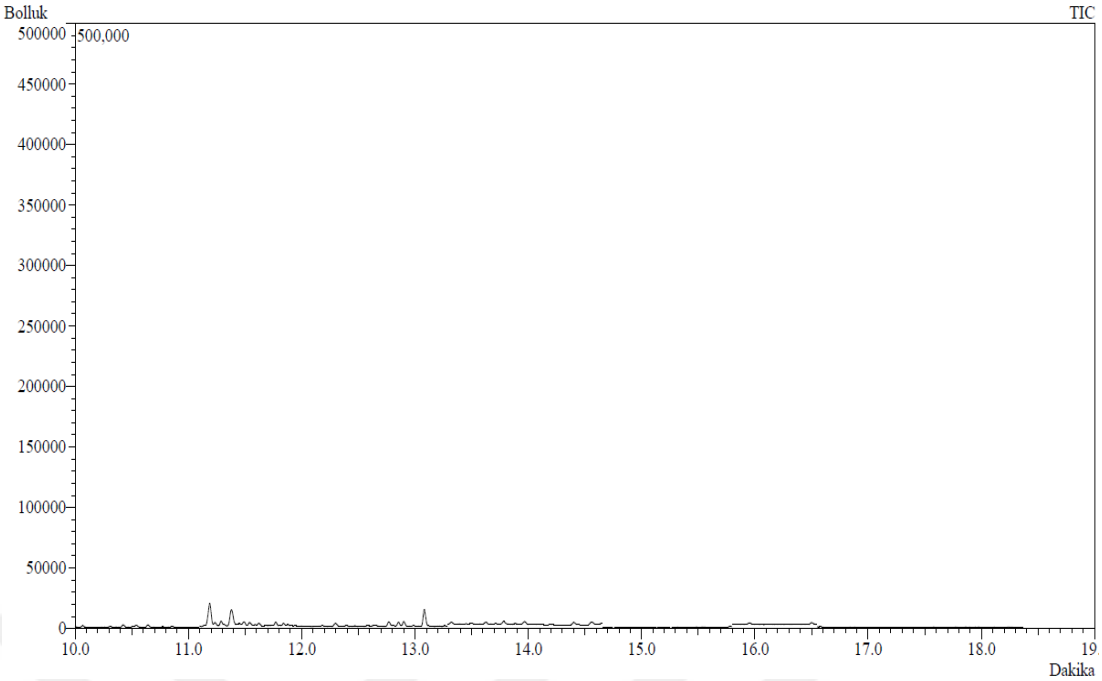
Şekil 3.6: 2 numaralı kaynak noktasının Temmuz ayına ait GC-MS sonuç kromatogramı.



Şekil 3.7: 3 numaralı kaynak noktasının Temmuz ayına ait GC-MS sonuç kromatogramı.



Şekil 3.8: 4 numaralı kaynak noktasının Temmuz ayına ait GC-MS sonuç kromatogramı.



Şekil 3.9: Son ürün Temmuz ayına ait GC-MS sonuç kromatogramı.

Çizelge 3.5: 1 numaralı kaynak noktasının GC-MS analiz sonuçları.

Pestisit No	Aralık 2019	Ocak 2020	Şubat 2020	Mart 2020	Nisan 2020	Mayıs 2020	Haziran 2020	Temmuz 2020	Ağustos 2020	Eylül 2020	Ekim 2020	Kasım 2020
1	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
2	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
3	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
4	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
5	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
6	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
7	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
8	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
9	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
10	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
11	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
12	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
13	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
14	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
15	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
16	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
17	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
18	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
19	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.

*T.E.: Tespit edilemedi

Çizelge 3.6: 2 numaralı kaynak noktasının GC-MS analiz sonuçları.

Pestisit No	Aralık 2019	Ocak 2020	Şubat 2020	Mart 2020	Nisan 2020	Mayıs 2020	Haziran 2020	Temmuz 2020	Ağustos 2020	Eylül 2020	Ekim 2020	Kasım 2020
1	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
2	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
3	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
4	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
5	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
6	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
7	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
8	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
9	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
10	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
11	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
12	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
13	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
14	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
15	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
16	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
17	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
18	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
19	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.

*T.E.: Tespit edilemedi

Çizelge 3.7: 3 numaralı kaynak noktasının GC-MS analiz sonuçları.

Pestisit No	Aralık 2019	Ocak 2020	Şubat 2020	Mart 2020	Nisan 2020	Mayıs 2020	Haziran 2020	Temmuz 2020	Ağustos 2020	Eylül 2020	Ekim 2020	Kasım 2020
1	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
2	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
3	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
4	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
5	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
6	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
7	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
8	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
9	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
10	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
11	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
12	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
13	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
14	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
15	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
16	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
17	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
18	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
19	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.

*T.E.: Tespit edilemedi

Çizelge 3.8: 4 numaralı kaynak noktasının GC-MS analiz sonuçları.

Pestisit No	Aralık 2019	Ocak 2020	Şubat 2020	Mart 2020	Nisan 2020	Mayıs 2020	Haziran 2020	Temmuz 2020	Ağustos 2020	Eylül 2020	Ekim 2020	Kasım 2020
1	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
2	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
3	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
4	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
5	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
6	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
7	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
8	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
9	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
10	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
11	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
12	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
13	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
14	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
15	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
16	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
17	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
18	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
19	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.

*T.E.: Tespit edilemedi

Çizelge 3.9: Son ürünlere ait GC-MS analiz sonuçları.

Pestisit No	Aralık 2019	Ocak 2020	Şubat 2020	Mart 2020	Nisan 2020	Mayıs 2020	Haziran 2020	Temmuz 2020	Ağustos 2020	Eylül 2020	Ekim 2020	Kasım 2020
1	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
2	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
3	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
4	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
5	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
6	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
7	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
8	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
9	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
10	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
11	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
12	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
13	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
14	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
15	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
16	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
17	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
18	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
19	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.

*T.E.: Tespit edilemedi

GC-MS analizlerinde SCAN ve SIM modları kullanılmaktadır. SCAN mod ile kalitatif analizleri gerçekleştirilirken SIM modu ile belirli iyonlar seçilerek daha duyarlı kalitatif ve kantitatif analiz sonuçları elde edilebilmektedir. Mineralli sular yönetmeliğine tabi olan maden suyunun pestisit limitleri T.C. Sağlık Bakanlığı tarafından yayımlanan "Doğal Mineralli Sular Hakkında Yönetmeliği"nde 0,1 µg/L olarak belirtilmiştir. Bu limit değerlerine uygun pestisit analizleri yapmak için ön işlem olarak zenginleştirme yapmamız gerekmektedir. GC-MS cihazı ile bu analizlerin gerçekleştirebilmesi için ekstraksiyon işlemleri yapılarak su numunesi zenginleştirilmelidir. Bu nedenle çalışmamızda SPE ile zenginleştirme işlemleri yapılarak numuneler analiz edilmiştir. Katı faz ekstraksiyonun doğruluğu, adsorban, örnek hacmi, ekstraksiyon akış hızı, pH, çözücünün çeşidi ve çözücünün miktarı gibi parametreler etkileyebilir.

Organoklorlu pestisitler apolar özelliğe sahip olup sudaki çözünürlükleri oldukça düşüktür. Bu nedenle SPE kartuşu seçiminde bu durum değerlendirilmelidir. Bu çalışmadaki zenginleştirilme işleminde apolar özelliğe sahip C^{18} SPE kartuşu kullanılmıştır. Örnek hacmi 1 L olan örneğimizi 2 saat ekstraksiyon işlemine tabi tutarak 4 mL aseton içerisine alınarak zenginleştirme yapılmıştır. Bu metot ile gerçek ürün analizlerine SPE uygulanarak 250 kat zenginleştirme gerçekleştirilmiştir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tarımsal üretim alanlarında, yüksek verim sağlamak, üretilen ürünün kalitesini artırmak ve raf ömrünü uzatmak için çeşitli pestisitler kullanılmaktadır. Kullanılan bu pestisitlerin tarım alanlarına uygulanmaları sonucunda ilaç içerisinde bulunan pestisitler, havaya, toprağa ve yağmurlar gibi çeşitli yollarla yeraltı sularına kadar taşınabilmektedir. Sentetik organik bileşikler olan bu pestisitler sulara karışarak insan ve çevreye zararlı etkiler bırakmaktadır.

Pestisitler her ne kadar tarımsal üretim için önemli hayat kurtaran bileşikler olsada, çeşitli araştırmalar sonucunda belirlenen zararlı etkilerini gözden kaçırmamamız gerekmektedir. Özellikle çevrede kalıcılığı yüksek olan organik klorlu pestisitlere dikkat etmemiz gerekmektedir. Yapılan araştırmalarda, bu pestisit türlerinin organizmalarda ve çevrede uzun yıllar kalıcılığı devam ettiği, insanlarda üreme bozuklukları, sakat doğumlar ve endokrin sistemini tahrip edici etkilerinin olduğu belirtilmektedir.

Çalışmamızda, Bursa'da maden suyu üretim tesislerinin yoğun bir şekilde konumlandığı Çaybaşı Mahallesi'nde belirlenen 4 farklı maden suyu kaynak noktasının ve o kaynaktan çıkan sulardan paçal haline getirilerek üretimi yapılan maden suyunun (son ürün) içeriğinde organoklorlu pestisit kirliliğinin olup olmadığı araştırılmıştır. Aralık 2019-Kasım 2020 tarihleri arasında aylık olarak toplanan örneklerde çoğu dünyada ve ülkemizde yasaklanmış olan alfa-BHC, hekzaklorobenzen, beta-BHC, gama-HCH(lindan), delta-HCH, heptaklor, aldrin, heptaklor epoksit b, o,p' DDE, endosülfan I, p,p' DDE, dieldrin, o,p' DDD, endrin, endosülfan II, o,p' DDT, endosülfan sülfat, p,p' DDT, metoksiklor gibi klorlu pestisitlerin GC-MS ile analizleri gerçekleştirilmiştir. SIM modu seçilerek her bir klorlu pestisite özel karakteristik kütleler taranması sonucu metodun duyarlılığı arttırılmıştır. Analiz metodunun geçerliliğini kontrol etmek için doğrusallık, kesinlik, gözlenebilme ve tayin sınırları belirlenmiştir. Örnekleme yapılan 1, 2, 3, 4 nolu kaynak noktalarında ve son üründe organoklorlu pestisitler tespit edilmemiştir.

İnsani Tüketim Amaçlı Sular Yönetmeliği ve Doğal Mineralli Sular Yönetmeliği'nde belirtilen maksimum limitin 0,1 µg/L olması nedeniyle maden suyuna bir zenginleştirme işlemi yapılması gerekmektedir. Zenginleştirme işlemi olarak sıvı-sıvı ektraksiyonun yerine SPE kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. SPE'nin sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemine göre avantajları, daha az organik çözücü tüketiminin olması, zaman kaybının az olması, sulu numunelerde özellikle fazla suyu matriksten uzaklaştırması olarak sıralanabilir. Ekstraksiyon sırasında kullanılan çözücünün polaritesinin düşürülmesi geri kazanımı arttırabilir.

Çalışma sonunda ilerideki çalışmalar için daha apolar bir çözücü olan hekzan ile de deneme yapılmış ve ilgili sonuçlarda EK D'de verilmiştir.

Yapılan analiz sonuçlarına göre Çaybaşı Bölgesi'nde yer alan 1, 2, 3, 4 numaralı kaynaklarda ve o kaynaklardan üretilen maden suyunda (son ürün) organoklorlu pestisite rastlanmamıştır. Bu sonuçlar bize, kaynaklara yakın tarımsal üretim yapılan yerlerde yasaklı olan bu pestisitlerin kullanımının olmadığını veya kalıcılığını kaybettiğini göstermektedir. Organoklorlu pestisitlerin, insanların yoğun bir şekilde tükettiği maden sularına bulaşma riskine karşı belirli dönemlerde kontrol edilerek takip edilmesi önemlidir.

KAYNAKLAR

Akdoğan, A. (2011). *Bazı pestisitlerin kromatografik ayrılmaları ve tayinleri.* (Doktora Tezi). Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.

Akdoğan, A., Divrikli, Ü., & Elçi, L. (2012). Pestisitlerin önemi ve ekosisteme etkileri. *Akademik Gıda,* 10(1), 125-132.

Akdoğan, İ., (2008). *Pestisit kalıntılarının gaz kromatografik analizinde kalibrasyon yöntemlerinin karşılaştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

AMAP, (1997). Arctic Pollution Issues: A State of the Arctic Environment Report. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo.

Arslan, P., Gülhan Samur, G., & Ağım, M., (2001). Maden suyu/sodasının üniversite öğrencileri arasında tüketim durumu ve bunu etkileyen faktörler üzerine bir araştırma. *Beslenme ve Diyet Dergisi*, 30(3), 22-28.

ATSDR, (1996). *"Toxicological Profile for Endrin", Agency for Toxic Substances and Disease Registry. United States Department of Health and Human Services. Ağustos 1996. Erişim tarihi: 24 Kasım2020*

Barlas, N., Çok, İ., & Akbulut, N., (2006). The contamınatıon levels of organochlorıne pestıcıdes ın water and sedıment samples ın Uluabat Lake, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment,* 118, 383-391.

Beşengil, B., (t.y.). *Kromatografi dedektörleri.* Erişim tarihi: 24 Kasım 2020. http://besergil.cbu.edu.tr/3_kromatografi_dedektorleri.pdf.

Bicchi, C., (2000). Essentıal oıls: Gas Chromatography. *Encyclopedia of Separation Science*, 2000, 2744-2755.

Bulut, S., Eedoğmuş, S.F., Konuk, M., Cemek, & M., (2010). Afyonkarahisar içme sularındaki organoklorlu pestisit kalıntıları. *Ekoloji*, 19(74), 24-31.

Buran T. (2016). O*rganoklorlu pestisitlerin GC-ECD ile tayininde clean up yöntemleri.* (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Bursa Tarım ve Orman Müdürlüğü, (2019). 2019 yılı brifing dosyası. https://bursa.tarimorman.gov.tr/Belgeler/Faaliyet%20Raporlar%C4%B1/2019%20Y%C4%B1l%C4%B1%20Brifing.pdf. (Erişim tarihi: 30 Kasım 2020)

Can-Güven, E., Çil, A., Oğuz, B., Tezcan, D., Gedik, K., & Kurt-Karakuş P., (2016). Zararlılarla mücadele adı altında semt pazarlarında satılan ürünlerin aktif içeriğinin incelenmesi. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*,73(4), 311-322.

Cárdenas-Soracá, D. M., Tucca, F.I., Mardones-Peña C.A., & Barra-Ríos, R.O., (2019). Development of an analytical methodology for the determination of organochlorine pesticides by ethylene-vinyl acetate passive samplers in marine surface waters based on ultrasound-assisted solvent extraction followed with headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A, 1605.*

DAWE, (2013). *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs. Commonwealth of Australia: Department of the Environment.* http://www.environment.gov.au/protection/chemicals-management/international-agreements/stockholm-convention. *2013. Erişim tarihi: 24 Kasım 2020.*

Demli, F., Orhan, G., Durak, Z.E., & İlter, H., (2018). Ankara ve Konya illerine ait suların organoklorlu ve organofosforlu pestisitler yönünden değerlendirilmesi. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi,* 75(4), 391-398.

Doğal Mineralli Sular Hakkında Yönetmelik. (2004). T.C. Resmi Gazete, 25657, 01 Aralık 2004.

FAO, (2002). FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides.

FAO, (2014). The State of Food Insecurity in the World: Strengthening the Enabling Environment for Food Security and Nutrition. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.

Fernandez-Alba, A.R., Agüera, A., Contreras, M., Peñuela, G., Ferrer, I., & Barceló, D., (1998). Comparison of various sample handling and analytical procedures for the monitoring of pesticides and metabolites in ground waters. *Journal of Chromatography A,* 823 (1-2), 35-47.

Geyikçi, F., & Büyükgüngör, H., (2011). Monitoring of organochlorine pesticides in the surface waters from Mid-Black Sea Region, Turkey. *Environ Monit Assess,* 173(1-4),127-137.

Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, (2018). Kimyasal ve Fiziksel Analizlerde Metot Validasyonu/Verifikasyonu Rehberi.

Guarda, P.M., Pontes, A.M.S., Domiciano, R. S., Gualberto, L.S., Mendes, D.B., Emerson, Guarda, A. & Silva, J.E.C. (2020). Assessment of Ecological Risk and Environmental Behavior of Pesticides in Environmental Compartments of the Formoso River in Tocantins, Brazil, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology,* 79, 524–536.

Güler, Ç., & Çobanoğlu, Z., (1997). *Pestisitler.* Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No:52. Ankara.

İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik. (2005). T.C. Resmi Gazete, 25730, 17 Şubat 2005).

Jia, C., Xiaodan Zhu, X., Wang, J., Zhao, E., Min He, M., Chen, L., & Yu, P., (2010). Extraction of pesticides in water samples using vortex-

assisted liquid–liquid microextraction. *Journal of Chromatography A,* 1217 (37), 5868-5871.

Kang, J.H., & Chang, Y.S., (2011). *Organochlorine Pesticides in Human Serum.* Pesticides - Strategies for Pesticides Analysis, Chapter 9.

Kapsi, M., Tsoutsi, C., & Albanis, T., (2020). Simple analytical methodology based on solid phase extraction for monitoring pesticide residues in natural waters. *MethodsX,* 7.

Kavuklu, Ö., (2005). *Düzce ve Sakarya'daki çevresel örneklerde çeşitli pestisit ve pestisit kalıntılarının GC ve GC-MS teknikleri ile incelenmesi.* (Doktora Tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Keçili, R., Büyüktiryaki, S., Dolak, İ., & Hussain, C. M., (2020). The use of magnetic nanoparticles in sample preparation devices and tools. *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry,* 75-95.

Kumbur, H., Arslan, H., Ünal, E.D., Özer, Z., & Gürkay, G.K., (2016). Investigation of organochlorine pesticide residues in the well-water of Göksu Delta. *Kastamonu University Journal of Engineering and Sciences,* 2(1),1-13.

Lacassie, E., Marquet, P., Gaulier, J., Dreyfuss, M., Lahatre, G., (2001). Sensitive and specific multiresidue methods for the determination of pesticides of various classes in clinical and forensic toxicology. *Forencis Science International,* 121, 116-125.

Lehotaya, S.J., & Schenckb, F.J., (2000). Multıresıdue methods: Extractıon. *Encyclopedia of Separation Science,* 3409-3415.

Li, S., Lu, C., Zhu, F., Jiang, R., & Ouyang, G., (2015). Preparation of C18 composite solid-phase microextraction fiber and its application to the determination of organochlorine pesticides in water samples. *Analytica Chimica Acta*, 873, 57-62.

Montory, M., Ferrer, J., Rivera, D., Villouta, M.V., & Grimalt, J.O., (2017). First report on organochlorine pesticides in water in a highly productive agro-industrial basin of the Central Valley, Chile. *Chemosphere,* 174, 48-56.

Nasiri, M., Ahmadzadeh, H., & Amiri, A., (2020). Sample preparation and extraction methods for pesticides in aquatic environments: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry,* 123.

Parlak, B., (2019). *Yüzey sularındaki bazı organofosforlu pestisitlerin gc-ms ile tayini için yeni bir katı faz ekstraksiyon metodunun geliştirilmesi.* (Yüksek lisans tezi). Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

Pinto, M.I., Sontag, G., Bernardino, R.J., & Noronha, J.P., (2010). Pesticides in water and the performance of the liquid-phase microextraction based techniques. A review. *Microchemical Journal,* 96 (2), 225-237.

Pohanish, R. P., (2015). *H. Sittig's Handbook of Pesticides and Agricultural Chemicals, 470–482.*

Revzin, A.M., (1970). *"Some Acute and Chronic Effects of Endrin on the Brain". Federal Aviation Administration: Office of Aviation Medicine. Temmuz 1970. Erişim tarihi: 24 Kasım 2020.*

Sabik, H., Jeannot, R., & Rondeau, B., (2020). Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters. *Journal of Chromatography A,* 885 (1-2), 217-236.

SANTE, (2019). SANTE/12682/2019. Analytıcal Qualıty Control And Method Valıdatıon Procedures For Pestıcıde Resıdues Analysıs In Food And Feed.

Şahin, Ü., & Alkoy, S., (2006). Kalıcı Organik Kirleticiler ve Sağlık. Çevre İçin Hekimler Derneği, İstanbul.

Tankiewicz, M., Fenik, J., & Biziuk, M., (2010). Determination of organophosphorus and organonitrogen pesticides in water samples. *Trends in Analytical Chemistry,* 29, 1050-1063.

TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası, (2007). https://www.zmo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=6391&tipi=24 (Erişim Tarihi: 22 Kasım 2020)

Turhan, Ş., Vural, H., & Erdal, B., (2013). Bursa tarımının sosyo-ekonomik yapısının analizi. *U. Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi,* 27(1), 27-38.

TÜİK, (2020). Tarımsal ilaç kullanımı. https://data.tuik.gov.tr/Search/Search?text=ila%C3%A7.(Erişim tarihi: 30 Kasım 2020)

Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmelik. (2016). T.C. Resmi Gazete, 29899, 25 Kasım 2016.

Xu, L., & Lee, H.K., (2012). *Chemical warfare agents: development and applications of sample preparation approaches.* Comprehensive Sampling and Sample Preparation, 3, 603-613.

Yılmazer, M. (2011). *Doğal sularda ve atıksularda endokrin sistemini bozabilecek bazı östrojenlerin kalıntılarının tayinleri için LC-UV ve GC-MS yöntemlerinin optimizasyonu.* (Doktora Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

URL-1<https://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx?k=A&m=BURSA>, Erişim tarihi 20.10.2020.

EKLER

EK A : Türkiye'de kullanımı sonlandırılan yasaklı pestisit listesi

EK B : İncelenen organoklorlu pestisitlerin GC-MS cihazındaki kalibrasyon eğrileri

EK C : 1, 2, 3, 4 nolu kaynakların ve son ürünün Ocak, Nisan, Temmuz, Ekim aylarına ait GC-MS sonuç kromatogramları

EK D : Hekzan ve aseton çözücülerinin etkinliğini karşılaştıran sonuç kromatogramları

EK A

Çizelge A.1: Türkiye'de kullanımı sonlandırılan yasaklı pestisitler.

Aktif Madde
1,2-dibromoethane (ethylenedibromide) (F)
1,3-dichloropropene
1,1-dichloro-2,2-bis (4-ethylphenyl) ethane (F)
2,4,5-T (F)
4-CPA (4-Chlorophenoxy Acetic Acide= PCPA)
Acephate
Acetochlor
Alachlor
Aldicarb (aldicarb, aldicarbsulfoxide ve aldicarbsulfone toplamı; aldicarb cinsinden)
Aldrin ve Dieldrin (aldrin ve dieldrinkombinasyonu; dieldrin cinsinden) (F)
Amitraz (2,4-dimethylaniline grubunu içeren metabolitleridahilamitraz; amitraz cinsinden)
Anilofos
Atrazine (F)
Azinphos-ethyl (F)
Azinphos-methyl (F)
Azocyclotin ve Cyhexatin (azocyclotin ve cyhexatin toplamı; cyhexatin cinsinden)
Benfuracarb
Bioallethrin (Esbiothrin)
Bitertanol (F)
Bromacil
Bromophos-ethyl
Bromopropylate
Butralin
Bronopol
Cadusafos
Carbaryl (F)
Carbofuran (carbofuran ve 3-hydroxy-carbofuran toplamı; carbofuran cinsinden)
Carbosulfan
Chinomethionat (aka quinomethionate)
Chlordane (cis- ve trans-chlordane toplamı) (F)
Chlorfenapyr
Chlorfenvinphos (F)
Chlorfluazuron
Chlorobenzilate (F)
Chloroneb
Chloropicrin
Chloropropylate
Civa Bileşikleri (civa bileşikleri toplamı; cıva cinsinden) (F)

(F): Yağda çözünür

Çizelge A.1 (devam): Türkiye'de kullanımı sonlandırılan yasaklı pestisitler.

Aktif Madde
Coumachlor
Cyanazine
Hydrogen cyanide
Cycloate
Cyclosulphamuron
Cynamide (tuzları dahil)
DDT (p,p'-DDT, o,p'-DDT, p-p'-DDE ve p,p'-TDE (DDD) toplamı; DDT cinsinden) (F)
Diafenthiuron
Diazinon (F)
Dichlofluanid
Dichlorvos (DDVP)
Dicofol (p, p' ve o, p' izomerleri toplamı) (F)
Difenzoquat
Dimethipin
Diniconazole
Dinocap (dinocap izomerleri ve bunlara karşılık gelen fenolleri toplamı; dinocap cinsinden) (F)
Dioxacarb
Dioxathion
Diphenamid-p
DNOC
Endosulfan (alpha- ve beta- izomerleri ile endosulfan-sulphate; endosulfan cinsinden) (F)
Endothal
Endrin (F)
EPTC (ethyldipropylthiocarbamate)
EPN
Ethalfluralin
Ethiofencarb
Ethion
Ethirimol
Ethoate-methyl
Fenarimol
Fenitrothion
Fenpiclonil
Fenpropathrin
Fentinhydroxide (F)
Fenthion (fenthion ve oksijen analogu, bunların sulfoxide ve sulfone formları toplamı) (F)
Fentinacetate (F)
Flamprop-m-isopropyl
Flubenzimine
Flucythrinate
Flocoumafen
Flufenoxuron (F)
Flumetsulam
Fluorodiphenyl
Fluridone

(F): Yağda çözünür

Çizelge A.1 (devam): Türkiye'de kullanımı sonlandırılan yasaklı pestisitler.

Aktif Madde
Fluthiacet-methyl
Fomesafen
Formothion
Furathiocarb
Halfenprox
Heptachlor (heptachlor ve heptachlorepoxide toplamı; heptachlor cinsinden) (F)
Hexachlorobenzene (HCB) (F)
Hexachlorociclohexane (HCH), alpha-isomer (F)
Hexachlorociclohexane (HCH), beta-isomer (F)
Hexachlorociclohexane (HCH) (gamma izomeri hariç izomerleri toplamı)
Hexaconazole
Hexaflumuron
Imazamethabenz-methyl
Imazapic
Imazapyr
Imazethapyr
Isofenphos
Kinetin (cis-zeatin)
Leptophos
Lindane (hexachlorociclohexane (HCH)'ın gamma-izomeri) (F)
Mephosfolan
Methabenzthiazuron
Methamidophos
Methidathion (F)
Methoprene
Methylbromid
Methominostrobin
Metosulam
Mevinphos (E- ve Z- izomerleri toplamı)
Monocrotophos
Monolinuron
Norflurazon (metabolitleridahil)
Nuarimol
Ofurace
Oxadixyl
Oxycarboxin
Oxydemeton-methyl (oxydemeton-methyl ve demeton-S-methylsulfone toplamı; oxydemeton-methyl cinsinden)
Paraquat
Parathion (F)
Parathion-methyl (methylparaoxondahil)
Permethrin (izomerleri toplamı)
Phenthoate
Phorate (phorate ve oksijen analogu ve bunların sulfone formları; phorate cinsinden)
Phosalone

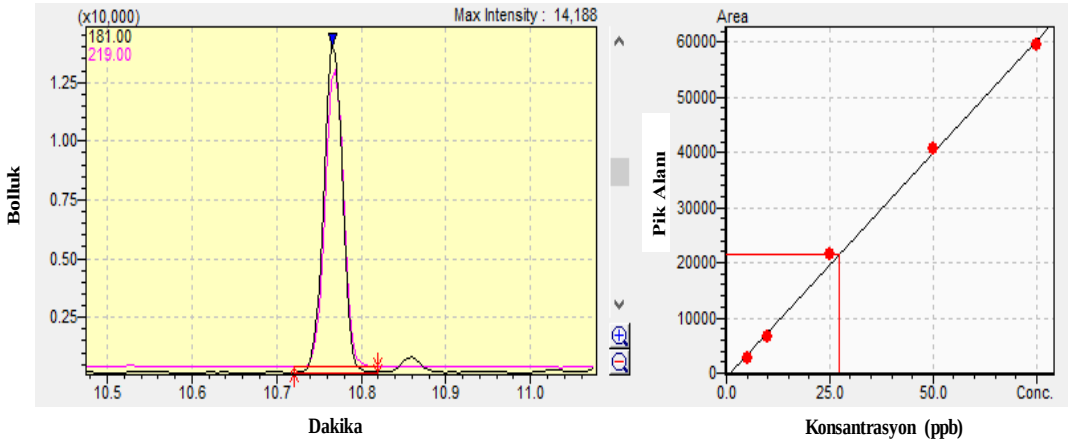
(F): Yağda çözünür

Çizelge A.1 (devam): Türkiye'de kullanımı sonlandırılan yasaklı pestisitler.

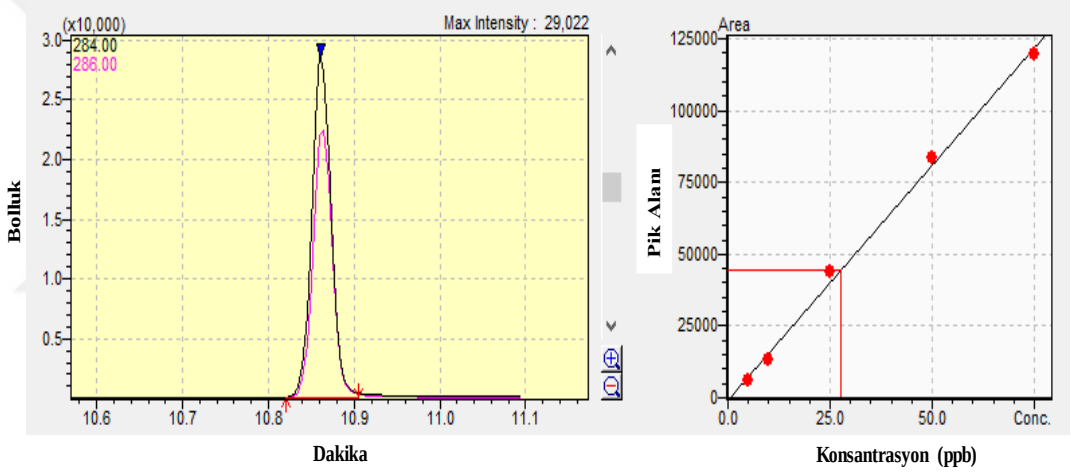
Aktif Madde
Phoshamidon
Pinolene
Primisulfuron
Procymidone
Profenophos (F)
Prometryn
Propanil
Propargite (F)
Propoxur
Prothiofos
Prothoate
Pyrazophos (F)
Pyridaphenthion
Pyrimidifen
Pyrithobac Sodium
Quinalphos
Quintozene (PCNB) (quintozene ve pentachloro-aniline toplamı; quintozene cinsinden) (F)
Resmethrin
Sethoxydim
Simazine
TCMTB
Tebuthiuron
Terbutryn
Tetradifon
Thiazafluron
Thiazopyr
Thidiazuron
Thiocyclam
Thiometon (metabolitleridahil)
Thiobencarb
Thiodicarb (methomyl ve thiodicarb toplamı; methomyl cinsinden)
Tolylfluanid (tolylfluanid ve dimethylaminosulfotoluidide toplamı; tolylfluanid cinsinden)
Tolfenpyrad
Toxaphene
Tralomethrin
Triazamate
Triazophos (F)
Trichlorfon
Tridemorph (F)
Trifluralin
Triforine
Vinclozolin
Zineb

(F): Yağda çözünür

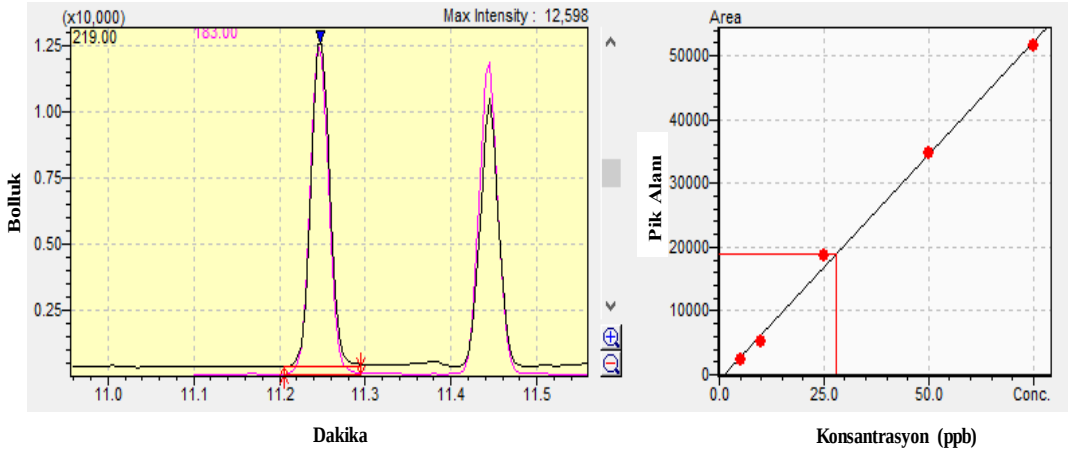
EK B



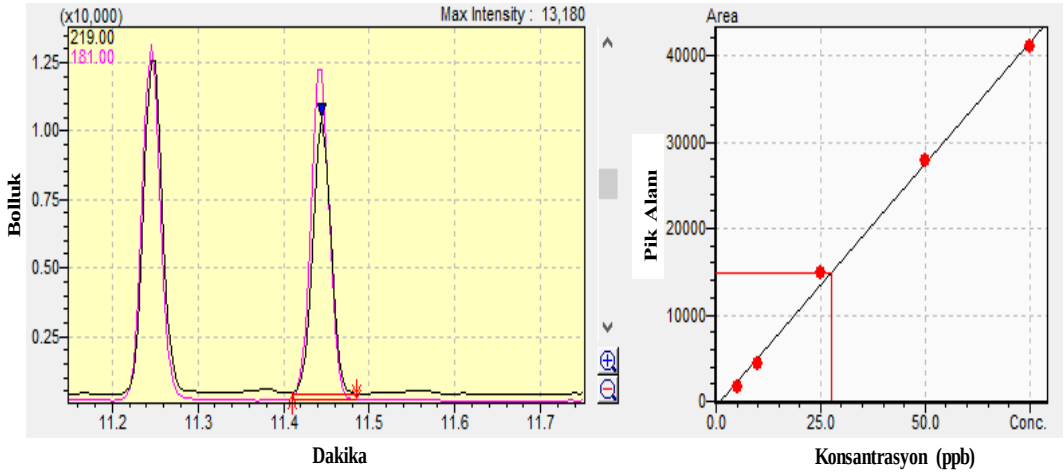
Şekil B.1: Alfa BHC için kalibrasyon eğrisi ve kromatogramı.



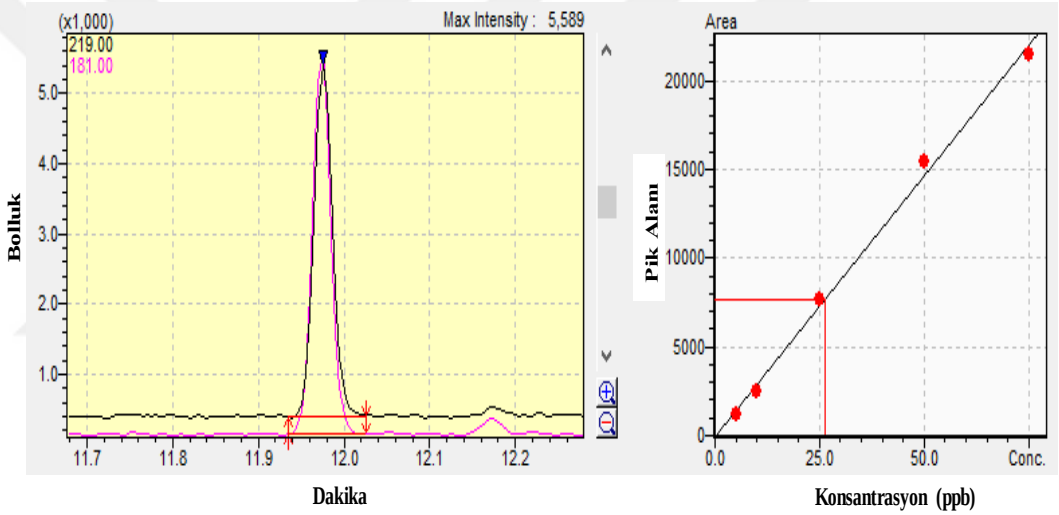
Şekil B.2 : Hekzaklorobenzen için kalibrasyon eğrisi ve kromatogramı.



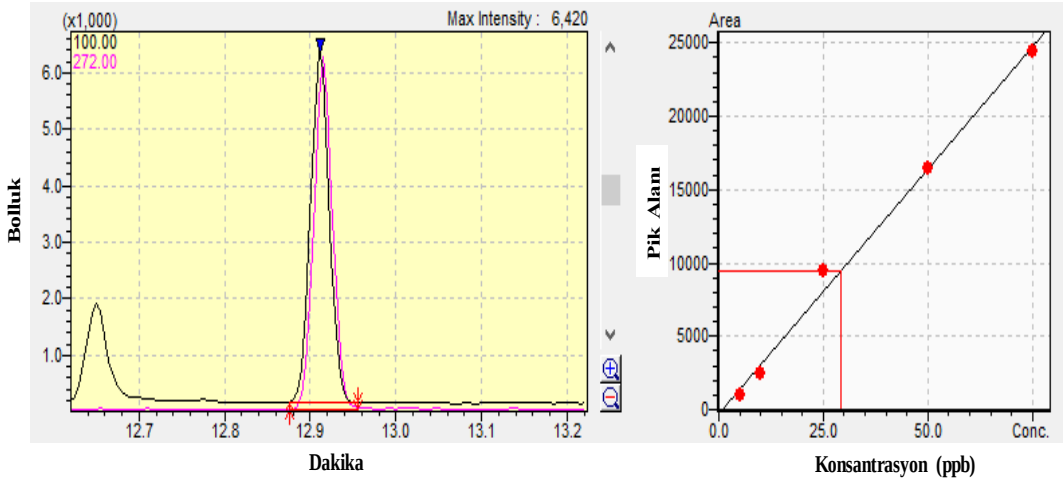
Şekil B.3 : Beta BHC için kalibrasyon eğrisi ve kromatogramı.



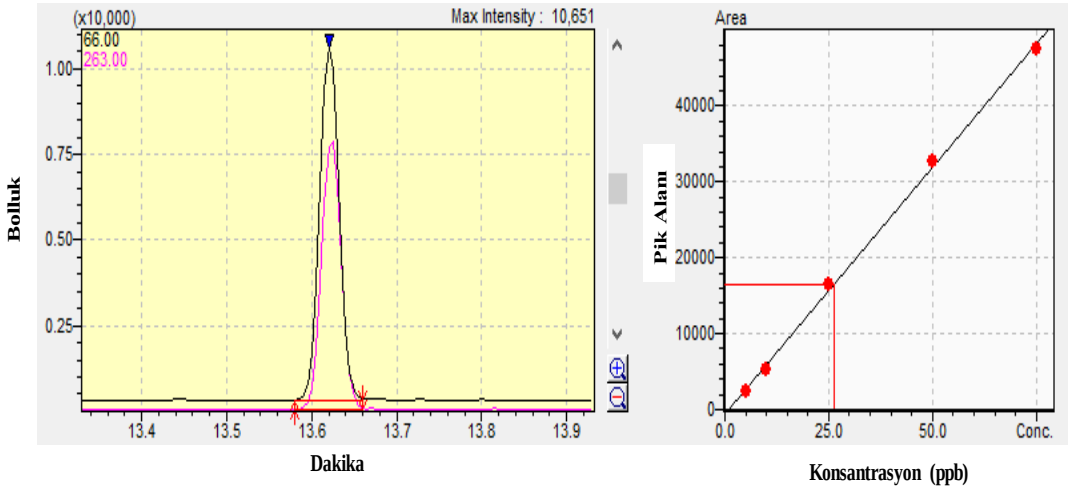
Şekil B.4 : Gama HCH (Lindan) için kalibrasyon eğrisi ve kromatogramı.



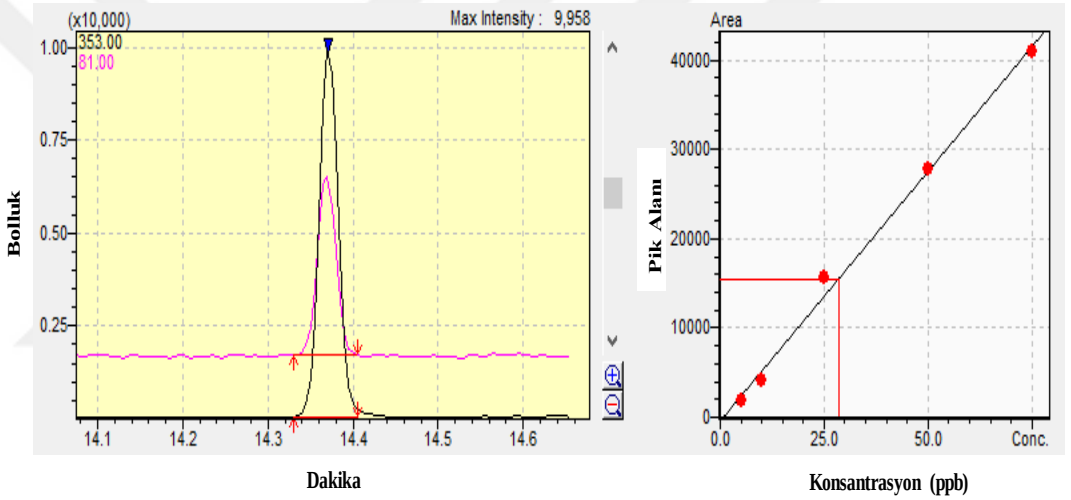
Şekil B.5 : Delta HCH için kalibrasyon eğrisi ve kromatogramı.



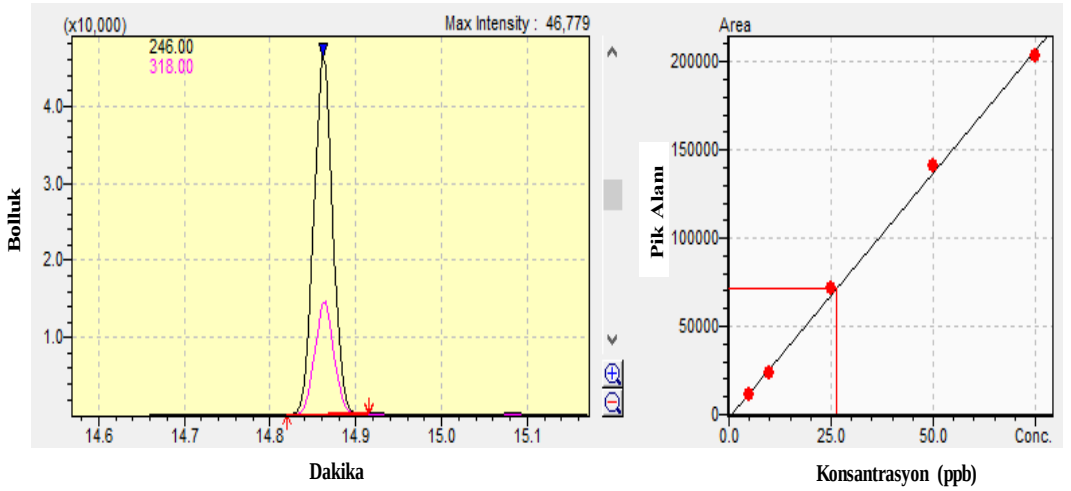
Şekil B.6 : Heptaklor için kalibrasyon eğrisi ve kromatogramı.



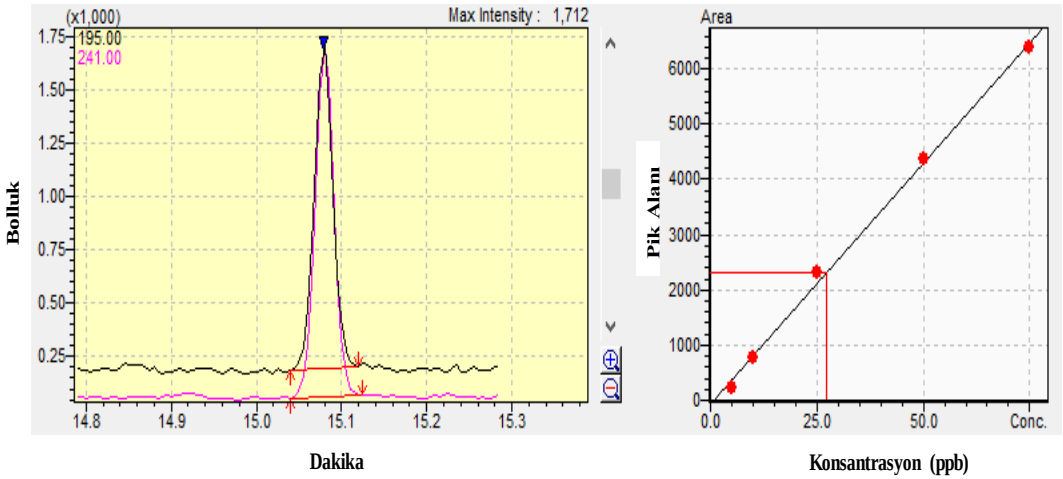
Şekil B.7 : Aldrin için kalibrasyon eğrisi ve kromatogramı.



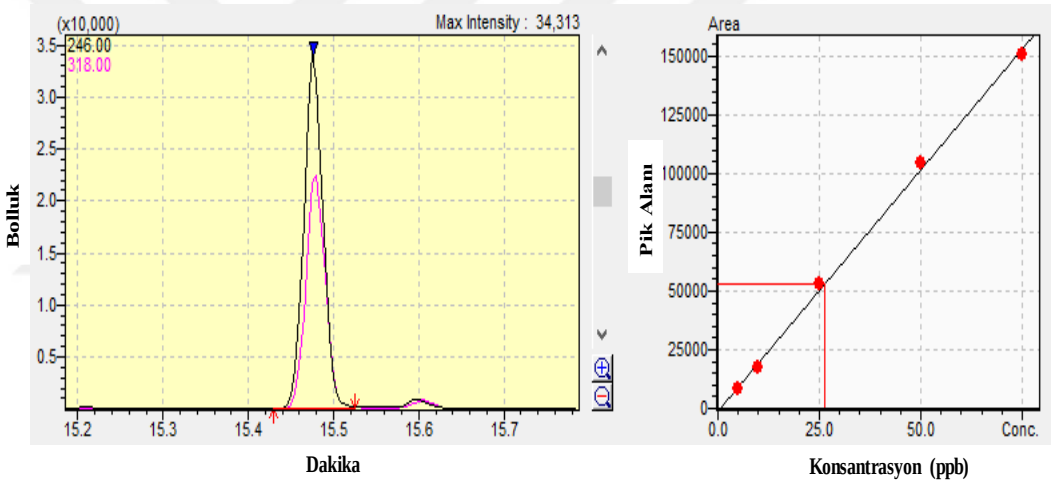
Şekil B.8 : Heptaklor epoksit-b için kalibrasyon eğrisi ve kromatogramı.



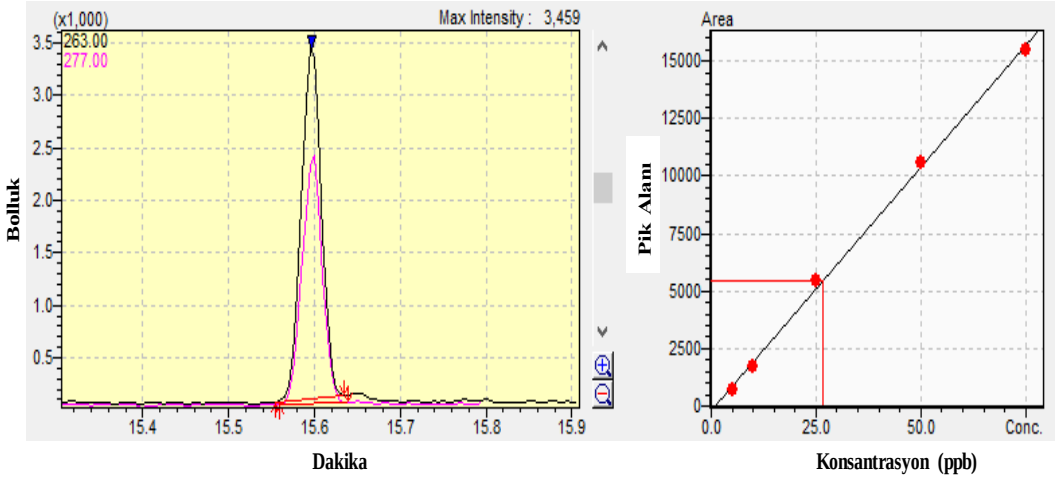
Şekil B.9 : o,p' DDE için kalibrasyon eğrisi ve kromatogramı.



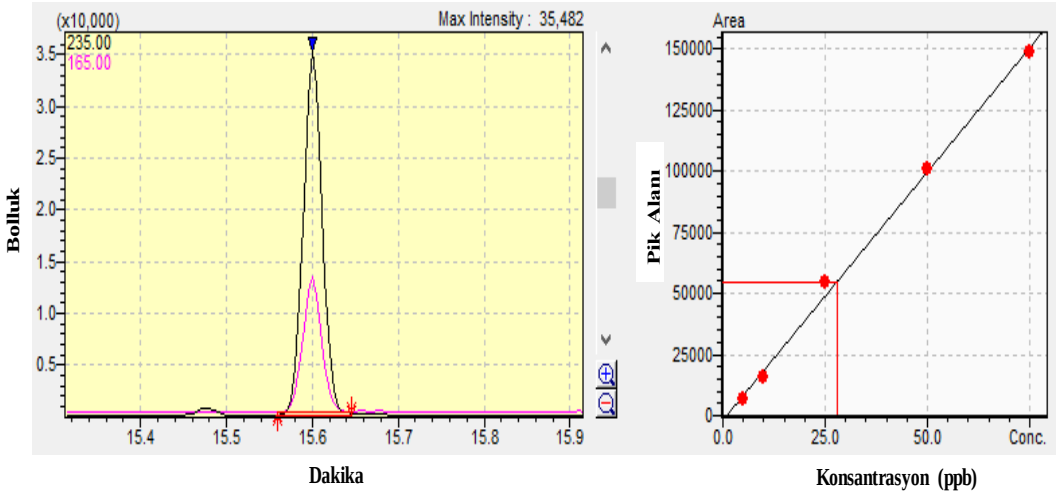
Şekil B.10 : Endosülfan I için kalibrasyon eğrisi ve kromatogramı.



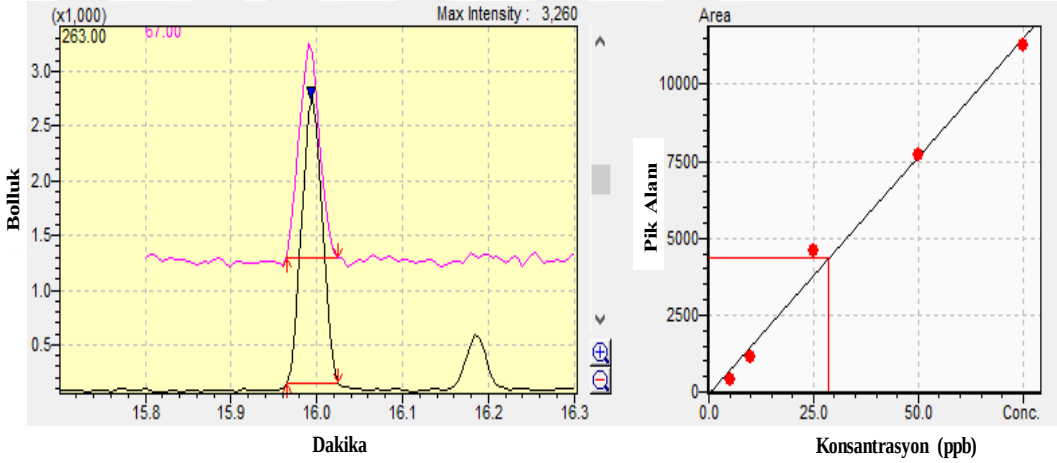
Şekil B.11 : p,p' DDE için kalibrasyon eğrisi ve kromatogramı.



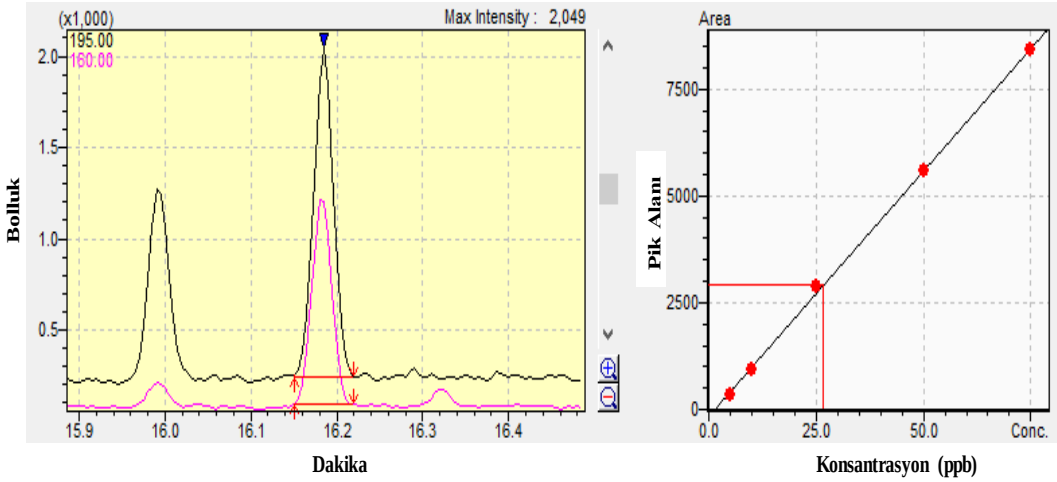
Şekil B.12 : Dieldrin için kalibrasyon eğrisi ve kromatogramı.



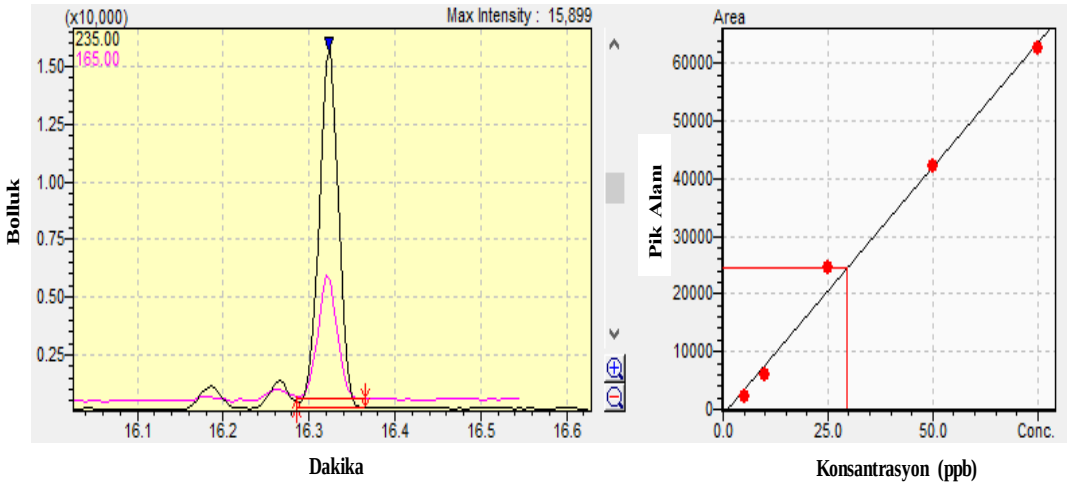
Şekil B.13 : o,p' DDD için kalibrasyon eğrisi ve kromatogramı.



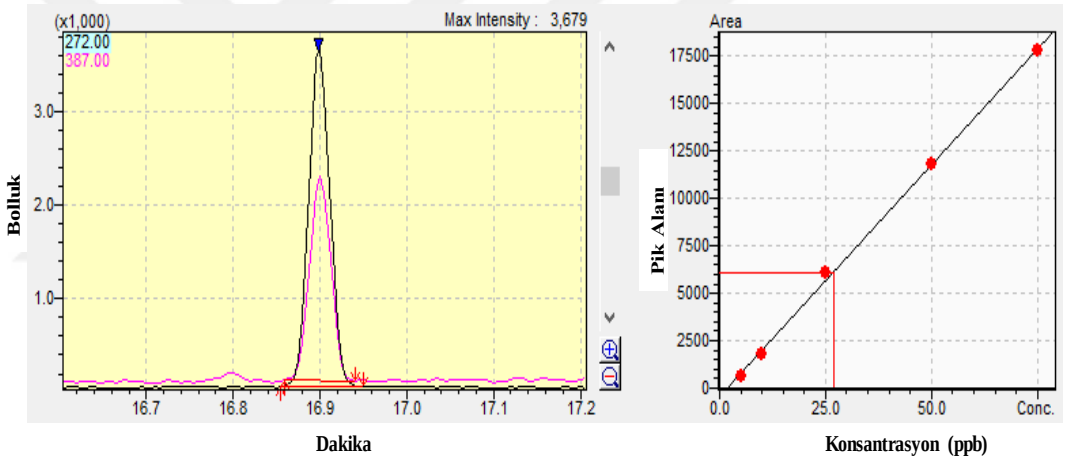
Şekil B.14 : Endrin için kalibrasyon eğrisi ve kromatogramı.



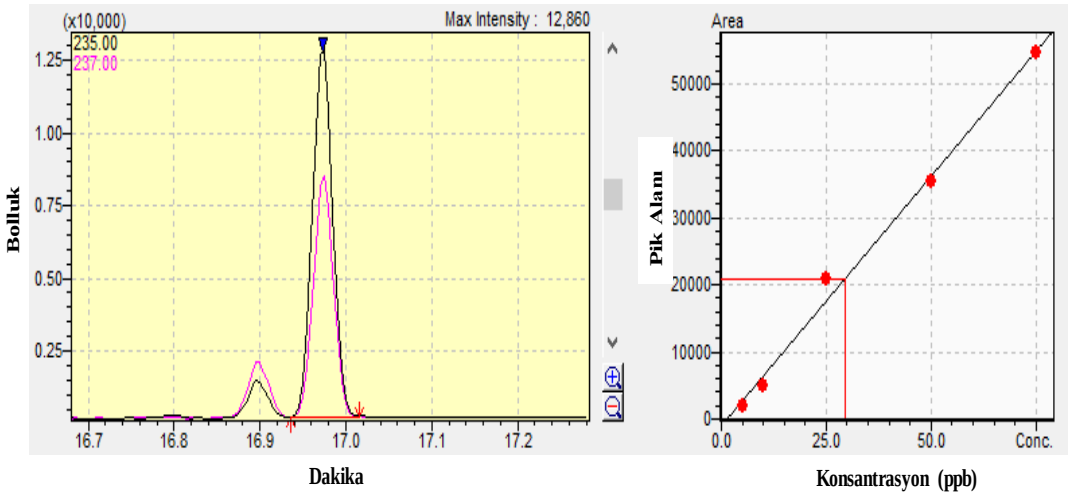
Şekil B.15 : Endosülfan II için kalibrasyon eğrisi ve kromatogramı.



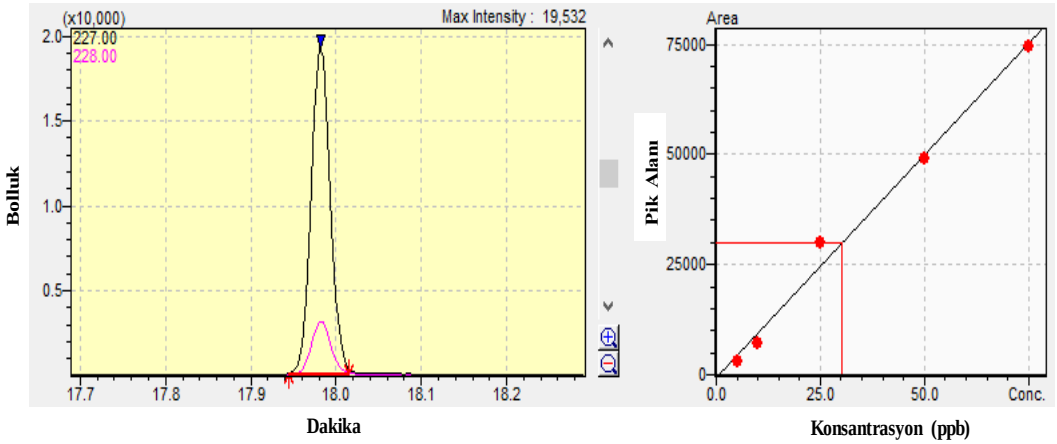
Şekil B.16 : o,p' DDT için kalibrasyon eğrisi ve kromatogramı.



Şekil B.17 : Endosülfan sülfat için kalibrasyon eğrisi ve kromatogramı.

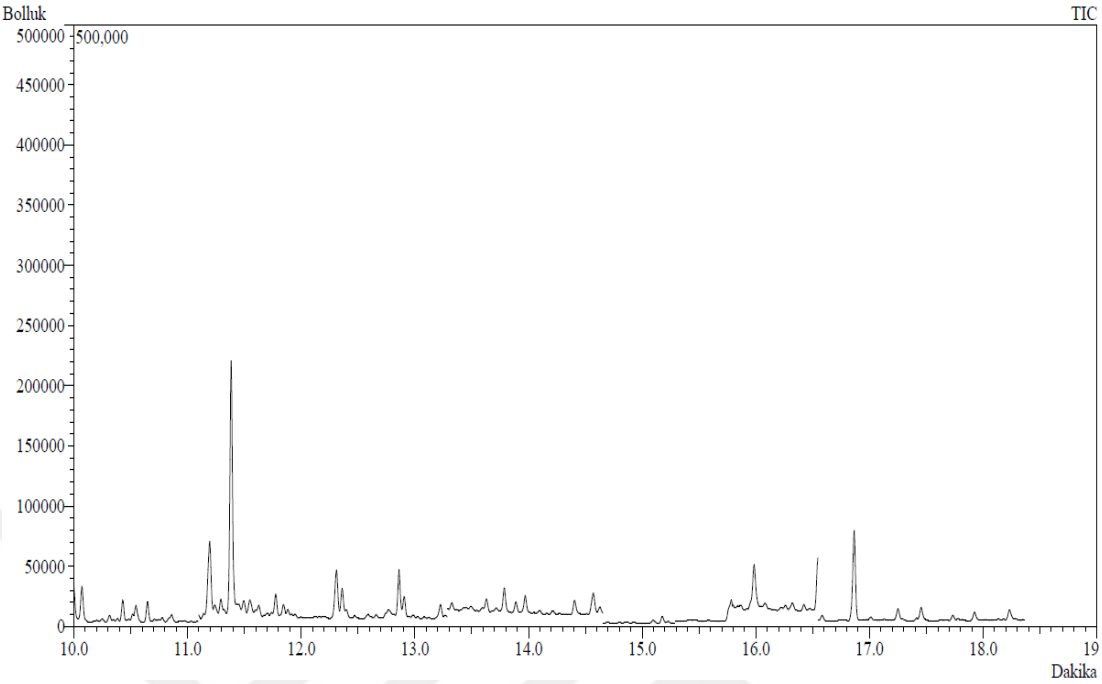


Şekil B.18 : p,p’ DDT için kalibrasyon eğrisi ve kromatogramı.

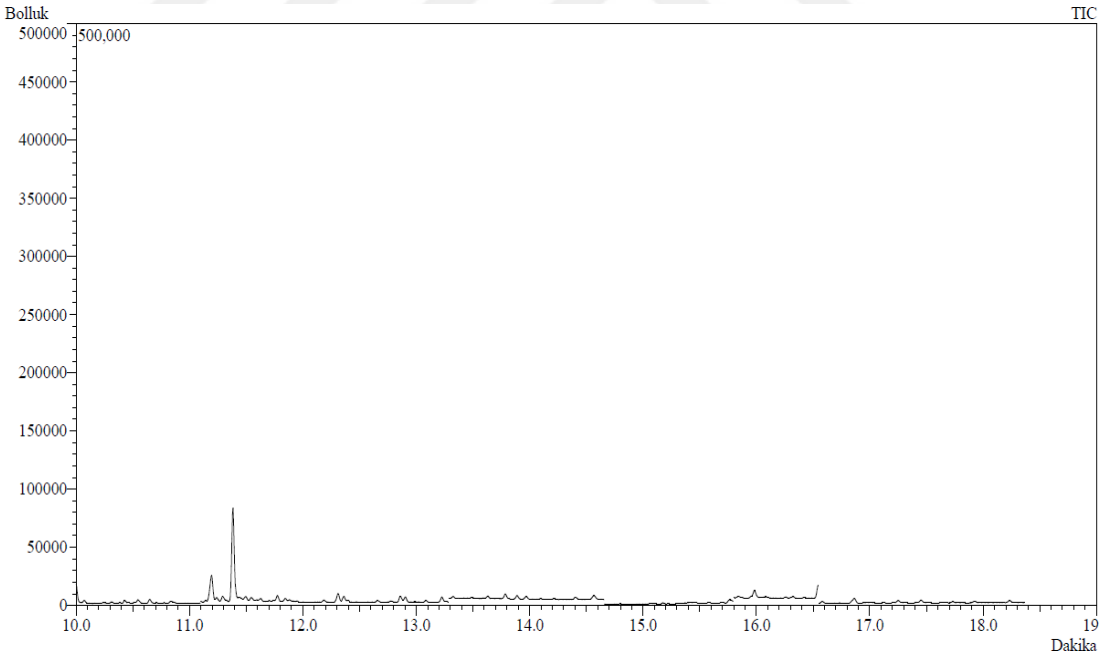


Şekil B.19 : Metoksiklor için kalibrasyon eğrisi ve kromatogramı.

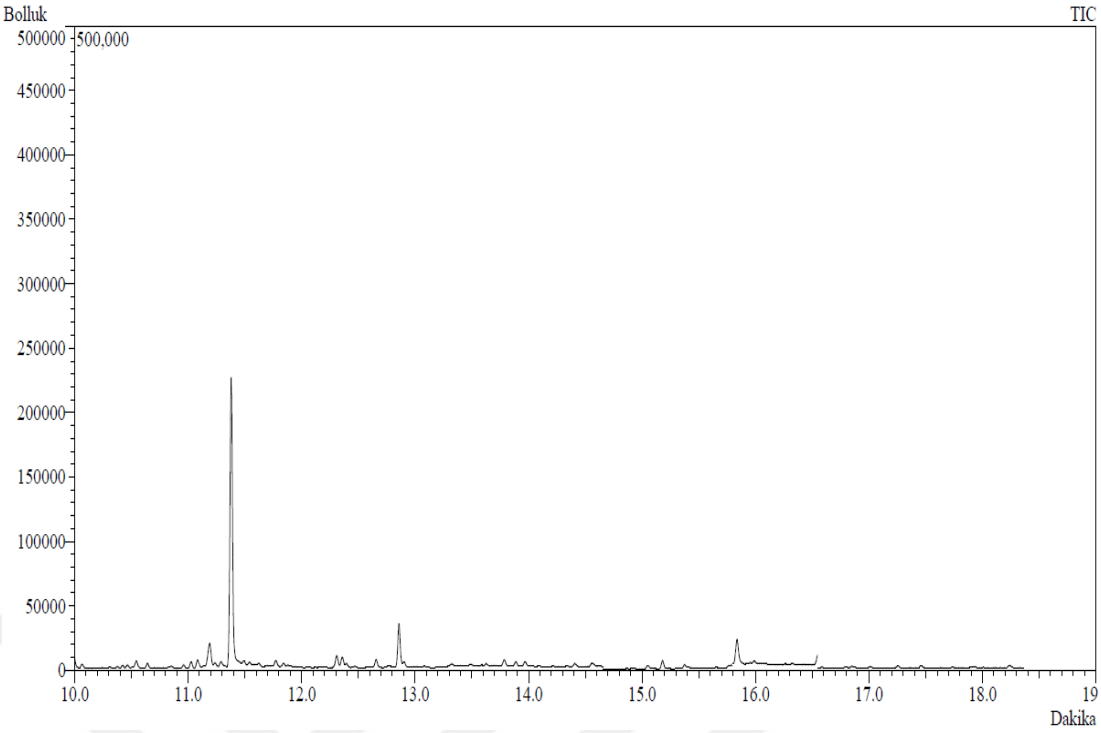
EK C:



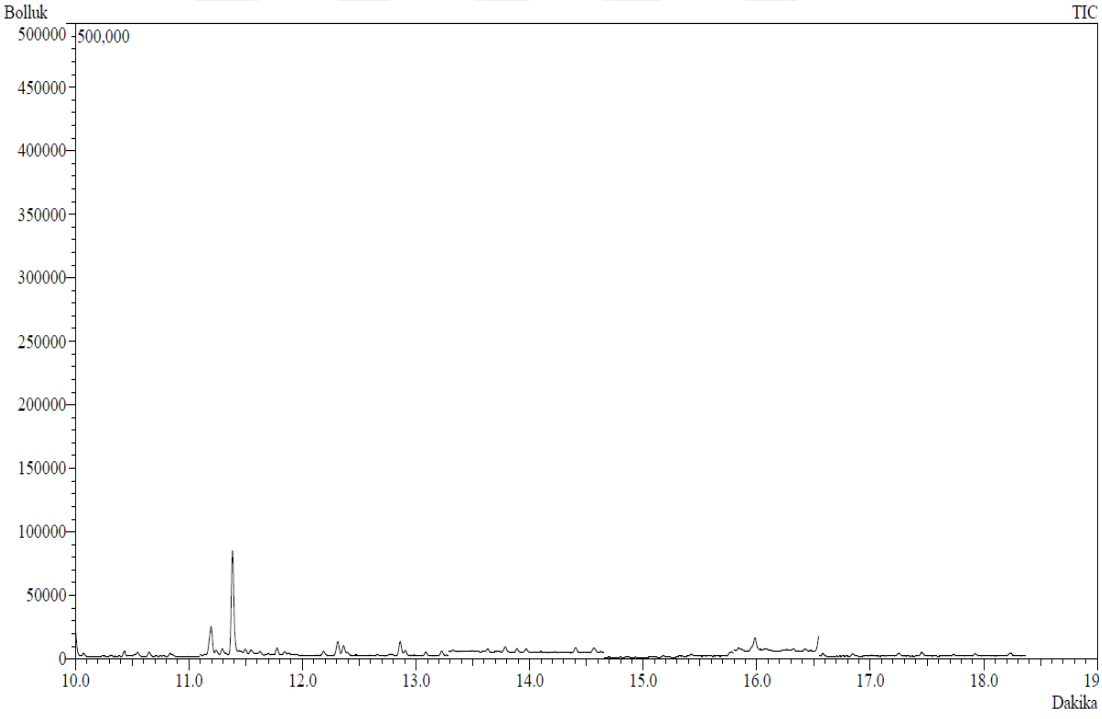
Şekil C.1: 1 nolu kaynak noktasının Ocak ayına ait GC-MS kromatogramı.



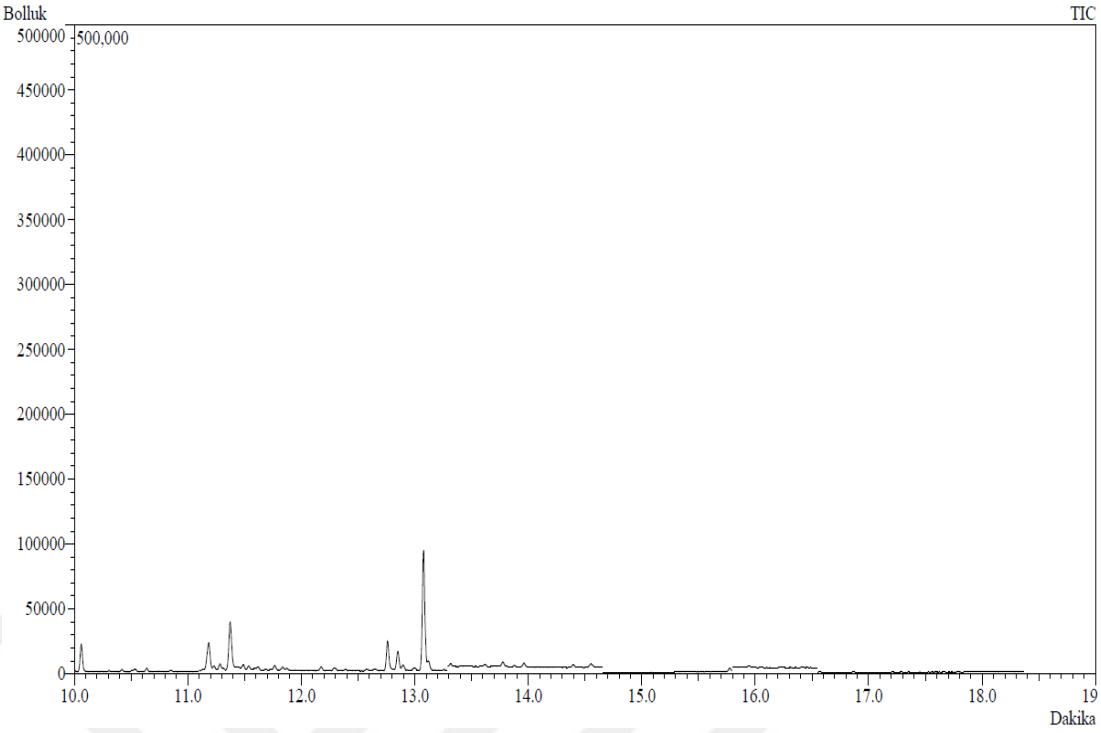
Şekil C.2: 2 nolu kaynak noktasının Ocak ayına ait GC-MS kromatogramı.



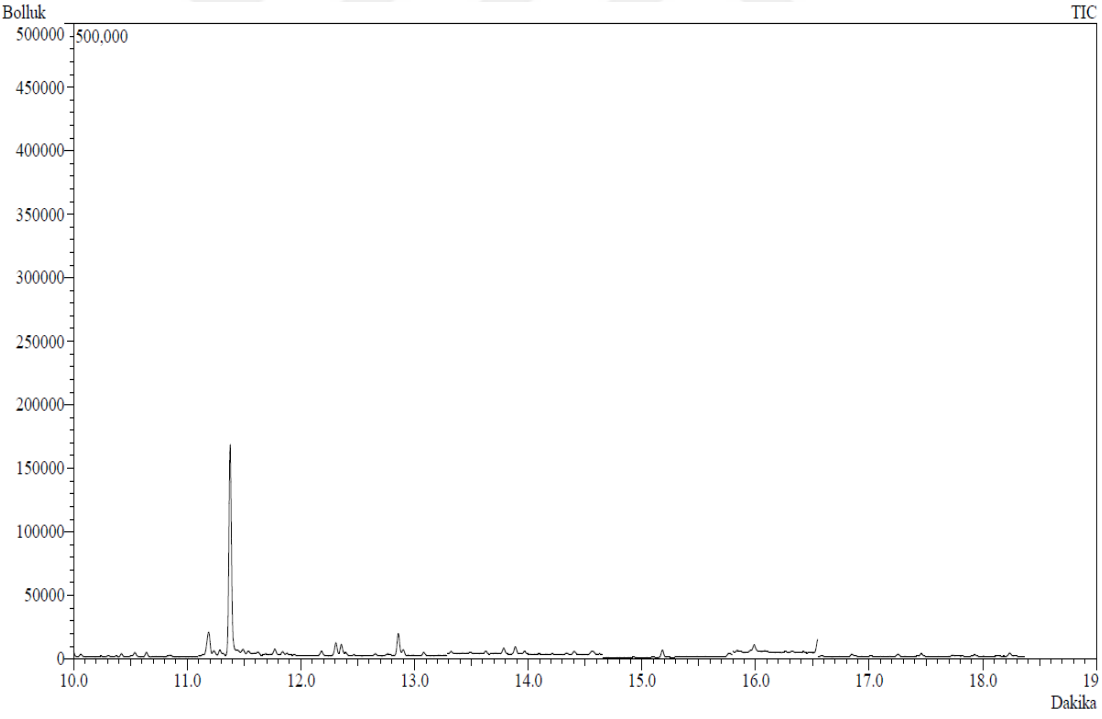
Şekil C.3: 3 nolu kaynak noktasının Ocak ayına ait GC-MS kromatogramı.



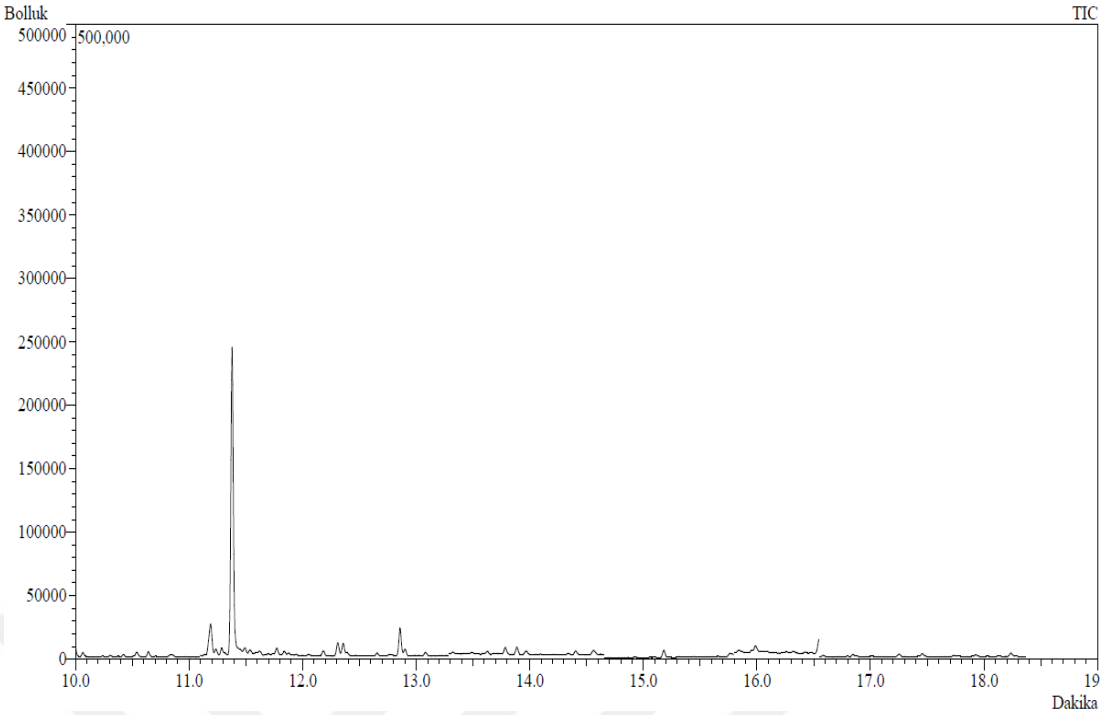
Şekil C.4: 4 nolu kaynak noktasının Ocak ayına ait GC-MS kromatogramı.



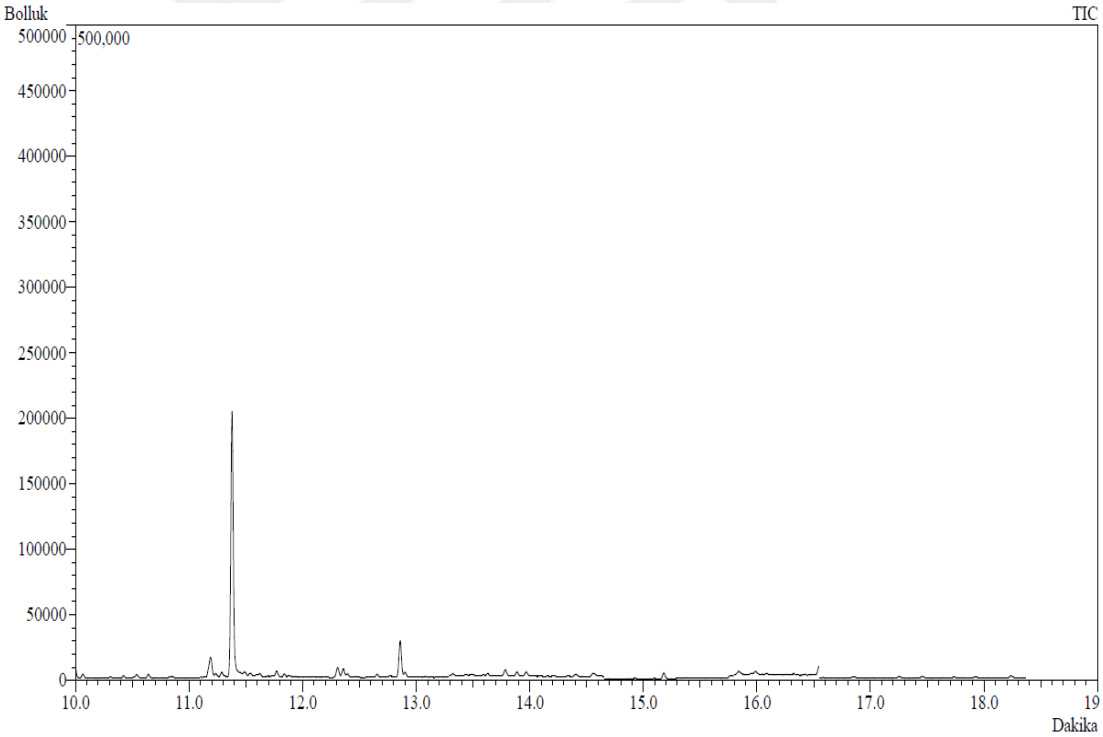
Şekil C.5: Son ürün Ocak ayına ait GC-MS kromatogramı.



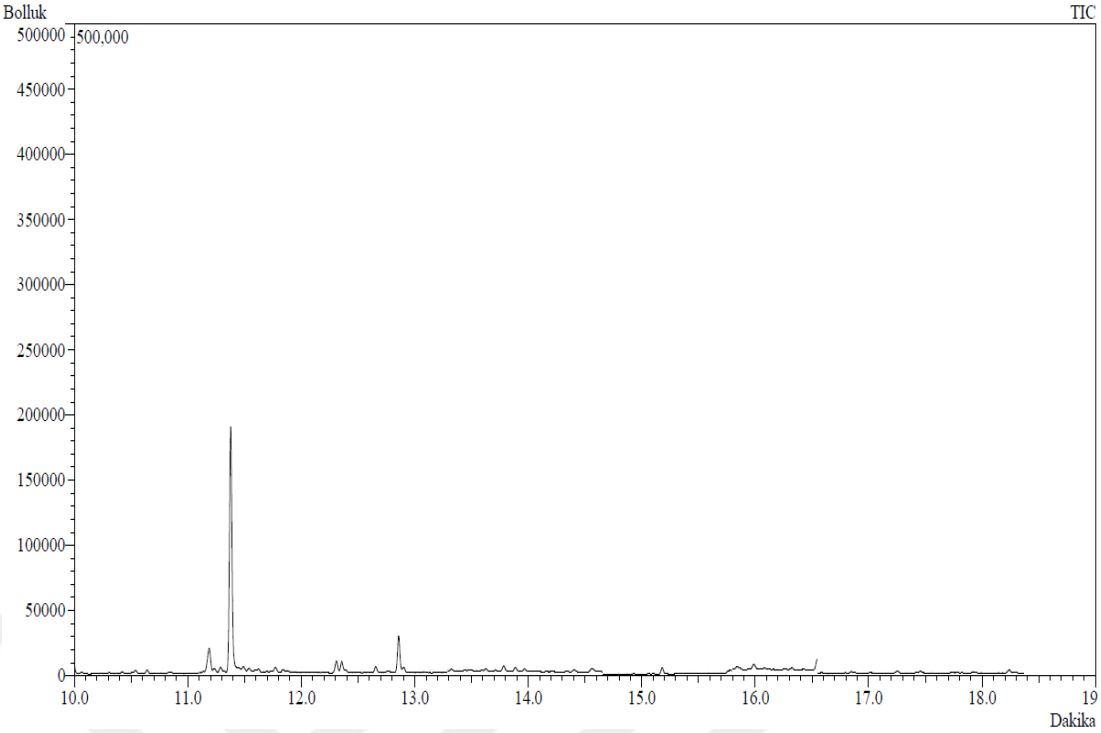
Şekil C.6: 1 nolu kaynak noktasının Nisan ayına ait GC-MS kromatogramı.



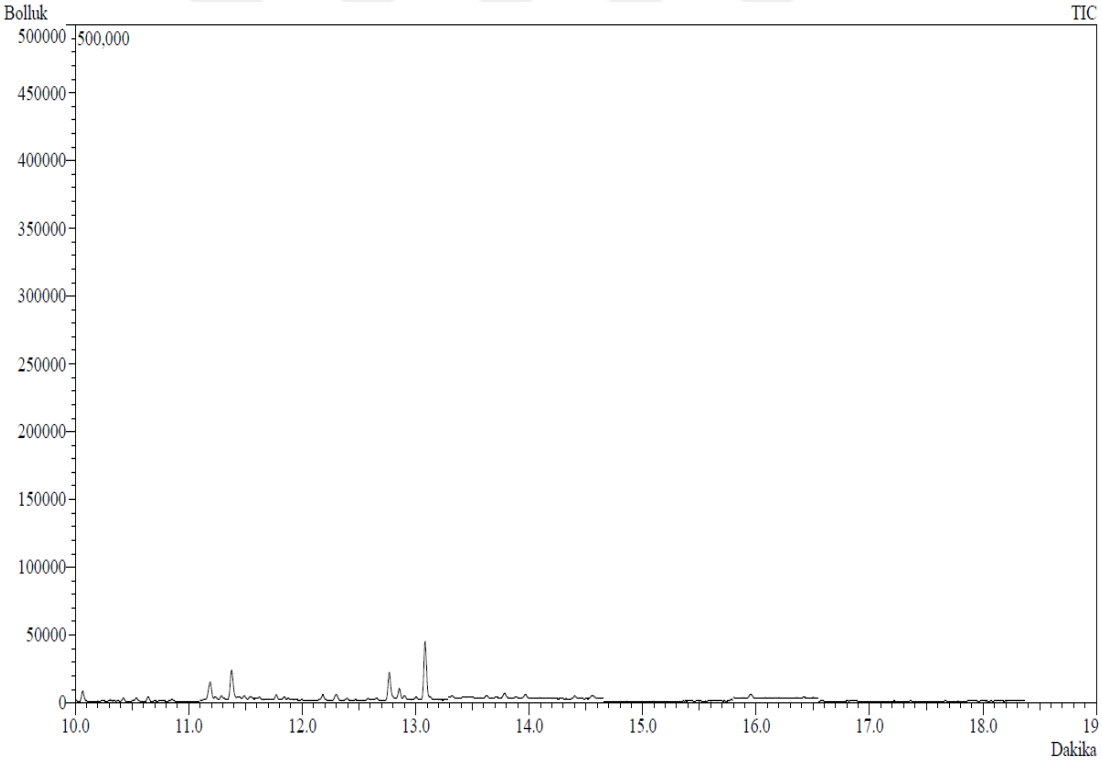
Şekil C.7: 2 nolu kaynak noktasının Nisan ayına ait GC-MS kromatogramı.



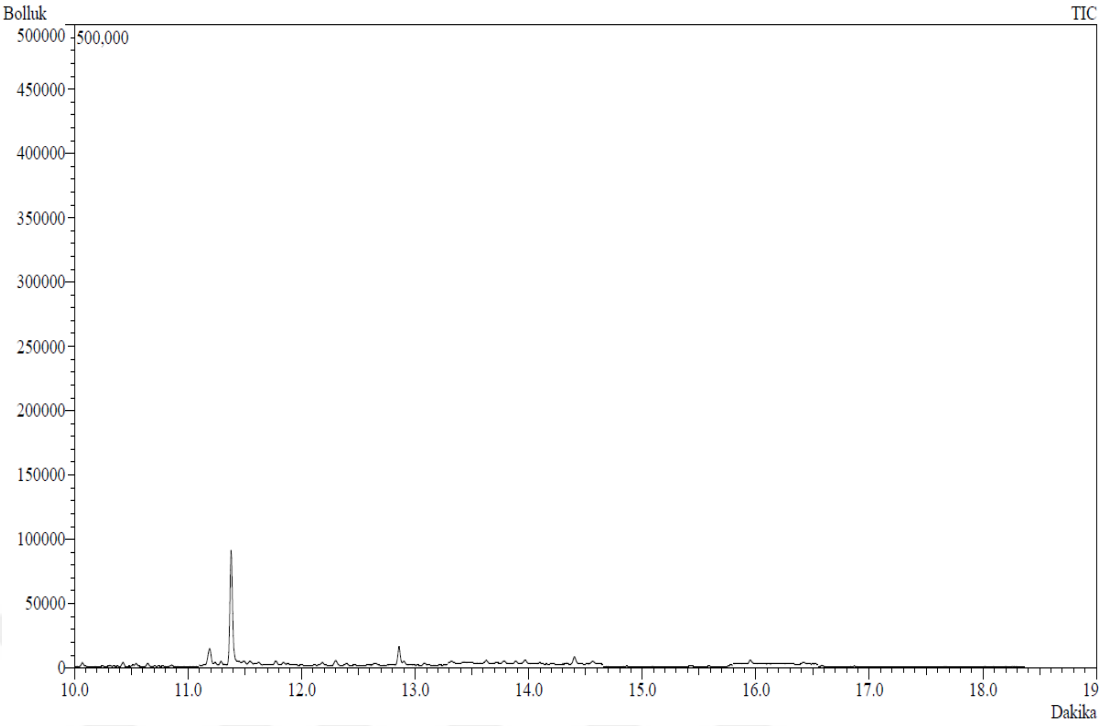
Şekil C.8: 3 nolu kaynak noktasının Nisan ayına ait GC-MS kromatogramı.



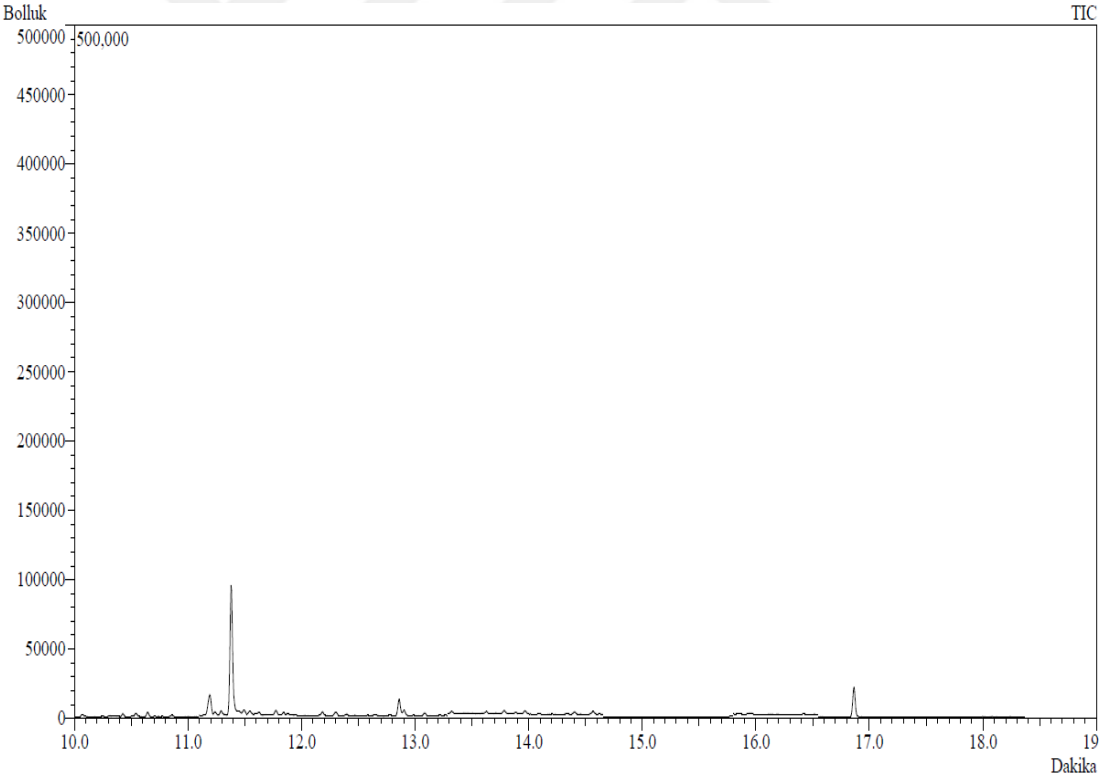
Şekil C.9: 4 nolu kaynak noktasının Nisan ayına ait GC-MS kromatogramı.



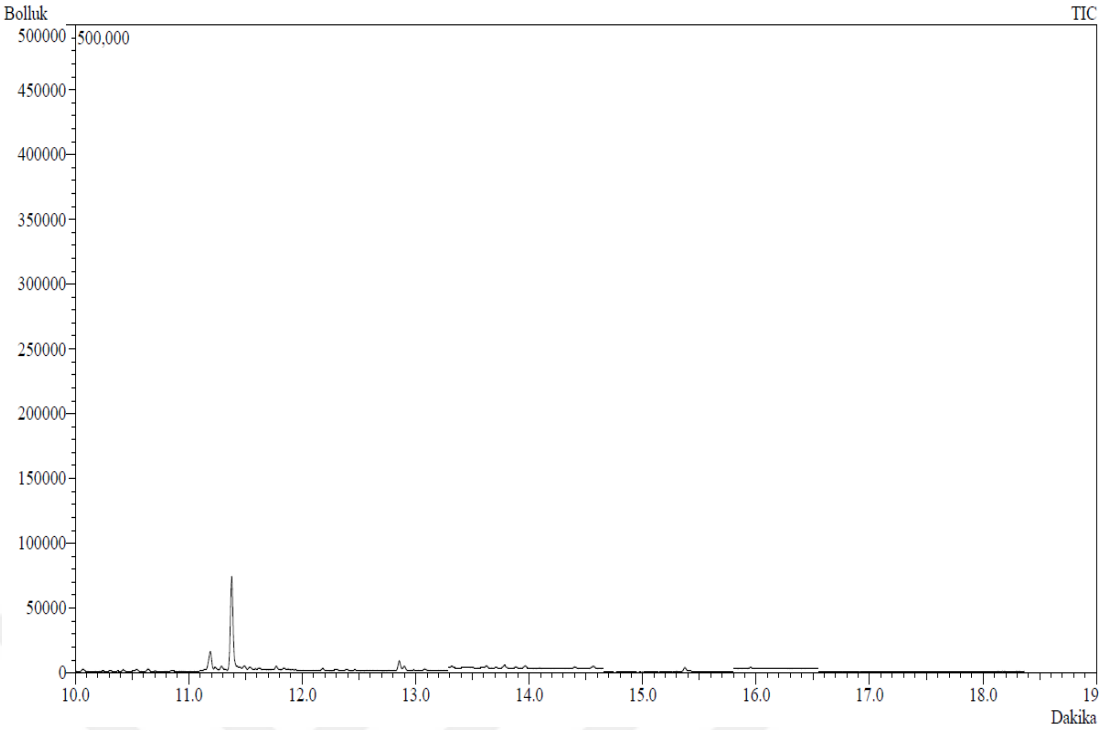
Şekil C.10: Son ürün Nisan ayına ait GC-MS kromatogramı.



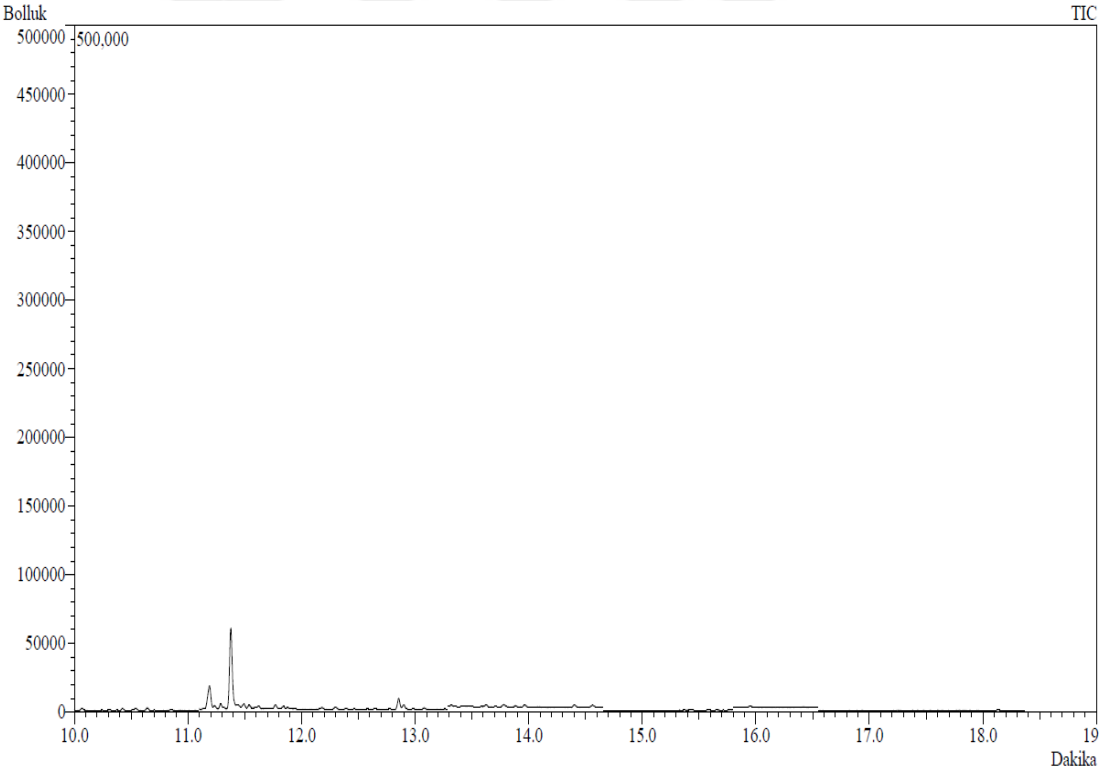
Şekil C.11: 1 nolu kaynak noktasının Temmuz ayına ait GC-MS kromatogramı.



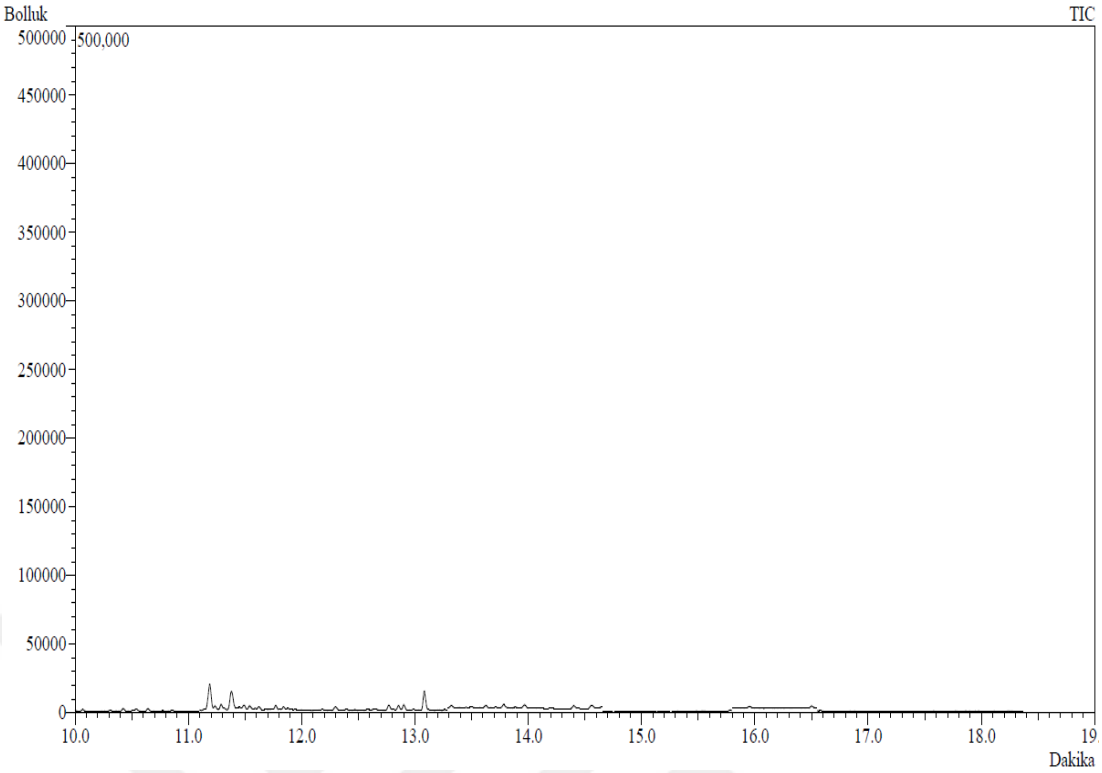
Şekil C.12: 2 nolu kaynak noktasının Temmuz ayına ait GC-MS kromatogramı.



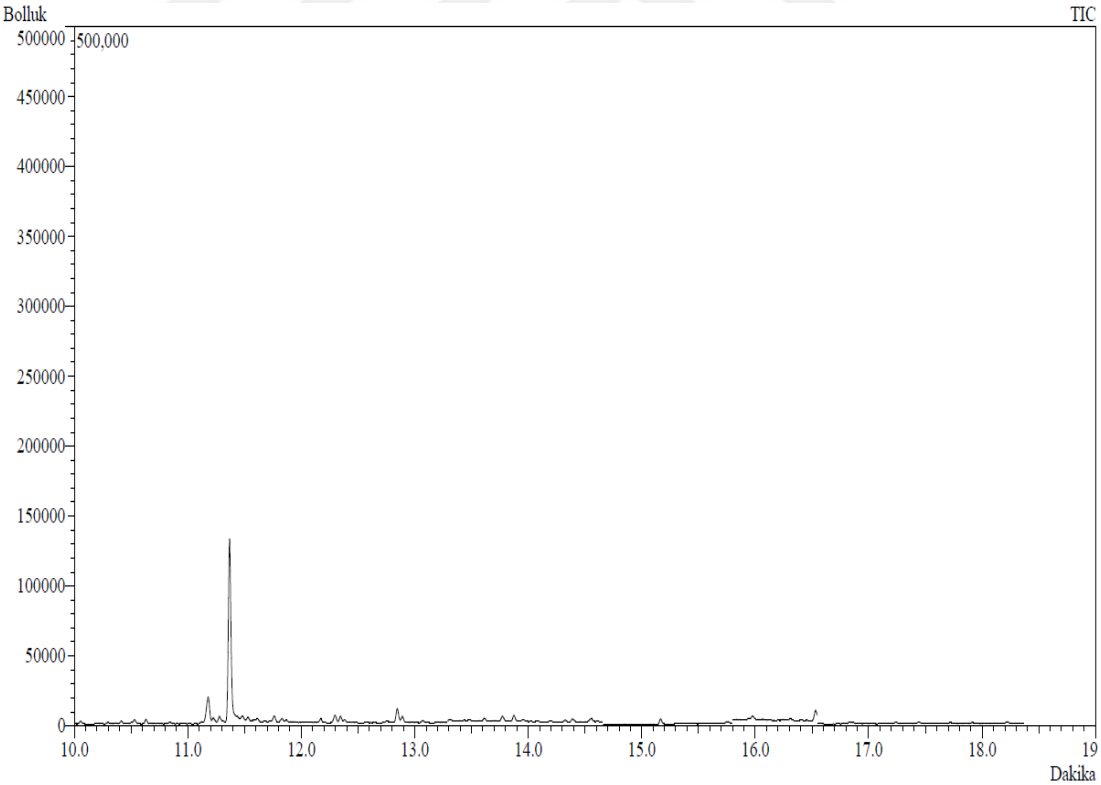
Şekil C.13: 3 nolu kaynak noktasının Temmuz ayına ait GC-MS kromatogramı.



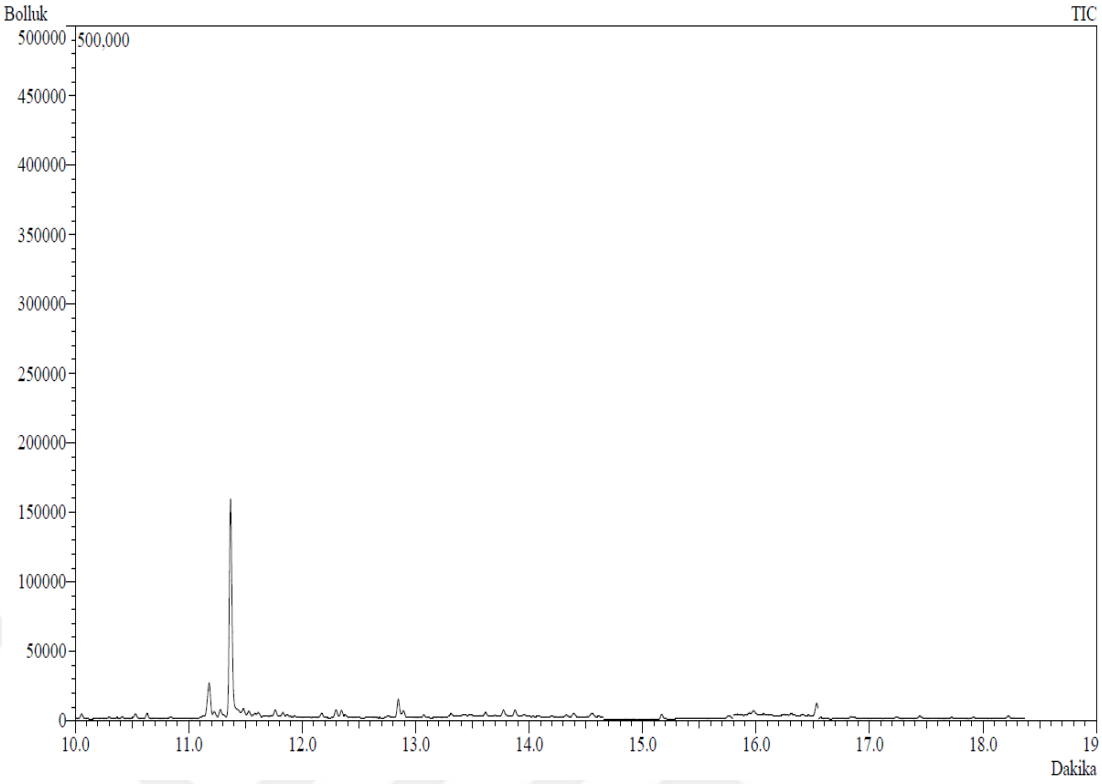
Şekil C.14: 4 nolu kaynak noktasının Temmuz ayına ait GC-MS kromatogramı.



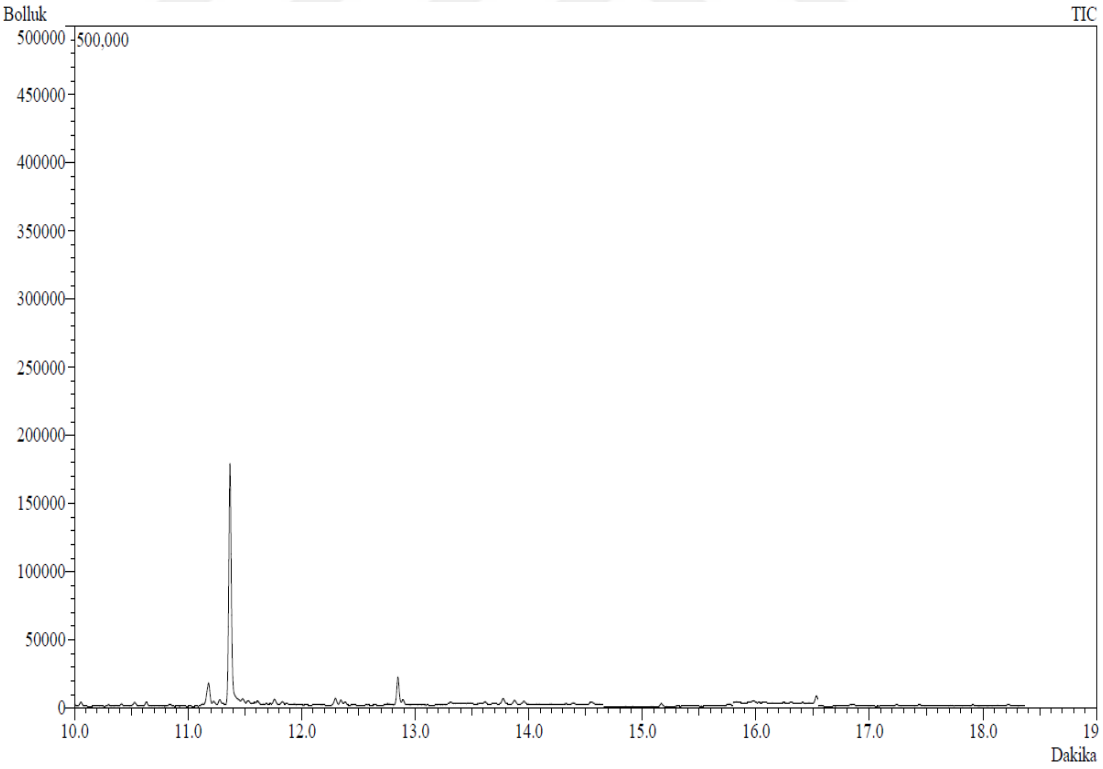
Şekil C.15: Son ürünün Temmuz ayına ait GC-MS kromatogramı.



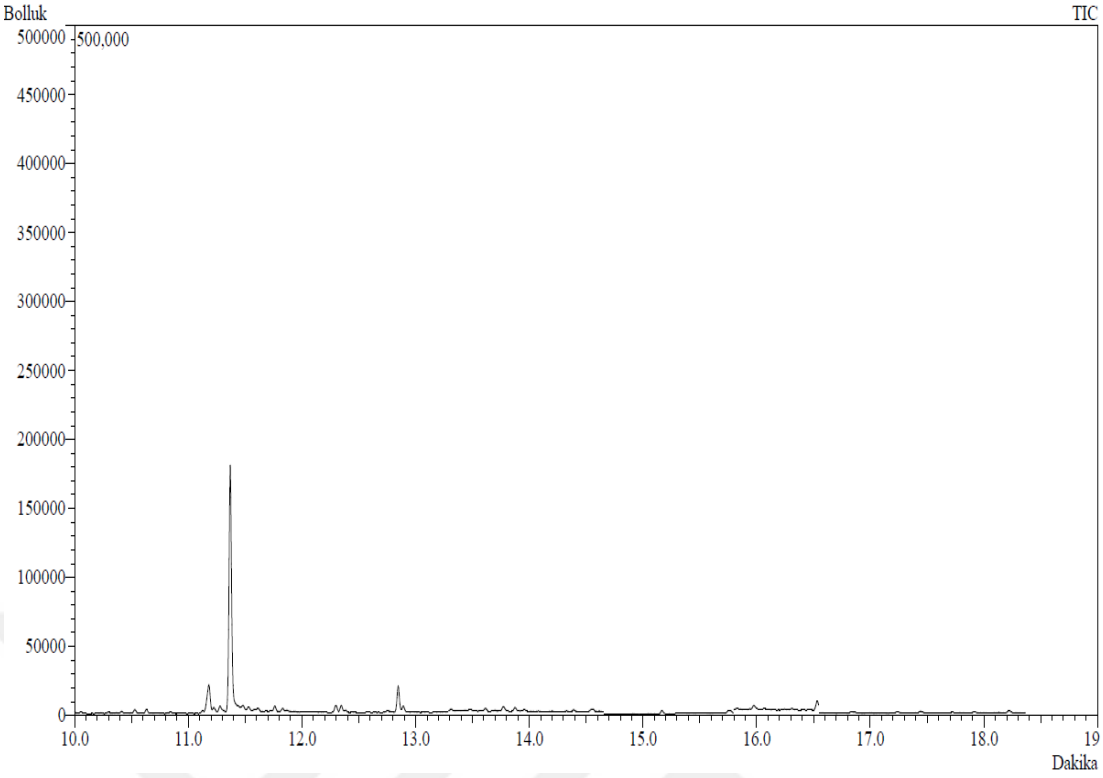
Şekil C.16: 1 nolu kaynak noktasının Ekim ayına ait GC-MS kromatogramı.



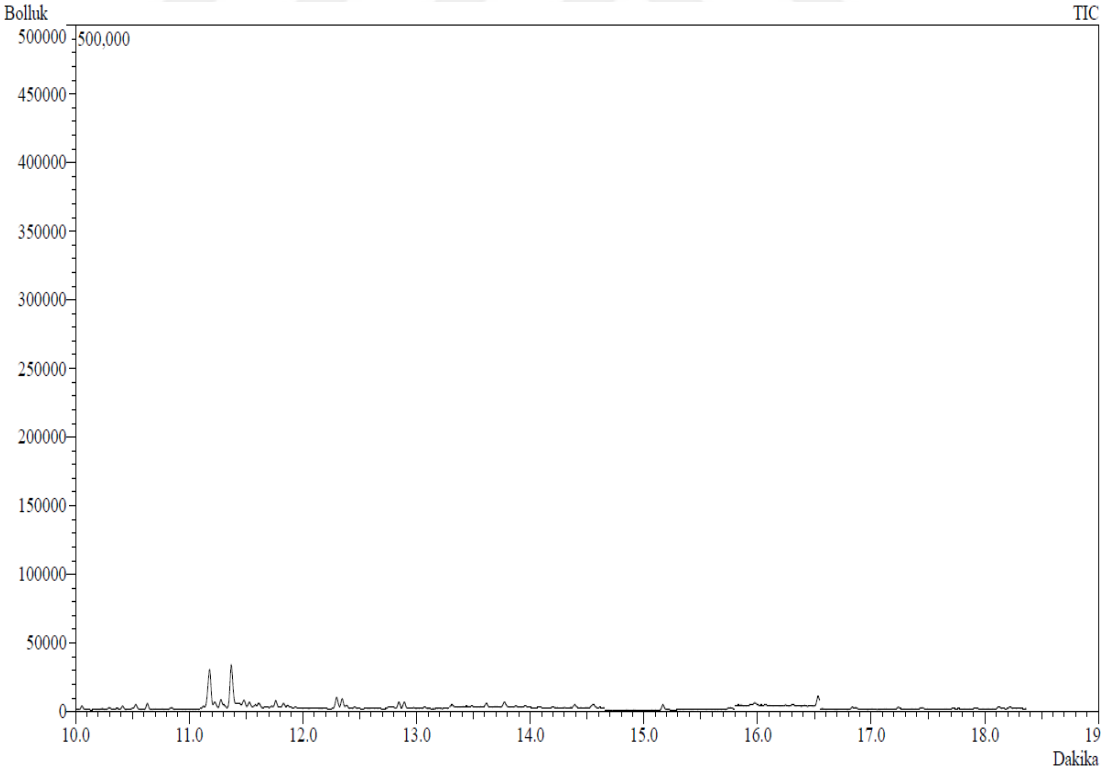
Şekil C.17: 2 nolu kaynak noktasının Ekim ayına ait GC-MS kromatogramı.



Şekil C.18: 3 nolu kaynak noktasının Ekim ayına ait GC-MS kromatogramı.

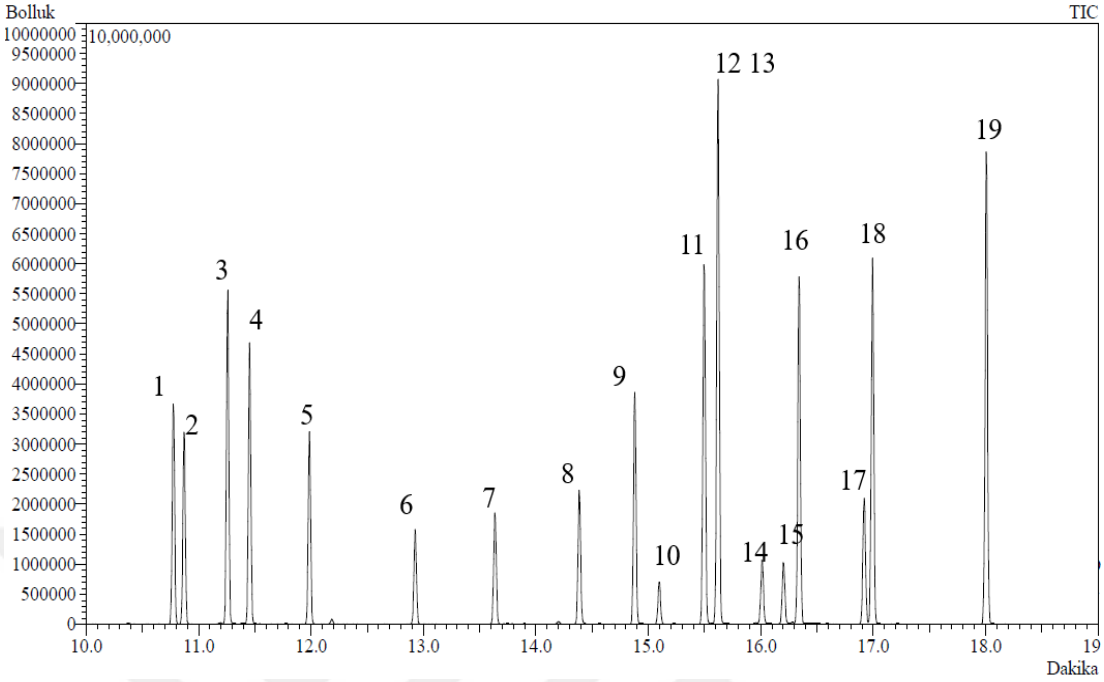


Şekil C.19: 4 nolu kaynak noktasının Ekim ayına ait GC-MS kromatogramı.

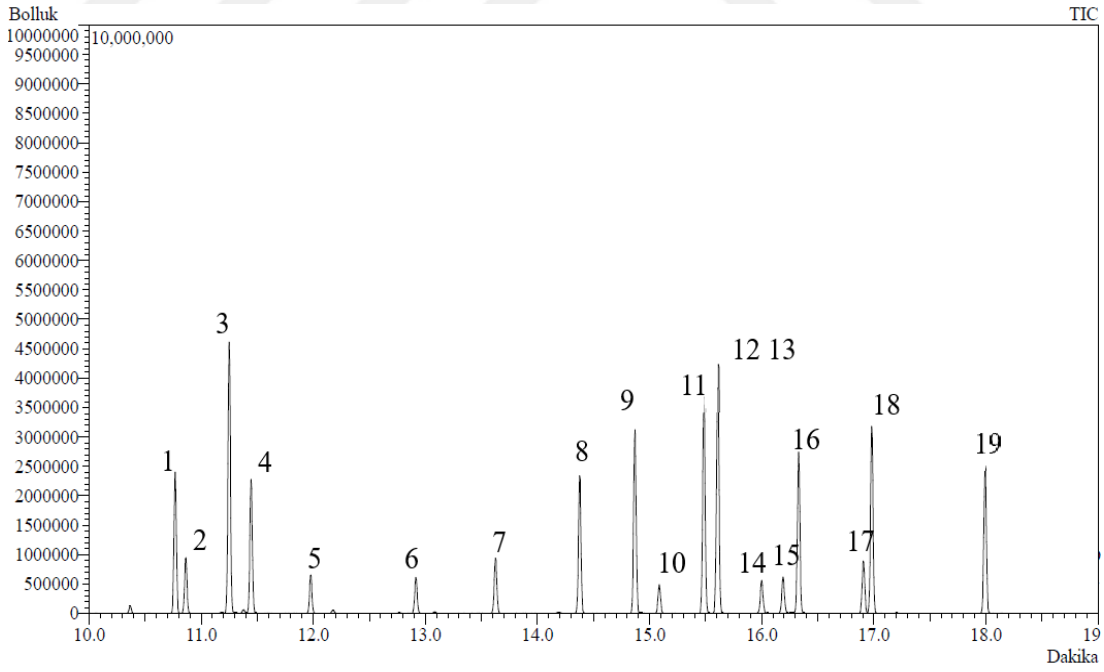


Şekil C.20: Son ürün Ekim ayına ait GC-MS kromatogramı.

EK D :



Şekil D.1: Hekzan çözücüsü içindeki 10 ppb standart karışımın kromatogramı.



Şekil D.2: Aseton çözücüsü içindeki 10 ppb standart karışımın kromatogramı.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad **: Ali BAL**

Doğum Tarihi ve Yeri **: 08.01.1991/Gemlik**

E-posta **: alibal1616@gmail.com**

ÖĞRENİM DURUMU **:**

- **Lisans** **:** 2013, Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya
- **Yüksek Lisans** **:** 2021, Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2017- Devam ediyor, Ar-Ge Analisti, Uludağ İçecek Türk A.Ş.