

Samsun Yöresinden Toplanan Çiğ Süt Örneklerinde Bazı Pestisid Kalıntılarının Araştırılması ^[1]

Dilek GÜVENÇ *  Abdurrahman AKSOY *

[1] Ondokuzmayıs Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından desteklenen VET-069 nolu ve aynı adlı doktora tez projesinden özetlenmiştir

* Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Farmakoloji-Toksikoloji Anabilim Dalı, 55139, Kurupelit, Samsun - TÜRKİYE

Makale Kodu (Article Code): KVFD-2009-689

Özet

Pestisidlerin veteriner hekimlik, zirai mücadele ve halk sağlığı alanlarında yaygın olarak kullanılmaları çevrede birikmeleri ile sonuçlanabilmektedir. Bu bileşiklerin kalıntıları süt gibi besinlerde kolaylıkla birikmekte ve insan vücuduna gıda zinciri yoluyla girerek ciddi sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Bu çalışma ile Samsun yöresinden elde edilen çiğ inek sütü örneklerinde bazı organik klorlu (OK) ve sentetik piretroid pestisidlerin kalıntı düzeylerinin belirlenmesi için çoklu kalıntı analiz yöntemi uyarlaması yapmak, kalıntı miktarlarının bölgesel dağılımının belirlenmesi ve tespit edilen kalıntıların insan sağlığı açısından muhtemel tehlikelerinin değerlendirilmesi amaçlandı. Çalışmada Samsun yöresinden toplanan 100 adet inek sütü örneği, dokuz adet OK ve beş adet sentetik piretroid pestisid yönünden analiz edildi. Ortalama geri kazanım değerleri OK pestisidler için %33-81 ve sentetik piretroid pestisidler için %60-136 olarak bulundu. Bileşiklerin belirleme alt limitleri (LODs, Limit of Detections) OK bileşikler için 5-82 ng/kg (ppt) ve sentetik piretroidler için 162-281 ng/kg olarak belirlendi. Hesaplama alt limit değerleri (LOQs, Limit of Quantifications) OK pestisidler için 17-271 ng/kg, sentetik piretroid pestisidler için 535-926 ng/kg olarak ölçüldü. İncelenen çiğ süt örneklerinin hiçbirinde aranan pestisidlerin kalıntısına rastlanmadı.

Anahtar sözcükler: Çoklu kalıntı yöntemi, Gaz kromatografi, Organik klorlu, Sentetik piretroid, Süt

Investigation of some Pesticide Residues in Raw Milk Samples Collected from Samsun Province

Summary

The widespread application of pesticides in veterinary medicine, agriculture and public health can result in the accumulation of pesticides in the environment. Their residues may easily concentrate in foods (such as milk). These toxicants get into the human body through the food chain, and cause serious health problems. In this study, method adaptation for multiresidue analysis of some organochlorine (OC) and synthetic pyrethroid pesticides in raw milk samples, which were collected from Samsun province, determination of amounts and regional distributions of the residues and as a result, evaluation of probable hazards of determined residues for human health, were aimed. One hundred cow milk samples were collected from Samsun province, and analyzed for nine OC and five synthetic pyrethroid pesticides. Average recovery for OC and synthetic pyrethroid pesticides were in the range of 33-81% and 60-136%, respectively. The limit of detections (LODs) for OC and synthetic pyrethroid pesticides were determined 5-82 and 162-281 ng/kg (ppt), respectively. The limit of quantifications (LOQs) for OC and synthetic pyrethroid pesticides were measured 17-271 and 535-926 ng/kg, respectively. Any investigated pesticide residue was not detected in the all examined raw milk samples.


Keywords: Gas chromatography, Milk, Multiresidue method, Organochlorine, Synthetic pyrethroid


GİRİŞ

Pestisidler pest denilen zararlıları bitki, hayvan ve insanlardan uzaklaştırmak, yok etmek veya sayılarını azaltmak amacıyla kullanılan kimyasal maddelerdir.

Pestisidler çevrede yaygın olarak bulunurlar ve insanların maruz kaldığı kimyasal maddeler arasında özel bir yere sahiptirler ¹. Pestisid kalıntılarının en önemli kaynağı

 İletişim (Correspondence)

 +90 362 3121919

 dguvenc@omu.edu.tr

gıdalardır. Bitkilerin doğrudan veya toprakta kalan pestisidi kendi bünyesine alması ve bunların insan gıdası veya hayvan yemi olarak kullanılması sonucunda bu kimyasal maddeler besin zincirine girmektedirler ². Aynı zamanda, özellikle sığır gibi süt hayvanlarında dış ve iç parazitlerin kontrolü amacı ile kullanılan pestisidler de hayvanların sütlerinde kalıntıya neden olabilmektedir ³. Bunların yanında halk sağlığını korunması ve özellikle de sivrisinek, karasinek gibi uçucu zararlılarla mücadele amacıyla açık alanlarda yoğun şekilde kullanılan pestisidler, hayvanların bunlara çeşitli şekillerde maruz kalmalarına ve gıda değeri taşıyan hayvansal ürünlerde kalıntı oluşmasına sebep olurlar ⁴.

Pestisidlerin uygun olmayan doz ve sürelerde uygulanması ile gerekli önlemlerin yeterince alınmaması sonucu akut ve kronik zehirlilik ile karsinogenik, mutajenik ve teratojenik etki riskleri yanında hedef zararlıların direnç kazanması, çevre ve besinlerin kirlenmesi gibi zararlı etkiler ortaya çıkmaktadır ⁵⁻⁷.

Bu çalışma ile, gıda yolu ile alındığında insan sağlığı açısından potansiyel tehlike oluşturan OK ve sentetik piretroid grubu pestisidlerin Samsun merkez ve ilçelerinden elde edilen çiğ inek sütü numunelerinde kalıntı düzeylerinin belirlenebilmesi için metot uyarlaması yapılması, bu pestisidler içerisinde en sık kalıntıya yol açanların saptanması, kalıntı miktarlarının il içi bölgesel dağılımının belirlenmesi ve sonuçta tespit edilen kalıntıların insan sağlığı açısından muhtemel tehlikelerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL ve METOT

Çalışmanın materyalini tarımsal faaliyetin yoğun olduğu Bafra ve Çarşamba ilçelerinden 20 ve diğer ilçelerden (Merkez, Ladik, Havza, Kavak, Terme ve Yaka-kent) 10'ar adet alınan çiğ süt numunesi oluşturmuştur. Örnekler ilçe pazarlarından Eylül-Aralık 2007 tarihleri arasında her bir numune 200 ml olacak şekilde toplanıp ve renkli şişelerde soğuk zincir altında laboratuvara getirilerek, analiz yapılana kadar -18°C'de saklanmıştır.

Süt örnekleri OK pestisidlerden aldrin, HCB (Hekzaklorobenzen), pp'-diklorodifeniltrikloroetan (pp'-DDT), pp'-diklorodifenildikloroetilen (pp'-DDE) op'-DDT, op'-DDE, gama-Benzenheksaklorür (gama-BHC), alfa-BHC, beta-BHC ve sentetik piretroid pestisidlerden deltametrin, permetrin, sipermetrin, alfasipermetrin ve siflutrin yönünden incelendi. Pestisid standart etkin maddeleri Dr. Ehrenstorfer (GmbH, Germany)'den sağlandı.

Pestisidlerin süt örneklerinden ekstraksiyonu kriyojenik yöntemle yapıldı. Bu yöntemle göre öncelikle süttün yağın ekstraksiyonunda petrol eteri (Merck) ve dietil

eter (Merck) kullanıldı. Ardından sıvı/sıvı ekstraksiyonu asetonitril (Merck)/diklorometan (Merck) (75:25, v/v) ile gerçekleştirildi. Sütlerden elde edilen çözeltinin yoğunlaştırılmasında rotary evaporatör (Buchi R-200) ve azot altında uçurma sistemlerinden faydalandı. Ekstraksiyon aşamasının ardından temizleme için katı faz ekstraksiyon (SPE) işlemi vakum manifoldunda (Alltech Knf N 022 AN 18), uygulandı. SPE için C18 (Phenomenex 55 µm-70 A°, 1000 mg/6 ml) ve Florisil (Phenomenex 170 µm- 80 A°, 1000 mg/6 ml) olmak üzere iki farklı kolon kullanıldı ⁸. Bu işlemlerin ardından elde edilen çözeltinin GC-ECD (Shimadzu, GC-17A) ile analizinde Pelosi ve ark.'nın ⁹, GC-MS (Shimadzu, GC 2010A GCMS-QP2010) ile sonuçların doğrulanmasında ise Zhang ve ark.'nın ¹⁰ çoklu kalıntı analiz yöntemlerinden yararlandı.

Pestisid standartlarının kalibrasyon eğrilerini oluşturmak için 10 µg/ml yoğunluktaki stok çözeltileri n-heksanda (Merck) seyreltilerek 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 ve 1 ppm yoğunlukta çözeltiler hazırlandı. Hazırlanmış olan standart çözeltileri GC-ECD ile analizleri yapılarak kalibrasyon eğrileri çizildi.

Pestisid standartlarının geri kazanım çalışmaları için, pestisid kalıntısı olmayan (boş-negatif kontrol) süt numunesinden her bir geri kazanım çalışması için bir behere 50 ml alınarak, 10 µg/ml'lik stok standart çözeltilerinden 1'er ml eklendi. Hazırlanan pozitif süt numunelerine, örneklere uygulanan ekstraksiyon işlemi uygulandı ve ardından GC-ECD ile analizleri yapıldı.

BULGULAR

Pestisid standartlarının tümünün birlikte GC-ECD cihazında analiz edildiği standart karışımının kromatogramı *Şekil 1-3*'te gösterilmiştir.

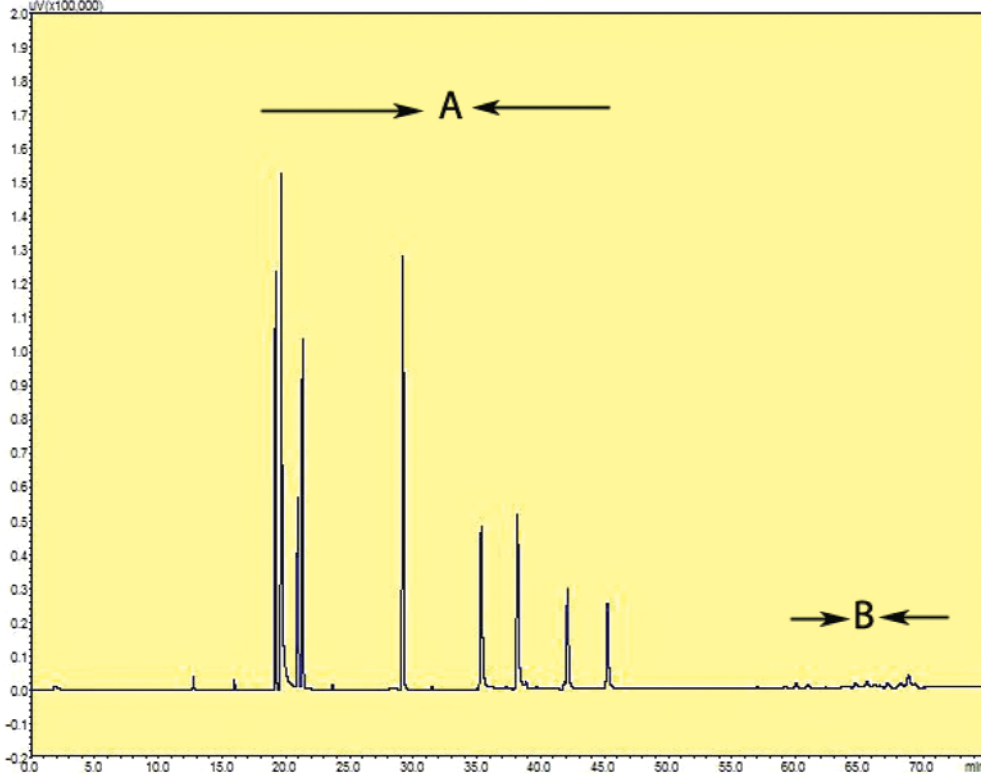
Bileşiklerin farklı yoğunluklardaki çözeltileri cihaza enjekte edilip kalibrasyon eğrileri çizilerek r² değerleri belirlendi. Analiz edilen pestisidlerin LOD değeri cihazda hesaplanan S/N (signal: noise) değerinin 3 ile LOQ değeri ise LOD değerinin 3.3 çarpılması ile bulunmuştur ¹¹⁻¹³. Pestisidlerin LOD ve LOQ değerleri Türk Gıda Kodeksinde belirtilen kabul edilebilir en yüksek değerlerin (Maximum residue limit, MRL) altında hesaplanmıştır ¹⁴⁻¹⁶. Bileşiklere ait r², LOD, LOQ ve MRL değerleri *Tablo 1*'de gösterilmiştir.

Geri kazanım çalışmaları için kullanılacak olan boş (pestisid içermeyen) süte ekstraksiyon ve temizleme aşamaları uygulanıp, GC-ECD ile analizi yapıldı. OK ve sentetik piretroid pestisidlerin geri kazanım değerleri *Tablo 2*'de verilmiştir.

Süt örneklerinin GC-ECD cihazında analizi yapıldıktan sonra Terme ilçesinden alınan 1 numaralı süt örneği,

Yakakent ilçesinden alınan 1 ve 10 numaralı süt örnekleri, sipermetrin ve alfasipmetrin yönünden; Bafra ilçesinden alınan 19 numaralı süt örneği ve Havza ilçesinden alınan 9 numaralı süt örneği ise p,p'-DDT yönün-

den şüpheli olarak değerlendirilmiştir. Bu süt örneklerinin GC-MS cihazında SCAN ve SIM olmak üzere iki moda analizleri yapılmıştır. Analiz sonucunda süt örneklerinde şüphelenilen pestisidlerin kalıntısına rastlanmamıştır.

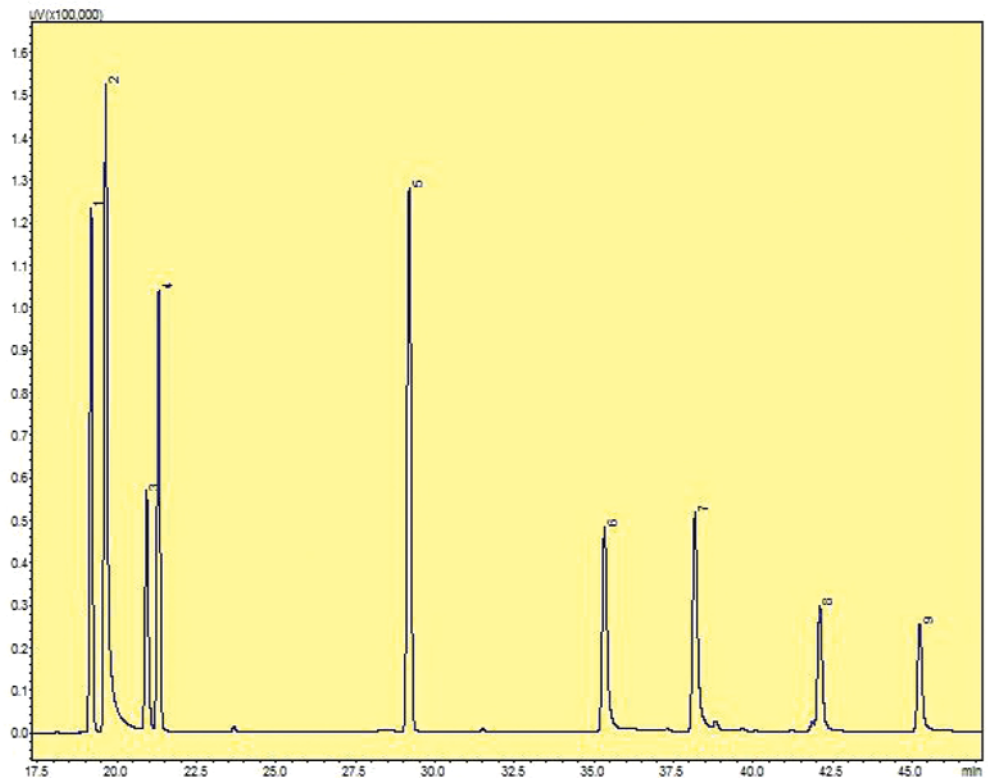


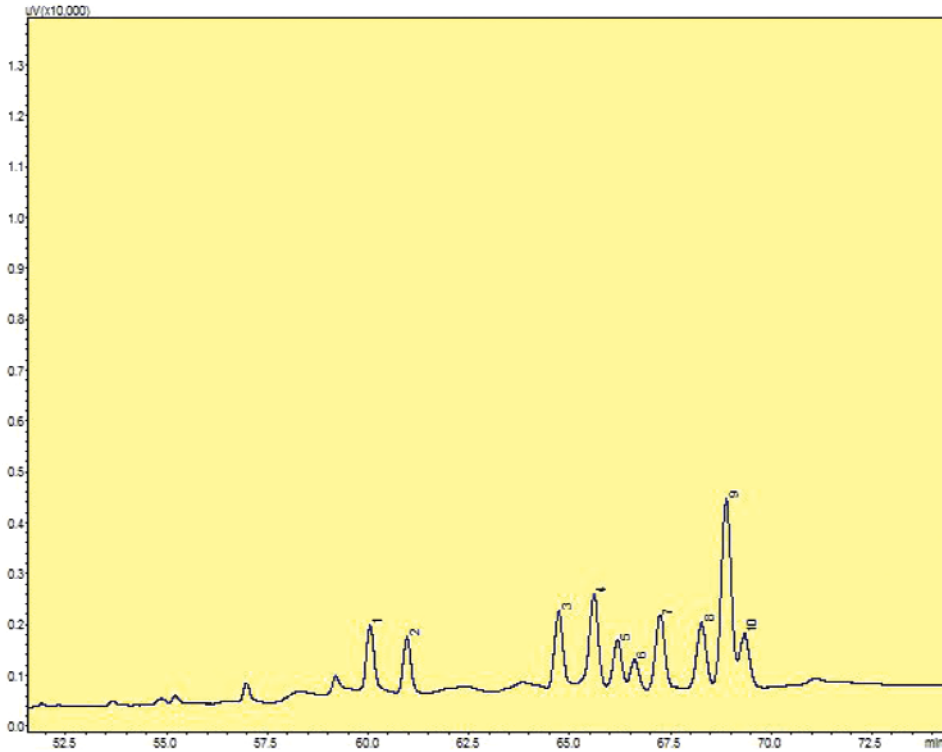
Şekil 1. Organik klorlu ve sentetik piretroid pestisidlerin GC-ECD kromatogramı

Fig 1. GC-ECD chromatogram of organochlorine and synthetic pyrethroid pesticides

Şekil 2. A bölümü, organik klorlu pestisidler, 1, α -BHC; 2, HCB; 3, β -BHC; 4, γ -BHC; 5, aldrin; 6, op'-DDE; 7, pp'-DDT, pp'-DDE; 8, pp'-DDT, op'-DDT; 9, pp'-DDT

Fig 2. Part A organochlorine pesticides, 1, α -BHC; 2, HCB; 3, β -BHC; 4, γ -BHC; 5, aldrin; 6, op'-DDE; 7, pp'-DDT, pp'-DDE; 8, pp'-DDT, op'-DDT; 9, pp'-DDT





Şekil 3. B bölümü, sentetik piretroid pestisidler, 1, 2, permethrin; 3, 4, 5, 6, siflutrin; 7, 9, alfasipermetrin; 7, 8, 9, 10, sipermetrin

Fig 3. Part B synthetic pyrethroid pesticides, 1, 2, permethrin; 3, 4, 5, 6, cyfluthrin; 7, 9, alpha-cypermethrin; 7, 8, 9, 10, cypermethrin

Tablo 1. Bileşiklerin r^2 , belirleme, hesaplama alt limitleri ve MRL değerleri

Table 1. r^2 , LOD, LOQ and MRL value of compounds

Bileşik	r^2	LOD (ng/kg, ppt)	LOQ (ng/kg, ppt)	MRL (mg/kg, ppm)
Aldrin	0.993	5	17	0.006
HCB	0.999	9	29	0.01
pp'-DDT	0.996	69	229	0.04
pp'-DDE	0.998	21	69	0.04
op'-DDT	0.999	46	153	0.04
op'-DDE	0.992	82	271	0.04
gama-BHC	0.996	34	113	0.008
alfa-BHC	0.996	10	34	0.004
beta-BHC	0.997	16	52	0.003
Permetrin	0.994	218	719	0.05
Sipermetrin	0.997	281	926	0.02
Alfasipermetrin	0.998	162	535	0.02
Siflutrin	0.999	276	911	0.02

Tablo 2. Organik klorlu ve sentetik piretroid pestisidlerin geri kazanım değerleri

Table 2. Recovery value of organochlorine and synthetic pyrethroid pesticides

Bileşik	Geri Kazanım Oranları, %
Aldrin	64
HCB	33
pp'-DDT	81
pp'-DDE	66
op'-DDT	40
op'-DDE	37
gama-BHC	72
alfa-BHC	53
beta-BHC	54
Permetrin	60
Sipermetrin	77
Alfasipermetrin	136
Siflutrin	99

TARTIŞMA ve SONUÇ

Gıdalarda pestisid kalıntılarının analizi, hem gıdaların kalitesinin ve güvenliğinin ortaya konmasını, hem de son derece tehlikeli olan bu kimyasal maddelerin çevredeki bulunma düzeylerinin belirlenmesini sağlar ¹⁷. Bu nedenle tüm dünyada her yıl 200.000 üzerinde gıda örneğinin pestisid kalıntıları yönünden analizleri yapılmaktadır. Pestisidlerin meyve, sebze ve diğer gıdalarda çoklu kalıntı analizleri için yöntem geliştirilmesi resmi ve özel laboratuvarların başlıca uğraşı alanı olmuştur ¹⁸.

Yapılan bu çalışmada analiz edilen sentetik piretroid pestisidlerin geri kazanım değerleri %60-136, OK bileşikler için ise bu değer %33-81 arasında değişmektedir.

Genelde, lipofilik karakteri yüksek olan pestisidler lipit faz içinde dağılıma eğilimi gösterirler. Bunun sonucunda lipofilik karakteri yüksek olan pestisidlerin geri kazanım değerleri düşmektedir¹⁹. OK pestisidler sentetik piretroidlere göre daha lipofilik olduklarından bu bileşikler için elde edilen geri kazanım değerlerinin sentetik piretroid pestisidler için elde edilen geri kazanım değerlerine göre daha düşük olmasına neden olabileceği düşünülmektedir. Çalışmaya uyarlaması yapılan Bordet ve ark.⁸ kullandıkları yöntemi OK, sentetik piretroid ve PCB'ler için süt, balık, yumurta ve hayvansal yağlara uygulamışlardır. Bu yöntemde süt örneklerinde sentetik piretroidler için geri kazanım çalışması yapılmamıştır. Aynı yöntemde OK bileşikler için süttten elde edilen geri kazanım %68-100 arasında, PCB'ler için %65-113, sentetik piretroidler için hayvansal yağlardan elde edilen geri kazanım değerleri %14-127 arasında, OK bileşikler için yumurtadan elde edilen değer %40-270 arasında bulunurken, bu değer PCB'ler için %62-107 arasında olduğu bildirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen geri kazanım değerlerine göre, mevcut laboratuvar koşullarında, özellikle sentetik piretroidler için yöntemin verimliliği yüksek bulundu. Fakat OK bileşiklerden, düşük geri kazanım değeri alınan, HCB, op'-DDT ve op'-DDE için yöntemin verimliliğinin düşük olduğu gözlemlendi. Bordet ve ark.⁸ bazı bileşikler için düşük buldukları geri kazanım değerlerini bu bileşiklerin gaz kromatografi cihazındaki yüksek sıcaklıkta kararsız olmalarına bağlı olabileceğini bildirmişlerdir. Çalışmada geri kazanım değerleri düşük olan bileşikler için birkaç kez yeniden geri kazanım çalışması tekrarlanmasına rağmen benzer sonuçlar alınmıştır.

Tüm bileşiklerin GC-ECD ile elde edilen kromatogramlarında pikler düzgün bir şekilde ayrılmış olarak tespit edildi. Ancak, sentetik piretroid pestisidlerden deltametrinin 50 ve 100 ppb'lik çözeltilerinde kromatogramda pik saptanamazken, 1000 ppb miktarındaki çözeltilerde enjeksiyonlar arasında görülen pik sayısı ve pik alanı açısından uyumsuzluk saptandı. Deltametrin için kabul edilebilir bir tekrarlanabilirlik değeri elde edilemedi. Mastovska ve Lehotay²⁰ gaz kromatografik analizlerde yaygın olarak kullanılan çözücüler içerisinde farklı pestisidlerin kararlılık durumunu karşılaştırmışlar ve deltametrin gibi α -siyano grup içeren sentetik piretroid pestisidlerin molekülerinde 3 tane asimetric karbon atomuna (kiral merkez) sahip olduklarını bildirmişlerdir. Birden fazla asimetric karbon atomu içeren bileşiklerde enantiyomer ve diastereoizomerler vardır. Deltametrinde bir enantiyomer parçası olduğundan kromatografide yalnızca tek pik gözlenmesi beklenir. Mastovska ve Lehotay'ın²⁰ çalışmasında asetonitril veya aseton içerisinde analiz edilen deltametrinin aynı kütle spektrumuna (MS) sahip ikinci bir pik oluşmuştur. Bu oluşan ikinci pikin muhtemelen deltametrinin içerdiği diastereo-

izomerden kaynaklandığı bildirilmektedir. Aynı çalışmada ayrıca, deltametrinin izomerlerine dönüşümünün değişken olduğu, tekrarlayan enjeksiyonlarda ikinci pik görülmezken, pikin verdiği alanda artış saptandığı bildirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan analiz yönteminde de deltametrin standardında kararsızlık belirlendiğinden kalibrasyon eğrisi çizdirilemedi. Bu nedenle süt örneklerinin pestisid kalıntısı yönünden incelenmesinde deltametrin değerlendirme dışı bırakıldı.

Dünya genelinde gıdalarda pestisid kalıntılarını belirlemeye yönelik araştırmalar ve rutin analizler yapılmaktadır. Ayrıca insan dokusu, anne sütü ve çevresel örneklerde de pestisid kalıntılarının belirlendiği birçok çalışma mevcuttur. Hayvansal kökenli gıdalardan sütte ve peynir, tereyağı gibi süt ürünlerinde özellikle OK pestisidler başta olmak üzere organik fosforlu (OF), karbamat ve piretroid grubu pestisidler araştırılmaktadır^{17,21}.

Meksika'nın üç farklı bölgesinden alınan 240 adet süt örneğinde DDT ve metabolitleri ile BHC izomerleri araştırılmış; gama-BHC için bulunan ortalama en yüksek yoğunluk 0.128 mg/kg olarak bildirilmiştir. Total DDT için bildirilen 0.146 mg/kg miktarındaki ortalama en yüksek değerin FAO (Gıda ve Tarım Örgütü) ve WHO'nun belirlediği MRL'den 3 kez fazla olduğu belirtilmiştir²². İspanya'nın Barcelona şehrinde 2001-2006 yılları arasında alınan et, balık, deniz ürünü, yağ, yumurta, süt, süt ürünü, meyve ve sebzelerden oluşan 1484 örnek, 22 adet OK bileşik kalıntısı yönünden GC-ECD ve GC-FPD yöntemleriyle analiz edilmiştir. Çalışma sonucunda, bir peynir örneğinde lindan, bir yağ örneğinde endosülfan-sülfat, dört sebze örneğinde endosulfan (alfa, beta ve sülfat) ve bir çilek örneğinde endosulfan-sülfat saptanmıştır. Bunlardan yalnızca dört örnekte belirlenen pestisid kalıntısı MRL'nin üzerinde ölçülmüştür. İçerisinde süt örneklerinin de bulunduğu diğer örneklerde herhangi bir pestisid kalıntısına rastlanmamıştır²³.

Ülkemizde de pestisid kalıntı düzeyleri çeşitli çevresel örnekler ve gıdalarda ölçülmüştür. Çukurova yöresinde 1974 yılının Mayıs-Kasım ayları arasında alınan süt örneklerinde lindan, aldrin, heptaklor, dieldrin, DDT ve endosülfan kalıntılarının kabul edilebilir tolerans sınırlarının üzerinde olduğu saptanmıştır²⁴. Erdoğan ve ark.²⁵ tarafından Kahramanmaraş ilinden alınan 37 insan süt örneğinde DDT ve metabolitleri, HCB, BHC ve izomerleri, 11 adet PCB ve 7 adet polibromlu bifenil (PBB) ölçülmüştür. Süt örneklerinin tümünde p,p'-DDE ve p,p'-DDT, %97'sinde beta-BHC belirlenirken, alfa-BHC ise örneklerin hiçbirinde belirlenmemiştir. İnsan sütü örneklerinde ölçülen toplam DDT miktarı 0.52-315.8 ng/g arasında, ortalama BHC izomerleri 2.08 ng/g, HCB 0.30 ng/g düzeyinde ölçülmüştür.

Yapılan bu çalışmada Samsun ilinde tüketime sunulan 100 adet çiğ inek sütü örneğinde OK bileşiklerden aldrin, HCB, pp'-DDT, pp'-DDE, op'-DDT, op'-DDE, gama-BHC, alfa-BHC, beta-BHC ve sentetik piretroidlerden permetrin, sipermetrin, alfasipermetrin ve siflutrin analiz edilmiş, örneklerin hiçbirinde pestisid kalıntısına rastlanmamıştır. Türkiye'de yıllık hektar başına 0.5 kilogram etkin madde kullanıldığı bildirilmektedir²⁶. Bu miktar AB ülkeleri ile karşılaştırıldığında Türkiye'nin oldukça az pestisid tükettiğini görülmektedir. Ayrıca, ülkemizde zirai mücadelede alanında bölgeler arasında heterojen bir pestisid tüketimi vardır. Örneğin, entansif tarım yapılan Ege ve Akdeniz bölgeleri ülke genelinde pestisid tüketiminin 1/3'ünden fazlasına sahiptir²⁷. Konuya bu yönüyle bakıldığında çalışma sonucunda süt örneklerinde kalıntıya rastlanmamasının bölgesel olarak çok fazla pestisidin kullanılmaması muhtemel nedenlerinden olabileceği düşünülmektedir.

Ülkemiz genelinde pestisid kalıntılarını belirlemeye yönelik çeşitli çalışmalar bulunmakla birlikte, bu çalışmalarda kullanılan örneklerin çoğunluğunu meyve ve sebzeler oluştururken; kullanılan örnek sayıları da yeterli değildir. Ayrıca çalışmaların çevresel örnekler, hayvansal gıdalar ve insanlardan alınan biyolojik örneklerdeki pestisid düzeyleri ile kıyaslanarak risk değerlendirmelerinin yapılması gerekmektedir.

Sonuç olarak kısa sürede düşük maliyetle çoklu kalıntı analizlerinin fazla sayıdaki farklı örnek gruplarına rutin olarak uygulanması için mevcut laboratuvar alt yapılarının daha da iyi duruma getirilmesi, bu konuda çalışabilecek uzman kadroların oluşturulması ve bu tarz kalıntı tarama çalışmalarının daha sık yapılması uygun olacaktır.

KAYNAKLAR

1. Maroni M, Colosio C, Ferioli A, Fait A: Biological monitoring of pesticide exposure: A review. Introduction. *Toxicology*, 7, 143 (1): 1-118, 2000.
2. Yücel Ü: Pestisitlerin insan ve çevre üzerine etkileri. [http://www.dogainsanisbirligidernegi.org.tr/makaleler/pestisitler.doc]. 2007. Erişim tarihi: 05.06.07.
3. Ciscato CHP, Gebara AB, Spinosa HS: Pesticide residues in cow milk consumed in Sao Paulo city (Brazil). *J Environ Sci Health B*, 37 (4): 323-330, 2002.
4. WHO: Guidelines on stiation analysis for public health pesticide management. WHO, Geneva, 2005.
5. Güler Ç, Çobanoğlu Z: Pestisitler. Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No: 52, 1997.
6. WHO: Chemical methods for the control of vectors and pests of public health importance. In, Chavasse DC, Yap HH (Eds): WHO. Geneva, 1997.
7. Kaya S, Bilgili A: Pestisidler. 385-535. In, Kaya S, Pirinççi İ, Bilgili A (Eds): Veteriner Hekimliğinde Toksikoloji. Medisan Yayınevi, Ankara, 2002.
8. Bordet F, Inthavong D, Fremy J: Interlaboratory study of multiresidue gas chromatographic method for determination of organochlorine and pyrethroid pesticides and polychloro-biphenyls

- in milk, fish, eggs and beef fat. *J AOAC Int*, 85 (6): 1398-1409, 2002.
9. Pelosi P, Stefanelli P, Attard Barbini D, Generali T, Amendola G, Girolimetti S, Vanni F, Di Muccio A: Methods for organo-chlorine, organophosphorus, pyrethroid and carbamate pesticide residues in foods of animal origin. The Italian National Reference Laboratory (Pesticide Residues Section of the ISS - Istituto Superiore di Sanità (National Institute of Health) - Roma, 2002.
 10. Zhang WG, Chu XG, Cai HX, An J, Li CJ: Simultaneous determination of 109 pesticides in unpolished rice by a combination of gel permeation chromatography and florisil column purification, and gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 20, 609-617, 2006.
 11. Bennett DA, Chung, AC, Lee SM: Multiresidue method for analysis of pesticides in liquid whole milk. *J AOAC Int*, 80 (5): 165-1077, 1997.
 12. Pagluica G, Serraino A, Gazzotti T, Zironi E, Borsari A, Rosmini R: Organophosphorus pesticide residues in Italian raw milk. *J Dairy Res*, 73, 340-344, 2006.
 13. Bolanos PP, Frenich AG, Vidal JLM: Application of gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in the quantification-confirmation of pesticides and polychlorinated biphenyls in eggs at trace levels. *J Chromatogr*, 1167, 9-17, 2007.
 14. Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği: Pestisid Kalıntı Limitleri. T.C. Resmi Gazete 16 Kasım 1997 tarih ve 23172 sayı 1997.
 15. Anonim: Türk Gıda Kodeksi Gıdalarda Maksimum Bitki Koruma Ürünleri Kalıntı Limitleri Tebliği, Tebliğ No: 2004/42. T.C. Resmi Gazete 11 Ocak 2005 tarih ve 25697 sayı, 2004.
 16. Anonim: Türk Gıda Kodeksi Hayvansal Kökenli Gıdalarda Veteriner İlaçları Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliğinde Değişiklik Yapılması Hakkında Tebliğ, Tebliğ No: 2007/17. T.C. Resmi Gazete 9 Mart 2007 tarih ve 26457 sayı, 2007.
 17. Hoff GR, Zoonen P: Trace analysis of pesticides by gas chromatography. *J Chromatogr A*, 843, 301-322, 1999.
 18. Lehotay SJ: Quick, easy, cheap, effective, rugged and safe approach for determining pesticide residues. 239-263. In, Vidal JLM (Ed): Pesticide Protocols. Humana Press Totowa, New Jersey, 2006.
 19. Paya P, Anastassiades M, Mack D, Sigolova I, Tasdelen B, Oliva J, Barba A: Analysis of pesticide residues using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection. *Anal Bioanal Chem*, 389, 1697-1714, 2007.
 20. Mastovska K, Lehotay SJ: Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues. *J Chromatogr A*, 1040, 259-272, 2004.
 21. Ridgway K, Lalljie SPD, Smith RM: Sample preparation techniques for the determination of trace residues and contaminants in foods. *J Chromatogr A*, 1153, 36-53, 2007.
 22. Pardo VT, Waliszewski KN, Landin LA, Bautista RG: Organochlorine pesticide residues in cow's milk from a tropical region of Mexico. *Food Addit Contam*, 20 (3): 259-269, 2003.
 23. Fontcuberta M, Argues JF, Villalbi JR, Martinez M, Centrich F, Serrahima E, Pineda L, Duran J, Casas C: Chlorinated organic pesticides in marketed food: Barcelona, 2001-06. *Sci Total Environ*, 389, 52-57, 2008.
 24. Kolankaya D: Organochlorine pesticide residues and their toxic effects on the environment and organism in Turkey. *Int J Environ Anal Che*, 86 (1-2): 147-160, 2006.
 25. Erdoğan Ö, Covaci A, Kurtul N, Schepens P: Levels of organohalogenated persistent pollutants in human milk from Kahramanmaraş region, Turkey. *Environ Int*, 30, 659-666, 2004.
 26. Tiryaki O: Nükleer ve kromatografik tekniklerle pestisit kalıntılarının analiz edilmesi. [http://kutuphane.taek.gov.tr/internet_tarama/dosyalar/cd/4115/pdf/135.pdf] Erişim tarihi: 05.06.2007, 2007.
 27. Delen N, Durmuşoğlu E, Güncan A, Güngör N, Turgut C, Burçak A: Türkiye'de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalışı sorunları. *Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre*. 3-7 Ocak 2005, Ankara.