

# Manyetik karıştırma çubuğu ile ekstraksiyon tekniği ile yerüstü sularında sipermetrin analizi

## *Cypermethrin analysis in groundwaters with stir bar sorptive bar and extraction technique*

 Mahmut Kopan,  İsmail Sunar

İSU Genel Müdürlüğü Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi Başkanlığı Merkez Laboratuvarı, Kocaeli, Türkiye

Cite this article as / Bu makaleye atf için: Kopan M, Sunar İ. Manyetik karıştırma çubuğu ile ekstraksiyon tekniği ile yerüstü sularında sipermetrin analizi. J Health Sci Med 2020; 3(3): 278-284.

### ÖZ

**Amaç:** Bu çalışmada, Marmara Bölgesi'nde belirlenen noktalardan alınan 11 adet yer üstü suyunu manyetik karıştırma çubuğu ile ekstraksiyon tekniği kullanılarak gaz kromatografisi-üçlü quadropole kütle spektrometresi cihazı ile sipermetrin analizi amaçlandı.

**Gereç ve Yöntem:** Yerüstü su kalitesi yönetmeliğinde bahsi geçen sipermetrin parametresinin manyetik karıştırma çubuğu ile ekstraksiyon yöntemi kullanılarak analiz edilmesi amaçlandı. Bunun için Marmara Bölgesi'nde daha önceden belirlenen noktalardan numuneler alındı ve manyetik karıştırma çubuğu ile ekstraksiyon yöntemiyle gaz kromatografisi-üçlü quadropole kütle spektrometresi cihazında analiz gerçekleştirildi.

**Bulgular:** Marmara Bölgesi'nde gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, gaz kromatografisi-üçlü quadropole kütle spektrometresi manyetik karıştırma çubuğu ile ekstraksiyon yöntemi ile 11 adet numune içerisinde üç adet numune sipermetrin miktarı tespit edildi. Metot iki farklı kişi tarafından gerçekleştirilen verifikasyon çalışmaları ile doğrulandı.

**Sonuç:** Yapılan çalışmalar sonucu Marmara Bölgesi'nden alınan numunelerde yönetmeliklerde belirlenen seviyelerin altında sipermetrin tespit edilmiştir. Bu sonuç bölgede yaşayan insanlar için olumlu bir gelişmedir. Kocaeli bölgesi genel olarak sanayi ağırlıklı üretim yaptığı için tarımsal faaliyetler ülkemizin diğer bölgelerine göre daha az görülmektedir. Sipermetrin tespit edilmesi veya çok az tespit edilmesinin temel sebebi bu olabilir. Bu ve buna benzer çalışmaların ülkemizin özellikle tarım faaliyeti çok olan yerlerinde yapılması önem teşkil etmektedir. Çünkü ülkemizde tarımda verimliliği artırmak ve zararlı böcek ve haşerelerden kurtulmak için pestisit ürünleri bilinçsiz bir şekilde kullanılmaktadır. Bu konuda çiftçilik ile uğraşan halkımızın uyarılması ve bilinç kazandırılması gerekmektedir. Ayrıca devletin yetkili makamları bu konuda denetimlerini sıklaştırmalı ve bu çerçevede tedbirler almalıdır. Eğer tarımda pestisit kullanımı kontrolsüz bir şekilde devam ederse bu durum uzun vadede halkımızın sağlık problemlerinin artmasına ve özellikle kanser oranlarının yükselmesine neden olacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** SBSE, sipermetrin, GC MS-MS

### ABSTRACT

**Aim:** In this study, we aimed to analyze 11 groundwater samples taken from the locations determined in the Marmara Region with gas chromatography-triple quadropole mass spectrometry device using stir bar sorptive bar and extraction technique.

**Method:** It was aimed to analyze the mentioned sipermetrin parameter in the aboveground water quality regulation by using the extraction method with the magnetic stir bar. For this, samples were taken from predetermined points in the Marmara region and analysis was carried out on the gas chromatography-triple quadropole mass spectrometry device.

**Results:** Repeatability, reproducibility, lod, loq data studied in sipermetrin verification to show the correctness of the results of the samples taken.

**Conclusion:** As a result of the studies, sipermetrin was detected below the levels determined in the regulations in the samples taken from the Marmara region. This result is a positive development for people living in the region. Agricultural activities are less common than other regions of our country since Kocaeli region generally produces industry-based production. This may be the main reason for not detecting cypermethrin or very little. It is important to carry out these and similar studies in the places where our country has a lot of agricultural activities. Because pesticide products are used unconsciously in our country to increase productivity in agriculture and get rid of pests and pests. In this regard, our people who deal with farming should be warned and gained awareness. In addition, the competent authorities of the state should tighten their controls on this issue and take measures within this framework. If the use of pesticides in agriculture continues uncontrollably, this will cause the health problems of our people to increase and especially cancer rates in the long term.

**Keywords:** SBSE, cypermethrin, GC-MSMS

**Corresponding Author / Sorumlu Yazar:** Mahmut Kopan, İSU Genel Müdürlüğü Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi Başkanlığı Merkez Laboratuvarı, Salim Dervişoğlu Cad., No: 12, Kocaeli, Türkiye

**E-mail / E-posta:** mkopan@isu.gov.tr

**Received / Geliş:** 24.04.2020 **Accepted / Kabul:** 02.06.2020



## GİRİŞ

Türkiye, Ortadoğu ve Avrupa arasında köprü durumunda olduğu için iklimide bölgesel olarak farklılık göstermektedir. Bu yüzden dünyanın yarı kurak bir bölgesinde yer almaktadır. Dünya üzerine düşen yağış ortalaması 900 mm civarında iken bu değer Türkiye’de yılda ortalama 500 mm’dir. Ülkemizde bölgeler arasında da büyük farklılıklar görülmekte, yağışlar bazı yörelerde yılda 3000 mm’yi aşarken bazı bölgelerimizde ise 250 mm’nin altına düşmektedir. Bu yüzden, ülkemiz açısından su kaynakları planlama ve geliştirme çalışmaları geçmişte olduğu gibi bugün ve gelecekte de daha büyük önem ve değer kazanarak devam etmek zorundadır.

İki bin yılında Avrupa Topluluğu, “iç yüzey sularının, geçiş sularının, kıyı sularının ve yeraltı sularının korunması için bir çerçeve oluşturulması” yönergesini yayınladı. Bu, 2008 ve 2013 yıllarındaki ek direktiflerle değiştirilmiştir (1).

Üyelerinin büyük çoğunluğunu, su kaynaklarının %100’e yakın bölümünü geliştirip kullanıma sunmuş “gelişmiş” ülkelerin oluşturduğu Avrupa Birliği için artık ana amaç bu kaynakların kirliliğinin önlenmesi olmuştur. Bu amaçla çıkarılan mevzuat içerisinde, su yönetimi ile ilgili Avrupa Birliği’nin politikasının çerçevesini oluşturması bakımından Su Çerçeve Direktifi özel önem taşımaktadır. 3 Ekim 2005 tarihinde alınan karar uyarınca çeşitli fasıllarda tarama sürecini başlatan Türkiye, müzakere sürecinin ilerlemesiyle, diğer mevzuatta olduğu gibi, Su Çerçeve Direktifi’nin uyumlaştırılması ve uygulanması için detay çalışmalar yapmak durumundadır (2,3).

Sipermetrin, büyük ölçekli ticari tarımsal uygulamalarda ve ayrıca evsel kullanımlarda tüketici ürünlerinde böcek ilacı olarak kullanılan sentetik bir piretroidtir. Böceklerde hızlı etkili bir nörotoksin gibi davranır. Yayımlanan su çerçeve direktifinde sipermetrin (C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>) parametresinin üst limiti 8×10<sup>-12</sup> pg/l (8 ppq) olarak belirtilmiştir. Bu limitlerin tespiti için GC-MSMS cihazı kullanılmıştır. Bu amaçla yapılan yatırımlar yavaş yavaş meyvesini vermeye başlamıştır. Yaptığımız çalışmada Kocaeli havzasından alınan numuneler incelenmiştir.

Sipermetrin, bir a-siyano piretroididir 8 stereo-izomer karışımı olan oldukça aktif bir insektisittir. Çok çeşitli zararlılara karşı etkilidir, ışık ve ısıya dayanıklıdır. Kalıntıların belirlenmesi için hassas analitik yöntemler gerekmektedir. Sipermetrin ürünlere uygulandığında topraklarda ve yüzey sularında kalıntılar oluşabilir, ancak biyolojik bozulma oldukça hızlı olduğundan artıklar birikmez. Ana bozulma yolu, fotodegradasyonun ester bağlantısıdır ve siklopropan ve fenoksibenzil grubunu içeren 2 ana bozunma ürünü verir. Topraktaki yarı ömürler birçok faktör tarafından belirlenir, ancak 2-4 hafta aralığındadır (4).

Pestisitler çevremize amaçsız, sınırsız, nerede ise kontrolsüz olarak atılan bir kaç toksik kimyasal grubundan birisidir. Bunlar toksik ve biyosidal maddelerdir. Yani canlıları öldürmek üzere kullanılan maddelerdir. Her türlü pestisit bu özelliğinin göz önüne alınması doğal yaşamla ilgili değerlendirmelerde bunun anımsanması gerekir. Pestisitler hemen hemen her türlü çevresel öğede bulunmaktadır. Havada, suda, toprakta, yağmurda, karda, buzda, yer alır ve yüzeysel sularda, siste bulunabilmektedir. Dünyadaki bütün canlılar bitkiler, hayvanlar pestisitlerden etkilenir. ABD deki bir yasada pestisitlerden “ekonomik zehirler” olarak tanımlanmaktadır. (5) Genellikle aktif oldukları etkene göre sınıflandırılırlar:

1. İnsektisitler: Böcek öldürücüler, (karıncalar, böcekler, tırtıllar, hamam böcekleri, sivrisinekler vb)
2. Herbisitler : Ot öldürücüler ( yabani otlar, bitkiler, yosunlar)
3. Fungisitler : Mantar öldürücüler ( bitkisel hastalık mantarları, diğer mantar cinsleri vb)
4. Akarisitler: Akar öldürücüler (Keneler, halı böcekleri, toz böcekleri vb.)
5. Rodentisitler: Fare öldürücüler, kemirici öldürücüler
6. Pisisitler: Balık öldürücüler
7. Avisitler: Kuş Öldürücüler
8. Mollusisitler: Yumuşakça öldürücüler
9. Nematositler: Nematodlar, topraktaki segmentsiz kurtlar (7)

Pestisitlerin aynı zamanda kimyasal tiplerine göre de sınıflandırılabilmesi mümkündür:

1. Organofosfatlar
2. N-metil karbamatlar
3. Klorlu hidrokarbonlar
4. Bisditiyokarbamatlar
5. Organotinler
6. Botanik kökenli maddeler
7. Arsenikler
8. Fenoksialifatik asitler
9. Piretrodiller
10. Fenol türevleri
11. Mikrobiyaller (7)

Pestisit kalıntı analizlerinin zorluğu; çok farklı fizikokimyasal özelliklere sahip yüzlerce aktif maddenin, farklı matrislerde, aynı anda analiz edilmesi gerekliliğinden ileri gelir. Bu sebeple; güvenilir, sağlam, hızlı, hassas ve maliyeti düşük metotların geliştirilmesi son derece önemlidir. 1960’lı yılların sonlarında gaz kromatografisi (GC) tekniğinin geliştirilmesi ve dolgu kolonların çoklu kalıntı analizlerinde kullanılabilmesinin ortaya çıkması ile, bu teknik pestisit kalıntı analizlerinde hemen kullanım alanı

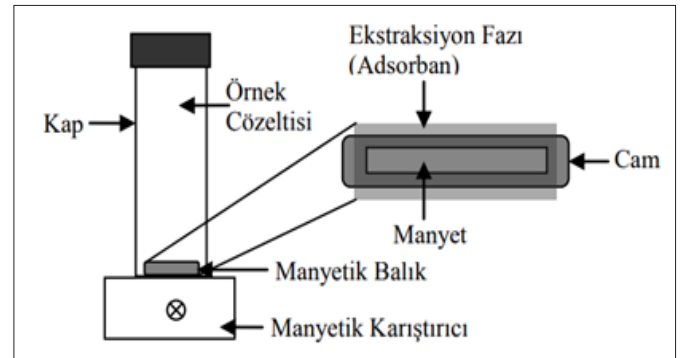
bulmuştur. Daha sonraki yıllarda, yüksek ayırma gücüne sahip kapiler kolonlar ile hassas ve seçici dedektörlerin geliştirilmesi, tek bir seferde analiz edilebilen aktif madde sayısının oldukça artmasını sağlamış ve bu gelişmeler kapiler GC tekniğini pestisit kalıntı analizlerinde en sık kullanılan teknik haline getirmiştir. Diğer taraftan, GC ile analiz edilmeye uygun yapıda olmayan; polar, uçuculuğu düşük ve/veya ısıya karşı duyarlı pestisitlerin analizlerinde yaşanan problemler; 1980'lerde uygun bir UV ya da floresans dedektörle birleştirilen ters faz sıvı kromatografisinin (RPLC) pestisit analizlerine girmesi ile birlikte aşılmış ve sıvı kromatografisi (LC), özellikle polar pestisitlerin belirlenmesinde GC'ye tamamlayıcı bir teknik olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bununla birlikte, zaman içerisinde hem dedektör hem de kolon materyali teknolojilerindeki gelişmeler LC analiz alanının oldukça genişlemesini sağlamıştır. Kütle spektrometresi (MS) ile birleştirilen LC cihazları (LC/MS) zaman içerisinde pestisit analizlerinde en yaygın kullanılan analitik cihazlar haline gelmiştir. MS teknolojisindeki gelişmelerin hız kazanmasıyla, sıralı MS sistemleri (MS/MS) geliştirilmiştir. Farklı yapılarıdaki pestisitlerin aynı anda analiz edilmesini sağlayan çeşitli sıralı MS sistemleri olmakla birlikte, triple quadrupole (TQ) ve ion-trap sistemleri en yaygın kullanıma sahip olan sistemlerdir. Henüz pestisit analizlerinde yaygın kullanım alanı bulmasa da, TOF (Time of Flight) sistemleri sağladıkları yüksek hassasiyet ile dikkat çekmektedir. Kromatografi ve spektrometri alanlarındaki gelişmeler, pestisit analizlerinde zaman içerisinde, aynı anda analiz edilebilecek pestisit sayısının gittikçe artmasını, farklı yapılarıdaki pestisitlerin bir arada analiz edilebilmesini ve tespit limitlerinin oldukça düşük seviyelere inmesini sağlamıştır(7)

## GEREÇ VE YÖNTEM

Çalışma sırasında etik ilkelere bağlı kalınmıştır İzmit Su ve Kanalizasyon İdaresi Etik Kurulu'ndan, yapılan çalışmalar kapsamında Kocaeli Merkez Laboratuvarı'nda elde edilen verilerin kullanımı ile ilgili gerekli izimler alındı (Tarih 21.05.2020 ve Protokol No: 96657289-155.05-E.8292).

SBSE yöntemi 1999 yılında Baltusen yeni bir ekstraksiyon tekniği olarak tanıtılmıştır. Manyetik karıştırma çubuğu ile ekstraksiyon (SBSE) olarak isimlendirilen bu ekstraksiyon tekniği, cam üzerine (0,5–1,0 mm kalınlık) PDMS kaplanmış manyetik karıştırıcının ekstraksiyon ortamına konulması ile kullanılır. Manyetik çubuk 2 cm uzunluğunda, 0,5 cm çapındadır. SBSE'de maddeler Şekil 1'de görüldüğü gibi örneği karıştırmak için kullanılan manyetik çubuk üzerindeki PDMS tarafından adsorbe edilir.

Manyetik çubuktan maddelerin alınması iki şekilde olabilir. Ya manyetik çubuktaki maddeler termal desorpsiyon cihazında buharlaştırılarak GC ile tayin edilir, ya da manyetik çubuk metanol (MeOH), asetonitril (ACN) gibi çözücülere daldırılıp karıştırma veya sonikasyon ile maddeler geri alınarak HPLC, CE veya GC ile analiz edilir. SBSE'nin ekstraksiyon mekanizması ve avantajları SPME'ye benzerdir. Ancak zenginleştirme faktörü ekstraksiyon fazının miktarı ile doğru orantılı olduğundan, SPME'ye göre çok daha fazladır. SBSE sıvılarda ve yarı katı matris ortamlarda kullanılabilir. Sulu örneklerde PAH, Pestisit, Fenol, PCB analizlerinde, temiz su, sebze, meyvelerdeki pestisit kalıntılarının belirlenmesinde kullanılabilir SBSE, PDMS kaplı olduğu için çoğunlukla sulu ortamlarda apolar ve yarı polar bileşiklerin analizi için uygundur. Uygun türev işlemleri ile polar bileşiklerin analizinde de kullanılabilir. Yöntemde manyetik çubuğun doğrudan GC enjeksiyon bölgesinde desorbe edilemeyip özel olarak dizayn edilmiş termal desorpsiyon cihazı gerektirmesi, tam otomasyona uygun olmaması dezavantaj olarak sayılabilir (1-8).



Şekil 1. Twister manyetik balık

## Manyetik Karıştırma Çubuğu ile Ekstraksiyon Yönteminin Temel Kavramları

Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) su bazlı matrislerden mikrokirleticilerin etkili bir şekilde alınmasını sağlar. SBSE geleneksel ekstraksiyon tekniklerinden önemli ölçüde hızlı sonuç veren tekniktir. Ayrıca çalışılan numune kullanılan solvent miktarı çok azdır. SBSE tekniği SPME tekniğine göre 1000 kat daha hassas bir tekniktir. Bunun sebebi kullanılan pdms miktarının spme tekniğinde kullanılan miktara oranla daha fazla olmasıdır. Twister adı verilen bu sistem geleneksel manyetik karıştırma balığı gibi görülebilir ancak karışım esnasında organik bileşikleri emici kaplamasına emer ve konsantre eder.

Ayrıca aynı anda 20 bölmeli çalışma haznesi sayesinde zamandan büyük oranda tasarruf sağlamış olur. Bu durum numune sayısı fazla olan yerler için büyük avantaj sağlamaktadır (9).

### Analiz Yöntemi

Analizlere başlamadan önce kalibrasyon çizdirmek için DR Erhenstorfer marka standartı 10 ml balonjojeye methanol içinde çözerek aldık. Daha sonra hazırladığımız ana stok çözeltisinden gerekli hesaplamaları yaparak ara stok çözeltileri hazırlayarak bulut yöntemi şeklinde 1ppq'dan başlayıp 512 ppq'ya kadar katları olacak şekilde özel yapılmış kaplara çözeltileri hazırladık. Bulut yöntemini kullanılmaktaki amacımız cihazımızın verdiğimiz okumayı stabil bir şekilde okuyup okumadığını gözlemlemek için yapılmıştır. Burada her noktadan en az 3 ayrı çözelti hazırlayıp cihaza bu şekilde verilmiştir. Çözeltiler ise 95 ml ultra saf su üzerine ayarlanan miktarda standart çözelti ve kalan kısmı ise 100 ml olacak şekilde metanol ile tamamlanmıştır. Daha sonra hazırladığımız bu çözeltilerin üzerine 0,5 mm\*20 mm kalınlıktaki twister pdms atılarak 800 rpm de çevrilmeye başlanmıştır. Bu karıştırma işlemi minimum 2 saattir. Bu süre sonunda pdms'ler özel yapım manyetik çubuk yardımıyla çözeltiden alınır ve saf su ile yıkama işlemi yapılır. Daha sonra üzerinde lif bulunmayan özel bir bez yardımıyla kurulur. Kurulama yaparken elimizle çok hafif bastırarak pdms'i sudan arındırmalıyız. Kurulama işlemi bittikten sonra twisterları liner adı verilen ince cam boru şeklinde olan aparatın içine koyarak cihaz üzerinde bulunan örnekleyici tepsisine yerleştirmeliyiz. Bu aşamadan sonra cihaza önceden yüklenmiş metod yardımıyla analiz gerçekleştirilecektir. Analiz bittikten sonra kullanılmış olan twister cihaza yüklenmiş olan şartlandırma metodu ile aynı analiz veriyormuş gibi tekrar verilerek twister üzerinde herhangi bir kalıntı kalmaması sağlanır.

### Su Numunelerinin Saklanması ve Taşınması

Tüm su numuneleri alındıktan sonra güneş ışınlarından korunarak ve birbirlerine bulaş olmasını engelleyecek önlemler alınarak saklanmalı ve taşınmalıdır. Tüm su numuneleri en kısa zamanda laboratuvara ulaştırılmalıdır. Bu süre numunenin alındığı saatten itibaren, numunenin kendi sıcaklığında muhafaza edilmesi halinde en fazla 6 saat, soğuk zincirde ise en fazla 24 saattir. Soğuk zincir (+2 °C ile +8 °C) aralığı olarak kabul edilmektedir. Bu sıcaklık aralığının sağlanması için gerekli önlemler alınarak numuneler gönderilmelidir. Numune kapları suyun kimyasal yapısını değiştirmeyecek nitelikte olması için üretilmiş temiz, cam kaplarda olmalıdır. Zarar görmüş kırık, çatlak ve sızdırma yapan numune kaplarında gelen numuneler kabul edilmez. Orijinal ambalajında seri/parti numarası, üretim ve son kullanma tarihi bulunmayan su numuneleri ve/veya kapak bütünlüğü bozulmuş şişeler/damacanalar kabul edilmez. Numunelerde istenen parametrelerin çalışılması için numune yeterli miktarda olmalıdır. Yeterli miktarda gönderilmeyen numuneler kabul edilmez (10).

### Verifikasyon Çalışmaları

Metodun performansını test etmek için doğrusalılık, tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ), tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik, çalışmaları yapıldı ve istatistiksel olarak değerlendirildi. Doğrusallık çalışması için analizi yapılan sipermetrin metanol içerisinde karışım çözeltisi hazırlandı ve standart referans madde olarak kullanıldı.

**Tespit Limiti ve Tayin Limiti:** Sipermetrinin tespit ve tayin limitini belirlemek için 0,06 ppt konsantrasyonunda hazırlanan standart çözelti 10 defa cihaza verildi ve bulunan değerlerin standart sapması hesaplandı. Tespit limiti (LOD) standart sapma 3 ile çarpılarak, tayin limiti (LOQ) ise standart sapma 10 ile çarpılarak belirlendi.

**Tekrarlanabilirlik ve Tekrar Üretilebilirlik:** Kesinlik değerini hesaplamak için tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik çalışmaları yapıldı. Tekrarlanabilirlik çalışmalarında iki analist tarafından aynı laboratuvarında, aynı cihazla ve aynı gün yedi bağımsız çalışma yapılarak, analiz sonuçlarının birbirlerine yakınlığı değerlendirildi. Tekrarüretilebilirlik çalışmaları için iki analist tarafından düşük ve yüksek olmak üzere 2 farklı konsantrasyonda (0,08 ppq ve 0,32 ppq) aynı laboratuvarında, aynı cihazla ve farklı günlerde yedi bağımsız çalışma yapılarak rastgele hata hesaplandı.

### Kullanılan kimyasallar ve materyaller;

1. Methanol (methyl alcohol), GC Grade analysis
2. Ethanol GC Grade analysis
3. Dr. Ehrenstrofer Cypermethrin Standard (C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>) 0,1 g (%99,9 saflıkta)
4. Deionized water, Nfilli-Q, RG,18 MH.c
5. Agilent GC 7890 B
6. Agilent 7010 B GC MS Triple Quad
7. Gerstel Multi-Purpose Sampler
8. Twister Manyetik Balık (0,5 mm-20 mm)
9. 100 ml, 50 ml, 10 ml Balon joje
10. 3 ml vial
11. Numune hazırlama kabı 200 ml
12. 5µl, 1-ml, 200 µl, 100 µl mikro pipet
13. Hassas terazi
14. Yüksek saflıkta He
15. Elga ultra saf su cihazı
16. Miknatıslı çubuk
17. Lifsiz temizlik bezi
18. 100 ml mezür
19. 10 ml, 5ml ve 50 ml dispenser

### GC-MSMS Parametreleri;

#### İnlet parametreleri;

- Pressure: 12,103 psi
- Septumpurge flow: 3ml/min
- Purge flow to split vent: 200 ml/dk at 3,01 min
- Vent: 80 ml/min 5 psi



**Kolon parametreleri;**

- He Quench gas: 2,35 ml/min
- N2 Collision gas: 1,5 ml/min

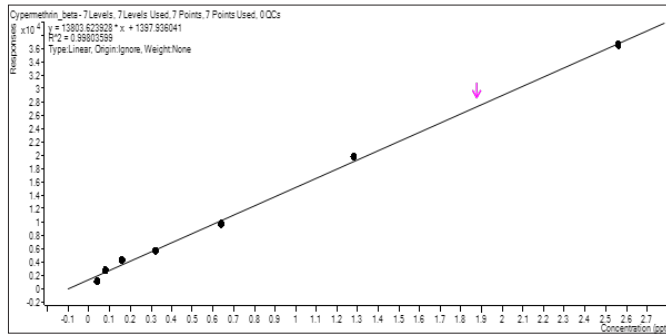
**Fırın parametreleri;**

- Sipermetrin çıkış süresi: 18,732

**Tablo 1.** Fırın parametreleri

	Rate C/min	value C	Hold time min	Run time
initial		70	2	2
ramp1	50	150	0	3
ramp2	6	200	0	11,933
ramp3	16	300	7	25,183

Metanol içerisinde standart stok sipermetrin çözeltisi hazırlandı. Kalibrasyon eğrisi için 5 farklı konsantrasyon kullanıldı. Doğrusal regresyon analizi, sipermetrin konsantrasyonuna (x) karşı pik alanı (y) çizilerek gerçekleştirildi (Şekil 2). LOD ve LOQ sırasıyla 0,007 ng/l ve 0,024 ng/l olarak hesaplandı.

**Şekil 2.** Sipermetrin kalibrasyon grafiği

Yukarıdaki grafikte kalibrasyon noktaları 4 ppq, 8ppq, 16 ppq, 32 ppq, 64 ppq, 128 ppq, 256 ppq olarak belirlenmiştir.

**BULGULAR**

Yapılan Analizler sonucunda Marmara bölgesinde farklı noktalardan alınan numunelerin sipermetrin sonuçları **Tablo 2**'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Analiz sonuçları	
NUMUNE	Cypermethrin içeriği (ng l-1)
1	0
2	0
3	0,06
4	0,04
5	0,04
6	0
7	0
8	0
9	0
10	0
11	0

Bu veriler bize Marmara bölgesinde genel olarak kalıntı olmadığını veya az miktarda olduğunu gösteriyor. Bu durumun sebebi bölgenin tarımsal faaliyet açısından çok fazla üretiminin olması gösterilebilir.

**TARTIŞMA**

Karmaşık örneklere uygulanan ayırma ve önderiştirme işlemleri ile örnek, analiz için istenilen özelliklere getirilir. Ancak klasik örnek hazırlama tekniklerinden sıvı - sıvı ekstraksiyon, katı - sıvı ekstraksiyon ve katı faz ekstraksiyonu gibi yöntemlerin otomasyon zorluğu, örnek ve organik sıvının büyük miktarda kullanılması, karmaşık ve zaman alıcı olması gibi dezavantajları vardır. (11) Zararlı kimyasalların ve organik çözücülerin büyük miktarlarda kullanılması çevre kirliliğine, laboratuvar personeline sağlık risklerine, atık arıtma ve ilave işletme maliyetlerine sebep olur. Ancak ideal örnek hazırlama tekniklerinin ise hızlı, kullanımı kolay, ucuz ve birçok analitik cihaza uygulanabilir olmalıdır. Bu konudaki yeni eğilim organik çözücü tüketimini en aza indirmek, örnek hazırlama basamağını basitleştirme ve küçültme şeklindedir. Bu nedenle mikroekstraksiyon yöntemlerine ilgi önemli ölçüde artmıştır (12).

**Mikroekstraksiyon yöntemleri;**

- Klasik sıvı - sıvı ekstraksiyon ve sıvı - katı ekstraksiyonlarda kullanılan toksik ve pahalı ekstraksiyon sıvılarının kullanımını mikrolitre seviyelerine indirmeleri,
- Buharlaştırma, saflaştırma gibi işlemlere gerek duyulmaması,
- Yüksek önderiştirme oranı,
- Ekstraksiyon ve önderiştirme yanısıra ayırma işleminin de yapılabilmesi,
- Ekstraksiyon sonrasında alınan örneğin doğrudan gaz kromatografi (GC) veya yüksek basınçlı sıvı kromatografi (HPLC)'ye enjekte edilebilmesine olanak sağlaması,
- Otomasyonun yapılabilmesi gibi avantajlarından dolayı son zamanlarda klasik sıvı - sıvı, katı - sıvı ve katı faz ekstraksiyon yöntemlerinin yerlerini almaya başlamışlardır (13).

Mikroekstraksiyon yöntemleri olarak katı faz mikroekstraksiyonu (SPME), Manyetik karıştırma çubuğu ekstraksiyonu (SBSE), Sıvı faz mikroekstraksiyonu (LPME), Asılı damla mikroekstraksiyonu, Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (DLLME), Oyuk fibersıvı faz mikroekstraksiyonu (HF-LPME) olarak çeşitleri vardır. Fakat bu çalışmada kullanılan teknik yerüstü su analizlerinde dünya sağlık örgütünün belirlediği limitlere inebilen en hassas ve daha az maliyeti olan bir tekniktir. Bu yüzden bu tekniğin kullanımı yaygınlaştırılmalı ve başka bölgelerdeki su analizlerinde kullanılmalıdır.

## SONUÇ

Modern dünyada insan sağlığı ve çevre büyük önem kazanmıştır. Ülkemizin AB'ye girme girişimlerinin yoğunluk kazandığı ve birçok gelişmiş ülkeye ciddi ölçülerde tarım ürünü dış satışımızın sürdüğü günümüzde sağlığı, çevreyi ve dış ticaretimizi koruyabilmek amacıyla, tarım ilacı kullanımı gelişmiş ülkeler standartlarında, çok bilinçli ve kontrollü yapılmalıdır. Her ne kadar ülkemiz, gerek dünya gerekse AB standartlarına göre az pestisit tüketiyorsa da özellikle entansif tarım yapılan bölgelerimizde tüketim gelişmiş ülkeler düzeyine ulaşmaktadır. Daha önemlisi, 1999-2002 yıllarında Türkiye'de en çok tüketilen 5 insektisit, fungusit, ve herbisit incelenirse çoğunluğunun çevre ve sağlık açısından sorunlu kimyasallar oldukları görülür. AB ve ABD'de ise böyle sorunlu pestisitler yerine çevreyi ve sağlığı olabildiğince az etkileme potansiyelindeki düşük riskli ya da çevre dostu pestisitlere yönelmektedir. Bu yönde Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı'nında olumlu bir kararı olmuş ve 01.01.2005'den itibaren methammidomphos içeren preparatların üretimi 01.01.2006'dan geçerli olarak tüketimi yasaklanmıştır. Ancak ülkemizde yine yoğun kullanılan ve en az methammidomphos kadar yüksek akut zehirliliği olan başka pestisitlerde piyasada bulunmaktadır (14).

Bu bağlamda yapılan çalışmalar sonucu Marmara Bölgesi'nden alınan numunelerde yönetmeliklerde belirlenen seviyelerin altında sipermetrin tespit edilmiştir. Bu sonuç bölgede yaşayan insanlar için olumlu bir gelişmedir. Kocaeli bölgesi genel olarak sanayi ağırlıklı üretim yaptığı için tarımsal faaliyetler ülkemizin diğer bölgelerine göre daha az görülmektedir. Sipermetrin tespit edilmesi veya çok az tespit edilmesinin temel sebebi bu olabilir. Bu ve buna benzer çalışmaların ülkemizin özellikle tarım faaliyeti çok olan yerlerinde yapılması önem teşkil etmektedir. Çünkü ülkemizde tarımda verimliliği artırmak ve zararlı böcek ve haşerelerden kurtulmak için pestisit ürünleri bilinçsiz bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada sipermetrin üzerine durulduğu için yukarıda bahsedilen özelliklerinden dolayı tespiti sınırlı olmuştur fakat diğer pestisit türleri için de biran önce buna benzer çalışmaların yapılması gerekmektedir. Bunun nedeni ise tarımda kullanılan bazı pestisit türlerinin bozunma süresinin çok uzun olduğu ve bozunmalarının çok zor şartlarda gerçekleştiği içindir. Bu konuda çiftçilik ile uğraşan halkımızın uyarılması ve bilinç kazandırılması gerekmektedir. Ayrıca devletin yetkili makamları bu konuda denetimlerini sıklaştırmalı ve bu çerçevede tedbirler almalıdır. Eğer tarımda pestisit kullanımı kontrolsüz bir şekilde devam ederse bu durum uzun vadede halkımızın sağlık problemlerinin artmasına ve özellikle kanser oranlarının yükselmesine neden olacaktır.

## ETİK BEYANLAR

**Etik Kurul Onayı:** İzmit Su ve Kanalizasyon İdaresi Etik Kurulu'ndan, yapılan çalışmalar kapsamında Kocaeli Merkez Laboratuvarı'nda elde edilen verilerin kullanımı ile ilgili gerekli izimler alındı (Tarih: 09.06.2020, Karar no: 6657289-93321404-813.99-58282).

**Hakem Değerlendirme Süreci:** Harici çift kör hakem değerlendirmesi.

**Çıkar Çatışması Durumu:** Yazarlar bu çalışmada herhangi bir çıkarıya dayalı ilişki olmadığını beyan etmişlerdir.

**Finansal Destek:** Yazarlar bu çalışmada finansal destek almadıklarını beyan etmişlerdir.

**Yazar Katkıları:** Yazarların tümü; makalenin tasarımına, yürütülmesine, analizine katıldıklarını ve son sürümünü onayladıklarını beyan etmişlerdir.

## KAYNAKLAR

1. Baltussen E, Sandra P, David F, Cramers C. Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles. *J Microcolumn Sep* 1999; 11: 737-47.
2. Laying down, pursuant to directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status commission implementing decision, 31 July 2009
3. A watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council, 20 March 2015 Establishing (EU) 2015/495.
4. Published under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation, and the World Health Organization, Geneva, 1989.
5. Moses M. Pesticides, Maxcy-Rosenau-Last Public Health and Preventive Medicine. Last JM, Wallace RB (eds). 13th ed. Prentice Hall, New Jersey; 1992: 257-75.
6. Çağatay Güler, Zakir Çobanoğlu, "Pestisitler", Çevre Sağlığı Temel Kaynak dizisi No:52, T.C. Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Ankara, 1997
7. Özge Çetinkaya Açar, Sevilay Kırış, Fazıl Diler, "Gelişen Analiz Tekniklerinin Pestisit Analizlerine Yansıması: Nereden Nereye?", 1. Bitki Koruma Ürünleri ve Makineleri Kongresi, 2- 5 Nisan 2013, Antalya.
8. On environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing council directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, 16 December 2008
9. Ochiai N, Sasamoto K, Kanda H. A novel extraction procedure for stir bar sorptive extraction (sbse): sequential sbse for uniform enrichment of organic pollutants in water samples. *Gerstel* 2018; 12; 1-13.
10. [https://hsgm.saglik.gov.tr/depo/birimler/tuketici-guvenligi-halk-sagligi-lab-db/Su\\_Numunesi\\_Kabul\\_Kriterleri.pdf](https://hsgm.saglik.gov.tr/depo/birimler/tuketici-guvenligi-halk-sagligi-lab-db/Su_Numunesi_Kabul_Kriterleri.pdf)
11. Sahin, C. A., & Tokgöz, I., A novel solidified floating organic drop microextraction method for preconcentration and determination of copper ions by flow injection flame atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 667, 83-7. 2010.

12. Sarafraz-Yazdi, A., Amiri, A., Liquid-phase microextraction, Trends in Analytical Chemistry, 1, 1-14, 2010.
13. <http://www.openaccess.hacettepe.edu.tr:8080/xmlui/bitstream/handle/11655/2123/9a9203fe-9c8c-4d8a-8ded-1f3393006464.pdf?sequence=1>
14. Durmuşoğlu, E., Tiryaki, O. ve Canhilal, R., Türkiye de pestisit kullanımı, kalıntı ve dayanıklılık sorunları. TMMOB-Ziraat Mühendisleri Odası, Türkiye Ziraat Mühendisliği 7. Teknik Kongresi,, 11-15 Ocak 2010, Ankara, Bildiriler Kitabı 2: 589-607, 2010.