

# GIDA MADDELERİNDE KLORLU PESTİSİT TAYİNİ YETERLİLİK TESTİ SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Fatma AKÇADAĞ  
Burcu GÖKÇEN

## ÖZET

Bu çalışmada, TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME) Kimya Grubu Laboratuvarları tarafından gıda maddelerinde klorlu pestisit tayini konusunda düzenlenen yeterlilik testi çalışmalarının sonuçları değerlendirilmiştir. Yeterlilik testi çalışmalarında test örneği olarak domates kullanılmakta ve katılımcı laboratuvarlar domateste klorlu pestisit kalıntılarında Endosulfan I, Endosulfan Sulfate, Dieldrin, Alfa-BHC, Heptachlor, Aldrin ve 4,4 DDD pestisitlerinin tayinleri yapmaktadır. Gıda maddelerinde kalıntı analizi yapan laboratuvarların performanslarının belirlenmesi bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır.

## GİRİŞ

Pestisitler, tarım ürünlerine veya hayvansal gıdalara; üretim, hasat, depolama ve taşıma esnasında zarar veren herhangi bir zararlıyı kontrol etmek veya bunların zararlılarını önlemek üzere uygulanan veya hayvanların vücutlarında bulunan herhangi bir böcek veya zararlıının kontrolü amacıyla hayvanlara verilen madde veya madde karışımlarıdır. Pestisitlerin çoğu zaman sadece insektisit olduğu zannedilir, fakat herbisitler, fungusitler ve zararlı böceklerin kontrolünde kullanılan diğer çeşitli maddeler de pestisitler grubuna girer. [1-2].

İnsanların beslenmesinde meyve ve sebzelerin yeri büyüktür. Modern ziraatte bitkilere zarar veren zararlı böcekleri ve bitki hastalıkları kontrol etmek için çeşitli pestisitler kullanılmaktadır. Özellikle 1970 yılında başlayan çevre koruma hareketlerinden sonra bütün dünyada pestisit kullanımının çok daha kontrollü yapıldığı, mevcut etkili maddelerin yeniden emniyetlilik testlerine alındığı ve bu değerlendirmeler sonucunda bazı pestisitlerin çeşitli ülkelerde yasaklandığı, kısıtlandığı veya kontrollü bir şekilde kullanımının yapıldığı bilinmektedir. Dünyada tarım ürünleri üretimini artırma çabaları yanında, insan ve yaşadığı çevrenin de korunması gerçeği daha emniyetli, yani insanlara, hayvanlara ve çevreye olumsuz etkileri daha az olan pestisitlerin kullanımını zorunlu hale getirmiştir. Environmental Protection Agency (EPA), mevcut çalışmaların ışığı altında DDT'nin bütün kullanımları 1973'de yasaklanmıştır. ALDRIN ve DIELDRIN 1975'te (termisitler hariç) kullanımdan kaldırılmıştır.

EPA 1978 yılında kullanımı sınırlandırılmış veya yasaklanmış pestisitlerle ilgili ilk defa bir liste yayınlamıştır. Konu ile ilgili ikinci listesini 1985 yılında yayınlamıştır. EPA'nın bu yayınları ve uluslararası organizasyonların da konuya eğilmeleri sonucu çeşitli ülkeler kendi ülke menfaatlerini de göz önüne alarak, ülkelerinde ruhsatlı bu pestisitleri yeniden değerlendirmiş ve yasaklama, kısıtlama yoluna gitmişlerdir. Dünyadaki bu gelişmelere paralel olarak Türkiye'de de ülke menfaatleri dikkate alınarak ruhsatlı pestisitler araştırma sonuçları ışığı altında değerlendirmeye tabi tutulmaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalar sonucu bazı pestisitlerin kullanımlarının yasaklanması ve ruhsatlarının iptali; bazılarının ise kısıtlanması veya kontrollü kullanım kararı alınmıştır.

Literatürde bu pestisitlerin miktarını doğru tayin etmek için pek çok yol önerilmiş ve bunların bir kısmı standart metot halinde kullanılmaya başlanmıştır [3-4]. Bu nedenle, ülke çapında yapılan pestisit

analizlerinin güvence altına alınabilmesi için bu bileşiklerin tayin yöntemlerinin geliştirilmesi ve yeterlilik testlerinin düzenlenmesi, gıda kontrol laboratuvarlarının eğitilmesi önem arz etmektedir. Bu önemi göz önünde bulundurarak TÜBİTAK UME Kimya Grubu Laboratuvarları bu konuyla ilgili olarak ülke genelinde 2004 yılından beri yeterlilik testlerini düzenlemektedir [5–8]. Bu çalışmada, gıda maddesi olarak domates kullanılmakta, pestisit kalıntılarında Endosulfan I, Endosulfan Sulfate, Dieldrin, Alfa-BHC, Heptachlor, Aldrin ve 4,4 DDD pestisitlerinin tayinleri yapılmaktadır.

## ÇALIŞMA PROGRAMI

Çalışma yılda iki kez düzenlenmektedir. Test örneği olarak, sertifikalı referans maddeler kullanılarak hazırlanmış domates püresi kullanılmaktadır. Sertifikalı referans maddeler kullanılarak hazırlanmış yaklaşık 100 g test örneği cam kavanozlarda paketlenerek katılımcılara gönderilmektedir. Çalışma sonuçlarının takibi için her bir laboratuvara ayrı bir numara verilir. Yapılan bu çalışmalarda laboratuvar ait bilgilerin ve sonuçların gizliliği esastır. Laboratuvarların test örneğini analiz ederek sonuçları belirtilen tarihte <http://chem.ume.tubitak.gov.tr> web sayfasında göndermeleri istenir.

Laboratuvarların test metodu olarak, rutin analizlerde uyguladıkları metot kullanarak test örneğini analiz etmeleri istenmektedir. Analizlerin rutin olarak bu analizleri yapan kişi(ler) tarafından yapılması ve özel bir işlem uygulanmaması önerilmektedir

Katılımcı laboratuvarların sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilir ve her laboratuvarın z-skoru hesaplanır. Değerlendirme işlemi sonucunda yeterlilik testi çalışması sonuç raporu hazırlanır. Rapor web sayfasında yayınlanır. Katılımcı laboratuvarlara ayrıca Katılım Belgesi gönderilir [9–13].

## SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada, numune hazırlanması, referans değer ve hedef standart sapma değerlerinin belirlenmesi işlemleri Kimya Grubu Laboratuvarları tarafından gerçekleştirilmektedir. Değerlendirme için z-skoru hesaplanmaktadır. z-skoru ölçüm sonucundan ve birimden bağımsız bir dereceleme metodudur. Bu nedenle, farklı metot ve analizlerin sonuçlarını karşılaştırmakta kullanılabilir. Anlaşılması ve yorumlanması kolaydır. Katılımcı laboratuvarların z-skoru değerleri (1) eşitliği kullanılarak hesaplanır.

$$z = \frac{x - X}{s} \quad (1)$$

X : Referans değer

x : Katılımcı laboratuvar sonucu

s : Hedef standart sapma

$|z| \leq 2$  ise analiz uygundur.

$2 < |z| < 3$  ise arası kabul edilebilir, ancak problemin irdelenmesi gerekir.

$|z| \geq 3$  ise analiz kabul edilemez, düzeltici faaliyet uygulanmalıdır.

Tablo 1 ve Tablo 2'de 2006 yılında düzenlenen domateste klorlu pestisit tayini yeterlilik testi çalışmalarının sonuçlarının dağılımı verilmiştir. Bu çalışmaların her ikisine de aynı laboratuvarlar katılmış olmasına rağmen II. Tur çalışmada bazı laboratuvarlar sonuçlarını göndermemiştir. I. Tur çalışmada katılımcı laboratuvarlar tarafından raporlanan sonuçlarda referans değer ile kıyaslandığında bu çalışmada heptaklor analizinde referans değerden sapmanın çok yüksek (1437 µg/kg) olduğu tespit edilmiştir. II. Tur çalışmada sonuçlarda belirgin bir iyileşme olduğu görülmektedir.

**Tablo 1.** Domateste klorlu pestisit tayini sonuçların dağılımı (I. Tur 2006)

Hesaplanan Parametre	Endosulfan I	Endosulfan II	Alfa BHC	Heptaklor	Aldrin	4,4 DDD
Laboratuvar sayısı, n	9	6	9	9	9	8
Referans değer, µg/kg	198,5	208,9	185,5	153,0	173,0	217,0
Hedef standart sapma, µg/kg	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Maksimum değer, µg/kg	249,7	490,7	294	1590	239,1	486,7
Minimum değer, µg/kg	92,32	77,58	83,6	85,1	81,6	119,95
Dağılım aralığı (Maks-Min)	157,4	413,1	210	1505	157,5	366,8

**Tablo 2.** Domateste klorlu pestisit tayini sonuçların dağılımı (II. Tur 2006)

Hesaplanan Parametre	Endosulfan I	Endosulfan II	Alfa BHC	Heptachlor	Aldrin	4,4 DDD
Laboratuvar sayısı, n	6	5	6	6	6	5
Referans değer, µg/kg	115,7	120,3	95,2	76,6	109,4	128,8
Hedef standart sapma, µg/kg	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Maksimum değer, µg/kg	196,0	196,0	194	179	195,0	203,3
Minimum değer, µg/kg	69	70,10	32,3	70,0	58,5	76,00
Dağılım aralığı (Maks-Min)	127,0	125,9	162	109	136,5	127,3

## SONUÇ

Düzenlenen bu yeterlilik testi çalışmaları ile sağlığımız için doğrudan öneme sahip olan bu pestisitlerin gereken standartlarda kullanılıp kullanılmadığı konusunda ülkedeki laboratuvarlarının ölçüm performanslarının sürekli olarak yüksek kalitede olması sağlanmış olacaktır.

## KAYNAKLAR

- [1] Sekizinci Beş Yıllık Kalınma Planı. Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu Tarım İlaçları Alt komisyonu Raporu, Ankara: DPT, Nisan 2001
- [2] Dokuzuncu Beş Yıllık Kalınma Planı. Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara: DPT, 2007
- [3] Colume, A. Cardenas, S. Gallego, M. and Valcarcel M. Analytica Chimica Acta 436, 153-162, 2001

- [4] Binici, B. "Yağmur Suyunda PAH ve Pestisit Tayini ve Alıcı Ortam Modellemesi" Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [5] ISO GUIDE 43-1 Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison Part 1-Development and Operation of Proficiency Testing Schemes, 1996
- [6] ISO GUIDE 43-2 Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison Part-2 Selection and Use of Proficiency Testing Schemes by Laboratory Accreditation Bodies, 1996
- [7] ILAC-G13 Guidelines for the Requirements for the Competence of the Providers of Proficiency Testing Schemes, 2000
- [8] ISO/IEC 17025 General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories, 2005
- [9] Farrant T. Practical Statistics for the Analytical Scientist, RSC, 1997.
- [10] Lawn, R.E. Thompson, M. and Walker F. R., Proficiency Testing in Analytical Chemistry, RSC, 1997
- [11] Boyer, K.W. Horwitz, W. and Albert, R., Analytical Chemistry, 57, 454-459, 1985.
- [12] Domateste Pestisit Tayini Yeterlik Testi Çalışması Protokolü, TÜBİTAK UME, 2004–2008
- [13] Domateste Pestisit Tayini Yeterlik Testi Raporu, TÜBİTAK UME, 2004–2008

## ÖZGEÇMİŞLER

### Burcu GÖKÇEN

1982 yılı İstanbul doğumludur. 2004 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü bitirmiştir. 2004-2005 Yılları arasında Amerika'da University of Southern Mississippi'de Ziyaretçi Araştırmacı olarak görev yapmıştır. 2008 yılında yine Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden Yüksek Mühendis ünvanını almıştır. 2006 yılından beri TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü Kimya Grubu Laboratuvarlarında Araştırmacı olarak görev yapmaktadır. Su sistemlerinde, gıdalarda pestisit, PAH analizi ve bu analizler üzerinde gerçekleştirilen istatistiksel hesaplamalar konularında çalışmaktadır.

### Fatma AKÇADAĞ

1967 yılında İslâhiye'de doğdu. 1984 yılında girdiği Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde 1988 yılında Kimya Mühendisi ünvanı ile mezun oldu. Aynı üniversitede 1992 yılında yüksek lisans, 1998 yılında da doktora çalışmasını tamamladı. 1989–1997 yılları arasında Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak, 1997–1998 yılları arasında da Süper Film San ve Tic. A.Ş.'de AR-GE mühendisi olarak çalıştı. 1998 yılından beri TÜBİTAK UME' de Uzman Araştırmacı olarak çalışmaktadır.