

**YUKARI SAKARYA HAVZASI'NDA
YAŞAYAN BALIK TÜRLERİNDEKİ
ORGANOKLORLU PESTİSİT KALINTILARININ
MEVSİMSEL OLARAK BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS

Gül ARDIÇ

DANIŞMAN

Doç. Dr. Sait BULUT
BİYOLOJİ ANABİLİM DALI
Haziran, 2013

Bu tez çalışması Afyon Kocatepe Üniversitesi 11.FEN.BİL. 21 numaralı BAPK ve Anadolu Üniversitesi 1101F011 numaralı proje ile BAP tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YUKARI SAKARYA HAVZASI'NDA YAŞAYAN BALIK TÜRLERİNDEKİ
ORGANOKLORLU PESTİSİT KALINTILARININ MEVSİMSEL OLARAK
BELİRLENMESİ**

Gül ARDIÇ

DANIŞMAN

Doç. Dr. Sait BULUT

BİYOLOJİ ANABİLİM DALI

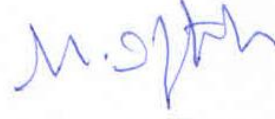
Haziran, 2013

TEZ ONAY SAYFASI

Gül ARDIÇ tarafından hazırlanan “Yukarı Sakarya Havzası’nda Yaşayan Balık Türlerindeki Organoklorlu Pestisit Kalıntılarının Mevsimsel Olarak Belirlenmesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 14/06/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Biyoloji Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Sait BULUT

Başkan : Prof. Dr. M. Oğuz ÖZTÜRK
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi



Üye : Doç. Dr. Veli GÖK
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Üye : Doç. Dr. Sait BULUT
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi



Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mevlüt DOĞAN
Enstitü Müdürü

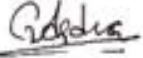
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

12/03/2014


GÜL ARDIÇ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YUKARI SAKARYA HAVZASI'NDA YAŞAYAN BALIK TÜRLERİNDEKİ ORGANOKLORLU PESTİSİT KALINTILARININ MEVSİMSEL OLARAK BELİRLENMESİ

Gül ARDIÇ

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyoloji Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Sait BULUT

Su kaynakları çeşitli yollarla OCP'ler ile kontamine olmaktadır. Bu pestisitler suda yaşayan balık ve diğer sucul canlıların bünyesinde ya doğrudan ya da besin yoluyla birikim göstermektedir. İnsan sağlığı da beslenme yoluyla OCP'lerden etkilenmektedir. Bu çalışmada, Yukarı Sakarya Havzasındaki iki balık türündeki OCP'ler belirlenmiştir. Örnekleme için, Yukarı Sakarya Havzası'ndan mevsimsel olarak balık türleri temin edilmiştir. Toplanan balık numuneleri analitik analizler yapılana kadar -20°C'de derin dondurucuda saklanmıştır. Balık numunelerinin kas dokusu ekstraksiyon işlemlerinde kullanılmıştır. Ekstraksiyon sonrası, OCP miktarını hesaplayabilmek için pestisit kalıntıları MikroECD dedektörlü GC kullanılarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak, balık türlerinde 17 farklı organoklorlu pestisit kalıntı miktarı mevsimlere göre farklılık göstermiştir. Toplam OCP miktarı hem türler arasında hem de mevsimler arasında farklı saptanmıştır.

2013, x + 63 sayfa

Anahtar Kelimeler: OCP, Balık, Yukarı Sakarya Havzası

ABSTRACT

M.Sc Thesis

DETERMINATION OF ORGANOCHLORINE PESTICIDE RESIDUES IN A FISH
SPECIES LIVING IN UPPER SAKARYA BASIN

Gül ARDIÇ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Biology

Supervisor: Doç. Dr. Sait BULUT

Water resources are contaminated with OCPs in various ways. These pesticides show accumulation either directly or via feeding in the body of fish and other aquatic organisms. The human health is also affected OCPs through diet. In this study, OCPs were determined in fish species living in Upper Sakarya Basin. For sampling, the fish was collected seasonally from Upper Sakarya Basin. The sampled fishes were stored in a freezer at -20°C until analytical analyses. The muscle tissue of fish samples were used in extraction processes. After extractions, pesticide residues were determined by using Micro-ECD detector of a gas chromatography in order to calculate the amount of OCPs.

As a result, the amount of 17 different organochlorine pesticide residues in fish species vary according to the season. Total amount of OCP was determined differently in both seasons and species.

2013, x + 63 pages

Key Words: OCP, Fish, Upper Sakarya Basin

TEŞEKKÜR

Tez konusunun seçiminde, yürütülmesinde beni yönlendiren ve çalışmanın her aşamasında yakın ilgi ve büyük desteğini gördüğüm danışmanım Doç. Dr. Sait BULUT'a en içten dileklerimi ve saygılarımı sunarım.

Tezin yazımı sırasında ve laboratuvar çalışmaları sırasında desteğini esirgemeyen her türlü teknik desteği veren çalışma arkadaşlarım Halit ÇORAPÇI'ya, Eda ATEŐ'e ve lisans öğrencilerine teşekkür ederim. Ayrıca yaşamım boyunca yanımda olan aileme saygı ve sevgilerimi sunarım.

Gül ARDIÇ

AFYONKARAHİSAR, 2013

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
RESİMLER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1. Genel Bilgi	4
2.2. Organoklorlu Pestisitler	5
2.2.1. Difenilalifatikler (Diklorodifeniletan)	5
2.2.2. Klorlu Siklodienler	7
2.2.3. Klorlu Benzen ve Sikloheksan (BHC)	8
2.3. Literatür Bilgileri	17
3. MATERYAL METOT	29
3.1. Materyal	29
3.1.1. Gümüşi Havuz Balığı (<i>Carassius gibelio</i> (Bloch))	29
3.1.2. Sazan Balığı (<i>Cyprinus carpio</i>)	30
3.2. Kullanılan Araç Gereçler ve Kimyasallar	31
3.3. Kullanılan Metot	33
3.4. Kromatografik Analiz Koşulları	34
3.5. Pestisitlerin Geri Kazanım (Recovery) Oranlarının Belirlenmesi	36
4. BULGULAR	38
4.1. <i>Carassius gibelio</i> (Bloch)'nun Kas Dokusundaki OCP Kalıntı Miktarı	38
4.2. <i>Cyprinus carpio</i> 'nun Kas Dokusundaki OCP Kalıntı Miktarı	43
4.3. <i>Carassius gibelio</i> ve <i>Cyprinus carpio</i> 'nun Kas Dokusundaki OCP Kalıntı Miktarlarının Karşılaştırılması	47
5. TARTIŞMA SONUÇ	51

6. KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	64

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Σ	Toplam
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
δ	Delta
g	Gram
kg	Kilogram
km ²	Kilometrekare
L	Litre
μ L	Mikrolitre
m	Metre
ppm	mg/kg
ppb	ng/kg
⁰ C	Santigrad derece
%	Yüzde

Kısaltmalar

AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ADI	Kabul edilebilir günlük alım miktarı
BHC	Benzenheksaklorür
C	Karbon
Cl	Klor
DDT	p-p-Dikloro difenil trikloroetan
EC	Avrupa Komisyonu
EPA	Amerika Çevre Koruma Ajansı
EUROGAP	Avrupa İyi Tarım Uygulamaları Protokolü
F	Frekans
FAO	Dünya Gıda ve Tarım Örgütü
HCB	Hekzaklorobenzen
HCH	Hekzaklorosikloheksan
H	Hidrojen
LD ₅₀	Ölümcül doz standartı
LOQ	Belirlenen sınır limit
MDL	En üst belirleme sınırları
MÖ	Milattan önce
MRL	En düşük risk seviyesi
MRLs	En üst kalıntı sınırı
O	Oksijen
POPs	Kalıcı organik kirleticiler
TE	Tespit edilemedi
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Pestisitlerin çevredeki sirkülasyonu (Uluocak 2000).	12
Şekil 4.1 Yukarı sakarya havzasından yakalanan <i>Carassius gibelio</i> (Bloch)'nun kas dokusunda toplam HCH kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$).	41
Şekil 4.2 Yukarı sakarya havzasından yakalanan <i>Carassius gibelio</i> (Bloch)'nun kas dokusunda toplam Endosülfan kalıntı miktarları	41
Şekil 4.3 Yukarı sakarya havzasından yakalanan <i>Carassius gibelio</i> (Bloch)'nun kas dokusunda toplam DDT kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$).	42
Şekil 4.4 Yukarı sakarya havzasından yakalanan <i>Carassius gibelio</i> (Bloch)'nun kas dokusunda toplam OCP kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$).	42
Şekil 4.5 Yukarı sakarya havzasından yakalanan <i>Cyprinus carpio</i> 'nun kas dokusunda toplam HCH kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$).	45
Şekil 4.6 Yukarı sakarya havzasından yakalanan <i>Cyprinus carpio</i> 'nun kas dokusunda toplam Endosülfan kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$).	46
Şekil 4.7 Yukarı sakarya havzasından yakalanan <i>Cyprinus carpio</i> 'nun kas dokusunda toplam DDT kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$).	46
Şekil 4.8 Yukarı sakarya havzasından yakalanan <i>Cyprinus carpio</i> 'nun kas dokusunda toplam OCP kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$).	47
Şekil 4.9 Yukarı sakarya havzasından yakalanan <i>Carassius gibelio</i> ve <i>Cyprinus carpio</i> 'nun kas dokusundaki toplam HCH kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$).	49
Şekil 4.10 Yukarı sakarya havzasından yakalanan <i>Carassius gibelio</i> ve <i>Cyprinus carpio</i> 'nun kas dokusundaki toplam Endosülfan kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$).	49
Şekil 4.11 Yukarı sakarya havzasından yakalanan <i>Carassius gibelio</i> ve <i>Cyprinus carpio</i> 'nun kas dokusundaki toplam DDT kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$).	50
Şekil 4.12 Yukarı sakarya havzasından yakalanan <i>Carassius gibelio</i> ve <i>Cyprinus carpio</i> 'nun kas dokusundaki toplam OCP kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$).	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 Araştırılan pestisitlerin alıkonma zamanları(Retention time, R_t) ve geri kazanım yüzdeleri	37
Çizelge 4.1 Yukarı sakarya havzasından yakalanan <i>Carassius gibelio</i> (Bloch)'nun kas dokusunda organoklorlu pestisit kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$).	40
Çizelge 4.2 Yukarı sakarya havzasından yakalanan <i>Carassius gibelio</i> (Bloch)'nun kas dokusunda toplam organoklorlu pestisit kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$).	40
Çizelge 4.3 Yukarı sakarya havzasından yakalanan <i>Cyprinus carpio</i> 'nun kas dokusunda organoklorlu pestisit kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$).	44
Çizelge 4.4 Yukarı sakarya havzasından yakalanan <i>Cyprinus carpio</i> 'nun kas dokusunda toplam organoklorlu pestisit kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$).	45
Çizelge 5.1 Organoklorlu pestisitler için izin verilen en üst kalıntı limitleri (MRL)	52

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1. Gümüşi Havuz Balığı (<i>Carassius gibelio</i> (Bloch))	30
Resim 3.2. Sazan Balığı (<i>Cyprinus carpio</i>)	31
Resim 3.3. Gaz kromatografi cihazı ECD dedektör (orjinal)	35

1.GİRİŞ

Son yüzyılda Dünya nüfusunun hızlı artışına bağlı olarak, gereksinim duyulan tarımsal ürün miktarı da artmıştır. Bu durumun sonucu üreticileri daha az topraktan daha çok ürün elde edebilmek için farklı çözümler bulmaya yönlendirmiştir. Tarımda son teknoloji araç ve gereçler ile yetiştiricilik yöntemlerinden faydalanılmasının yanı sıra pestisitlerin kullanımının başlaması da ürün miktarının artırılmasında önemli bir görev almıştır.

Pest, tarımsal ürünlere zarar veren böcekler, otlar ve mantarlar gibi zararlı organizmalardır. Pestisitler ise pestlerin neden olduğu zararları engellemek, kontrol altına almak ve azaltmak için kullanılan kimyasal maddelerdir. Pestisitlerin kullanımı, insan nüfusuna paralel olarak hızla artmıştır.

Pestisitlerin gerek insan sağlığı açısından gerekse besinlerin korunması bakımından ekonomik yararları bulunmaktadır. Doğal parçalanmaya dirençli olmaları nedeniyle su, toprak ve hava kirlenmesine sebep olmakla birlikte ekolojik sistemin dengesinin de bozulmasına neden olurlar. Pestisitlerin çoğu hedef organizma için etkili olurken bunun yanında hedef olmayan insan ve diğer canlılara da zarar vermektedirler. Özellikle doğal parçalanmaya karşı dirençli olan ve yağ dokularda çözünebilen organoklorlu pestisitler biyoekosistemde birikme göstererek canlılar için toksik birçok etkiye neden olabilmektedirler (Ahmed et al. 1998, Demircan 1998). ABD Çevre Koruma Örgütü (EPA), böyle pestisitlerin hem ruhsatlandırılmasını kolaylaştırmış ve hem de kullanılmalarını arttırmaya başlamıştır (EPA, 1999 a, b).

Ülkemizde de Dünyadaki gelişmelerle eş zamanlı olarak pestisit kullanımına 1960'lı yıllarda başlanmıştır. Bundan sonraki süreçlerde, pestisitlerin kullanımının yasaklandığı 1978 tarihine kadar özellikle aldrin, DDT ve heptaklor yaygın olarak kullanılmıştır. Bu tarihten sonra organoklorlu insektisit kalıntıları yönüyle analiz edilen sedimentte, toprakta, sulara ve suda yaşayan balık, midye gibi insanların tükettiği ürünlerde yapılan çalışmalar sonucunda özellikle organoklorlu pestisitlerin bulgusuna

ulaşmıştır. Ülkemizin bazı bölgelerinde yasadışı olmasına rağmen organik klorlu pestisit kullanımı hala devam etmektedir (Kolonkaya 2006).

Pestisitlerin zararları fark edilmeye başladıktan sonra bazı sınırlamalar ve yasaklar oluşturulmuştur. Pekçok ülkede kullanımları devlet iznine tabi tutulmuştur. Örneğin Amerika'da Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından bunun için birçok çalışma yürütülmekte ve kullanılan pestisitlerin hedef aldıkları canlılar üzerindeki etkileri, kullanımlarının güvenliliğini denetlemektedir. Pestisitlerle ilgili düzenlemeler ülkeler arasında çeşitlilik arz etmektedir. Bu farklılıklar zaman zaman problemler ortaya çıkarmaktadır. Bu problemleri yok etmek amacıyla Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Organizasyonu (FAO) 1985 yılında farklı ülkelere uyabilecekleri standartlar sağlamak amacıyla pestisitlerin dağılımı ve kullanımını düzenleyen uluslararası bir kod sistemi oluşturmuştur. Bu kod 1998 ve 2002 yıllarında iki kez güncellenmiştir (FAO 2007). FAO bu kodun pestisitlerin zararlarına yönelik duyarlılığını artırarak, birçok ülkede yasaklamalar olmadan kullanımlarının azalmasına sebep olduğunu düşünmektedir.

FAO'nun çalışmalarına ek olarak Dünya Sağlık Örgütü (WHO) de birtakım düzenlemeler oluşturmuştur. Bu düzenlemelerde pestisitlerin zehirlilikleri derecelendirilmiş ve bu derecelendirmeye bağlı olarak gıdalarda bulunabilecekleri maksimum düzeyleri belirlenmiştir (WHO 1997).

Pestisitler su birikintilerine ulaşırlarsa su içerisindeki balık ve diğer canlılara zarar verirler. Pestisitler su ortamına, uygulama sırasında bulaşmakta ya da tarım, orman sahalarından yağmur suları ile taşınmaları sonucu geçmektedir. Suyu geçtikten sonra da uzak mesafelere taşınabilmektedirler. Bunların su içerisinde hareketliliği kısmen suda eriyebilirlik ve formülasyonuna bağlıdır. Suda eriyebilen ya da suda eriyebilecek şekilde formüle edilen pestisitler su içerisinde kısa sürede dağılırlar. Bunun yanında toz veya granül halde formüle edilenler ise su içerisinde askıda kalarak uzun süre aktif maddelerinin yayılmasına neden olurlar. Balıklar solungaçları vasıtasıyla su ortamından bunları absorbe ederek ya da bulaşık materyalleri besin olarak tüketimi sonucu pestisitle bulaşabilir ya da zehirlenebilir (Toros ve Maden, 1991).

Yaygın olarak tarım yapılan bir bölge olan Yukarı Sakarya Havzası ve çevresinde organoklorlu pestisit kirlenmesi yönüyle tehdit altında olabilecek bölgelerdendir. Özellikle balıklar kalıcı organik kirleticilerin kirlilik seviyelerinin belirlenmesinde önemli olduklarından, bu bölgede kirlenme düzeylerinin belirlenebilmesi ve tüketilmelerinin insan sağlığı açısından tehdit oluşturup oluşturmadığının ortaya konulabilmesi amacıyla, bu civardaki bazı balık türlerindeki organoklorlu pestisit seviyeleri araştırılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Genel Bilgi

Pestisitler besin maddelerinin, üretimi, tüketimi ve depolanmaları sırasında besin değerini bozan ve besinleri yok eden, zarar veren haşereleri, mikroorganizmaları ve diğer zararlıları yok etmek amacıyla kullanılan kimyasal maddelerdir. Pest=zararlı, cide=öldürücü anlamına gelmektedir (Vural 1996).

Pestisitleri farklı özellik göstermeleri bakımından birden fazla şekilde sınıflandırılabilir (Öztürk ve Özge 1978).

Etkili Oldukları Canlı Gruplarına Göre

- İnsektisitler (böcek öldürücüler)
- Herbisitler (bitki öldürücüler)
- Fungisitler (mantar öldürücüler)
- Rodentisitler (kemirgen öldürücüler)
- Nematositler (yuvarlak solucan öldürücüler)
- Mollusitler (yumuşakça öldürücüler)
- Algisitler (alg öldürücüler)
- Akarasitler (akar öldürücüler)
- Avisidler (kuşları kaçırmak için kullanılır)
- Aktraktanlar (çekiciler)

Bileşimindeki Etkili Madde Grubuna Göre

Bu sınıflandırma diğerlerine göre daha bilimsel verilerle elde edilmiştir (Öztürk ve Özge 1978).

I. Anorganik pestisitler	II. Sentetik organik pestisitler	III. Doğal organik pestisitler
a. Arsenikli pestisitler	a. Organoklorürler	a. Rotenonlar
b. Cıvalı pestisitler	b. Organofosfatlar	b. Pyrethrum
c. Florürlü pestisitler	c. Organosülfürler	c. Nikotin
d. Bakırlı pestisitler	d. Karbamatlar	d. Allethrin
e. Elementer kükürt		

2.2. Organoklorlu Pestisitler

Organik maddelerin klorlanmasıyla elde edilen, yapılarında yüksek oranda Cl ve bunun yanı sıra C, H ve bazen O içeren, oldukça kararlı ve aromatik kimyasal yapıya sahip olan pestisitlerdir. Suda çözünmezler, kolayca buharlaşmazlar ve toprakta kalıcılıkları uzun sürelidir. Bu şekilde kimyasal yapısı olan pestisitler;

- Diklorodifeniletan,
- Klorlu siklodien,
- Klorlu benzen (BHC gibi) ve sikloheksan yapısında olanlar

olmak üzere üç ana sınıfta toplanmıştır: (Vural 1996, Uluocak 2000).

2.2.1. Difenilatifatikler (Diklorodifeniletan)

DDT (Diklorodifeniltrikloroetan): Othmar Zeidler tarafından 1847 yılında sentezi yapılan ilk organoklorlu pestisit sınıfıdır. Fakat 1938 yılında Dr. Paul U. Müller tarafından giyeceklerdeki güvelere karşı uzun süre etkili bir insektisit olduğu bulunana kadar işlevi bilinmemekteydi. DDT'nin saf hali kristal beyaz yapıda, suda az çözünen ve 109 °C de eriyen bir kimyasal bileşiktir. DDT veya DDTler 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 kapsamaktadır. DDT miktarı aslında bu 6 bileşiğin toplamı olarak kabul edilebilir.

1995 itibariyle, Dünyada DDT'nin kullanımı 59 ülkede yasaklanmış, 20 ülkede ise katı bir biçimde sınırlama getirilmiştir. Ancak hala 13 ülkede yasaklanmamıştır (Li ve Bidleman 2003). Tahminlere göre 1940'lı yıllardan bu yana 4.5 milyon ton DDT

üretmiştir. Bu miktarın 2,6 milyon tonunun tarımsal amaçlarla, 1,5 milyon tonunun halk sağlığını koruma amacıyla (sıtma ve tifüse karşı) ve 0.4 milyon tonunun da diğer amaçlar için harcandığı düşünülmektedir (Li ve Mcdonald 2005). DDT diğer organoklorlu pestisitler göre oldukça uzun yarılanma ömrüne sahiptir . Bu nedenle birikimi oldukça fazla ve kalıcıdır. DDT'nin yasaklanmaya başlamasına bağlı olarak çevrede bulunan DDT miktarı zamanla azalmaya başlamıştır.

DDE (diklorodifenildikloroetilen): Canlı vücudunda DDT'nin parçalanması sonucunda meydana gelir.

Balık yiyen kuşlarda kirleticilere maruz kalmaya bağlı olarak yumurta kabuklarının incelmesi tespit edilmiştir. Kuşlardaki bu durum, DDE'nin varlığının bir kanıtıdır. Enzimin DDE varlığında baskılanması sonucu yumurta kabuğunda bulunan kalsiyum karbonat'ın yeterince sentezlenememesinden dolayı daha ince olmaktadır. Bu durum kuluçka döneminde yumurtanın kolayca kırılmasına yol açmaktadır.

DDD (1,1-dikloro-2,2-bis(p-klorofenil)etan): Bazı organizmalarda DDT'nin metabolizması sonucu ortaya çıkmaktadır.

Dikofol: Yaygın olarak çeşitli meyvelerde, sebzelerde, süs ve tarla bitkilerinde kullanılan bir organoklorlu'dur. DDT'den üretilmesine rağmen modern üretim süreçleri ile üretilen dikofol %1 den daha az miktarda DDT içermektedir. Dikofol, 60 günlük yarılanma ömrüyle toprakta diğer DDT'lerden nispeten daha az kalıcıdır. Nemli toprakta kimyasal parçalanmaya ve UV ışınlarına karşı dayanıklılığı azdır. Pratikte suda çözünmemesi ve topraktaki parçacıklar tarafından tamamıyla emilmesi nedeniyle; toprağa geçtikten sonra taşınması veya yer altı sularına geçmesi oldukça zor bir süreçtir.

DDT'nin diğer üç türeği ise metoksiklor, etilen ve klorobenzilattır. Bu üç maddede toprağa oldukça fazla tutunur. Suda kolay çözünmezler. Zor buharlaştıkları için havaya da karışma gerçekleşmez. Parçalanmaları bir kaç ay kadar sürer.

2.2.2. Klorlu Siklodienler

Siklodienler'in varlığı II. Dünya Savaşı'ndan sonra meydana çıkarılmıştır. Genel olarak kalıcı insektisitlerdendir. Toprakta kararlı bir yapı gösterirler. Toprakta gelen böceklerle ve termitlerle mücadelede yüksek miktarlarda kullanım alanı bulmuşlardır. Memeliler üzerindeki etkisi DDT'nin toksitesinden daha fazladır. Deri yoluyla DDT'den daha yüksek miktarlarda emilim gösterebilirler. Merkezi sinir sisteminde GABA'nın örtücü olamayan (non-competitive) antagonisti gibi davranarak kıvranma ve sarsılmalara neden olurlar (Squibb 2002).

Endosulfan: Böceklerle ve kenelerle mücadelede kullanılan organoklorlu bir insektisit türüdür. Toksik etkisinden dolayı Dünya Sağlık Örgütü tarafından "Sınıf IB" ve Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından "Sınıf II" pestisit olarak adlandırılmıştır. Endosulfan etkisini birçok sucul omurgalı ve omurgasızda 5 mg L^{-1} kadar düşük konsantrasyonlarda bile ortaya çıkarabilir (Johnson ve Finley 1980). Kalıcılık düzeyi oldukça fazla bir organoklorlu pestisittir. Yarılma ömrü suyun oksijen miktarına, bulanıklığına, pH'ına ve sudaki diğer kirleticilere bağlı olarak değişkenlik göstermekle beraber 3-7 gün ile 5 ay arasındadır (Howard 1991). Endosulfan özellikle balıklarda fazlasıyla birikim gösterme eğilimine sahiptir (Siang, Yee, Seng 2007). Endosulfan organizmaların midelerinden, akciğerlerinden ve derilerinden kolayca emilebilen bir hepatotoksindir. Halen birçok ülkede yaygın olarak kullanılmasına devam edilmektedir.

Klordan: Evlerde ve tarım alanlarında yaygın olarak kullanım alanına sahip bir siklodiendir. Klordan terimi çok sayıda (140) ayrı ayrı bileşiğin meydana getirdiği grubu temsil etmektedir. Bunlardan bazıları cis-klordan, trans-klordan, cis-nonaklor, trans-nonaklor ve oksiklordan'dır. Klordan ile ilgili bilgiler genel olarak teknik klordan karışımını ve yüksek kalıcılığı olan bileşimleri ile onların metabolik ürünlerinin toplam kalıntı düzeylerini ifade etmektedir. DDT'ye benzer şekilde klordan bileşiklerinin de çevrede kalıcılığı oldukça fazla, metabolik değişimlere dirençli, yağda birikme eğiliminde ve besin ağları boyunca biyolojik magnifikasyona uğrarlar (Falandysz et al. 2001).

Trans-Nonaklor: Klordanı meydana getiren temel insektisittir. Kullanımına kansere yol açma riskinden dolayı 1988 yılında yasaklama getirilmiştir. En fazla biyolojik birikim yapma özelliğine sahip klordan türüdür.

Aldrin ve Dieldrin: Benzer yapıdaki insektisitlerdir. Güneş ışığı ve bakteriler aldrinin dieldrine dönüşmesine neden olduğundan dolayı doğada en çok dieldrine rastlarız. 1950 ile 1970 yılları arası dönemde aldrin ve dieldrin mısır ve pamuk gibi ürünlerde en yaygın olarak kullanılan pestisitlerdi. Toprağa sıkı bir bağlanma şekli göstermezler, gevşek bağlanma durumundadırlar. Buharlaşımlarının yavaş olması nedeniyle havaya karışımları da yavaş gerçekleşir. Çevreye zararlarından ve insan sağlığı için olası risklerinden EPA 1974 yılında aldrin ve dieldrin'in kullanımlarına termitlerin kontrolü dışında, 1987 yılında ise tamamen yasaklama getirilmiştir.

Endrin: Diğer tüm siklodienlerden daha toksik etki göstermesine karşın toprakta daha az kalıcıdır.

Heptachlor epoxide: Termitlerin kontrolünde ve pamuk endüstrisinde kullanılan bir insektisit türü olan heptaklorun değişmesi ile oluşmuştur. Heptaklor epoksit heptaklordan daha toksik etki gösterir.

2.2.3. Klorlu Benzen ve Sikloheksan (BHC)

HCB (heksaklorobenzen): Özellikle Avustralya'da depolanan tahılların korunmasında fungusit olarak yaygın bir şekilde kullanım alanına sahip olmasının yanısıra başka klorlu çözücülerin (örneğin karbon tetraklorit) yapısına katıldığı ve otomobil lastiği üretiminde kullanılan nitroso-kauçuk imalatında açığa çıktığı bilinmektedir. Bu yüzden doğaya asfaltların yüzeyinden karışım gösterir.

Lindan ve teknik HCH: Heksaklorosikloheksanın (HCH) iki farklı türüdür. Lindan tamamen γ - HCH'den oluşurken, teknik HCH ise 8 HCH izomerinin tümünün birleşimiyle oluşmaktadır. Bunlardan sadece α , β , γ , δ ve ϵ izomerleri kararlı olup,

belirlenebilirler. Genel olarak teknik HCH bu izomerleri şu oranlarda içerir; α izomer, %60–70 ; β izomer, %5–12; γ izomer, %10–12; δ izomer, %6–10 ve ϵ izomer, %3–4 (Iwata et al. 1993). 1948 ile 1997 yılları arasında çevreye yaklaşık olarak 10 milyon ton teknik HCH karışımı olmuştur (Li, 1999). Lindan HCH'nin saf izomerinin adı olup, diğer stereoisomerlerinin insektisit aktivitesi yoktur veya düşüktür. Pigment sentezinde, yabancı ot öldürücülerin üretiminde kullanıldıkları gibi organik çözücü üretiminde yan ürün olarak da meydana çıkabilir. Günümüzde teknik HCH artık kullanılmamasına rağmen lindan kullanımı halen devam etmektedir. HCH'nin etkisi DDT'ye benzer olmasına rağmen toksisiteleri izomerlere göre farklılıklar gösterir (Vural 1996, WHO 2003).

Pestisit kalıntısı nasıl oluşmaktadır?

Pestisit'in etiket bilgilerine uyulmadığı durumlarda kalıntı sorunu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, bir üründe tavsiye edilen bir ilacın, önerilmeyen bir başka üründe kullanılması durumunda da kalıntı ile ilgili sorunlar yaşanmaktadır. Öte yandan AB gibi birçok ülkede yasak olup, Türkiye'de yasaklanmayan aktif maddelerin kullanımı da kalıntı ile ilgili yaşanan problemlerin nedenlerinden biridir. İlaç bileşiminde kalitesiz aktif madde ve solventlerin olması da, toksikolojik ve ekotoksikolojik bakımdan risk oluşturabilir. (İnt. Kyn.2)

Üründe kalıntı olmaması için,

- 1-Üreticilerinin eğitilmesi,
- 2- Önerilen değerde uygun doz kullanımı,
- 3-Tavsiye alan üründe kullanılması,
- 4- İlaçlamaların etiketine uygun olarak belirtilen zamanda yapılması,
- 5-Bakanlık denetimlerinin sıklaştırılması ve gerektiğinde ceza uygulamasının yapılması
- 6-İyi Tarım Uygulamalarının (GAP: Good Agricultural Practices) geliştirilmesi ve yaygınlaştırılması, dolayısıyla tarımda izlenebilirlik ve sürdürülebilirliğin yanında gıda güvenliğinin sağlanması,
- 7-İhracatçıların, üreticiler ile sözleşmeli tarım yoluna giderek, ihracat edecekleri ülkelere uygun ilaç ve doz kullanımını teşvik etmeleri,

- 8- Ziraat Mühendislerinin alandaki görevlerinin artırılması,
- 9- Üretimden pazarlama aşamasına kadar geçen süreçte kullanılan bitki koruma ürününün zirai mücadele teknik talimatları ve diğer kimyasalların teknik tavsiyelerine uygun ve kontrollü olarak yapılması. Tüketici sağlığının ve çevrenin korunması ile üründe kontrol edilebilirliğin sağlanmasına yönelik denetimler ile Türk Gıda Kodeksi ve kalıntı değerlerine uygun bitkisel ürün arzının sağlanması gerekmektedir.

Pestisitlerin Taşınım Mekanizmaları

Pestisitlerin çevredeki döngüsü çok yönlü ve karmaşık bir yapıya sahiptir. Pestisit kalıntılarının dolaşım sürecinde en önemli üç faktör: atmosfer, toprak ve sudur. İlaç uygulamalarında ilaçların önemli bir bölümü bitkilere ulaşırken bir kısmı da atmosfere ve toprağa geçmektedir (Anonim 1999). Bunlar rüzgâr ve hava hareketleri ile taşınarak, yağmur ya da serpinti yoluyla hedef olmayan bölgelere ve ortamlara taşınabilmektedir. Bunun sonucunda da çevre problemleri ortaya çıkmaktadır. Hiç pestisit uygulanması maruz kalmayan kutuplardaki penguenlerde, ayı balığı ve Eskimolar'da DDT'nin varlığının saptanması bazı pestisitlerin dünyadaki sirkülasyonlarının ne kadar güçlü olduğunu göstermektedir (Anonim 1999).

Toprağa ya da bitkilere uygulanan pestisitlerin önemli bir bölümü uygulama esnasında atmosfere geçmektedir. Bu bileşiklerin atmosfere geçme oranları, uygulanan ilacın uçuculuk özelliğine, atmosferdeki nisbi nem, hava akımı şartlarına, kullanılan ekipman ve uygulama metoduna da bağlıdır. Atmosfere partikül ve buhar şeklinde dahil olan pestisitler, atmosferdeki gaz ve toz partiküllerine tutunarak birikme gösterirler (Kalajzic et al. 1998).

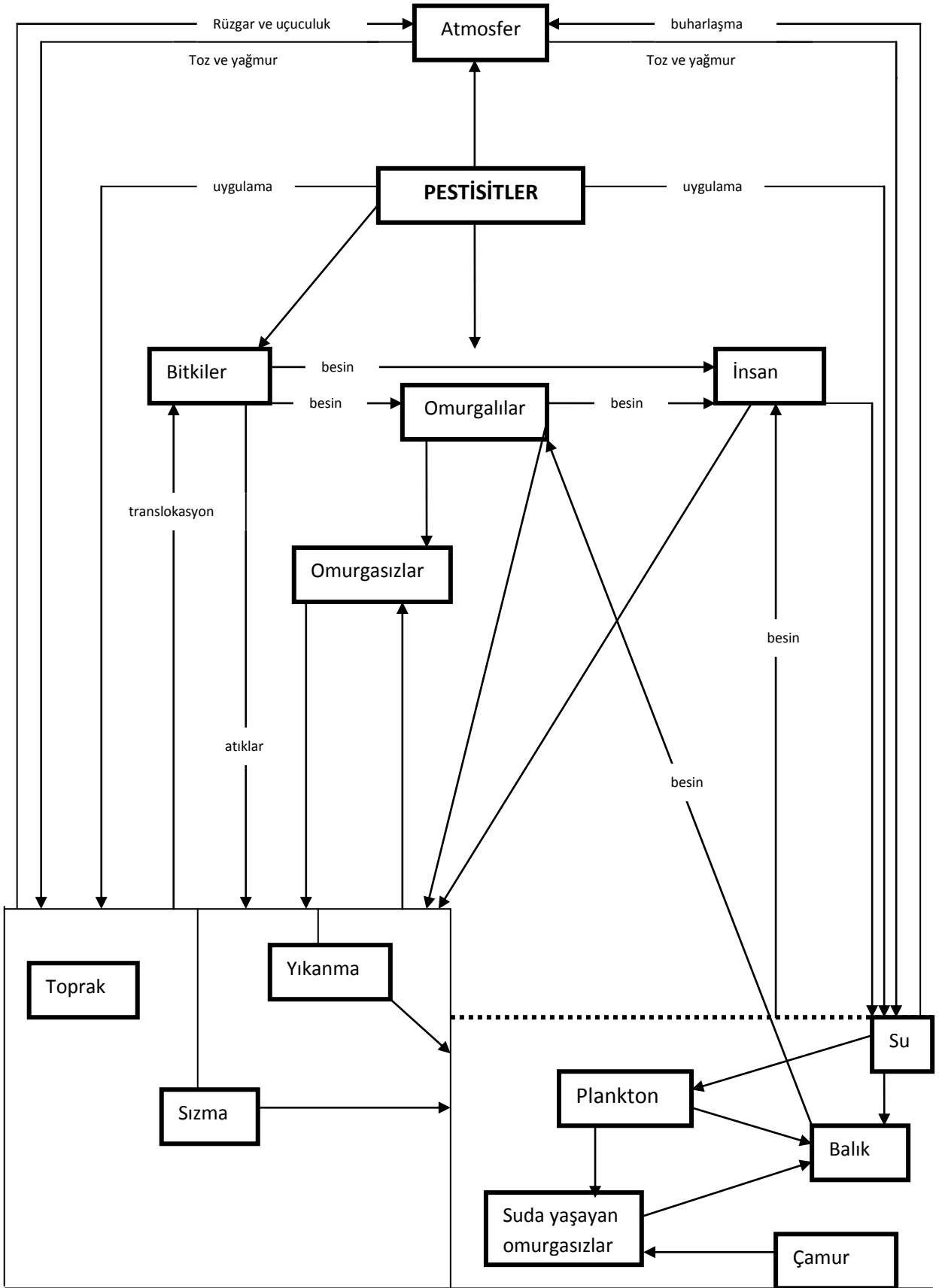
Daha sonra ise yağışlarla yeraltı ve yüzey sularına kadar ulaşırlar. Pestisitler toprak yüzeyinde biriktiği zaman, tekrar buharlaşarak atmosfere karışabilmekte. Bu şekilde tamamıyla parçalanıncaya kadar atmosfer ve toprak yüzeyi arasında hareket edebilmektedir. Bu olay bazen onlarca yıl hatta daha fazla sürer. Bazı pestisitlerin parçalanma ürünleri orjinal bileşikten daha da toksik etki edebilmekte ve atmosferdeki döngüye bu parçalanma ürünleri de dahil olmaktadır(Gedikli 2001, Zhu et al. 2006).

Organoklorlu pestisitlerin toprağın derinliklerine doğru miktarlarında azalma olduğu görülmektedir. Bu durum toprak profilindeki organoklorlu pestisitlerin, topraktaki organik mataryele karşı yüksek adsorblanma eğilimi göstermesinden kaynaklanmaktadır (Ahmed et al. 1998).

Pestisitlerin yeraltı suyuna geçişi ise uygulandıkları, kazara döküldükleri toprak yüzeyinden yeraltındaki doymamış bölgeye sızmalarıyla meydana gelir. Topraktaki ve ekili alandaki pestisit kalıntılarının sulara taşınması, pestisitlerin çözünürlüğü ve toprak partiküllerine adsorblanabilmeleri ile bağlantılıdır (Ahmed et al. 1998, Gedikli 2001).

Pestisitlerin sulara karışması endüstriyel atık sular, kanalizasyon suları, su yüzeyine püskürtme şeklindeki doğrudan uygulamalar gibi çeşitli şekillerde olmaktadır. Bu önemli kaynaklardan başka, atık kimyasalların kaza ile yüzey sularına bulaşması ya da bilerek boşaltılması, uygulama aletlerinin ve boş ambalaj kaplarının temizlenmesi anında da kalıntılar sulara karışabilmektedir.

Pestisitlerin çevredeki sirkülasyonu Şekil 2.1’de gösterilmiştir (Anonim 1999, Younes and Galal-Gorchev 2000, Turgut 2003).



Şekil 2.1 Pestisitlerin çevredeki sirkülasyonu (Uluocak 2000).

Pestisitlerin Hedef Olmayan Organizmalar Üzerine Etkisi

Hemen hemen insektisitler'in tümü spesifik olmadıkları için sadece hedef organizmaları öldürmez bunların yanında omurgalı ve omurgasız diğer organizmaları da etkilerler. Zararlı etkilerin şiddeti, insektisit ve formülasyonun çeşidine, uygulama şekline ve tarımsal araziye bağlı olarak farklılıklar göstermektedir.

Pestisitlerin en genel yan etkiler şunlardır:

1. Arılar, kuşlar, balıklar, mikroorganizmalar ve omurgasızlar gibi hedef olmayan organizmalarda ölümler görülmesi,
2. Kuş, balık ve diğer organizmalarda üreme potansiyelinin azalarak değişiklik göstermesi,
3. Hedef olmayan organizmalarda dayanıklılık oluşması sonucu insanlara hastalık taşıyan böcek ve parazitlerin kontrol dışı kalması,
4. Ekosistemin yapısının ve türlerinin sayılarının değişmesi gibi uzun süreli etki gösterirler.

İnsanlar Üzerine Etkileri

Pestisitlerin insanlarda belirli miktarlarda toksik olmaları nedeniyle savaşında çalışan herkesin bunların kullanımı sırasında meydana gelebilecek potansiyel zararlara karşı önlem almaları gerekir. İnsanların pestisitlere maruz kalması mesleki zehirlenmeler veya kaza ile olabilmektedir.

Her iki tür zehirlenmenin temel sebepleri:

1. Halkın bu konudaki eğitiminin yetersiz olması ve pestisitlerin toksisite potansiyellerinin tam olarak bilinmemesi,
2. Uygun olmayan şartlarda depolama,
3. Kaza ile dağılma sonucu gıdaların kontamine olması,
4. Dikkatsiz yükleme ve taşıma koşulları,
5. Yıkılmamış pestisit kaplarının kullanılması,
6. Genel bakım ve atık değerlendirme işlemleri'dir.

Mesleki zehirlenmeler, üretim, taşıma, yükleme ve uygulama esnasında deri ve solunum yoluyla maruz kalma (akut zehirlenme) olarak tanımlanabilir. Daha çok organik fosforlar ve karbamatlılar bu tip zehirlenmenin nedeni olarak bilinirler. Bunlar vücutta kolin esteraz enzimini inhibe ederek asetil kolin birikimine neden olurlar. Kaza ile meydana gelen zehirlenmelerde pestisitlerin yaprak ve topraktaki kalıntıları veya onların toksik dönüşüm ürünleriyle teması sonucunda hastalıklar meydana gelebilmektedir. Aşırı dozlarda alınmadıkça organik klorlu pestisitlerin insanlara akut zehirlilikleri görülen bir durum değildir. Bu pestisitler daha ziyade kronik zehirlenmeler meydana getirmektedir. Sinir sistemi üzerinde ve karaciğere zararlı etkileri vardır. Son yıllarda pestisitlerin besin maddelerindeki kalıntılarının insanlar için kronik toksisitesi iki şekilde ele alınmaktadır. Bunlar:

1. Kabul edilebilir günlük alım (Acceptable Daily Intake-ADI): Bir kişinin bir günde alabileceği kabul edilebilir günlük ilaç miktarını mg/kg olarak ifade eden değere denir.
2. Maksimum kalıntı limitleri (Maximum Residue Limits-MRL): Gıda maddelerinde bulunmasına izin verilen en fazla ilaç miktarını (ppm) belirten değerdir.

“Codex Alimentarius”, USEPA (United States Environmental Protection Agency) gibi kuruluşların bu değerleri içeren listeleri bulunmaktadır. Bu miktarlar tarımsal ürünlerin dış pazarlaması açısından da önemlidir. Zira tolerans değerini aşan miktarlarda pestisit kalıntısı tespit edilen tarımsal ürünler alıcı ülkeler tarafından geri çevrilmektedir.

Pestisitlerin kalıntı yoluyla kronik toksisiteleri yanında bazılarının insanlarda mutajenik, teratojenik ve kanserojen etkilerinin de olduğu son yıllarda yapılan çalışmalarda belirlenmiştir.

Çevre Üzerine Etkileri

Tarımsal alanlarda, orman veya bahçelerde kullanılan pestisitler havaya, su ve toprağa, oradan da bu ortamlarda yaşayan diğer canlılara geçmekte ve dönüşüme uğramaktadır. Bir pestisitinin çevredeki hareketlerini onun kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri, formülasyon tipi, uygulama şekli, iklim ve tarımsal koşullar gibi etmenler etkilemektedir.

Pestisitlerin püskürtülerek uygulanması sırasında bir kısmı evaporasyon ve dağılma sebebiyle kaybolur. Diğer kısmı ise bitki üzerinde ve toprak yüzeyinde kalmaktadır. Havaya karışan pestisit rüzgarlarla taşındıktan sonra yağmur, sis veya kar yağışıyla tekrar yeryüzüne dönebilir. Bu yolla hedef olmayan diğer organizma ve bitkilere ulaşan pestisit, bunlarda kalıntı oluşturabilir ve toksisiteye neden olabilir.

Toprak ve bitki uygulamalarından sonra toprak yüzeyinde kalan pestisitler, yağmur suları ile yüzey akışı şeklinde ya da toprak içerisinde aşağıya doğru yıkanarak taban suyu ve diğer su kaynaklarına ulaşabilirler. Eğim, bitki örtüsü, toprak tipi ve yağış miktarına bağlı olarak taşınan pestisitler, bu sulara balık ve diğer omurgasız su organizmalarının ölümüne; bu organizmalardaki pestisit kalıntısının insanların besin zincirine girmesi ve kontamine olmuş suların içilmesiyle kronik toksisitenin oluşmasına yol açarlar.

Toprağa ulaşan pestisitler güneş ışınlarının etkisiyle fotokimyasal degradasyona; bitki, toprak mikroorganizmaları ve diğer organizmaların etkisiyle biyolojik degradasyona uğramakta; toprak katı maddeleri (kil ve organik madde) tarafından adsorlanıp desorplanmakta veya kimyasal degradasyona uğramaktadırlar. Toprağın yapısı, kil tipi ve miktarı, organik madde içeriği, demir ve alüminyum oksit içeriği, pH'sı ve toprakta var olan baskın mikroorganizma türleri tüm bu olayları etkileyen faktörlerdendir. Toprakta pestisit tutulmasıyla hareketi ve biyolojik alımı engellenmekte ve çeşitli şekillerde degradasyonu ile ya toksik özelliğini kaybetmekte ya da daha toksik metabolitlerine dönüşebilmektedir. Pestisit kendisinin ya da toksik dönüşüm ürünlerinin hedef olmayan yerleri veya organizmaları kontamine etmesi istenmeyen bir durum olduğundan tüm bu olayların bilinmesi ve incelenmesi önem taşımaktadır.

Tarlada uygulama sürecinde alınacak önlemler: (int. Kyn. 3)

Son yıllarda sürdürülebilir tarımın önem kazanmasıyla Entegre Ürün Yönetimi (Integrated Crop Management) ve Entegre Mücadele (Integrated Pest Management-IPM) sistemleri geliştirilmiştir. Bu sistemlerde, insan ve çevre sağlığı bakımından tarım alanında kullanılan ilaçların olumsuz etkilerine karşı farklı önlemler alınmalıdır. Bunlar kalıntı sorununun oluşmaması için oldukça önemlidir.

Çevre ve kalıntı bakımından uygun kullanım koşulları ve dikkat edilmesi gereken önemli noktalar;

- Kimyasal mücadele IPM görüşü içinde, insan sağlığına ve hedef dışı organizmalara düşük zehirli pestisitlerle yapılmalıdır,
- Çevreye ve çevrede yaşayan organizmalara zararı olabildiğince düşük pestisitler seçilmelidir,
- Zararlı organizmalarda dayanıklılığı düşük pestisitler seçilmelidir,
- Doğal düşmanlara en az zarar veren ilaç seçilmelidir. Çevredeki arı yetiştiricileri uyarılmalı, kovanlar bir süre kapatılmalıdır,
- Hedef alınan zararlının biyolojisine uygun olarak en etkin ilaçlama zamanı seçilmelidir,
- En etkin metot, azami koruma önlemleri alınarak uygulanmalıdır.
- İlk etkisi kuvvetli, kalıcılığı daha kısa olan pestisitler tercih edilmelidir,
- Son ilaçlama ile hasat arasında geçen zamana dikkat edilmelidir,
- Kimyasalın suyla karışımı uygulama yerinde yapılmalıdır.
- Uygulama aletinin bakım ve kalibrasyonu yapılmalıdır,
- Tavsiye edilen dozda ve sayıda pestisit uygulaması yapılmalıdır,
- Uygulama öncesi gerekli önlemler alınmalı ve uygulama yapılacak kişilere eğitim verilmelidir,
- Ambalajı bozuk tarım ilaçları satın alınmamalı, bunlar çocuklardan, yiyecek ve içecek maddelerinden uzak tutulmalı, güvenli yerlerde bulundurulmalıdır,
- Uygulama hava şartlarının uygun olduğu durumlarda, rüzgarsız havada ve günün serin saatlerinde yapılmalıdır,
- Uygulama sırasında herhangi bir şey yenmemeli, içilmemeli gözler ovuşturulmamalı, ağza dokunulmamalı, ilaçlama sonrası elbise değiştirilip eller ve yüz bol sabunlu su ile yıkanmalıdır,
- Uygulamalar çocuklara yaptırılmamalı ve uygulama sırasında ilaçlama alanından diğer işçiler de uzaklaştırılmalıdır,
- İlaçlama sırasında çiftlik hayvanları uzak tutulmalı, ilaçlanan alana belli bir süre geçmedikçe hayvan sokulmamalıdır,
- Kullanılan alet ve yardımcı kaplar is bittikten sonra çok iyi temizlenmeli, boşalan ilaç kapları uygun şekilde imha edilmelidir.

Laboratuvarda kalıntı analizlerinde dikkat edilecek hususlar:

Pestisit kalıntı analizleri ISO17025 veya OECD-GLP kalite sistemlerine göre çalışan laboratuvarlarda yapılmalıdır. Uygulanan metodun validasyonu ve belirsizlik değerlendirmeleri her bir laboratuvar tarafından iç kalite kontrol sürecinde yapılmalıdır. Bunlar literatürden veya diğer laboratuvarlardan transfer edilemezler. Analiz sürecinde olası sistematik hatalardan kaçınılmalıdır. Sistematik hata, bir laboratuvarda analizin herhangi bir safhasında farkında olmadan, düzenli olarak aynı hatanın yapılması durumudur.

Bu hata kaynaklarını gidermek için dikkat edilmesi gereken noktalar şunlardır;

- Uygun standart ve kalibrasyon solüsyonları hazırlanmalı, kullanımlar arasında standart solüsyonlar kontrol edilmelidir,
- Analiz tekrarlarının farklı günlerde yapılması ile (repeatability) herhangi bir hatanın bütün tekrarlara yansımaları engellenmiş olur,
- Analizler farklı kişilerce tekrarlanırsa (robustness) aynı hatanın yapılma ihtimali çok azdır.

2.3. Literatür Bilgileri

Ülkemizde tarım zararlılarıyla mücadelede pestisitlerin kullanımı dünyadaki gelişmelere ve değişimlere paralel olarak 1945'te başlamış olup zaman içinde kullanımı artarak 1960'lı yıllarda oldukça yaygınlaşmıştır (Çok ve ark. 1997).

Türkiye'de nüfusun önemli bir kısmı tarımla uğraşmaktadır ve tarımsal verimliliğin artırılabilmesi için pestisitlerle mücadele zorunluluk oluşturmaktadır. Bu mücadelede de etkili yöntem olarak kimyasal tercih edilmektedir. 1980'lere kadar DDT, aldrin ve heptaklor yaygın bir kullanım alanına sahiptir. 1980'lerden sonra tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de pestisitlerin doğadaki birikim oranlarını, ekosisteme ve insan sağlığı üzerine etkilerini saptayabilmek için; balık, midye, süt gibi insanların tükettiği besinler organoklorlu insektisit kalıntıları bakımından analiz edilmeye başlanmıştır. Bu araştırmalar sonucunda, pestisit kalıntı düzeylerinin sınırlandırılmaya başladıkları tarih olan 1978'den sonra kalıntı düzeylerinde belirgin olarak azalma olduğu görülmüştür.

Organoklorlu pestisitlerin kullanımı ülkemizde 1983'te kesin olarak yasaklanmıştır. Fakat şu da bir gerçektir ki hala ülkemizin bazı bölgelerinde pestisitler yasa dışı olarak kullanılmaktadır (Kolonkaya 2006).

Aldrin, endrin, DDT, dieldrin, BHC, heptaklor, klordan, lindan , ve toksofeni de içeren 11 organoklorlu ve organik cıva içeren pestisitlerin ülkemizdeki kullanımlarına 1971 ile 1989 yılları arasında yasaklar getirilmiştir. Türkiye'de kullanımlarına izin verilen pestisitlerin sayısı 1986'da sadece 67 iken, 1995'ten sonraki 8 yıllık zaman aralığında %103 oranında artma göstererek 1378'e ulaşmıştır. Türkiye'de tarımsal alanlarda pestlele mücadelede kullanılan toplam pestisit miktarları şu şekildedir; 1960'da 23,425 ton, 1970'te 50,804 ton, 1980'de 43,740 ton, 1990'da 34,055 ton, 1993'te 32,363 ton, 1995'te 23,723 ton ve 1999'da 32,323 tondur. Uzun süreli kalıcılığının yanı sıra pek çok ekotoksikolojik yan etkisi olan endosulfan kullanımı, organoklorlu pestisitlerin kullanımının yasaklanması ile artarak 1987 yılında 327 tona ulaşmıştır (DPT 2001).

Organoklorlu pestisitlerin balık dokularındaki birikimleri ile ilgili çalışmalar çeşitlilik göstermektedir. Çalışmaların bir bölümü tarımsal ilaçlamaya maruz kalan bölgelerdeki birikim düzeylerinin belirlenmesini amaçlarken, diğer çalışmalar insan etkisi dolayısıyla tarımsal ilaçlamadan uzak alanlardaki dağ göllerinde yapılmıştır. Bu araştırmaların yapıldığı bölgenin yakınlarında herhangi bir kirlenmeye neden olan kaynak bulunmamasına karşın, balıklarda organoklorlu pestisitlerin varlığı tespit edilmiştir. Bu durumun nedeni toksik maddelerin insan kaynaklarından bu bölgelere, atmosferik taşınım, çökme ve soğuk-yoğunlaşmayla yayılmaları şeklinde belirtilmiştir (Macky ve Wania 1995).

Beyşehir Gölü'nde yapılan bir çalışmada Ocak ve Nisan döneminde ayda bir alınan sudak balıklarında (*Stizostedion lucioperca*) HCH türevlerinin, DDT türevlerinin, dieldrinin, endrinin ve heptaklorun varlığı ve seviyeleri araştırılmıştır. Çalışılan numunelerin %75'inin en az bir HCH izomer, % 63'ünün ise DDT veya DDT metabolik ürünü kirliliği bulunduğu tespit edilmiştir. Aldrin, dieldrin ve endrinin miktarına ise az

sayıda örnekte rastlanmıştır. Heptaklor sadece bir numunede bulunmuştur. Balıklarda organoklorlu kirleticilere maruz kalmanın yaygın olduğu belirlenmesine rağmen, ölçülen değerler FAO/WHO tarafından belirtilen limitleri hiç bir numunede aşmamıştır (Aktümsek et. al. 2002).

Karadeniz sahili boyunca OCP'lerin dağılımlarının ve birikim seviyelerinin araştırılması amacıyla, sahil boyunca belirlenen 9 istasyondan 2001-2003 yılları arasında 3 kez sediment, midye ve su numuneleri toplanmıştır. DDT ve metabolik ürünlerinin düzeyleri limitlerin oldukça üzerinde tespit edilmiştir. Sedimentte en yüksek ölçülen DDT metaboliti 35.9 ng/g ve midyede 14.0 ng/g yaş ağırlık olmuştur. Ayrıca numunelerde dikkate değer düzeyde aldrin, dieldrin, endrin, heptaklor epoksit, lindan, endosulfan sülfat ve HCB'ye rastlanmıştır. Midyelerde DDT için biota-sediment birikim faktörü (BSAF) 2.9 olarak tahmin edilmiştir ki bu değer 1.7 olan sınırın neredeyse iki katına yakındır. Fakat midyelerde tespit edilen DDT değerleri FAO tarafından belirlenen uluslararası yasal standartların oldukça altında olup, tüketilmelerinin insan sağlığı açısından herhangi bir tehdit oluşturmadığı düşünülmektedir (Özkoç et. al. 2007).

Ege Bölgesi ve ülkemizin en büyük akarsularından biri olan Büyük Menderes nehri havzası boyunca organoklorlu pestisit kirliliğinin düzeyleri sazan balıklarında (*Cyprinus carpio*) araştırılmıştır. Bu amaçla havza boyunca seçilen 3 istasyondan temin edilen sazanların karaciğer dokusunda toplam 17 adet pestisit çeşidinin miktarları ölçülmüştür. Aynı dokuda elde edilen pestisit konsantrasyonu analiz edilmiş, ayrıca referans temiz bölge, endüstriyel kirlilik bölgesi ve tarımsal aktivite bölgesi olarak belirlenen 3 istasyondan elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır. OCP türevleri gaz kromatografisi-elektron yakalayıcı deteksiyon sistemi (GC-ECD) ile belirlenmiştir. Miktarı ölçülen pestisitlerin büyük çoğunluğu yasaklanmış olmasına rağmen daha önceki dönemde kullanılanların kendileri ya da metabolitleri halen canlı dokularda tespit edilmiştir. Genel olarak en kirli bölge, endüstri bölgesi olan Sarayköy bölgesidir. Şaşırtıcı olarak referans bölge olduğu düşünülen Işıklı Gölü örneklerinin öngörüldüğü kadar temiz

olmadığı, diğer iki istasyon kadar olmasa da yine de önemli seviyede pestisit kalıntısı içeriği tespit edilmiştir. Ayrıca bu bölgeden temin edilen balıkları tüketen insanlarda OCP maruziyetinin analizi yapıldığında maruz kalınabilecek miktarların toksikolojik risk sınırlarının altında kaldığı belirlenmiştir. (Karaca, 2010)

Mogan Gölü'nde organoklorlu pestisit kirlenmesinin saptanması amacıyla, Mogan Gölünü besleyen derelerden 4 , Mogan Gölü'nden 5 olmak üzere toplam 9 örnekleme noktası seçilmiş ve bu noktalardan Şubat - Ağustos 2006 tarihleri arasında her ay su örneği alınarak 17 adet organoklorlu pestisit tayini yapılmıştır. Numunelerin analizlerinin sonucunda elektron yakalama dedektörlü gaz kromatografi cihazı kullanılarak okuma yapılmıştır. Yapılan çalışmada gölde ve gölü besleyen su kaynaklarından çalışılan 50 su örneğinin % 96'sında $0,03 \pm 0,01$ µg/kg heptaklor, % 28'inde $0,13 \pm 0,02$ µg/kg 4,4' -DDT, % 12'sinde $0,44 \pm 0,03$ µg/kg metoksiklor, % 6'sında $0,032 \pm 0,004$ µg/kg endosülfan 2, % 4'ünde $0,040 \pm 0,003$ µg/kg endosülfan sülfat, % 2'sinde $0,022 \pm 0,001$ µg/kg alfa- BHC, % 2'sinde $0,028 \pm 0,001$ µg/kg delta-BHC, % 2'sinde $0,150 \pm 0,008$ µg/kg endrin ve % 2'sinde $0,070 \pm 0,004$ µg/kg endrin aldehit tespit edilmiştir. (Öztürk, 2009)

Konya'da marketlerde satılan balık türlerindeki organoklorlu pestisit kalıntılarının belirlenmesi amacıyla bir çalışma yapılmıştır. Kalıntıları araştırılan organoklorlu pestisit türlerinden endosülfan dışındakilerin kullanımı, kalıcılıkları nedeniyle ülkemiz dahil birçok ülkede yıllar önce yasaklanmıştır. İncelenen 18 balık türünün hepsinde (alabalık, barbunya, çinekop, çipura, deniz levreği, istavrit, kaya, kefal, kırlangıç, kuzu, mercan, mezgit, palamut, sardalya, ithal uskumru, yerli uskumru, uzun levrek ve zargana) de organoklorlu pestisit kalıntılarının varlığı belirlenmiştir. 14 organoklorlu pestisit kalıntısı alabalık, istavrit ve palamut dışında incelenen bütün balık türlerinde tespit edilmiştir. Kalıntı miktarlarının araştırıldığı bu balık türlerinde en fazla pestisit miktarına; sırasıyla uskumru yerli, uskumru ithal, çipura, mercan ve istavrit'te rastlanmıştır. Araştırılan 14 organoklorlu pestisitten aldrinin palamut'ta; dieldrin, endrin, Endosülfan, p-p'-DDT ile p-p'-DDE'nin istavrit'te; heptaklor'un yerli uskumru'da; heptaklor epoksit, HCH'nin ithal uskumru'da; Endosülfan'ın zargana'da; HCH'nin mercan'da ve p-p'-DDD'nin ise çinekop'ta en yüksek kalıntı limit değerine

sahip olduğu tespit edilmiştir. Bulunan bu en yüksek kalıntı limit değerlerine rağmen, incelenen tüm balık türlerindeki organik klorlu pestisit kalıntı miktarlarının, WHO/FAO'nun maksimum residüel limitlerinin altında olduğu tespit edilmiştir. (Ağca,2006)

Karadeniz Bölgesi'nde tarımsal zararlılarla mücadelede yaygın olarak kullanılan, maneb ve karbaril aktif maddesi içeren pestisitlerin, gökkuşuğu alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*) yavrularına olan toksik ve histopatolojik etkileri üzerine çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmada, maneb konsantrasyonu 0,10-2,00 mg/l, karbaril konsantrasyonu 0,20-3,90 mg/kg arasında değişen test çözeltileri kullanılmıştır. Manebin testlerde kullanılan gökkuşuğu alabalıklarının (3,27±0,9 g) 24, 48, 72 ve 96 saat sonunda % 50'sini (LC50) öldürdüğü konsantrasyonlar sırasıyla 1,19±0,12, 1,04±0,11, 0,92±0,12 ve 0,81±0,14 mg/kg olarak belirlenmiştir. Ortalama ağırlıkları 4,32±1,1 g olan gökkuşuğu alabalıklarının kullanıldığı testlerde karbarilin, balıkların 24, 48, 72 ve 96 saat sonunda % 50'sini (LC50) öldürdüğü konsantrasyonlar ise 2,52±0,71, 2,16±0,63, 1,71±0,46 ve 1,39±0,15 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Maneb konsantrasyonu; 1,30 mg/kg ve karbaril konsantrasyonu; 2,60 mg/kg olan test çözeltilerinde tutulan gökkuşuğu alabalıklarının 6 saatlik süre sonunda ölmeye başladıkları gözlenmiştir. Solungaçlarda ayrıca, yaygın şekilde anormal hücre artışı gözlenmiştir. Balıkların karaciğer, dalak ve böbrek dokularında sıvı birikimi, dalak ve böbrekteki melanomakrofaj merkezlerinde artış ve bu organların bazı kısımlarında nekrotik odaklar tespit edilmiştir. Bu belirtilerin hiçbiri kontrol grubu balıkların dokularında görülmemiştir. (Boran, 2009)

Köyceğiz Lagün Sistemi'nde, Ekim 1992-Şubat 1994 tarihleri arasında yapılan alan çalışmalarında sistemden alınan su, sediment, plankton, yengeç (*Callinectes sapidus*) ve bazı balık örneklerinde (*Cyprinus carpio*, *Capoeta capoëia*, *Gambusia affinis*, *Oreochromis mossambica*, *Liza ram ada*, *Liza saliens*, *Chelon labrasus* ve *Anguilla anguilla*) pestisit kalıntı analiz çalışmaları yapılmıştır. Su ve plankton numunelerinde ölçülebilecek düzeyde pestisit kalıntı miktarına rastlanmamıştır. Organoklorlu pestisitlerden sedimentte α -HCH (62,06 mg/kg), β -HCH (146,08 mg/kg), γ -HCH (9,00 /mg/kg), aldrin (23,00 mg/kg) ve endrin (5,00 mg/kg); yengeçte α -HCH (0,48 mg/kg), β -HCH (0,58 mg/kg), γ -HCH (2,60 mg/kg), aldrin (0,42 mg/kg) ve endrin (1,80 mg/kg)

Cyprinus carpio 'da, DDT (2,00 mg/kg), dieldrin (2,13 mg/kg), α -HCH (11,30 mg/kg), β -HCH (11,50 mg/kg), γ -HCH (5,48 mg/kg), aldrin (3,00 mg/kg) ve endrin (36,00 mg/kg) ; Capoeta capoetâda dieldrin (2,00 mg/kg), α -HCH (18,60 mg/kg), β -HCH (12,90 mg/kg), γ -HCH (6,75 mg/kg), ve endrin (3,20 mg/kg) ; *Gambusia affinis*'de DDT (4,80 mg/kg), dieldrin (25,00 mg/kg), α -HCH (8,30 mg/kg), β -HCH (3,67 mg/kg), γ -HCH (3,75 mg/kg), aldrin (7,50 mg/kg) ve endrin (25,00 mg/kg); *Oreochromis mossambica*'öa DDT (30,00 mg/kg), α -HCH (19,10 mg/kg), β -HCH (22,70 mg/kg), γ -HCH (35,90 mg/kg), aldrin (7,70 mg/kg) ve endrin (39,00 mg/kg) ; L/za ramadâda DDT (10,00 mg/kg), dieldrin (2,00 mg/kg), α -HCH (18,80 mg/kg), β -HCH (22,20 mg/kg), γ -HCH (26,30 mg/kg) ve endrin (57,00 mg/kg) ; L/za saliens'de γ -HCH (3,00 mg/kg), aldrin (0,30 mg/kg) ve endrin (1,00 mg/kg) ; *Chelon labrasus*'da β - HCH (0,70 mg/kg), γ -HCH (5,33 mg/kg) ve aldrin (5,00 mg/kg) ; *Anguilla anguilla*'da DDT (2,00 mg/kg), dieldrin (0,40 mg/kg), β -HCH (17,00 mg/kg), γ -HCH (5,00 mg/kg) ve aldrin (0,60 mg/kg) kalıntıları saptanmıştır. Ayrıca pestisitlerin laboratuvar şartlarında balıklar üzerine toksik etkilerini belirlemek amacıyla yapılan toksisite deneyinde *Gambusia affinis* için metil parathion'un, endosulfan'ın ve cypermethrin'in 48 saatlik LC50 değerleri sırasıyla 1251,87 mg/kg; 0,74 mg/kg ve 4,96 mg/kg olarak tespit edilmiştir. (Çalışkan, 1996).

Endosulfan, malathion, deltametrin ve karbosulfan gibi çeşitli pestisitlerin subletal derişimlerinin sivrisinek balığının (*Gambusia affinis*) solungaç, karaciğer ve barsaklarındaki histopatolojisi üzerine etkisini belirlemek amacıyla bir çalışma yapılmıştır. Pestisit uygulanan balıkların solungaçlarında birtakım histopatolojik lezyonlar saptanmıştır. Endosulfan ve karbosulfan uygulanan balıkların solungaçlarında, bunlardan farklı olarak aneurizm gözlenmiştir. Bu çalışmada endosulfan, malathion, deltametrin ve karbosulfan uygulanan balıkların karaciğer dokuları hemen hemen benzer histopatoloji özelliği göstermişlerdir. Pestisit gruplarının ve derişimlerinin farklı olmasından kaynaklanan herhangi bir patolojik lezyona ulaşılmamıştır. Barsak dokusunun histolojik incelenmesi sonucunda, her dört grup pestisit ortak olarak lamina propriadan villüslerin içerisine doğru mononuklear lökosit ve eozinofil infiltrasyonuna neden olduğu saptanmıştır. Villüslerin dilatasyonu da her dört grup pestisitte farklı derişimler ve farklı sürelerde meydana gelmiştir. Pestisitlere maruz

bırakılan balıkların barsağında nadir olarak gözlenen atrofi, ödem, nekroz gibi değişikliklere yüksek derişimlerde uzun sürede rastlanmıştır (Satar, 2002).

Meriç Deltası'ndaki OCP kirliliğinin araştırılması amacıyla, Mayıs 2002- Ağustos 2003 tarihleri arasında deltanın farklı noktalarından yüzey suyu, sediment ve balık (*Cyprinus carpio*) numuneleri toplanarak analiz edilmiştir. Çalışma 20 farklı OCP çeşidinin deltaya yayılmış olduğunu ve seviyelerin balıklarda sudan ve sedimentten daha yüksek olduğunu meydana çıkarmıştır. Bu durumun nedeni olarak, OCP'lerin sudaki düşük çözünürlükleri ve biyolojik birikim yapma özellikleri gösterilebilir. Çalışmalar sonucunda HCH izomerlerinden α -HCH'nin değerleri 319.5- 968.15 ng/g aralığında, β -HCH'nin ki ise 397.5-876.4 ng/g aralığında belirlenmiştir. Analiz edilen bütün balık numunelerinde p,p'-DDT seviyeleri, p,p'-DDE seviyelerinden yüksek olarak ölçülmüştür. Bu durum ortama yakın zamanda DDT girişinin olduğunu kanıttır. Yukarıda sayılan 4 OCP çeşidinin yanı sıra β -endosulfan, heptaklor epoksit ve endrin keton çalışma alanında yaygın olarak rastlanan diğer OCP'ler olmuştur. Bu çalışma Meriç Deltası'nın OCP'ler ile düşük seviyelerde kirlendiğini ortaya konulmuştur (Erkmen ve Kolonkaya 2006).

Kahramanmaraş'ta bulunan Sir Baraj Gölü'nde, insanlar tarafından tüketilen ve farklı beslenme davranışları olan 4 balık türünde (*Acanthobrama marmid* (akçapak balığı), *Cyprinus carpio* (sazan), *Chondrostoma regium* (karaburun balığı) ve *Silurus glanis* (yayın balığı)) organoklorlu pestisitlerin, poliklorlu bifenillerin ve polibromlu bifenil eterlerin kalıntı seviyeleri araştırılmıştır. Araştırılan balık çeşitlerinin hepsinde baskın kirlenici olarak DDT'ler tespit edilmiştir. Özellikle p,p'-DDE toplam DDT'lerin %90'ı dolaylarında bulunmuştur. Yayın balığında OCP konsantrasyonları, pisikivor (balıkla beslenen) beslenme biçimleri ve yüksek yağ içeriklerine dayalı olarak diğer türlerden daha yüksek değerde bulunmuştur. Karaburun balığında ise herbivor beslenme biçimine bağlı olarak seviyeler diğer türlerden daha düşük tespit edilmiştir. Ayrıca yayın balığında ve sazanda OCP'lerin kas dokusunda karaciğere göre daha yüksek oranda birikim gösterdiği, karaburun balığında ise p,p'-DDT dışındakilerin karaciğerde kastan daha yüksek oranda biriktiği belirlenmiştir (Erdoğan et. al. 2005).

Tibet Platosu'ndaki uzak dağ göllerinde yapılan çalışmada, balık kaslarında organoklorlu pestisit miktarları araştırılmış ve Σ HCH, Σ DDT ve Σ HCB seviyeleri sırasıyla 0.13–2.6 ng/g, 0.78–23 ng/g, 0.31–3.2 ng/g yağ ağırlık olarak belirlenmiştir. Ayrıca çalışılan balık numunelerinde, solungaçlarda daha fazla yüzey alanına sahip olmalarına bağlı olarak daha fazla emme olduğu tespit edilmiştir. Balığın bu bölgelerinde OCP birikiminin daha yüksek düzeylerde olduğu gözlenmiştir (Ruiqiang et al. 2007).

Alp Dağları'ndaki göllerden temin edilen balık örnekleri üzerinde yapılan araştırmada, yarı-uçucu organoklorlu bileşiklerden yüksek oranda etkilendikleri belirlenmiştir. Dağların güney yamacında yaşayan balıklarda kuzey yamacında yaşayanlara göre daha fazla toksik madde biriktiği ve oksidatif stres semptomlarının daha fazla görüldüğü tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmada enlemler ile ana kirletici olan p,p'-DDE arasında ilişki olduğu bulunmuştur. Batıya gidildikçe p,p'-DDE miktarında da artma gözlenmesine rağmen yükseklik ile organoklorlu kirleticilerin birikim miktarları arasında ilişki tespit edilememiştir. Ayrıca PCB'lerin birikimi ile p,p'-DDE arasında korelasyon bulunmuştur. Her ikisinin miktarı da paralel olarak birlikte artmıştır (Hofer et al. 2001).

Tayland'da Songkhla Gölü'nde yapılan bir çalışmada balıklardaki DDT kalıntı miktarları araştırılmıştır. Tayland'da DDT, 1950'li yıllarda hem sıtmaya hem de tarım zararlılarına karşı kullanılmıştır ve 1994 yılında kullanımı yasaklanmıştır. Çalışmada 4 türden (*Scatophagus argus*, *Protosus canius*, *Channa striata* ve *Zonichthys nigrofasciata*) 113 balık numunesinde, p,p'-DDT, p,p'-DDE, ve p,p'-DDD miktarlarına bakılmıştır. Farklı bölgelerden alınan balıklarda DDT miktarı ortalamaları 33 ile 170 ng/g yağ ağırlığı aralığında tespit edilmiştir (0,086±7.7 ng/g taze ağırlık). Bu değer insanların tükettiği su organizmaları için Tayland'da önerilen en çok değer altındadır (5000 ng/g taze ağırlık). Bu göreceli olarak düşük sonucun, yüksek buharlaşmaya ve parçalanma hızına neden olan yüksek sıcaklık ve güneş ışınlarına maruz kalmaktan kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Ayrıca gölün canlı sayısı bakımından zengin olması da DDT'nin çok fazla organik madde içinde yayılmasına ve daha çok parçalanmaya

uğramasına sebep olduğundan, miktarının düşük bulunmasının bir sebebi olarak görülmüstür (Kumblad et al. 2001).

Kuzey doğu akdeniz’de (mersin körfezi) deniz suyu, sediman ve biyotada organik klorlu pestisit kirlilik düzeyinin araştırılması amacıyla; belirlenen 5 ayrı noktadan (Deliburun, Deliçay, Liman, Mezitli ve Tisan), Mart 2008-Mart 2009 tarihleri arasında 4+1 mevsimsel değişimi kapsayacak şekilde alınan deniz suyu, yüzey sedimanı ve biyota (*Patella sp. ve Liza ramada*) numuneleri üzerinde çalışılmıştır. Genel olarak deniz suyu, yüzey sedimanı ve *Patella sp.* numunelerinde en yüksek konsantrasyon Deliburun istasyonunda tespit edilmiştir. Farklı mevsimlerde alınan deniz suyu numunelerinde belirlenen organik klorlu pestisit konsantrasyonları 0,012 ppb-0,031 ppb aralığında bulunmuştur. *Patella sp.* numunelerinde saptanan organik klorlu pestisit konsantrasyonları değerlendirildiğinde en yüksek konsantrasyon 3,248 ppb ile kontrol ilkbahar mevsiminde, en düşük konsantrasyon ise 2,840 ppb ile yaz mevsiminde olduğu belirlenmiştir. Çalışmada Körfez’i temsil edecek şekilde örnekleme yapılan *Liza ramada* numunelerinin kas ve karaciğer dokularında tespit edilen organik klorlu pestisit konsantrasyonları değerlendirilmiştir. Buna göre kas en düşük konsantrasyon 0,798 ppb değer ile ilkbahar’da, en yüksek konsantrasyon 1,557 ppb olarak kontrol ilkbahar mevsiminde tespit edilmiştir. *Liza ramada* karaciğer dokuları ortalama organik klorlu pestisit konsantrasyonları açısından değerlendirildiğinde, en düşük konsantrasyon 2,975 ppb değer ile ilkbahar’da, en yüksek konsantrasyon 4,271 ppb olarak kontrol ilkbahar mevsiminde elde edilmiştir. Kontrol noktası olarak seçilen Tisan’da saptanan ortalama organik klorlu pestisit konsantrasyonu örnekleme yapılan ve karasal kirliliğin etkisini belirlemek için seçilen 4 noktadan daha düşük bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen bulgularla, Mersin Körfezi’nden alınan deniz suyu yüzey sedimanı ve biyota neklerinde tespit edilen organik klorlu pestisit konsantrasyonunun örnekleme noktalarında ve örnekleme yapılan mevsimlerde farklılık gösterdiği belirlenmiştir. *Liza ramada* numunelerinin kas dokusunda saptanan organik klorlu pestisit konsantrasyonunun karaciğer dokusundan daha düşük olduğu tespit edilmiştir (nal, Kumbur 2010).

Yunanistan'daki Nestos Nehri'ndeki tatlı su kefallerinin (*Leuciscus cephalus*) kas ve karaciğerlerinde ve bıyıklı balıkların kaslarında (*Barbus cyclolepis*) organoklorlu bileşikler araştırılmıştır. PCB'ler kaslarda, DDT'ler ise karaciğer dokularında baskın kirletici rol aldıkları tespit edilmiştir. Araştırılan organoklorlu pestisitlerden sadece p,p'-DDD, p,p'-DDE ve α,β,γ -HCH tespit edilmiştir. Belirlenenlerin ortalaması da 30.71 ng/g yaş ağırlık olarak bulunmuştur. Bu değerler önerilen limitlerin altındadır (Christoforidis et al. 2008).

Orta Adriyatik Denizi'ndeki bazı yenilebilir deniz canlılarında organoklorlu pestisit seviyelerinin tespiti için araştırma yapılmıştır. Akdeniz Midyesi, Norveç Istakozu, Kırmızı Tekir Balığı, Mürekkep Balığı, Uçan Kalamar, Hamsi Balığı, Sardalya Balığı ve Uskumru Balığı; yaşam alanları, beslenme alışkanlıkları, tropik seviyeleri ve İtalyanların beslenmelerindeki önemleri göz önünde bulundurularak elde edildi. Suyu süzerek beslenen canlılar olan midyeler su kirliliğini, bentik türler olan kırmızı tekir balığı ve Norveç Istakozu sediment kirliliğini belirlemek için kullanılmıştır. Mürekkep balığı dışındaki türlerde, en yüksek konsantrasyonda rastlanan OCP'ler DDT'nin metabolik ürünleri olan p,p'-DDE ve p,p'-DDD'dir. DDE'nin DDT'ye göre yüksek miktarlarda tespit edilmesi, kirleticilerin biyolojik dönüşüm hızının balıklarda oldukça fazla olduğunun göstergesidir. Hiçbir canlı türünde ölçülen değerler İtalya'da belirlenmiş olan limit değerlerinin üzerinde bulunmamıştır (Perugini et al. 2004).

Avustralya'daki Densu havzasında bulunan balık türleri üzerinde 14 organoklorlu pestisit (gamma-HCH, delta-HCH, heptachlor, aldrin, gammachlordane, p,p'-DDE, alpha-endosulfan, dieldrin, endrin, endrin-aldehyde, endosulfan-sufate, p,p'-DDT, endrinetone ve methoxychlor) türünün varlığı araştırılmıştır. Belirlenen bölgelerden 6 balık türüne (*Heterotis niloticus*, *Channa obscura*, *Hepsetus odoe*, *Tilapia zilli*, *Clarias gariepinus* ve *Chrysichthys nigrodigitatus*) ait numuneler temin edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda GC'de geri kazanımları % 80-96 oranında elde edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda OCP kalıntı miktarları 0.3 ile 71.3 arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu değerlerin de Avustralya Maksimum Kalıntı Limitleri (MRL) altında olduğu tespit edilmiştir (Afful et. al. 2010)

İtalya'da Campania Bölgesinde bulunan bir balık türü olan *Anguilla anguilla* üzerinde poliklorlu bifeniller ve organoklorlu pestisit miktarları araştırılmıştır. Numunelerin kas dokuları üzerinde yapılan çalışma sonucunda, poliklorlu bifenillerin yanında DDT, Dieldrin ve HCB bulunduğu da belirlenmiştir. Organoklorlu pestisitlerden DDE tüm numunelerde yüksek konsantrasyonda, DDT ise numunelerin yaklaşık %93,3 'ünde tespit edilmiştir. Analizler sonucunda elde edilen kalıntı düzeyleri diğer ülkelerde yapılan çalışmalarla benzer düzeyde olduğu anlaşılmıştır. Tespit edilen OCP seviyeleri insan sağlığı için toksikolojik risk oluşturabilecek standartların altında bulunmuştur (Ferrante et. al. 2010).

Van Gölü'nden alınan numuneler üzerinde poliklorlu bifeniller ve organoklorlu pestisitler araştırılmıştır. Numuneler 3 çeşit balık türü (*Alburnus tarichi*, *Capoeta capoeta*, *Cyprinus carpio*) ve midye'den oluşmaktadır. Yapılan analizler sonucunda *Alburnus tarichi* (56.57 ng/g \pm 22.18 ng/g) ve *Capoeta capoeta* (27.6 ng/g ve 36.45 ng/g)'da Gamma-HCH; *Alburnus tarichi* (24.95 ng/g \pm 4.42 ng/g) ve midye (101.25 ng/g ve 129.44 ng/g)' de Beta-HCH; *Alburnus tarichi* (14.4 ng/g) ve midye (181.25 ng/g)'de HCB; *Alburnus tarichi* (87.13 ng/g \pm 32.23 ng/g) , *Cyprinus carpio* (304.82 ng/g \pm 100.76 ng/g) ve midye örneğinde 149.31 ng/g) 4,4-DDE; *Alburnus tarichi* (19.46 ng/g) ve *Capoeta capoeta* (60.16 ng/g) PCB pestisitlerine rastlanmıştır. (Aksoy, et. al. 2011)

Hong-Kong'un güney sularındaki Bambu Köpekbalıkları'nın (*Chiloscyllium plagiosum*) spiti için araştırma yapılmıştır. Kaslar üzerinde yapılan bu çalışmada OCP kalıntılarının miktarına bakılmıştır. Kaslarda toplam DDT'lerin konsantrasyonu 0,602-23,55 ng/g aralığında ve ortalaması 1,109 ng/g olarak tespit edilmiştir. p,p'-DDE baskın metabolik ürün olduğu belirlenmiştir. Diğer OCP'lerin seviyeleri düşük bulunmuştur. Ayrıca p,p'-DDE kalıntı miktarıyla köpek balığının ağırlığı arasında korelasyon olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak bu balıkların tüketilmesinin insan sağlığı açısından büyük bir risk taşımadığına ulaşılmıştır (Cornish et al. 2007).

Adriyatik Denizi'ndeki Lesina Lagünü'nden elde edilen yılan balıklarının (*Anguilla anguilla*) kaslarında DDT'lerin tespiti için çalışma yapılmıştır. DDT'lerden sadece p,p'-

DDE ve p,p'-DDT'ye ulaşılmıştır. Bunların konsantrasyonları da sırasıyla 19.2 ve 3.0 ng/g yaş ağırlık olarak belirlenmiştir. DDE oranının bu kadar yüksek oluşu, ortama DDT girişinin uzun süre önce olduğunu göstermektedir. Bu değerler maksimum kalıntı limit değerlerinin oldukça altındadır (Storelli et al. 2007).

Güney İtalya'daki Napoli Körfezi'nden temin edilen 10 deniz canlısı türünün tüketilen bölgelerinde OCP kalıntılarının varlığı analiz edilmiştir. DDT'lerin toplam konsantrasyonlarının belirleme limiti ile 2095.5 ng/g aralığında, toplam HCH'lerin ise belirleme limiti ile 165.4 ng/g aralığında olduğu belirlenmiştir. p,p'-DDE en çok görülen DDT metabolik ürün olmuştur. Bu çalışmada DDT'ler ve HCH'ler için bulunan değerler, yenilebilir deniz canlıları için belirtilen en çok kalıntı seviyesinin altında tespit edilmiştir (Naso et al. 2005).

İzmir ve Aliğa Körfezi'nde mevsimsel olarak avlanan bazı ekonomik balık türlerinde OCP kalıntı seviyelerinin tespiti amacıyla çalışma yapılmıştır. Çalışma için 4 balık türü (Barbun, Çipura, Kefal, Dil Balığı) mevsimsel olarak toplanıp analiz edilmiştir. Analiz edilen bütün numunelerde bir DDT metabolik ürünü olan DDE'ye rastlanmıştır. Bu durum buradaki kirliliğin nedeninin yeni kirletici girişinden değil eski kirlenmelerden kaynaklandığını göstermektedir. Çalışma ayrıca balıklardaki birikimlerin yaş ve yağ oranıyla bağlantılı olarak arttığını göstermektedir. Mevsimsel değişimlere bakıldığında ise genel olarak kış ve ilkbahar mevsimlerinde kalıntı düzeylerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Uluocak ve Özdemir 2005).

3.MATERYAL-METOT

3.1 Materyal

Bu araştırmada kullanılan numuneler Yukarı Sakarya Havzası'ndan; sonbahar, kış, ilkbahar ve yaz mevsimlerinde alınmıştır. Alınan balık örneklerinde organoklorlu pestisitlerin varlığı ve seviyeleri araştırılmıştır. Numuneler *Carassius gibelio* (Bloch) ve *Cyprinus carpio* olmak üzere 2 türden elde edilmiştir.

3.1.1. Gümüşi Havuz Balığı (*Carassius gibelio* (Bloch))

Asya kökenli olan *Carassius gibelio*, çeşitli yollarla Avrupa ülkeleri ve yurdumuza yayılan, omnivor beslenme özelliğine sahip bir tatlısu balığı türüdür (Specziar et.al., 1997). Yurdumuzun birçok doğal ve baraj gölleri ile göletlerinin balıklandırılması sırasında istem dışı içsulara karışan bu tür, sahip olduğu yüksek üreme kapasitesi ile birçok gölde baskın hale gelmiştir.

Gümüşi havuz balığı istilacı bir balık türüdür ve doğal balık toplulukları için zararlı bir balık türü olarak bilinir (Kalous, L. et al., 2004). Bu balık, durgun, yavaş akışlı sularda kolaylıkla baskın balık türü olabilir ve bütün ekosistemdeki nutrient akışını değiştirebilir. Gümüşi havuz balığı ayrıca diğer bazı doğal balık türleri (kızılkanat (*Scardinius erythrophthalmus*) ve eğrez (*Vimba vimba*)) için kuvvetli bir rekabetçi olabilir.



Resim 3.1. Gümüşi Havuz Balığı (*Carassius gibelio* (Bloch))

3.1.2. Sazan Balığı (*Cyprinus carpio*)

Sazan (*Cyprinus carpio*), sazangiller (*Cyprinidae*) familyasına adını veren tatlısu balığıdır. Göllerde ve yavaş akan derelerde yaşarlar. Uzun gövdeli ve solucan, böcek larvaları, bitkilerle beslenen bir dip balığıdır. Boyu 1,5 metre , ağırlığı 35 kg olanları vardır. Türkiye’de Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi haricinde her yerde bulunur. Anayurdu Asya'dır.

12. yüzyıldan sonra, Avrupa ve Amerika'nın tatlı sularında üretilmiştir. Suni balıkçılıkta önemli bir yere sahiptir. Her ısıdaki suda yaşam alanı bulur. 3-30 °C arasındaki sularda bulunur. Aşırı soğuklarda toplu halde çamura gömülerek kış uykusuna yatma eğilimi gösterirler. Kuyruğunu çeneleri arasına sıkıştırır, bıraktığında zemberek gibi boşanarak 3-5 metre sıçrayarak ilerleyebilme özelliğine sahiptirler.

Pullu ve pulusuz olmak üzere çeşitleri vardır. Pullu türlerinde iri pullar bulunur. Renk ve biçimleri yaşadıkları ortama göre değişiklik gösterir. Genellikle sırtı koyu yeşil, yanları ve karın altı yeşilimtrak kahverengi rengindedir. Üst çenelerinden dört bıyık sarkar. Bıyıkları dokunma organı gibi görev yapar.

Dipleri karıştırarak suyu bulandırır, çevik ve hareketli, sürüyle dolaşan balıklardır. Nisan-Haziran ayları arasında yumurtlarlar. Sazanların 100 yıl kadar yaşadığı söylene

de, ömürleri normal şartlarda ortalama 40-50 yıl kadardır. Etçil-otçul beslenme özelliği gösteren sazanlar bitkisel proteinleri hayvansal proteinlere dönüştürerek insan beslenmesinde önemli bir yere sahiptir (İnt. Kyn. 1).



Resim 3.2. Sazan Balığı (*Cyprinus carpio*)

3.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Rotary evaporatör
- Desikatör
- Ayırma hunisi (2 lt'lik)
- Cam huni
- Cam kromatografi kolonu (250x12 mm)
- Genel laboratuvar malzemeleri
- Gaz kromatografisi (GC), HP Agilent 7890 N
- ECD dedektör
- Gaz kromatografi kolonu, Agilent HP-5 kapillar kolon; uzunluk: 30 m, iç çap(id): 0,32 mm, film kalınlığı 0,25 µm.
- Etüv
- Hassas Terazî
- Soxhlet cihazı
- Evaporatör

Kullanılan Kimyasallar ve Ayıraçlar

Bu çalışmada pestisitlerin seviyelerinin belirlenmesi için kullanılan kimyasal maddelerin tümü kromatografik saflıktadır (Sigma Aldrich, Merck, Lab Scan).

- n-Hekzan
- Aseton
- Diklorometan
- Dietil eter
- Florisil (60–100 mesh) Florisil 180 °C’ de 12 saat etüvde aktive edildi.
- Petrol eteri
- Susuz sodyum sülfat (Na_2SO_4)
200 °C’de 2 saat bekletilerek aktive edildi.
- NaCl
- Filtre kağıdı, Whatman no. 4
- Cam pamuğu

Referans Pestisit Standartı

Bu çalışmada kullanılan referans organoklorlu pestisit standartları 10 ng/ μl ’lik hazır çözelti halinde Dr. Ehrenstorfer firmasından sağlanmıştır.

3.3. Kullanılan Metot

Pestisitlerin yağ içeren dokulardan ayrılması için birçok farklı metot kullanılmaktadır. Organoklorlu pestisitlerin ekstraksiyonunda da hekzan, eter, aseton, alkol veya karışımları kullanılarak gerçekleştirilen Soxhlet ekstraksiyonu en yaygın kullanılan yöntemdir. Bundan başk santrifüj etme, ultrasonik ve süperkritik sıvı ekstraksiyonu gibi yöntemler de kullanılmaktadır. Bu bahsedilen ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen ekstraktların analize başlanmadan önce yıkanması (clean-up) gerekmektedir. Genel olarak ham ekstraktların yıkanması için kullanılan yöntem, içine florisil, alumina, silika jel alumina ve silika jel karışımı vb. emici maddeler konulmuş kromatografik

kolonlardır. Kolonlardan akıtılan süzücülerde metotlara göre farklılıklar göstermektedir (Lambropoulou and Albanis 2007).

Balık örneklerin analizinde tüm dünyada kabul gören ve uygulanan Çevre Koruma Ajansı'nın (EPA), katı ortamlardan organoklorlu bileşiklerin analizi için önerdiği metotlar kullanılmıştır (EPA 8081a, EPA 3540, EPA 3600). Bu yöntemin özellikle seçilmesinin amacı, organoklorlu bileşiklerin tayininde hassas olmasıdır. Elektron yakalama dedektörlü gaz kromatografisi organoklorlu pestisitlerin varlıklarının ve miktarlarının tayininde kullanılmıştır.

Balıklardan Örnek Alımı ve Ekstraksiyonu

Balıklar Yukarı Sakarya Havzasında belirlenen istasyonlardan alınmıştır. Alındıkları anda göldeki su sıcaklığı ve hava sıcaklığı kaydedilmiştir. Balıkların çatal boyları ve ağırlıkları göllerden alındıktan hemen sonra ölçülmüştür ve kaydedilmiştir. Balıklar analiz edilene kadar -20°C 'de saklanmıştır. Analiz edilmeden önce $+4^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta çözünmeye bırakılmıştır. Kas örnekleri balığın operkulum ile dorsal yüzgeçleri arasındaki bölgeden alınmıştır. Alınan kas doku homojenize edildikten sonra 10 gramı tartılarak analiz için kullanılmıştır.

Bu 10'ar gramlık kas dokuları homojenizatörde 30000 devir/dakikada, homojen bir karışım elde edilmesi göz önünde bulundurularak, 5 dk boyunca homojenize edilmiştir. Homojenize edilen her bir karışımdan 10g, 2 kez tartılmıştır. Aynı karışımdan tartılan her iki 10'ar gramlık örnek yöntemin geri kalan kısmına tabi tutulmuştur. Böylelikle numuneler çalışılmıştır. Homojenizasyonun verimliliğinin artırılması amacıyla homojenizasyon sonrasında, örneklere 50 g susuz Na_2SO_4 eklenmiştir ve toz elde edilene kadar iyice karılmıştır.

Homojenize edilen örnekler Soxhlet cihazına yerleştirilmiş ve 5 saat boyunca 150 mL n-hekzan:aseton karışımı ile ekstrakte edilmiştir. Kullanılan karışımların oranı 10:90 (v:v)'dir. Alınan ekstraktlar süzülüp, evaporatör kullanılarak hacimleri 1 mL ye düşürülmüştür.

Elde edilen konsantre edilmiş ekstraktın tamamı istenmeyen maddelerden arındırmak amacıyla 30 cm uzunluğundaki ve 1 cm çapındaki, kullanılmadan önce n-hekzan ile yıkanmış cam kolona 180 °C de 12 saat aktive edilmiş florosil ve üzerine de 2 cm yüksekliğinde susuz Na₂SO₄ konulmuştur. Susuz Na₂SO₄ örneğin içinde kalmış olan suları tutarak örnekten ayırmak amacıyla kullanılmıştır. Daha sonra kolonun içindeki florosile tutunmuş olan bileşikler ilk olarak n-hekzan: dietil eter (94:6, v:v) ve ardından yine n-hekza: dietil eter (50:50, v:v) ve (85:15, v:v) akıtılarak toplanmıştır. Toplanan süzütünün hacmi evaporatörde 2 mL'ye ve azot gazı akışı ile 1 mL ye düşürülmüştür. İç standartlar eklendikten sonra gaz kromatografi cihazına verilmiştir (Therdteppitak ve Yammeng 2003).

3.4. Kromatografik Analiz Koşulları

Hazırlanan balık numuneleri, içerdikleri organoklorlu pestisitlerin belirlenmesi ve miktarlarının tayin edilebilmesi amacıyla HP Agilent 7890 ECD dedektörlü gaz kromatografisi cihazına verilmiştir (Resim 3) Cihazın koşulları aşağıdaki gibidir.

Enjeksiyon bloğu sıcaklığı	: 250 °C
Dedektör sıcaklığı	: 320 °C
Kolon fırını sıcaklık programı	: 80 °C1 dk
Rampa I	: 80 °C -180 °C30 °C/dk
	180 °C5 dk
Rampa II	:180 °C -205 °C3 °C/dk
	205 °C4 dk
Rampa III	: 205 °C -290 °C10 °C/dk
	290 °C2 dk
Taşıyıcı gaz (He) akış hızı	: 47 cm / sn
Make up gaz (N2) akış hızı	: 60ml / dk
Örnek miktarı	: 1µl



Resim 3.3 Gaz kromatografi cihazı ECD dedektör (orijinal)

3.5. Pestisitlerin Geri Kazanım (Recovery) Oranlarının Belirlenmesi

Geri kazanımların hesaplanması yoluyla uygulanan metodun güvenilirliğinin belirlenmesi amacıyla uygulanmaktadır. Bu yolla araştırmacının örnekte belirlemeye çalıştığı maddenin ne kadarını belirleyebildiğini ölçme şansı vardır. Bu çalışmada geri kazanım değerlerinin hesaplanabilmesi için bakılan tüm pestisitlerden 100 ppb, örneklerin analizinde olduğu gibi 30 cm uzunlukta ve 1 cm çapında içerisine 200 °C de 12 saat aktive edilmiş florosil (8 g) ve üzerine de 2 cm (1 g) yüksekliğinde susuz Na₂SO₄ konulmuş kolona, n-hekzan: dietileter (94:6, v/v) ve ardından yine n-hekzan:dietil eter (50:50, v/v) akıtılarak verilmiştir. Geri kazanım yüzdelerinin daha sağlıklı hesaplanabilmesi için bu metod 3 kere tekrarlandı ve üçünün ortalaması alındı. Aşağıdaki yöntemle geri dönüş yüzdeleri hesaplanmıştır.

$$R = (C_t / C_e) \times 100 \text{ (Uluocak 2000).}$$

R: Geri kazanım yüzdesi

C_t: Cihazın belirlediği miktar

C_e: Eklenen miktar

Pestisitlerin miktar tayinlerinde kullanılan bir metodun güvenilir olduğunun söylenebilmesi için geri dönüş yüzdelerinin % 80 ile % 120 arasında olması gereklidir. Balık örneklerinde hesaplanan geri dönüş yüzdeleri her bir organoklorlu pestisit için Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Araştırılan pestisitlerin alıkonma zamanları (Retention time, R_t) ve geri kazanım yüzdeleri

Pestisit	R_t(dk)	% Recovery (n=3)
Alfa HCH	5,546	90±3
Beta HCH	5,799	91±8
Gama HCH	6,018	91±4
Delta HCH	6,395	87±4
Heptachlor	7,453	94±6
Aldrin	8,412	90±4
Heptachlor endo epoksit	9,957	94±7
Alfa endosulfan	11,122	91±7
Dieldrin	12,137	95±5
p,p'-DDE	12,416	96±4
Endrin	13,070	86±10
Beta endosulfan	13,594	79±8
p,p'-DDD	14,225	98±8
Endosulfan sulfat	15,557	85±13
p,p'-DDT	16,047	90±7

* Değerler tüm ölçümlerin ortalamasıdır

4. BULGULAR

Örnek alınan bölgeden 4 mevsimde aynı zamanlarda numuneler toplanmıştır. Sonbahar mevsiminin örnekleri Kasım ayında, kış örnekleri Ocak ayında, ilkbahar örnekleri Nisan ayında ve yaz örnekleri Temmuz ayında temin edilmiştir. Çalışmamız için bölgeden *Carassius gibelio* ve *Cyprinus carpio* türleri temin edilmiştir. *Carassius gibelio* (Bloch) ve *Cyprinus carpio*'nun kas dokusundan elde edilen örneklerde 17 farklı OCP'in varlığı mevsimsel olarak araştırılmıştır.

4.1. *Carassius gibelio* (Bloch)'nun Kas Dokusundaki OCP Kalıntı Miktarı

Tablo 4.2' de Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Carassius gibelio* (Bloch)'nun kas dokusunda toplam organoklorlu pestisit kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$) toplam değerleri bakımından mevsimsel olarak gösterilmiştir. Veriler incelendiğinde; Σ OCP en fazla yaz mevsiminde 1087,865 ve en az değerini de ilkbahar'da 608,672 ; Σ endosulfan ilkbahar 318,998 ve yaz 273,377 ; Σ DDT yaz 331,118 ve kış 81,525 ; Σ HCH yaz 142,341 ve ilkbahar 27,882 aralığında tespit edilmiştir.

Tablo 4.1.de Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Carassius gibelio* (Bloch)'nun kas dokusunda organoklorlu pestisit kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ayrıntılı olarak gösterilmektedir. Tablodaki verilere bakıldığında araştırılan 17 farklı OCP'den; kış, yaz ve sonbahar'da tüm OCP'ler ; İlkbahar'da Beta HCH ve Cis chlordanone dışındaki OCP'ler tespit edilmiştir. Mevsimsel olarak bakıldığında OCP'lerin ortalama kalıntı seviyeleri şu şekilde olduğu gözlenmektedir. Alfa HCH kalıntı miktarları 69,932 \pm 14,871 (Yaz) ; 47,837 \pm 26,624 (kış); 59,373 \pm 5,829 (sonbahar) ve 26,379 \pm 3,968 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ilkbahar) olarak tespit edilmiş olup mevsimler arasında değerler farklılık göstermektedir. HCB kalıntı miktarı 28,262 \pm 29,238 (kış); 29,693 \pm 21,533 (ilkbahar); 43,490 \pm 3,990 (sonbahar); 42,032 \pm 5,333 (yaz) olarak belirlenmiş olup verilerden

ilkbahar ve kış mevsimindeki değerler ile sonbahar ve yaz mevsimindeki değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Beta HCH; ilkbahar'da rastlanmamış olup en az değerini 11,260 ile kış; en fazla değerini 72,307±6,143 ile sonbaharda rastlanmıştır. Ayrıca sonbahardaki miktarı ile yaz mevsimindeki miktarının yakın olduğu görülmektedir. Cis chlordane 22,270±5,832 (sonbahar) ile 51,305±28,252 (yaz) aralığında değer alırken ilkbahar'da tespit edilememiştir. Gama HCH genel olarak düşük miktarlarda tespit edilmiş olup; 1,503±0,780 (ilkbahar) ile 3,592±1,344 (kış) aralığında gözlenmektedir. Aldrin 5,522±6,565 (yaz) ile 61,258±52,198 (kış) aralığında ve yaz ile ilkbahar'daki miktarların birbirine yakın olduğu belirlenmiştir.

CisHeptachlorepoxide 26,297±1,127 (ilkbahar) ile 82,090±44,679 (yaz) aralığında; Trans chlordane 22,183±3,122 (ilkbahar) ile 82,110±58,787 (kış) aralığında; Alfaendosülfan 101,823±42,767 (ilkbahar) ile 170,972±62,640 (sonbahar) aralığında tespit edilmiştir. Dieldrin 9,827±3,089 (ilkbahar) ile 81,787±21,280 (sonbahar) aralığında belirlenmiş olup kendi arasında sonbahar ve yaz, ilkbahar ve kış miktarları birbirlerine yakın olarak bulunmuştur. 4,4DDE 29,901±7,596 (sonbahar) ile 46,479±11,577 (ilkbahar) aralığında olup kış ve ilkbahar, yaz ve sonbahar değerleri kendi arasında benzerlik göstermektedir. Endrin 2,876±0,907 (ilkbahar) ile 45,312±9,023 (sonbahar) aralığında belirlenmiş ve ilkbahar ile kış miktarları birbirine yakın bulunmuştur. Beta Endosulfan 39,072±18,996 (kış) ile 119,622±38,257 (yaz) aralığında ve ilkbahar ile sonbahar değerleri de birbirine benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. 4,4DDD 11,762±7,251 (kış) ile 214,976±21,067 (yaz) aralığında; Endosulfansulfat 37,505±13,714 (yaz) ile 129,290±57,291 (ilkbahar) aralığında; 4,4 DDT 27,340±9,305 (kış) ile 88,871±21,136 (sonbahar) aralığında ve yaz değeri sonbahara yakın; Metoxyclor 14,080±17,419 (kış) ile 26,615±65,183 (sonbahar) aralığında tespit edilmiştir.

Ayrıca mevsimlere göre maksimum ve minimum değerlere bakıldığında; tüm mevsimlerde OCP'ler arasından Gama HCH en düşük miktarda tespit edilmiştir. Alfaendosülfan sonbahar ve kış mevsiminde en yüksek miktarda bulunan OCP olurken; İlkbahar'da Endosulfansulfat, Yaz mevsiminde ise en yüksek değer 4,4 DDD olduğu belirlenmiştir.

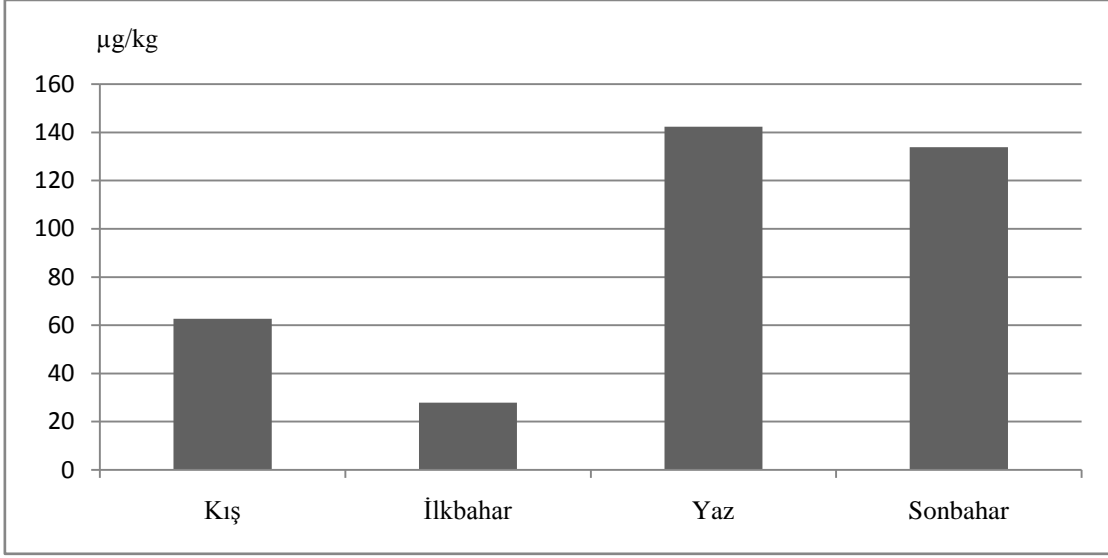
Çizelge 4.1 Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Carassius gibelio* (Bloch)'nun kas dokusunda organoklorlu pestisit kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

PESTİSİTLER	Kış	İlkbahar	Yaz	Sonbahar
Alfa HCH	47,837±26,624	26,379±3,968	69,932±14,871	59,373±5,829
HCB	28,262±29,238	29,693±21,533	42,032±5,333	43,490±3,990
Beta HCH	11,260	nd	69,205±6,741	72,307±6,143
Gama HCH	3,592±1,344	1,503±0,780	3,204±0,945	2,145±1,466
Aldrin	61,258±52,198	9,896±7,990	5,522±6,565	26,792±5,353
CisHeptaclorepoide	67,490±31,155	26,297±1,127	82,090±44,679	70,427±43,847
Trans chlordan	82,110±58,787	22,183±3,122	30,895±6,451	29,715±13,178
Alfaendosülfan	178,307±34,358	101,823±42,767	116,25±30,387	170,972±62,640
Cis chlordan	37,891±21,454	nd	51,305±28,252	22,270±5,832
Dieldrin	19,689	9,827±3,089	84,141±11,968	81,787±21,280
44DDE	42,423±11,385	46,479±11,577	26,065±17,187	29,901±7,596
Endrin	5,325±2,020	2,876±0,907	19,066±6,287	45,312±9,023
Beta Endosulfan	39,072±18,996	87,885±19,846	119,622±38,257	86,743±28,385
44DDD	11,762±7,251	27,565±38,725	214,976±21,067	43,493±38,237
Endosulfansulfat	95,217±54,732	129,290±57,291	37,505±13,714	54,159±21,891
44 DDT	27,340±9,305	62,316±9,295	90,077±13,004	88,871±21,136
Metoxyclor	14,080±17,419	24,660±34,725	25,978±57,668	26,615±65,183

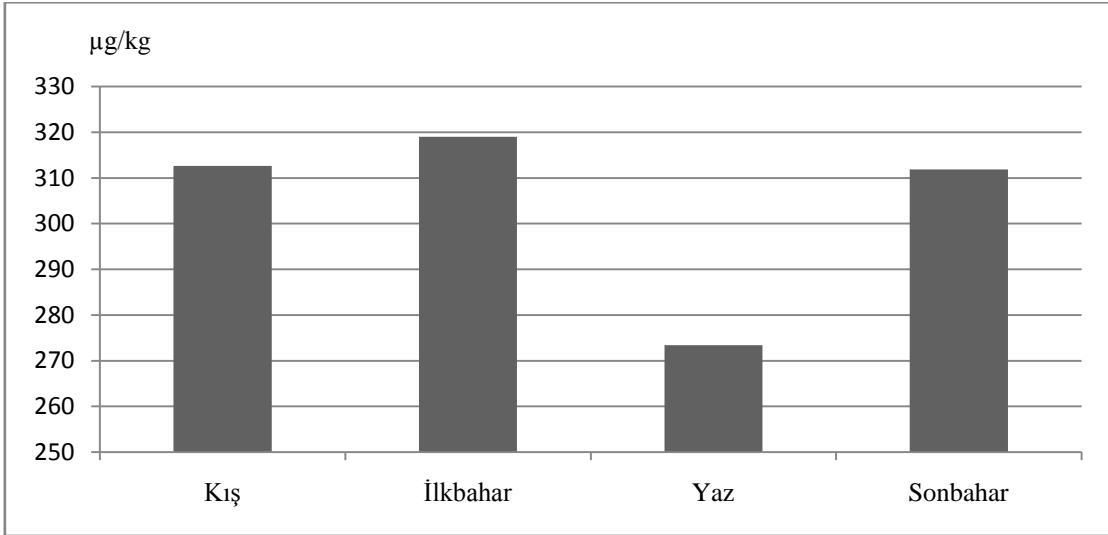
nd: Dedeksiyon limitinin altında

Çizelge 4.2 Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Carassius gibelio* (Bloch)'nun kas dokusunda toplam organoklorlu pestisit kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

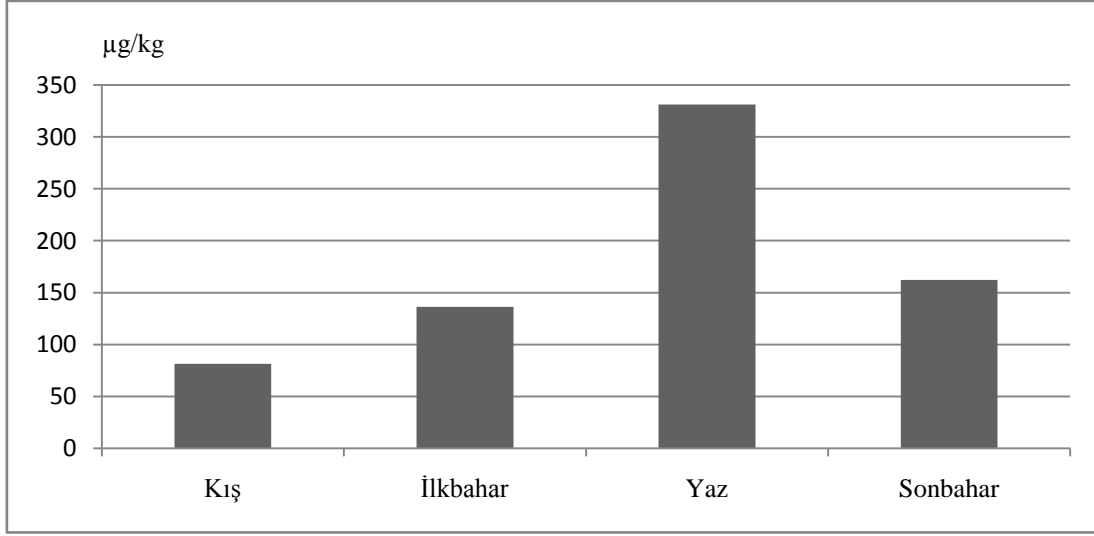
PESTİSİTLER	Kış	İlkbahar	Yaz	Sonbahar
Σ HCH	62,689	27,882	142,341	133,825
Σ endosulfan	312,596	318,998	273,377	311,874
Σ DDT	81,525	136,36	331,118	162,265
Σ OCP	772,915	608,672	1087,865	954,372



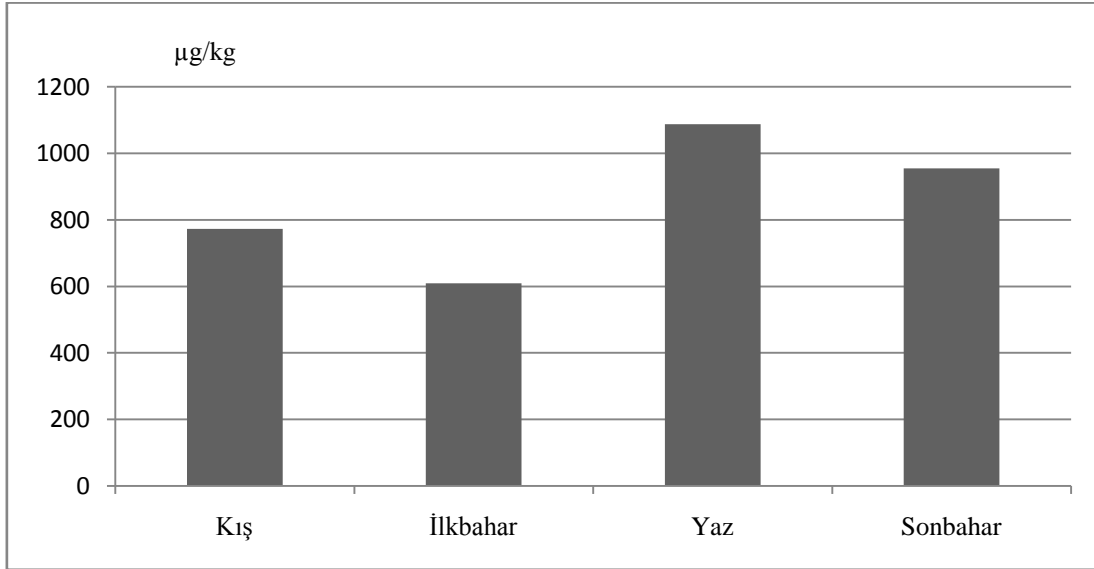
Şekil 4.1 Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Carassius gibelio* (Bloch)'nun kas dokusunda toplam **HCH** kalıntı miktarları (µg/kg).



Şekil 4.2 Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Carassius gibelio* (Bloch)'nun kas dokusunda toplam **Endosulfan** kalıntı miktarları (µg/kg).



Şekil 4.3 Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Carassius gibelio* (Bloch)'nun kas dokusunda toplam **DDT** kalıntı miktarları (µg/kg).



Şekil 4.4 Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Carassius gibelio* (Bloch)'nun kas dokusunda toplam **OCP** kalıntı miktarları (µg/kg).

4.2. *Cyprinus carpio*'nun Kas Dokusundaki OCP Kalıntı Miktarı

Tablo 4.3. ve tablo 4.4. de Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Cyprinus carpio*'nun kas dokusunda organoklorlu pestisit kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$) gösterilmektedir. *Cyprinus carpio*'dan elde edilen analiz sonuçlarına bakıldığında; ΣOCP $\mu\text{g}/\text{kg}$ kalıntı miktarı sonbahar 561,424 ile kış 893,627; Σ DDT yaz 155,453 ile kış 331,383 ; Σ endosulfan sonbahar 149,03 ile kış 193,183 ; Σ HCH yaz 79,442 ile kış 111,314 aralığında tespit edilmiştir. Ayrıca Σ HCH kış - ilkbahar ile yaz-sonbahar ; Σ endosulfan yaz- sonbahar değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu gözlenmiştir. Bu türde araştırılan 17 farklı OCP'den; kış, ilkbahar ve yaz mevsiminde tüm OCP'ler; sonbahar'da ise Gama HCH hariç tüm OCP'ler belirli miktarlarda tespit edilmiştir.

Araştırılan OCP'lerin miktarlarına bakıldığında ; Alfa HCH 33,626 \pm 5,520 (sonbahar) ile 50,280 \pm 6,513 (kış) aralığında ve kış – ilkbahar değerleri birbirine yakın; HCB 11,172 \pm 6,359 (sonbahar) ile 34,670 \pm 9,798 (ilkbahar) aralığında; Beta HCH 36,801 \pm 12,200 (yaz) ile 63,499 \pm 10,680 (ilkbahar) aralığında ve yaz-sonbahar değerleri birbirine yakın tespit edilmiştir. Gama HCH kış, ilkbahar ve yaz mevsimlerinde çok düşük miktarlarda ve birbirine yakın olarak belirlenmiş olup sonbahar'da tespit edilememiştir.

Aldrin 1,408 \pm 0,445 (sonbahar) ve 1,527 \pm 0,005 (yaz) ile 3,934 \pm 1,649 (ilkbahar) ve 3,826 \pm 1,770 (kış) aralığında; CisHeptachlorepoxide 18,896 (yaz) ile 48,926 \pm 15,260 (kış) aralığında ve kış- ilkbahar değerleri birbirine oldukça yakın olarak belirlenmiştir. Trans chlordane 22,291 \pm 2,823 (kış) ile 27,382 \pm 6,952 (ilkbahar) aralığında ve yaz – sonbahar değerleri birbirine oldukça yakın tespit edilmiştir. Alfaendosulfan 47,131 \pm 0,394 (sonbahar) ile 76,842 \pm 40,506 (ilkbahar) aralığında; Cis chlordane 8,564 \pm 4,966 (sonbahar) ile 52,627 \pm 7,409 (yaz) aralığında ve kış – ilkbahar değerleri birbirine yakın; Dieldrin 51,390 \pm 4,127 (sonbahar) ile 82,560 \pm 2,507 (kış) aralığında; 4,4 DDE 89,451 \pm 2,266 (sonbahar) ile 170,779 \pm 34,533 (kış) ve kış- ilkbahar değerleri yakın; Endrin 8,528 \pm 2,015 (sonbahar) ile 13,134 \pm 3,224 (kış) aralığında ve tüm mevsimlerin kalıntı miktarları birbirine yakın; Beta Endosulfan 55,583 \pm 0,622 (yaz) ile

86,278±29,497 (kış) aralığında; 4,4 DDD 7,448±3,923 (yaz) ile 77,627±38,289 (kış) aralığında; Endosulfansulfat 33,372±3,786 (yaz) ile 43,831±5,584 (kış) aralığında; 4,4 DDT 44,756±9,552 (yaz) ile 82,977±24,275 (kış) aralığında; Metoxyclor 23,714±25,184 (yaz) ile 30,137±56,262 (kış) aralığında tespit edilmiştir.

Mevsimlere göre maksimum ve minimum değerlere bakıldığında ise; tüm mevsimlerde OCP'ler arasından 4,4 DDE maksimum miktarda; Gama HCH de en düşük miktarda bulunmuştur. Ayrıca yine tüm mevsimlerde Aldrin miktarı da düşük seyirlerde gözlenmektedir.

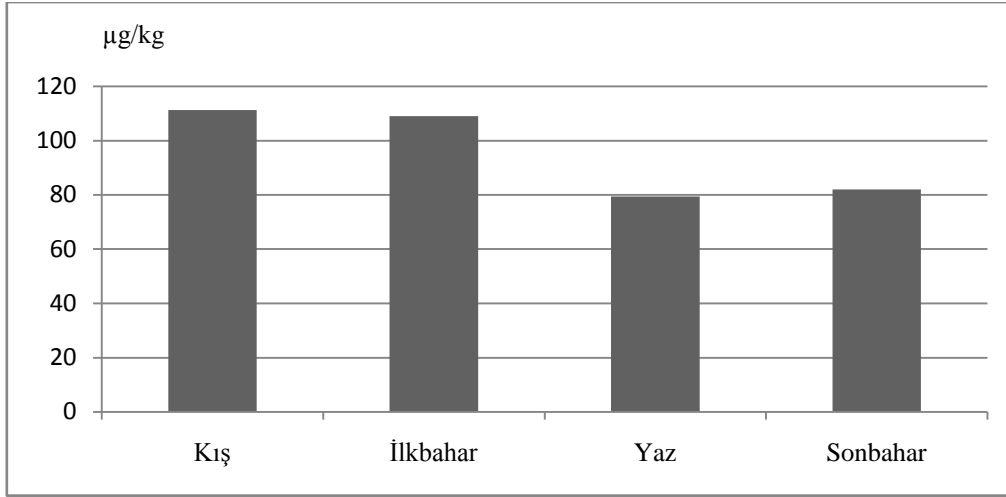
Çizelge 4.3 Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Cyprinus carpio*'nun kas dokusunda organoklorlu pestisit kalıntı miktarları (µg/kg).

PESTİSİTLER	Kış	İlkbahar	Yaz	Sonbahar
Alfa HCH	50,280±6,513	43,716±9,679	40,871±3,953	33,626±5,520
HCB	35,295±4,311	34,670±9,798	15,332±12,451	11,172±6,359
Beta HCH	59,857±2,646	63,499±10,680	36,801±12,200	48,353±5,428
Gama HCH	1,177±0,210	1,792±0,199	1,770±1,079	Nd
Aldrin	3,826±1,770	3,934±1,649	1,527±0,005	1,408±0,445
CisHeptachlorepoide	48,926±15,260	45,416±17,955	18,896	23,938
Trans chlordane	22,291±2,823	27,382±6,952	22,724±4,509	23,341±4,139
Alfaendosülfan	63,074±9,770	76,842±40,506	61,812±28,968	47,131±0,394
Cis chlordane	21,578±4,589	23,322±7,388	52,627±7,409	8,564±4,966
Dieldrin	82,560±2,507	76,935±10,026	60,835±7,651	51,390±4,127
44DDE	170,779±34,533	149,186±73,893	103,249±26,158	89,451±2,266
Endrin	13,134±3,224	12,811±5,426	9,224±0,755	8,528±2,015
Beta Endosulfan	86,278±29,497	67,469±36,830	55,583±0,622	67,378±26,471
44DDD	77,627±38,289	62,559±31,518	7,448±3,923	43,525±51,991
Endosulfansulfat	43,831±5,584	35,629±21,156	33,372±3,786	34,521±10,295
44 DDT	82,977±24,275	65,437±23,649	44,756±9,552	44,974±18,286
Metoxyclor	30,137±56,262	19,672±51,262	23,714±25,184	24,124±70,673

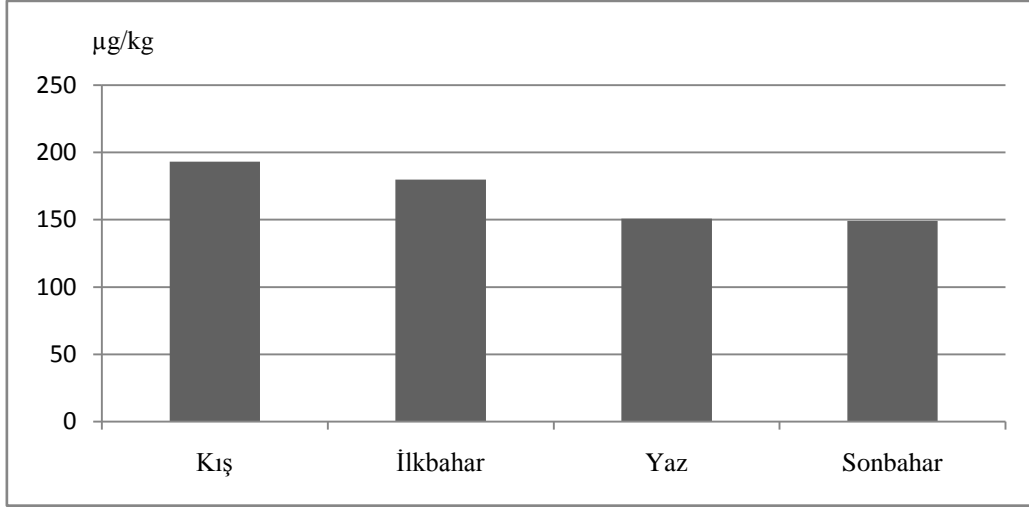
nd: Dedeksiyon limitinin altında

Çizelge 4.4 Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Cyprinus carpio*'nun kas dokusunda toplam organoklorlu pestisit kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

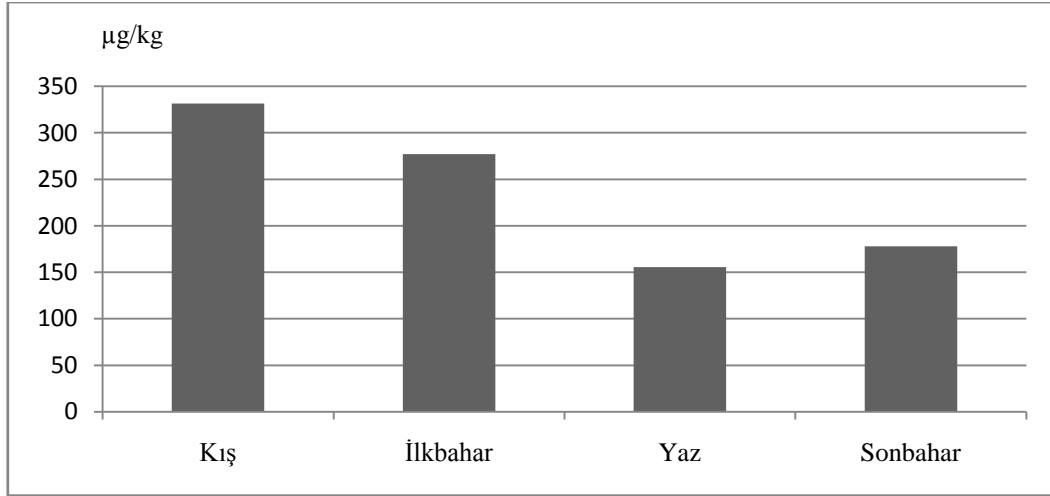
PESTİSİTLER	Kış	İlkbahar	Yaz	Sonbahar
Σ HCH	111,314	109,007	79,442	81,979
Σ endosulfan	193,183	179,94	150,767	149,03
Σ DDT	331,383	277,182	155,453	177,95
Σ OCP	893,627	810,271	590,541	561,424



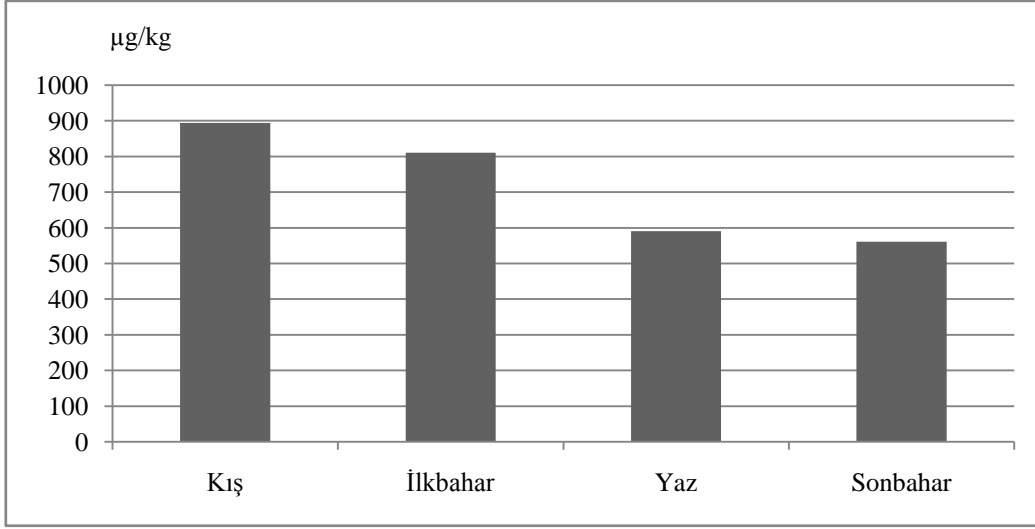
Şekil 4.5 Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Cyprinus carpio*'nun kas dokusunda toplam HCH kalıntı miktarları ($\mu\text{g}/\text{kg}$).



Şekil 4.6 Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Cyprinus carpio*'nun kas dokusunda toplam **Endosülfan** kalıntı miktarları (µg/kg).



Şekil 4.7 Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Cyprinus carpio*'nun kas dokusunda toplam **DDT** kalıntı miktarları (µg/kg).



Şekil 4.8 Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Cyprinus carpio*'nun kas dokusunda toplam OCP kalıntı miktarları (µg/kg).

4.3. *Carassius gibelio* ve *Cyprinus carpio*'nun Kas Dokusundaki OCP Kalıntı Miktarlarının Karşılaştırılması

Verilere göre *Carassius gibelio* ve *Cyprinus carpio* arasında karşılaştırma yapıldığında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

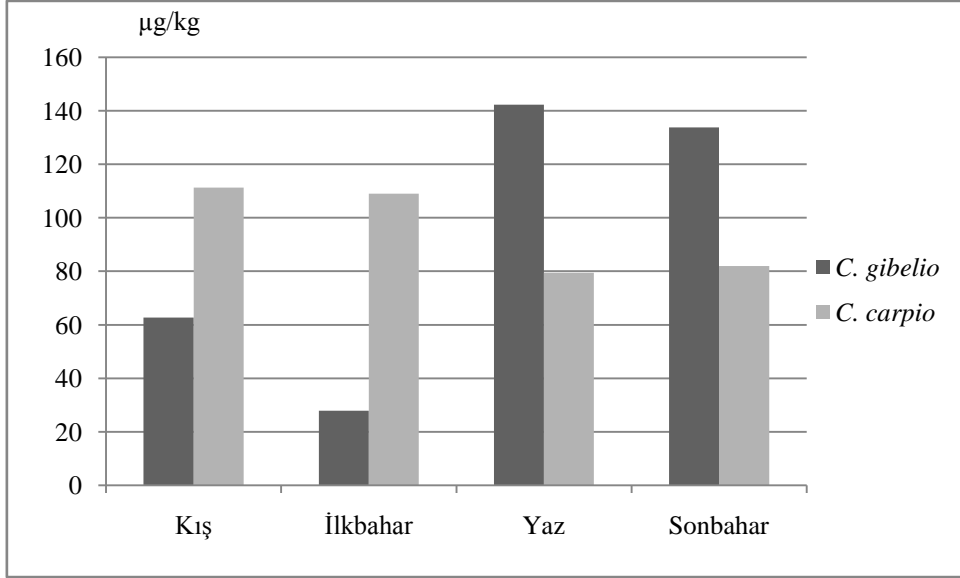
Şekil 4.9. da Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Carassius gibelio* ve *Cyprinus carpio*'nun kas dokusunda toplam HCH kalıntı miktarları verilmektedir. Bu grafiğe göre toplam HCH; *Carassius gibelio*'da en yüksek yaz mevsiminde *Cyprinus carpio*'da ise kış mevsiminde gözlemlenmiştir. Bunun yanında *Cyprinus carpio*'daki kış ve ilkbahar değerlerinin çok yakın olduğu görülmektedir. Toplam HCH değerleri minimum düzeyde bakılacak olursa *Carassius gibelio*'da ilkbahar, *Cyprinus carpio*'da yaz mevsiminde olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.10. da Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Carassius gibelio* ve *Cyprinus carpio*'nun kas dokusunda toplam endosülfan kalıntı miktarları karşılaştırılmalı olarak

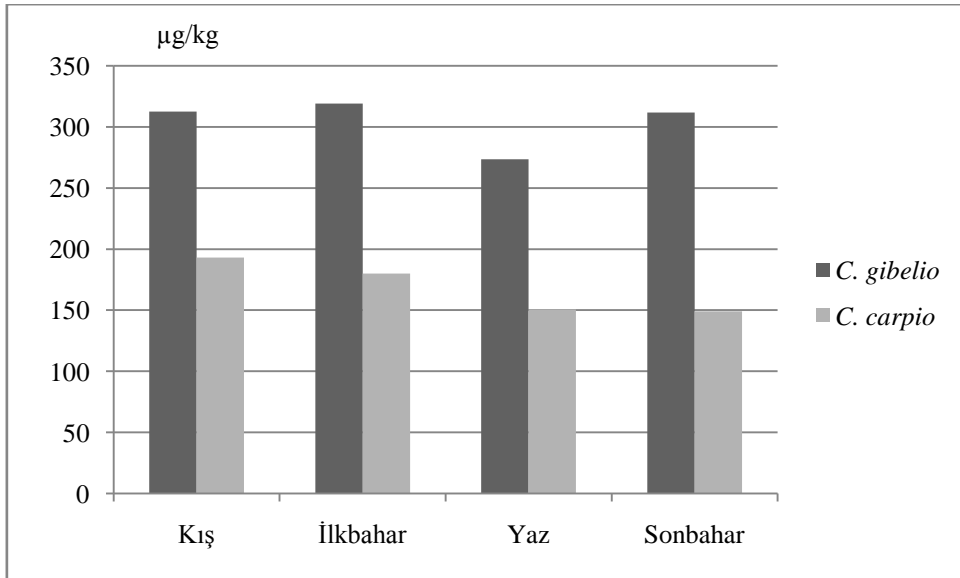
verilmektedir. Buna göre toplam endosülfan değerlerine bakıldığında; *Carassius gibelio*'da en yüksek ilkbahar, *Cyprinus carpio*'da kış mevsiminde; en düşük miktarlara ise *Carassius gibelio*'da yaz mevsiminde *Cyprinus carpio*'da sonbahar'da tespit edilmiştir. *Cyprinus carpio*'da sonbahar ve yaz mevsimindeki değerler birbirine çok yakın olduğu görülmektedir.

Şekil 4.11. de Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Carassius gibelio* ve *Cyprinus carpio*'nun kas dokusunda toplam DDT kalıntı miktarları karşılaştırılmalı olarak verilmektedir. Buna göre toplam DDT kalıntı miktarı *Carassius gibelio*'da en yüksek yaz, *Cyprinus carpio*'da ise kış mevsiminde rastlanırken en düşük değerlere ise *Carassius gibelio*'da kış, *Cyprinus carpio*'da yaz mevsiminde rastlanmıştır.

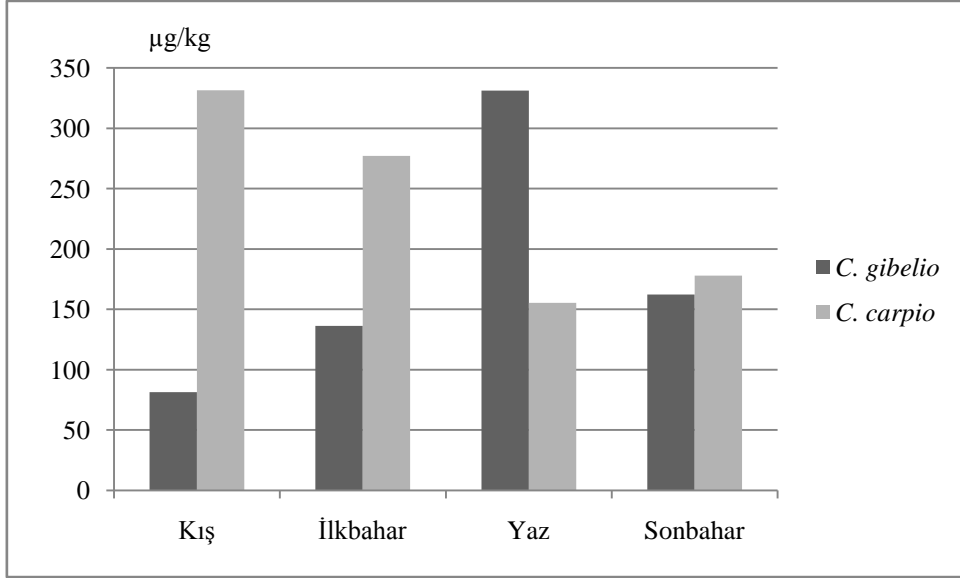
Sonuç itibariyle Şekil 4.12. deki toplam OCP miktarlarına bakıldığında en yüksek değerlerin *Carassius gibelio*'da yaz mevsiminde *Cyprinus carpio*'da ise kış mevsiminde olduğu gözlemlenirken; en düşük değerlerin *Carassius gibelio*'da ilkbahar, *Cyprinus carpio*'da ise sonbahar'da olduğu tespit edilmiştir.



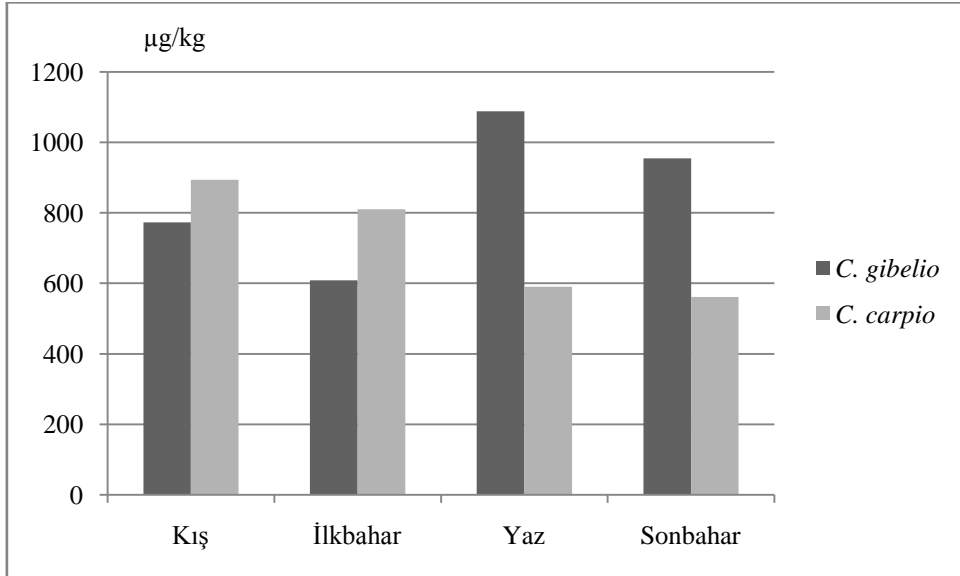
Şekil 4.9 Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Carassius gibelio* ve *Cyprinus carpio*'nun kas dokusundaki toplam **HCH** kalıntı miktarları (µg/kg).



Şekil 4.10 Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Carassius gibelio* ve *Cyprinus carpio*'nun kas dokusundaki toplam **Endosulfan** kalıntı miktarları (µg/kg).



Şekil 4.11 Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Carassius gibelio* ve *Cyprinus carpio*'nun kas dokusundaki toplam **DDT** kalıntı miktarları (µg/kg).



Şekil 4.12 Yukarı sakarya havzasından yakalanan *Carassius gibelio* ve *Cyprinus carpio*'nun kas dokusundaki toplam **OCP** kalıntı miktarları (µg/kg).

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada Yukarı Sakarya Havzasındaki bazı balık türlerindeki OCP miktarı araştırılmıştır. Bu bölge tarımsal alanların yaygın olduğu ve tarıma dayalı yaşayan nüfusun yoğun olduğu bir bölgedir. Bu tarımsal aktivite elbette pestisit kullanımını da beraberinde getirmektedir. Çalışmaya konu olan her iki balık türü de (*Cyprinus carpio* ve *Carassius gibelio* (Bloch)) göl ekosisteminde üst tropik seviyelerde yer alan canlılar olduğundan, pestisit kirlenmesinin belirlenmesi için son derece uygundur. Ayrıca bu canlıların insanların tüketimi açısından bir risk içerip içermediklerinin de belirlenmesi faydalı olacaktır.

Çalışmamızda araştırılan organoklorlu pestisitler, kalıcılığı fazla ve insan sağlığına zararlı olan; bu yüzden de Avrupa Birliği direktiflerinde balıklarda varlıkları istenmeyen pestisitlerdir. Ülkemizde de Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü Avrupa Birliği'ne uyum çerçevesinde, izin verilen maksimum kalıntı limitlerini (MRL) Avrupa Birliği Komisyonu'nun belirttiği değerlere göre düzenlenmiştir. Bu çalışmada araştırılan organoklorlu pestisitler için et yağında Avrupa Konseyi tarafından belirlenen en üst kalıntı limitleri Çizelge 5.1'de belirtilmiştir (EC 2006).

Çizelge 5.1 Organoklorlu pestisitler için izin verilen en üst kalıntı limitleri (MRL)

Bileşik	En Üst Kalıntı Limiti (mg/kg, ppm)
α -HCH	0,2
HCB	0,2
β -HCH	0,1
γ -HCH	2
δ -HCH	-
Aldrin	0,2
Heptachlor	0,2
Heptachlor Endoepoksit	
Transklordan gama	0,05*
Cisklordan alfa	
Metoksiklor	0,01
Dieldrin	0,2
4.4'-DDE	1
4.4'-DDD	
4.4'-DDT	
Endrin	0,05
α -endosulfan	0,1*
β -endosulfan	
Endosulfan sülfat	

* Karşısında verilen bileşiklerin toplam değeri için belirlenmiş MRL.

Balık türleri arasında beslenme biçimi ve metabolizması farklılık gösterdiğinden dolayı organoklorlu pestisit birikiminde de farklılıklar gözlenmektedir (Drouillard et al. 2001). Bunun yanında , aynı türün bireyleri arasında bile yaş, cinsiyet, mevsim, fizyolojik şartlar gibi etmenlerde birikim seviyelerinin farklılaşmasına neden olmaktadır (Nakata et. el. 1995).

Japonya'da Awassa Gölü'nde yapılan bir çalışmada, alınan balık numunelerinde organoklorlu pestisitlerin ve ağır metallerin biyolojik birikim seviyeleri araştırılmıştır. Balık türlerinin kas dokularından alınan numuneler üzerindeki analizlerin sonucunda, organoklorlu pestisitlerden DDTs baskın kirletici olarak tespit edilmiştir. Ayrıca p,p'-DDE kalıntı düzeyi de DDT'ye benzer olarak belirlenmiştir. Çalışmaların sonucu gölün besin ağı içinde OCP birikimi olduğunu göstermektedir (Yohannes et. al. 2013).

Afrika ülkelerinden olan Kenya'da Naivasha Gölü'nden alınan balık ve sediment örnekleri üzerinde organoklorlu pestisit kalıntıları araştırılmıştır. Laboratuvar analizleri için gerekli 82 balık numunesinden örnekler karaciğer, yumurta ve kas dokularından alınmıştır. En sık saptanan pestisit kalıntısı heksoklorsikloheksan'ın türevleri olmuştur. Çalışma sonucunda numunelerde; % 93.9 α -HCH, %60.9 β -HCH, %6 lindan tespit edilmiştir. Ayrıca; örneklerin yarısında 0.004mg/kg heptaklor, 26 balık türünde 0.023 mg/kg dieldrin, 25 balık türünde 0.0052mg/kg heptachlor epoxide, aldrin ve endrin sadece 1 türün karaciğer numunesinde tespit edilmiştir. Tespit edilen değerler belirlenen maksimum kalıntı miktarının altında olup tüketicilerin sağlığında herhangi bir problem teşkil etmez. Fakat yine de bu bölgedeki tüketicilerin sağlığı açısından güvenlik amacıyla sürekli bir izleme programı yapılmalıdır. (Mworia and Anampiu, 2011)

Şanlıurfa'da Harran bölgesindeki toprak serisinde organoklorlu pestisitlerden olan Endosulfanın adsorpsiyon ve desorpsiyonu'nu belirlemek amacıyla çalışma yapılmıştır. Ayrıca topraktaki oranların yorumlanması amacıyla belirlenen bazı bölgelerdeki kuyulardan su örnekleri de temin edilmiştir. Araştırma sonucunda, özellikle pamuk tarımı nedeniyle Harran Ovası'nda her yıl büyük miktarlarda kullanılan alfa ve beta

endosulfanın horizonları üzerinde % 82 ila 91 arasında değişen oranlarda adsorbe edildiği tespit edilmiştir. Endosulfanın toprağa yüksek oranlarda adsorbe olmasında, hem pestisit özelliklerinin hem de Harran Ovası toprak yapısının rol oynadığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon sonrası yapılan desorpsiyon testlerinde, endosulfanın topraklardan düşük de olsa bir miktar desorbe olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla kuyu sularında endosulfan kalıntılara rastlanmasının nedenleri arasında, topraklardan desorbe olan endosulfanın farklı yollarla yer altı sularına kadar ulaşmasının ve tarımda da yoğun bir şekilde endosulfan içerikli ilaçların kullanılmasının etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. (Atasoy, 2007)

Hindistanın bir bölgesinde yapılan çalışmada organoklorlu pestisitlerden Lindan'ın balıklarda birikimi araştırılmıştır. Birçok ülkede olduğu gibi Hindistanda da tarımda Lindan kullanımı yaygındır. Lindan biyolojik döngüler sonucunda sulara ve çeşitli canlılara besin ağı aracılığıyla bulaşarak; toksik, kanserojenik, mutajenik birçok etki göstermektedir. Balıkların yağ dokularında birikim göstermektedir. Yapılan analizler sonucunda da bu bölgeden alınan numuneler üzerinde lindan seviyelerinin belirlenen standartın üzerinde olduğu görülmüştür. Bu da daha fazla zararı önlemek amacıyla lindan'ın kullanımının kontrol altına alınması gerektiğini göstermiştir. (Bhattacharjee and Das, 2013)

Beyşehir Baraj gölünde yapılan çalışmada ocak, şubat, mart ve nisan aylarında gölden sudak (*Stizostedion lucioperca* L.) numuneleri toplanmış ve numunelerin yağ ve kas dokuları analiz edilmiştir. Çalışma sonucunda HCH ve DDT izomerlerinin oldukça yaygın rastlanan organoklorlu pestisitler olduğu belirlenmiştir. Araştırılan diğer organoklorlu pestisitlerin varlığına rastlansa da yaygın olmadıkları gözlenmiştir. Bu çalışmanın ortaya koyduğu pestisit kirliliği dikkate değer düzeydedir ancak belirlenen seviyeler FAO/WHO tarafından ortaya konulan kabul edilebilir limitleri aşmamıştır. (Aktümsek et. al. 2002)

Sarıyer Baraj Gölü'ndeki sazan balıklarının yağ dokuları üzerinde 9 OCP ve bunların metabolik ürünlerinin varlığı araştırılmıştır. En yüksek kalıntı seviyelerine sahip

kirleticinin β -HCH olduğu ve seviyelerinin $0,69\pm 0,07$ mg/kg'a ulaştığı belirlenmiştir. Ayrıca alışmalarında Sarıyer Baraj Gölü'nde α -HCH, β -HCH, lindan, dieldrin, heptaklor, heptaklor epoksit, o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDD, p,p'-DDD ve p,p'-DDE'nin varlığını da tespit etmişlerdir. Varlığı saptanan pestisitlerin hiç birinin değerini belirlenen limit değerlerini aşmamıştır. Araştırılan pestisitler içinden sadece aldrin'e hiç bir numunede rastlanmıştır (Özmen ve ark. 2008).

Ulubat Gölü'nde yapılan bir çalışmada, temin edilen su ve sediment örneklerinde organoklorlu pestisit kalıntıları araştırılmıştır. şubat 2002- Kasım 2002 döneminde, su ve sediment numunelerinde düşündürücü seviyede organoklorlu pestisit kalıntlarına (HCB, p,p'-DDT, p,p'- DDE, α -, β - ve γ -BHC, Aldrin, Heptaklor epoksit, Endrin, Endosulfan I ve II) rastlanmıştır. Ayrıca sediment örneklerinden tespit edilen seviyeler su örneklerinden daha yüksek düzeyde bulunmuştur (Barlas et. al. 2006).

İtalya'daki göllerde yaşayan alabalıklarda, DDT kirlenmesi ile yaş, mevsim, cinsiyet ve yağ oranı arasında ilişki olup olmadığını anlamak amacıyla bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada mevsimin ve balığın yaşının DDT birikimi üzerine etkisinin olmasına rağmen cinsiyetin herhangi bir etkisinin olmadığı ortaya konulmuştur. Analizler sonucu Haziran ayı ile Nisan ayı arasında balığın yağ içeriğinin %25 azaldığı ve buna bağlı olarak DDT birikiminin iki kat kadar arttığı görölmüştür (Volta et. al. 2008).

Pestisit kirliliğinin azaltılması ve ortadan kaldırılabilmesi için kullanımı yasak olan kimyasalların denetiminin daha iyi yapılması, çiftçilerin pestisit kullanmaya alternatif olan yollar ve çevreye daha az zarar veren yöntemler hakkında bilgilendirmeleri ve yönlendirilmelerini sağlayacak tedbirlerin alınmasının yararlı olacağı düşünölmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Afful, S., Anim, A., K., Serfor- Armah, Y., (2010). Spectrum of Organochlorine Pesticide Residues in Fish Samples from the Densu Basin. *Research Journal of Environmental and Earth Sciences***2(3)**: 133-138
- Ağca, İ., (2006). Konya’da Satılan Bazı Balık Türlerinde Organoklorlu Pestisit Kalıntılarının Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Ahmed, M. T., Saad, M., M.,Mabrouk, S. S., (1998). Residues of some chlorinated hydrocarbon pesticides in rain water, soil and ground water, and their influence on some soil microorganisms. *Environment International*, 665–670.
- Aksoy, A., Das, Y., K., Yavuz, O., Güvenç, D., Atmaca, E., Agaoğlu, S., (2011).Organochlorine Pesticide and Polychlorinated Biphenyls Levels in Fish and Mussel in Van Region, Turkey. *Bull Environ Contam Toxicol*, **87**:65–69
- Aktümsek, A., Kara, H., Nizamlıoğlu, F., Dinç, I., (2002). Monitoring of Organochlorine Pesticide Residues in Pikeperch, *Stizostedion lucioperca* L. in Beyşehir Lake (Central Anatolia). *Environmental Technology*, **23**: 391-394.
- Atasoy, A., D., (2007). Harran Toprak Serisinde Endosulfanın Adsorpsiyon ve Desorpsiyonu. Doktora Tezi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Anabilim Dalı, Şanlıurfa.
- Barlas, N.E., (2002). Determination of Organochlorine Pesticides Residues in Water and Sediment Sample in Inner Anatolia in Turkey, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*,**69**: 236-242.
- Barlas, N., Çok, İ., Akbulut, N., (2006).The Contamination Levels Of OrganochlorinePesticides In Water And Sediment Samples In Uluabat Lake, Turkey.*Environmental Monitoring and Assessment*, **118**: 383-391.
- Boran, H., (2009). Maneb ve karbaril aktif maddelerini içeren pestisitlerin gökkuşağı alabalıkları (*Oncorhynchus mykiss*) üzerine olan histopatolojik etkilerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

- Christoforidis, A., Stamatis, N., Schmieder, K., Tsachalidis, (2008). Organochlorine and mercury contamination in fish tissues from the River Nestos, Greece. *Chemosphere*,**70**: 694–702.
- Cornish, S. A., Ng, V. C., Ho, V. C. M., Wong, H. L., Lam, J. C. W., Lam, P. K. S., Leung, K. M. Y., (2007). Trace metals and organochlorines in the bamboo shark *Chiloscyllium plagiosum* from the southern waters of Hong Kong, China. *Science of the Total Environment*,**376**: 335–345.
- Çalışkan, M., (1996). Pestisitlerin doğal ortamdaki canlılarda birikimi ve kontrollü koşullar altında tutulan balıklar (Pisces) üzerine akut etkileri. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Çok, I., Bilgili, A., Özdemir, M., Özbek, H., Bilgili, N., Burgaz, S., (1997). “Organochlorine Pesticide Residues in Human Breast Milk from Agricultural Regions of Turkey, 1995-1996”, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*,**59**: 577-582.
- Demircan, Z., (1998). Marmara Denizi İzmarit ve Mezgıt Balıklarında Organoklorlu Pestisit Artıkları İle İlgili Bir Ön İnceleme. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü, İstanbul.
- DPT (Turkish Prime Ministry – State Planning Organization), 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Kimya Sanayii (Tarım İlaçları), Özel İhtisas Komisyon Raporu, Ankara.
- Drouillard, K. G., Fernie, K. J., Smits, J. E., Bortolotti, G. R., Bird, D. M., & Norstrom, R. J., (2001). Bioaccumulation and toxicokinetics of 42 polychlorinated biphenyl congeners in American kestrels (*Falco sparverius*). *Environmental Toxicology and Chemistry*,**20**: 2514–2555.
- EPA, 1989. Metod 508, “Determination of Chlorinated Pesticides in Water by Gas Chromatography with an Electron Capture Detector”, National Exposure Research Laboratory Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, OHIO, 45268.
- Erdoğan, Ö., Covaci, A., Schepens, P., (2005). Levels of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in fish species from Kahramanmaraş, Turkey. *Environment International*,**31**: 703-711.

- Erkmen, B., Kolonkaya, D., (2006). Determination of organochlorine pesticide residues in water, sediment, and fish samples from the Meric, Delta, Turkey. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **86**: 161-169.
- Falandysz, J., Wyrzkowska, B., Warzocha, J., Barska, I., Garbacik, A., Szefer, P., (2004). Organochlorine pesticides and PCBs in perch *Perca fluviatilis* from the Odra/ Oder river estuary, Baltic Sea. *Food Chemistry*, 17–23.
- Ferrante, M., C., Clausi, M., T., Meli, R., Fusco, G., Naccari, C., Lucisano, A., (2010). Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in European eel (*Anguilla anguilla*) from the Garigliano River ,Campania region, Italy. *Chemosphere*, **78**:709–716.
- Gedikli, S., (2001). Kayseri İli İçme Sularında Organoklorlu Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Geldiay R., S. Balık (1999). Türkiye tatlısu balıkları, İzmir. Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları, No: 46, Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova.
- Hofer, R., Lackner, R., Kargl, J., Thaler, B., Tait, D., Bonetti, L., Vistocco, R., Flaim, G., (2001). Organochlorine and metal accumulation in fish (*phoxinus phoxinus*) along a north-south transect in The alps. *Water, Air, and Soil Pollution*, **125**:189–200.
- Howard, P.H., (1991). Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. Lewis Publishers, Chelsea, 6–13.
- Kalajzic, T., Bianchi, M., Kettrup, A., (1998). Polychlorinated biphenyls (PCBs) and Organochlorine pesticides in the sediments of an Italian drinking water reservoir. *Chemosphere*, 1615–1625.
- Karaca, M., (2010). Sucul sistem canlılarında organoklorlu pestisitlerin analizi ve antioksidan enzim aktivitelerinin biyogösterge amaçlı uygulanması. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Farmasötik Toksikoloji Anabilim Dalı, İzmir.
- Kolonkaya, D., (2006). Organochlorine pesticide residues and their toxic effects on the environment and organisms in Turkey. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **86**: 147–160.

- Kumblad, L., Olsson, A., Kountry, H., Berg, H., (2001). Distribution of DDT residues in fish from the Songkhla Lake, Thailand. *Environmental Pollution*,**112**: 193-200.
- Kuş, F., S., (2007). Afyonkarahisar İli İçme Suları İle Eber ve Karamık Gölü Sularındaki Organoklorlu Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Li Y.F., Bidleman T.F., (2003). Usage and emissions of organochlorine pesticides. Canadian Arctic contaminants assessment report II. Ottawa7 Indian and Northern Affairs Canad , 49– 70.
- Li, Y.F., Macdonald, R.W., (2005). Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review. *Science of the Total Environment*,**342**: 87– 115.
- Mackay, D., Wania, F., (1995). “Transport of contaminants to the Arctic: partitioning, processes and models.”, *Sci. Total Environ.*, 160–161, 25–38.
- Mworia, J., Anampiu, M., (2011). Organochlorine Pesticides Residues In Fish And Sediment From Lake Naivasha. BSc in Biochemistry/Zoology, University of Nairobi, Kenya.
- Nakata, H., Tanabe, S., Tatsukawa, R., Amano, M., Miyazaki, N., Petrov, E. A., (1995). Persistent organochlorine residues and their accumulation kinetics in Baikal seal (*Phoca sibirica*) from Lake Baikal, Russia. *Environmental Science & Technology*, **29**: 2877–2885.
- Naso, B., Perrone, D., Ferrante, M. C., Bilancione, M., Lucisano, A., (2005). Persistent organic pollutants in edible marine species from the Gulf of Naples, Southern Italy. *Science of the Total Environment*, **343**: 83– 95.
- Özkoç, H. B., Bakan, G., Arıman, S., (2007). Distribution and bioaccumulation of organochlorine pesticides along the Black Sea Coast, *Environ. Geochem. Health*,**29**: 59-68.
- Özmen, M., Ayaş, Z., Güngördü, A., Ekmekçi, G. F., Yerli, S., (2008). Ecotoxicological assessment of water pollution in Sariyar Dam Lake, Turkey. *Ecotoxicology and Environmental Safety*,**70**: 163–173.
- Öztürk, S., Özge, N., (1978). Bitki Koruma İlaçları. Hasad Yayıncılık, İstanbul, 10-107.

- Öztürk, Ö., (2009). Mogan gölü ve gölü besleyen su kaynaklarında organoklorlu pestisit kirliliğinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Perugini, M., Cavaliere, M., Giammarino A., Mazzone, P., Olivieri V., Amorena, M., (2004). Levels of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in some edible marine organisms from the Central Adriatic Sea. *Chemosphere*,**57**: 391–400.
- Ruiqiang, Y., Tandong, Y., Baiqing, X., Guibin J., Xiaodong X., (2007). Accumulation features of organochlorine pesticides and heavy metals in fish from high mountain lakes and Lhasa River in the Tibetan Plateau. *Environment International*, **33**: 151–156.
- Satar, E., İ., C., (2002). Çeşitli pestisitlerin subletal derişimlerinin sivrisinek balığının (*Gambusia affinis*) solungaç, karaciğer ve barsaklarındaki histopatolojisi ve yağ asitleri kompozisyonu üzerine etkileri. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Siang, H.Y., Lee, M.Y., Seng, C.T., (2007). Acute toxicity of organochlorine insecticide endosulfan and its effect on behaviour and some hematological parameters of Asian swamp eel (*Monopterus albus*, Zuiew). *Pesticide Biochemistry and Physiology*,**89**: 46–53.
- Squibb, K., (2002). Pesticides, Program in Toxicology NURS 678, Applied Toxicology.
- Specziar, A., Tolg L., Biro P., (1997). Feeding strategy and growth of cyprinids in the littoral zone of Lake Balaton. *Journal of Fish Biology*, **51**: 1109-1124.
- Storelli, M. M., Barone, G., Garofalo, R., Marcotrigiano, G. O., (2007). Metals and organochlorine compounds in eel (*Anguilla anguilla*) from the Lesina lagoon, Adriatic Sea (Italy). *Food Chemistry*,**100**: 1337–1341.
- Toros, S. ve S. Maden. (1991). Tarımsal Savaşım Yöntem ve İlaçları. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Ankara.
- Turgut, C., (2003). The contamination with organochlorine pesticides and heavy metals in surface water in Küçük Menderes River in Turkey. *Environment International*, 29– 32.

- Uluocak, H. B., (2000). İzmir ve Aliğa Körfezinde Mevsimsel olarak Avlanan ve Bazı Ekonomik Balık Türlerinde Organik Klorlu Pestisit Kalıntılarının Araştırılması. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri enstitüsü, İzmir.
- Uluocak, H. B., Özdemir, E., (2005). İzmir ve Aliğa Körfezinde Mevsimsel olarak Avlanan ve Bazı Ekonomik Balık Türlerinde Organik Klorlu Pestisit Kalıntılarının Araştırılması. *Ege Üniversitesi, Su Ürünleri Dergisi*, **22**: 149-160.
- Ünal, E.,D., (2010). Kuzey Doğu Akdeniz’de (Mersin Körfezi) Deniz Suyu, Sediman Ve Biyotada Organik Klorlu Pestisit Kirlilik Düzeyinin Araştırılması. Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- WHO, 1997. Guidelines for predicting dietary intake of pesticide residues (revised). Global Environment Monitoring System – Food Contamination Monitoring and Assessment Programme (GEMS/Food), Programme of Food Safety and Food Aid.
- WHO, 2003. Guidelines for drinking-water quality [electronic resource] incorporating first addendum. Recommendations. – 3rd ed.
- Vural, N., (1996). “Toksikoloji”, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, No.73, Ankara.
- Yohannes, Y.B., Ikenaka, Y., Nakayama, S.M., Saengtienchai, A., Watanabe, K., Ishizuka, M., (2013). Organochlorine pesticides and heavy metals in fish from Lake Awassa, Ethiopia: Insights from stable isotope analysis. *Chemosphere*, **91(6)**:857-63.
- Younes, M. and Galal-Gorchev, H., (2000). Pesticides in Drinking Water-A Case Study. *Food and Chemical Toxicology*, 87–90.
- Volta, P., Tremolada, P., Neri, M.N., Giussani, G., Galassi, G., (2008). Age-Dependent Bioaccumulation of Organochlorine Compounds in Fish and their Selective Biotransformation in Top Predators from Lake Maggiore (Italy). *Water Air Soil Pollut.*, DOI 10.1007/s11270-008-9803-z.
- Zhou, R., Zhu, L., Yang, K., Chen, Y., (2006). Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China, *Journal of Hazardous Materials*, In press.

İnternet Kaynakları

1. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Sazan> (Geldiay R., S. Balık 1999, Türkiye tatlısu balıkları, İzmir. Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları, No: 46, Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova.) (int.kyn.1) 10.06.2013
2. http://www.zmo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=18027& (int kyn 2) 11.05.2013
(<http://www.epa.gov/pesticides/safety/health-care/handbook/handbook.htm>)
3. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Pestisit> (İnt kyn 3) 09.05.2013

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gül ARDIÇ
Doğum Yeri ve Tarihi : Kuyucak / 18.07.1989
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) :0 545 636 53 73 / gul_ardic1989@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise :Pamukören Lisesi (2006)
Lisans :Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi
Biyoloji Bölümü (2010)