

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**Berat DURU ÇETİNKAYA**

**ŞEFTALİ KONSANTRESİNİN ENDÜSTRİYEL ÜRETİM  
AŞAMALARINDA PESTİSİT MİKTARINDAKİ DEĞİŞİMİN  
BELİRLENMESİ**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALI**

**ADANA-2020**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞEFTALİ KONSANTRESİNİN ENDÜSTRİYEL ÜRETİM  
AŞAMALARINDA PESTİSİT MİKTARINDAKİ DEĞİŞİMİN  
BELİRLENMESİ**

**Berat DURU ÇETİNKAYA**

**DOKTORA TEZİ**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu Tez 25/02/2020 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından  
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....  
Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ Prof.Dr. E.Sultan VAYISOĞLU GİRAY Prof.Dr.  
Serkan SELLİ  
DANIŞMAN ÜYE ÜYE

.....  
Prof.Dr. Nüzhet İkbal TÜRKER Doç.Dr. Salih AKSAY  
ÜYE ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.  
**Kod No:**

**Prof. Dr. Mustafa GÖK  
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.  
Proje No: ZF2010D7**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve  
fotografların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri  
Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZ

### DOKTORA TEZİ

#### ŞEFTALİ KONSANTRESİNİN ENDÜSTRİYEL ÜRETİM AŞAMALARINDA PESTİSİT MİKTARINDAKİ DEĞİŞİMİN BELİRLENMESİ

Berat DURU ÇETİNKAYA

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ  
Yıl : 2020 Sayfa: 297  
Jüri : Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ  
: Prof. Dr. E. Sultan VAYISOĞLU GİRAY  
: Prof. Dr. Serkan SELLİ  
: Prof. Dr. Nüzhet İkbâl TÜRKER  
: Doç. Dr. Salih AKSAY

Bu çalışmada, meyve suyu işletmesinde ve laboratuvarında (pestisit uygulanmış şeftaliler ile) şeftali püre konsantresi üretimi sırasında işlem aşamalarının pestisit (chlorpyrifos, penconazole, cypermethrin, acetamiprid, carbendazim, malathion) miktarı üzerine etkisi incelenmiştir. Laboratuvarında üretim sırasında farklı sıcaklık (75°C, 85°C, 90°C) ve sürelerdeki (45s, 90s) ön ısıtma işlem uygulamalarının pestisit miktarları üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ayrıca şeftali püre konsantrelerinin 4°C'de 6 ay depolanması sırasında pestisit değişimleri incelenmiş, üretim ve depolama aşamalarında her pestisit için işleme faktörleri (İF) hesaplanmıştır. Şeftali örneklerinden 4 farklı yöntem ile pestisit ekstraksiyon metodunun (Luke, Quechers, etil asetat, SPE) metod performans parametreleri (doğrusallık, matriks etkisi, gerçeklik, tekrarlanabilirlik) değerlendirilmiştir. Üç seviyedeki geri kazanımlar %73.03-120.00 ve %RSD değerleri %1.17-17.25 arasında bulunduğu için en uygun ekstraksiyon metodu olarak Quechers Metodu seçilmiştir. Quechers metodu için  $R^2 \geq 0.9955$  bulunmuş ve ölçüm limiti (LOQ) 10ppb olarak belirlenmiştir. İşletmede üretim sırasında pestisit miktarı 1. yıkamada %0.16-68.80, 2. yıkamada %5.86-77.54, seçme-ayıklamada %2.80-72.71, parçalamadan sonra %31.90-80.18, palperden sonra ise %6.53-78.26 azalmıştır. Laboratuvarında üretim sırasında pestisit miktarı yıkamada %0.22-14.49, palperden sonra %10.44-66.79 azalmıştır. Ön ısıtma uygulaması ile en fazla azalma (chlorpyrifos, acetamiprid, malathion ve penconazole) 75°C/90s uygulamasında olmuştur. Depolama sırasında pestisit içeriklerinde önemli bir değişim olmamıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Şeftali püre, pestisit ekstraksiyon metodu, pestisit kalıntısı, işleme faktörü, depolama

## ABSTRACT

### PhD. THESIS

#### DETERMINATION OF THE CHANGES IN THE PESTICIDE AMOUNT OF THE PEACH CONCENTRATE IN THE INDUSTRIAL PRODUCTION STAGES

**Berat DURU ÇETİNKAYA**

**CUKUROVA UNIVERSITY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING**

Supervisor : Assoc Prof. Dr. Asiye AKYILDIZ  
Year : 2020 Pages: 297  
Jury : Assoc Prof. Dr. Asiye AKYILDIZ  
: Prof. Dr. E. Sultan VAYISOĞLU GİRAY  
: Prof. Dr. Serkan SELLİ  
: Prof. Dr. Nüzhet İkbāl TÜRKER  
: Assoc Prof. Dr. Salih AKSAY

In this study, the effect of the process steps on the amount of pesticide (chlorpyrifos, penconazole, cypermethrin, acetamiprid, carbendazim, malathion) during the production of peach puree concentrate in the fruit juice factory and the laboratory (using pesticide-treated peaches) was investigated. The effects of pre-heat treatments with different temperatures (75°C, 85°C, 90°C) and times (45s, 90s) on pesticide amounts were investigated during production in the laboratory. In addition, during storage of peach puree concentrates at 4°C for 6 months, pesticide changes were examined and processing factors (PF) were calculated for each pesticide during the production and storage stages. Method performance parameters (linearity, matrix effect, reality, repeatability) of pesticide extraction method (Luke, Quechers, ethyl acetate, SPE) were evaluated with 4 different methods from peach samples. Quechers Method was chosen as the most suitable extraction method, since the three levels of recoveries and RSD values were between 73.03-120.00% and 1.17-17.25%, respectively. For the Quechers method,  $R^2 \geq 0.9955$  was found and the measurement limit (LOQ) was determined as 10ppb. The amount of pesticide during factory production decreased by 0.16-68.80% after the first wash, 5.86-77.54% after the second wash, 2.80-72.71% after pick-up, 31.90-80.18% after mashing and 6.53-78.26% after the palper. The amount of pesticide during production in the laboratory decreased 0.22-14.49% after washing and 10.44-66.79% after the palper. The highest reduction (chlorpyrifos, acetamiprid, malathion and penconazole) with pre-heating was in the application of 75°C/90s. There was no significant change in pesticide contents during storage.

**Keywords:** Peach puree, pesticide extraction method, pesticide residue, processing factor, storage

## GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Çalışmamızda şeftali püre konsantresi üretim aşamalarında pestisit miktarındaki değişim incelenmiş ve işlem aşamalarının pestisit miktarı üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla Mersin ilinde faaliyet gösteren bir meyve suyu üretim fabrikasının şeftali püre konsantresi üretim aşamalarından 5 tekerrürlü örnekler alınarak örneklerde 84 adet pestisit varlığı araştırılmıştır. Ayrıca chlorpyrifos, penconazole, cypermethrin, acetamiprid, carbendazim, malathion etken maddelerini içeren zirai ilaçlar ile ilaçlanmış şeftaliler kullanılarak laboratuvarda şeftali püre konsantresi üretimi gerçekleştirilmiş ve üretimin her aşamasından örnekler alınarak işlem aşamalarında pestisit miktarındaki değişim incelenmiştir. Laboratuvarda üretim sırasında ön ısıtma işlemi için farklı sıcaklık (75°, 85°C, 90°C) ve süre (45s, 90s) uygulanarak ısıtma işlemi sıcaklığı ve sürenin (75°C/45s, 75°C/90s, 85°C/45s, 85°C/90s, 90°C/45s, 90°C/90s) pestisit miktarı üzerine değişimi incelenmiştir. Püre konsantrelerinin 4°C'de 6 ay saklanması sırasında pestisit miktarı belirlenerek depolama koşullarında pestisit değişimi araştırılmıştır. Ayrıca şeftali püre konsantresi üretim ve depolama aşamalarında çalışılan her pestisit için işleme faktörleri (İF) de hesaplanmıştır.

Örneklerin pestisit analizlerini gerçekleştirmek için Birinci metot (Luke Metodu), İkinci metot (Quechers Metodu), Üçüncü metot (etil asetat metodu), Dördüncü metot (SPE metodu) olmak üzere dört farklı ekstraksiyon metodunun metot performans parametreleri (doğrusallık, matriks etkisi, gerçeklik ve tekrarlanabilirlik) değerlendirilmiştir. Dört metot içinde hem şeftali hem de şeftali püre konsantresinde metot performans parametreleri değerlendirilmiştir. Doğrusallık ve matriks etkisi çalışmaları için matriks uyumlu kalibrasyonlar kullanılmış ve kalibrasyonlardan elde edilen korelasyon katsayılarının Dördüncü metotta en düşük, ikinci metotta (Quechers) ise en yüksek düzeyde olduğu görülmüş ve Quechers Metodu için tüm pestisitlerin korelasyon katsayısının ( $R^2$ ) iki matriks (şeftali ve şeftali püre konsantresi) için de  $\geq 0.9955$  bulunmuştur.

Gerçeklik ve takrarlanabilirlik çalışmalarında; 3 konsantrasyonda (20ppb, 50ppb, 100ppb ) hesaplanan geri kazanım değeri (%73.03-120.00) ve %RSD değerinin (%1.17-17.25) SANTE/11813/2017 dokümanına göre uygunluğu (geri kazanım %70-120;  $RSD \leq \%20$ ) değerlendirilmiştir. Birinci metodun geri kazanım değerleri uygun olmakla birlikte %RSD değerlerinin hepsinin  $\leq \%20$  kriterini sağlamadığı görülmüştür. Quechers metodu ile yapılan geri kazanım çalışmalarında tüm pestisitlerin 3 konsantrasyon seviyesinde (20ppb, 50ppb ve 100ppb) hem şeftali hemde şeftali püre konsantresinde yapılan geri kazanım çalışmalarında 6 pestisit (acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos, cypermethrin, malathion, penconazole) için de ortalama geri kazanım değerleri %70-120 aralığında bulunmuştur. Bu nedenle ve Quechers ekstraksiyon metodunun hızlı, kolay, ucuz olması dolayısı ile tüm örneklerin pestisit analizi Quechers metodu ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm limiti (LOQ), metod performans kriterlerini (%70-120 geri kazanım,  $\leq \%20$  RSD) karşılayan en düşük doğrulanmış spike (standart ekleme, zenginleştirme) düzeyi (SANTE, 2017) olarak 10ppb belirlenmiştir.

İşletmede şeftali püre konsantresi üretimi sırasında pestisit miktarındaki değişim işlem basamağı ve pestisite göre değişmekle birlikte, non-sistemik pestisitlerin miktarının 1. yıkamadan sonra %0.16-44.42, 2. yıkamadan sonra %17.35-77.54, seçme-ayıklamadan sonra %2.80-72.71, parçalamadan sonra %33.66-80.18, palper çıkışından sonra %6.53-78.26 arasında azaldığı görülmüştür. Sistemik pestisitlerin miktarının 1. yıkamadan sonra %8.51-68.80, 2. yıkamadan sonra %5.86-55.66, seçme-ayıklamadan sonra %25.33-63.73, parçalamadan sonra %31.90-55.45, palper çıkışından sonra %29.79-45.32 arasında azaldığı belirlenmiştir.

İşletmede şeftali püresi üretimi sırasında üretimlerden alınan örneklerde; şeftalide tespit edilen chlorpyrifos, cypermethrin, carbendazim, malathion, pyridaben, pyriproxyfen miktarının, çalışmanın yapıldığı yıl (2010 yılı) göz önüne alındığında, 2009 yılı tebliğe (Tebliğ no: 2009/62) göre Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliğinde belirtilen MRL değerinin

altında olduğu, acetamiprid miktarının ise MRL değerinin üzerinde olduğu görölmüştür.

Laboratuvarda şeftali püresi üretimi sırasında yıkamadan sonra cypermethin %8.79 (İF=0.91), acetamiprid %14.49 (İF=0.85), carbendazim %10.02 (İF=0.90), malathion %0.22 (İF=1); palper işleminden (boyut küçültme) sonra chlorpyrifos %66.79 (İF=0.34), cypermethrin %57.40 (İF=0.43), acetamiprid %42.09 (İF=0.58), carbendazim %10.44 (İF=0.89), malathion %53.31 (İF=0.47), penconazole %60.28 (İF=0.40) azalmıştır. Uygulanan ısı işlem ve sürenin chlorpyrifos, cypermethrin, acetamiprid ve carbendazim miktarındaki değişim üzerine önemli bir etkisinin olmadığı, malathion ve penconazole miktarındaki değişim üzerine etkili olduğu görölmüştür. Isıl işlem uygulamasında 6 pestisitte 4'ünde (chlorpyrifos, acetamiprid, malathion ve penconazole) en fazla azalma 75°C/90s uygulamasında olmuştur. Boyut küçültme (palper) aşamasından sonra non-sistemik pestisitlerin miktarı %53.31-66.79, sistemik pestisitlerin miktarı %10.44-60.28 arasında azalmıştır. Buna göre sistemik pestisitlerin non-sistemik pestisitlere nazaran daha az azaldığı tespit edilmiştir. Hem işletmede şeftali püresi üretim aşamasından alınan örneklerde hem de laboratuvarda şeftali püresi üretim aşamasından alınan örneklerde benzer sonuçlar elde edilmiştir.

İşletmeden alınan şeftali püre konsantrelerin 4°C'de depolanması sırasında depolama süresinin pestisit miktarındaki değişim üzerine önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Laboratuvarda farklı sıcaklık ve sürede ısı işlem uygulanarak üretilen şeftali püre konsantrelerin depolanması sırasında çalışılan tüm pestisit ve uygulamaların çoğu için depolama sıcaklığı ve süresinin pestisit miktarı üzerine etkisi önemsiz bulunmuştur.

Şeftali püre konsantresi üretimi ve depolanması aşamasındaki tüm örneklerin suda çözünür kurumadde içerikleri %10.44-22.16, pH değeri 3.54-3.99, titrasyon asitliği (sitrik asit cins.) 0.52-1.47g/100g arasında bulunmuştur.





## TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince her aşamada beni sabırla ve anlayışla destekleyen yüreklendiren, yapıcı ve yönlendirici fikirleri ile bana daima yol gösteren, araştırma konumun tüm detayları ile ele alınmasını, düzenlenmesini, değerlendirilmesini sağlayan çok değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Asiye AKYILDIZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim sırasında fikirleri ile destek veren sayın hocam Prof. Dr. Hasan FENERCİOĞLU'na; Tez İzleme Komitemde yer alan ve tezimin her aşamasında yardımcı olan Prof. Dr. Elife Sultan VAYISOĞLU GİRAY'a ve Prof. Dr. Serkan SELLİ'ye; Yüksek Lisans Tez Danışmanlığımı yapan bana her zaman desteğini sunan sayın hocam Prof. Dr. Nüzhet İkbâl TÜRKER'e, sayın hocam Doç. Dr. Salih AKSAY'a, tez çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen Arş. Gör. Erdal AĞÇAM'a, analizlerimde yardımcı olan Emine KARACA'ya, analizlerimin gerçekleşmesinde yardımcı olan Mustafa ŞİMŞEK, Dilber ŞAHİN, Sibel ÖZÇELİK ve Veli KIZIL'a; doktora eğitimim boyunca destek olan Seçil GÜRKAN'a ve diğer bölüm arkadaşlarıma; analizlerimin bir kısmının gerçekleşmesinde yardımcı olan merhum kurum müdürüm Mehmet KILINÇ'a; T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Mersin Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'ne; işletme örneklerinin alınmasında destek olan fabrika yetkililerine ve çalışanlarına; meyvelerin ilaçlanmasında yardımcı olan Nihat AK'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi, manevi her türlü sıkıntıda ve mutlulukta yanımda olan, yetiştiren, emekleri çok olan babam Salih DURU'ya ve annem Fatma DURU'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Her zaman yanımda olan, özellikle doktora eğitimim boyunca emeği çok olan kardeşim Meryem DURU TOKSOY'a, diğer kardeşlerime; ve diğer tüm aile üyelerine çok teşekkür ederim.

Ve her zaman yanımda olan, sabrı ve desteği ile bana güç veren eşim Beynur ÇETİNKAYA'ya; doktora eğitimim boyunca onlara ayıramadığım zamanlarda bile anlayışlı olan, destek olan kızlarım Sena ÇETİNKAYA ve Azra ÇETİNKAYA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Destek ve katkılarından dolayı, Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsüne teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

## SAYFA

|                                                            |      |
|------------------------------------------------------------|------|
| ÖZ .....                                                   | I    |
| ABSTRACT.....                                              | II   |
| GENİŞLETİLMİŞ ÖZET .....                                   | III  |
| TEŞEKKÜR.....                                              | VII  |
| İÇİNDEKİLER .....                                          | VIII |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                    | XII  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                      | XVI  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR .....                              | XX   |
| 1. GİRİŞ .....                                             | 1    |
| 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....                                 | 7    |
| 2.1. Şeftali .....                                         | 7    |
| 2.1.1. Tarihçesi ve Üretimi .....                          | 7    |
| 2.1.2. Şeftali Hastalık ve Zararlıları.....                | 15   |
| 2.2. Pestisit.....                                         | 21   |
| 2.2.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması .....               | 22   |
| 2.2.2. Pestisit Kullanımı .....                            | 26   |
| 2.2.2.1. Pestisit Kullanımının Tarihçesi .....             | 27   |
| 2.2.2.2. Dünyada Pestisit Kullanımı .....                  | 27   |
| 2.2.2.3. Türkiye’de Pestisit Kullanımı.....                | 28   |
| 2.2.3. Pestisitlerin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri.....   | 28   |
| 2.2.4. Pestisitlerin Çevreye Etkileri.....                 | 29   |
| 2.2.5. Pestisitlerin Bitkilerdeki Davranışları .....       | 30   |
| 2.2.6. Pestisit Analizleri .....                           | 34   |
| 2.2.6.1. Pestisit Kalıntı Analizlerinin Tarihçesi.....     | 34   |
| 2.2.6.2. Gıdalarda Pestisit Kalıntı Analiz Metotları ..... | 36   |
| 2.2.7. Pestisit İle İlgili Yapılan Çalışmalar .....        | 45   |
| 2.2.7.1. Metot Çalışmaları .....                           | 45   |

|                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.2.7.2. Gıda İşleme Çalışmalarında Pestisitlerdeki Değişimler .....          | 67  |
| 3. MATERYAL VE METOT .....                                                    | 93  |
| 3.1. Materyal .....                                                           | 93  |
| 3.2. Metot .....                                                              | 96  |
| 3.2.1. Pestisitlerin Ekstraksiyon Metodu Denemeleri .....                     | 96  |
| 3.2.1.1. Birinci metot (Luke Metodu) .....                                    | 97  |
| 3.2.1.2. İkinci Metot (Quechers Metodu) .....                                 | 98  |
| 3.2.1.3. Üçüncü Metot (Etil Asetat Metodu) .....                              | 98  |
| 3.2.1.4. Dördüncü Metot (SPE Metodu) .....                                    | 99  |
| 3.2.2. Pestisitlerin Analizi LC-MS/MS Metodu ve Şartları .....                | 99  |
| 3.2.3. Pestisit Referans Malzeme (Standart) Çözeltilerinin Hazırlanması ..... | 107 |
| 3.2.4. Kalibrasyon Grafiğinin Çizilmesi .....                                 | 108 |
| 3.2.5. Örneklerin Hazırlanması .....                                          | 109 |
| 3.2.6. Gerçeklik ve Tekrarlanabilirlik .....                                  | 109 |
| 3.2.7. Ölçüm Limiti (LOQ) .....                                               | 111 |
| 3.2.8. Fabrikada Şeftali Püre Konsantre Üretim Aşaması .....                  | 111 |
| 3.2.9. Laboratuvar Üretim Aşaması .....                                       | 114 |
| 3.2.9.1. Pestisit Uygulaması .....                                            | 114 |
| 3.2.9.2. Laboratuvar Şeftali Püre Konsantresi Üretimi .....                   | 116 |
| 3.2.10. Fabrikada ve Laboratuvar Üretim Sırasında Tespit Edilen               |     |
| Pestisitlerin Özellikleri .....                                               | 118 |
| 3.2.10.1. Chlorpyrifos .....                                                  | 118 |
| 3.2.10.2. Cypermethrin .....                                                  | 121 |
| 3.2.10.3. Acetamiprid .....                                                   | 123 |
| 3.2.10.4. Carbendazim .....                                                   | 125 |
| 3.2.10.5. Malathion .....                                                     | 128 |
| 3.2.10.6. Pyridaben .....                                                     | 130 |
| 3.2.10.7. Pyriproxyfen .....                                                  | 131 |
| 3.2.10.8. Penconazole .....                                                   | 133 |

|                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2.11. Kimyasal Analizler.....                                                                                | 135 |
| 3.2.11.1. pH Tayini.....                                                                                       | 135 |
| 3.2.11.2. Titrasyon Asitliği Tayini.....                                                                       | 135 |
| 3.2.11.3. Suda Çözünür Kurumadde Tayini .....                                                                  | 135 |
| 3.2.12. İstatistiksel Değerlendirme.....                                                                       | 135 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....                                                                                   | 137 |
| 4.1. Pestisitlerin Ekstraksiyonu için Metot Çalışmaları .....                                                  | 137 |
| 4.1.1. Doğrusallık, Matriks Etkisi .....                                                                       | 138 |
| 4.1.2. Gerçeklik ve Tekrarlanabilirlik .....                                                                   | 146 |
| 4.1.3. Ölçüm Limiti (LOQ) .....                                                                                | 154 |
| 4.2. Şeftali Püre ve Püre Konsantresi Üretimi Aşamasındaki Değişimler .....                                    | 157 |
| 4.2.1. İşletmede Şeftali Püre ve Püre Konsantre Üretimi Aşamalarında<br>Pestisit İçeriğindeki Değişimler ..... | 163 |
| 4.2.1.1. İşletmede Üretim Sırasında Chlorpyrifosdaki Değişimler...                                             | 163 |
| 4.2.1.2. İşletmede Üretim Sırasında Cypermethrindeki Değişimler ..                                             | 167 |
| 4.2.1.3. İşletmede Üretim Sırasında Malathiondaki Değişimler.....                                              | 169 |
| 4.2.1.4. İşletmede Üretim Sırasında Pyridabendeki Değişimler.....                                              | 172 |
| 4.2.1.5. İşletmede Üretim Sırasında Acetamipriddeki Değişimler ...                                             | 174 |
| 4.2.1.6. İşletmede Üretim Sırasında Carbendazimdeki Değişimler..                                               | 177 |
| 4.2.1.7. İşletmede Üretim Sırasında Pyriproxyfendeki Değişimler ..                                             | 178 |
| 4.2.2. İşletmeden Alınan Şeftali Püre Konsantresi Örneklerinin<br>Depolanması.....                             | 181 |
| 4.2.3. Laboratuvarda Şeftali Püre Üretimi Aşamalarında Pestisit<br>İçeriğindeki Değişimler.....                | 185 |
| 4.2.3.1. Laboratuvarda Şeftali Püresi Üretimi Sırasında<br>Chlorpyrifosdaki Değişimler.....                    | 186 |
| 4.2.3.2. Laboratuvarda Şeftali Püresi Üretimi Sırasında<br>Cypermethrindeki Değişimler.....                    | 194 |

|                                                                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.2.3.3. Laboratuvarda Şeftali Püresi Üretimi Sırasında<br>Malathiondaki Değişimler.....                                             | 198 |
| 4.2.3.4. Laboratuvarda Şeftali Püresi Üretimi Sırasında<br>Acetamipriddeki Değişimler.....                                           | 200 |
| 4.2.3.5. Laboratuvarda Şeftali Püresi Üretimi Sırasında<br>Carbendazimdeki Değişimler.....                                           | 204 |
| 4.2.3.6. Laboratuvarda Şeftali Püresi Üretimi Sırasında<br>Penconazoledaki Değişimler.....                                           | 206 |
| 4.2.4. Laboratuvarda Üretilen Şeftali Püre Konsantre Örneklerinin<br>Depolanması Sırasında Pestisit İçeriklerindeki Değişimler ..... | 208 |
| 4.3. Kimyasal Analizler .....                                                                                                        | 224 |
| 4.3.1. Suda Çözünür Kurumadde İçeriği .....                                                                                          | 224 |
| 4.3.2. pH Değerleri.....                                                                                                             | 229 |
| 4.3.3. Titrasyon Asitliği İçeriği .....                                                                                              | 235 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....                                                                                                         | 241 |
| KAYNAKLAR.....                                                                                                                       | 249 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                                                                                       | 283 |
| EKLER.....                                                                                                                           | 284 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

## SAYFA

|               |                                                                                                                                                                                                      |     |
|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge 2.1.  | Dünya şeftali ve nektarin yetiştiriciliği.....                                                                                                                                                       | 11  |
| Çizelge 2.2.  | 2008 - 2009 Dönemi Türkiye genelinde yetiştirilen ilk on yaş meyve .....                                                                                                                             | 12  |
| Çizelge 2.3.  | 2016 - 2017 Dönemi Türkiye genelinde ihracatı yapılan ilk on yaş meyve .....                                                                                                                         | 13  |
| Çizelge 2.4.  | Şeftalide bazı zararlı organizmalar için kullanılan aktif maddeler .....                                                                                                                             | 20  |
| Çizelge 3.1.  | LC-MSMS için zaman programı .....                                                                                                                                                                    | 100 |
| Çizelge 3.2.  | LC-MSMS cihazında analizi yapılan pestisitlerin LC iyon parametreleri .....                                                                                                                          | 101 |
| Çizelge 3.3.  | Laboratuvarda üretiminde pestisitlerin kalibrasyon noktaları (ppb).....                                                                                                                              | 109 |
| Çizelge 3.4.  | Chlorpyrifos'un fiziksel ve kimyasal özellikleri .....                                                                                                                                               | 119 |
| Çizelge 3.5.  | Cypermethrin'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.....                                                                                                                                                | 122 |
| Çizelge 3.6.  | Acetamiprid'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.....                                                                                                                                                 | 124 |
| Çizelge 3.7.  | Carbendazim'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.....                                                                                                                                                 | 126 |
| Çizelge 3.8.  | Malathion'un fiziksel ve kimyasal özellikleri.....                                                                                                                                                   | 128 |
| Çizelge 3.9.  | Pyridaben'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.....                                                                                                                                                   | 130 |
| Çizelge 3.10. | Pyriproxyfen'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.....                                                                                                                                                | 132 |
| Çizelge 3.11. | Penconazole'un fiziksel ve kimyasal özellikleri.....                                                                                                                                                 | 134 |
| Çizelge 4.1.  | Birinci metot (Luke Metodu) için LC-MS/MS'te şeftali ve şeftali püre konsantresi matriksine ait kalibrasyon eğrileri denklemleri, korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) ve alıkonma süreleri (RT).....    | 139 |
| Çizelge 4.2.  | İkinci metot (Quechers Metodu) için LC-MS/MS'te şeftali ve şeftali püre konsantresi matriksine ait kalibrasyon eğrileri denklemleri, korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) ve alıkonma süreleri (RT)..... | 142 |

|                                                                                                                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge 4.3. Üçüncü metot (Etil Asetat Metodu) için LC-MS/MS’te şeftali ve şeftali püre konsantresi matriksine ait kalibrasyon eğrileri denklemleri, korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) ve alıkonma süreleri (RT)..... | 143 |
| Çizelge 4.4. Dördüncü metot (SPE Metodu) İçin LC-MS/MS’te şeftali ve şeftali püre konsantresi matriksine ait kalibrasyon eğrileri denklemleri, korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) ve alıkonma süreleri (RT).....       | 144 |
| Çizelge 4.5. Şeftali ve şeftali püre konsantresinde birinci metot (Luke Metodu) ile yapılan geri kazanım ve %RSD sonuçları.....                                                                                      | 148 |
| Çizelge 4.6. Şeftali ve şeftali püre konsantresinde ikinci metot (Quechers Metodu) ile yapılan geri kazanım ve %RSD sonuçları.....                                                                                   | 149 |
| Çizelge 4.7. Şeftali ve şeftali püre konsantresinde üçüncü metot (Etil Asetat Metodu) ile yapılan geri kazanım ve %RSD sonuçları.....                                                                                | 151 |
| Çizelge 4.8. Şeftali ve şeftali püre konsantresinde dördüncü metot (SPE Metodu) ile yapılan geri kazanım ve %RSD sonuçları.....                                                                                      | 152 |
| Çizelge 4.9. Quechers metodu ile 10 ppb seviyesinde ortalama geri kazanım sonuçları ve %RSD değerleri .....                                                                                                          | 155 |
| Çizelge 4.10. İşletmeden alınan şeftali püre konsantresi örneklerinin depolanması sırasında pestisitlerin değişimi ( $\mu\text{g/kg}$ ).....                                                                         | 182 |
| Çizelge 4.11. Laboratuvarıda üretilen şeftali püre konsantre örneklerinin depolanması sırasında chlorpyrifos içeriğindeki değişimi.....                                                                              | 213 |
| Çizelge 4.12. Laboratuvarıda üretilen şeftali püre konsantre örneklerinin depolanması sırasında cypermethrin içeriğindeki değişimi .....                                                                             | 215 |
| Çizelge 4.13. Laboratuvarıda üretilen şeftali püre konsantre örneklerinin depolanması sırasında malathion içeriğindeki değişimi .....                                                                                | 217 |
| Çizelge 4.14. Laboratuvarıda üretilen şeftali püre konsantre örneklerinin depolanması sırasında acetamiprid içeriğindeki değişimi .....                                                                              | 219 |

|                                                                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge 4.15. Laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantre örneklerinin depolanması sırasında carbendazim içeriğindeki değişimi .....                         | 221 |
| Çizelge 4.16. Laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantre örneklerinin depolanması sırasında penconazole içeriğindeki değişimi .....                         | 223 |
| Çizelge 4.17. Laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantresi örneklerinin depolanması sırasında suda çözünür kurumadde içerikleri (%).....                    | 228 |
| Çizelge 4.18. Laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantresi örneklerinin depolanması sırasında pH değerleri .....                                            | 234 |
| Çizelge 4.19. Laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantresi örneklerinin depolanması sırasında titrasyon asitliği değerleri (Sitrik asit cinsinden, %) ..... | 240 |





## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA

|             |                                                                                                                          |     |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 2.1.  | Şeftali meyvesi görseli .....                                                                                            | 9   |
| Şekil 2.2.  | Ülkemizde şeftali-kayısı üretiminin yoğun yapıldığı iller .....                                                          | 10  |
| Şekil 3.1.  | Şeftali püre konsantresi üretim hattı.....                                                                               | 93  |
| Şekil 3.2.  | Şeftali örnekleri .....                                                                                                  | 94  |
| Şekil 3.3.  | Şeftali püre konsantresi örnekleri.....                                                                                  | 94  |
| Şekil 3.4.  | Şeftalilerin fabrikaya giriş hattı .....                                                                                 | 95  |
| Şekil 3.5.  | Pilot üretim çalışması için pestisitlerin uygulandığı şeftali bahçesi.....                                               | 95  |
| Şekil 3.6.  | Luke metodu ile pestisit ekstraksiyonu .....                                                                             | 97  |
| Şekil 3.7.  | Şeftalinin Quechers metodu ile ekstraksiyonu .....                                                                       | 98  |
| Şekil 3.8.  | LC-MS/MS Cihazı (API 3200 Marka) .....                                                                                   | 100 |
| Şekil 3.9.  | LC-MS/MS Cihazı Üçlü Quadrupol Sistemi Şeması .....                                                                      | 107 |
| Şekil 3.10. | Endüstriyel şeftali püre konsantresi üretim akış şeması.....                                                             | 113 |
| Şekil 3.11. | Şeftali ağacı ilaçlamada kullanılan Malathion 65 EM.....                                                                 | 114 |
| Şekil 3.12. | Şeftali ağaçlarına pestisitlerin uygulanması sırasında kullanılan pompa .....                                            | 115 |
| Şekil 3.13. | Bahçeden toplanan pestisitli şeftalilerin görseli .....                                                                  | 116 |
| Şekil 3.14. | Ön ısıtma düzeneği şekli .....                                                                                           | 117 |
| Şekil 3.15. | Şeftali püre konsantresinin laboratuvarında üretim aşamaları.....                                                        | 118 |
| Şekil.4.1.  | Birinci metot için şeftali matriksinde verilen 100 ppb malathion standardı piki ve malathion kalibrasyon eğrisi.....     | 140 |
| Şekil.4.2.  | Birinci metot için şeftali matriksinde verilen 20 ppb penconazole standardı piki ve penconazole kalibrasyon eğrisi ..... | 141 |
| Şekil.4.3.  | İşletmede Şeftali püre üretimi aşamalarında Chlorpyrifos miktarındaki değişim (µg/kg).....                               | 165 |
| Şekil.4.4.  | İşletmede şeftali püre üretimi aşamalarında cypermethrin miktarındaki değişim (µg/kg).....                               | 167 |

|                                                                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil.4.5. İşletmede şeftali püre üretimi aşamalarında malathion miktarındaki değişim (µg/kg).....                                   | 170 |
| Şekil.4.6. İşletmede şeftali püre üretimi aşamalarında pyridaben miktarındaki değişim (µg/kg).....                                   | 172 |
| Şekil.4.7. İşletmede şeftali püre üretimi aşamalarında acetamiprid miktarındaki değişim (µg/kg).....                                 | 175 |
| Şekil.4.8. İşletmede şeftali püre üretimi aşamalarında carbendazim miktarındaki değişim (µg/kg).....                                 | 177 |
| Şekil.4.9. İşletmede şeftali püre üretimi aşamalarında pyriproxyfen miktarındaki değişim (µg/kg).....                                | 179 |
| Şekil.4.10. Laboratuvarda şeftali püresi üretim aşamasında chlorpyrifos miktarındaki değişim (µg/kg).....                            | 187 |
| Şekil.4.11. Laboratuvarda şeftali püresi üretim aşamasında cypermethrin miktarındaki değişim (µg/kg).....                            | 196 |
| Şekil.4.12. Laboratuvarda şeftali püresi üretim aşamasında malathion miktarındaki değişim (µg/kg).....                               | 199 |
| Şekil.4.13. Laboratuvarda şeftali püresi üretim aşamasında acetamiprid miktarındaki değişim (µg/kg).....                             | 201 |
| Şekil.4.14. Laboratuvarda şeftali püresi üretim aşamasında carbendazim miktarındaki değişim (µg/kg).....                             | 205 |
| Şekil.4.15. Laboratuvarda şeftali püresi üretim aşamasında penconazole miktarındaki değişim (µg/kg).....                             | 207 |
| Şekil.4.16. İşletmede Şeftali Püre Üretimi Aşamalarında Alınan Örneklerin Suda Çözünür Kurumadde İçerikleri (%).....                 | 224 |
| Şekil.4.17. İşletmeden Alınan Şeftali Püre Konsantresi Örneklerinin Depolanması Sırasında Suda Çözünür Kurumadde İçerikleri (%)..... | 225 |
| Şekil.4.18. Laboratuvarda Şeftali Püre Üretimi Aşamalarından Alınan Örneklerin Suda Çözünür Kurumadde İçerikleri (%).....            | 226 |

|                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil.4.19. İşletmede Şeftali Püre Üretimi Aşamasından Alınan Örneklerin<br>pH Değerleri .....                               | 230 |
| Şekil.4.20. İşletmeden Alınan Şeftali Püre Konsantresi Örneklerinin<br>Depolanması Sırasında pH Değerleri .....              | 231 |
| Şekil.4.21. Laboratuvarıda Şeftali Püre Üretimi Aşamalarından Alınan<br>Örneklerin pH Değerleri.....                         | 232 |
| Şekil.4.22. İşletmede Şeftali Püre Üretimi Aşamasından Alınan Örneklerin<br>Titrasyon Asitliği(g/100g) .....                 | 235 |
| Şekil.4.23. İşletmeden Alınan Şeftali Püre Konsantresi Örneklerinin<br>Depolanması Sırasında Titrasyon Asitliği(g/100g)..... | 236 |
| Şekil.4.24. Laboratuvarıda Şeftali Püre Üretimi Aşamalarından Alınan<br>Örneklerin Titrasyon Asitliği(g/100g) .....          | 238 |



## SİMGELER VE KISALTMALAR

|          |                                                                                          |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| °C       | : Santigrat derece                                                                       |
| 75°C/45s | : 75°C’de 45 saniye ısıtım işlemi(sıcaklık uygulama)                                     |
| 75°C/90s | : 75°C’de 90 saniye ısıtım işlemi(sıcaklık uygulama)                                     |
| 85°C/45s | : 85°C’de 45 saniye ısıtım işlemi(sıcaklık uygulama)                                     |
| 85°C/90s | : 85°C’de 90 saniye ısıtım işlemi(sıcaklık uygulama)                                     |
| 90°C/45s | : 90°C’de 45 saniye ısıtım işlemi(sıcaklık uygulama)                                     |
| 90°C/90s | : 90°C’de 90 saniye ısıtım işlemi(sıcaklık uygulama)                                     |
| AB       | : Avrupa Birliği                                                                         |
| ABD      | : Amerika Birleşik Devletleri                                                            |
| ADI      | : Kabul edilebilir günlük alım                                                           |
| AOAC     | : Association of Official Analytical Chemists                                            |
| APCI     | : Atmosferik basınç kimyasal iyonizasyon                                                 |
| API      | : Atmosferik basınç iyonizasyon                                                          |
| AQC      | : Analitik kalite kontrol                                                                |
| ASE      | : Hızlandırılmış Çözücü Ekstraksiyonu                                                    |
| BKÜ      | : Bitki Koruma Ürünü                                                                     |
| BSE      | : Basınçlı çözücü ekstraksiyonu                                                          |
| C1       | : kuvvetlendirilmiş örnekte ölçülen konsantrasyon                                        |
| C18      | : Silikanın oktadesilsilil türevi                                                        |
| C2       | : kuvvetlendirilmemiş örnekte ölçülen konsantrasyon                                      |
| C3       | : kuvvetlendirme konsantrasyonu                                                          |
| CE       | : Parçalama ünitesinde parçalama için gerekli enerji (Collision Cell)                    |
| CEP      | : Collision cell (parçalama ünitesine) giriş voltajı (Collision Cell Entrance Potential) |
| CXP      | : Parçalama ünitesinden çıkış enerjisi (Collision Cell Exit Potential)                   |
| DAD      | : Diode Array Dedector                                                                   |

|                  |                                                                                  |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| dak.             | : Dakika                                                                         |
| DLLME            | : Ayırıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu                                           |
| DP               | : Curtain plate arkasındaki voltaj (Declustering Potential)                      |
| DT <sub>50</sub> | : Maddenin %50'sinin yok olma süresi                                             |
| DT <sub>90</sub> | : Maddenin %90'ının yok olma süresi                                              |
| EC               | : Emülsiyon konsantre formülasyon                                                |
| ECD              | : Elektron yakalama dedektörü                                                    |
| EMDL             | : Metot dedeksiyon limiti                                                        |
| EP               | : Giriş voltajı (Entrance Potential)                                             |
| EPA              | : Çevre Koruma Ajansı                                                            |
| ESI              | : Elektrospray iyonizasyon                                                       |
| EtOAc            | : Etil asetat                                                                    |
| EUPT             | : Avrupa Birliği Yeterlilik Testi                                                |
| FAO              | : Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü                                       |
| FID              | : Alev İyonlaşma Dedektör (Flame Ionization Dedector)                            |
| FTD              | : Alevli termionik dedektör                                                      |
| FV               | : Fruits and vegetables (meyve ve sebzeler)                                      |
| g                | : gram                                                                           |
| GC               | : Gas chromatography (Gaz kromatografisi)                                        |
| GC-FPD           | : Alevli fotometrik dedektörlü gaz kromatografi                                  |
| GPC              | : Jel Permasiyon kromatografisi                                                  |
| HPLC             | : Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi                                          |
| HRMS             | : Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometri (High Resolution Mass Spectrometry)     |
| IDL              | : Cihazın dedeksiyon limiti                                                      |
| İF               | : İşleme faktörü (Processing Factor, PF)                                         |
| JMPR             | : Pestisit Kalıntısı Uzmanlar Kurulu, FAO/WHO Pestisit Kalıntıları Ortak Oluşumu |

|                                 |                                                                            |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| KAK, CAC                        | : Kodeks Alimentarius Komisyonu                                            |
| kg                              | : Kilogram                                                                 |
| K <sub>ow</sub>                 | : Oktanol-su dağılım katsayısı                                             |
| L                               | : Litre                                                                    |
| LC                              | : Liquid chromatography (Sıvı kromatografi)                                |
| LC-MS/MS                        | : Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry                           |
| LC-MS                           | : Liquid Chromatography Mass Spectrometry                                  |
| LC-TOF-MS                       | : Liquid Chromatography time of flight Mass Spectrometry                   |
| LLE                             | : Sıvı-sıvı ekstraksiyonu                                                  |
| LOD                             | : Tespit Limiti                                                            |
| LOQ                             | : Teşhis limiti, ölçüm limiti                                              |
| M.Ö.                            | : Milattan önce                                                            |
| m/z                             | : Kütle/yük                                                                |
| MAE                             | : Mikrodalga-Destekli Ekstraksiyonu                                        |
| MAE                             | : Mikrodalga-Destekli Ekstraksiyonu                                        |
| mg                              | : miligram                                                                 |
| MgSO <sub>4</sub>               | : Magnezyum sülfat                                                         |
| mL                              | : mililitre                                                                |
| mM                              | : miliMolar                                                                |
| MRL                             | : Maksimum kalıntı limiti                                                  |
| MRM                             | : Multiresidue Method (Çoklu kalıntı metodu), Multiple Reaction Monitoring |
| MS                              | : Mass spectrometry (Kütle spektrometresi)                                 |
| MSD                             | : Kütle Seçici Dedektör                                                    |
| MSPD                            | : Matriks katı faz dağılımı                                                |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | : Sodyum Sülfat                                                            |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | : sodyum sülfat                                                            |
| NaCl                            | : Sodyum Klorür                                                            |



|                    |                                                                    |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------|
| NaCl               | : Sodyum klorür                                                    |
| NaHCO <sub>3</sub> | : sodyum bikarbonat                                                |
| NaOAc              | : Sodyum asetat                                                    |
| NaOH               | : sodyum hidroksit                                                 |
| ng                 | : nanogram                                                         |
| NH <sub>2</sub>    | : Amin                                                             |
| NPD                | : Nitrojen fosfor dedektörü                                        |
| OECD               | : Ekonomik İşbirliği ve Gelişimi Organizasyonu                     |
| PFE                | : Basınçlı sıvı ekstraksiyonu                                      |
| ppb                | : milyarda bir kısım                                               |
| ppm                | : milyonda bir kısım                                               |
| PSA                | : Primer sekonder amin                                             |
| PTFE               | : politetrafloroetilen                                             |
| Q <sub>1</sub>     | : Ana iyon                                                         |
| Q <sub>3</sub>     | : Parçalanma iyonları                                              |
| R <sup>2</sup>     | : Korelasyon katsayısı                                             |
| rpm                | : dakikadaki devir sayısı                                          |
| RSD                | : Relatif Standart Sapma                                           |
| RSD                | : Relatif standart sapma                                           |
| RT                 | : Retention time (alıkonma süresi)                                 |
| s                  | : Saniye                                                           |
| S                  | : Standart sapma                                                   |
| SANCO              | : Avrupa Komisyonu Sağlık ve Tüketicinin Korunması Genel Müdürlüğü |
| SANTE              | : Avrupa Komisyonu Sağlık ve Gıda Güvenliği Genel Müdürlüğü        |
| SDME               | : Single drop mikroekstraksiyon                                    |
| SFE                | : Süperkritik sıvı ekstraksiyonu                                   |
| SIM                | : Seçici İyon izleme                                               |

|               |                                                 |
|---------------|-------------------------------------------------|
| SP            | : Suda çözünen toz formülasyon                  |
| SPE           | : Katı faz ekstraksiyonu                        |
| SPME          | : Katı faz mikroekstraksiyonu                   |
| SRM           | : Seçici reaksiyon izleme                       |
| $t_{0.5}$     | : Yarılanma ömrü                                |
| TBP           | : tributil fosfat                               |
| TOF           | : Time of Flight                                |
| TQ            | : Triple quadrupole (Üçlü kuadropol)            |
| TSE           | : Türk Standardları Enstitüsü                   |
| TÜİK          | : Türkiye İstatistik Kurumu                     |
| UAE           | : Ultrason Destekli ekstraksiyon                |
| UHPLC         | : Ultra Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi |
| UV            | : Ultraviyole                                   |
| WHO           | : Dünya Sağlık Örgütü                           |
| WP            | : Islanabilir toz formülasyon                   |
| Xort          | : ortalama                                      |
| $\mu\text{L}$ | : Mikrolitre                                    |
| $\mu\text{g}$ | : Mikrogram                                     |



## 1. GİRİŞ

Günümüzde en çok üzerinde durulan konuların başında, dünya nüfusunun gıda gereksiniminin karşılanması gelmektedir. Bunun için ülkeler modern teknikleri ve girdileri kullanarak, birim alandan elde edilen ürün miktarını artırmaya çalışmaktadırlar. Bitki hastalıklarının, zararlıların ve yabancı otların neden olduğu ürün kayıplarının doğal denge ve çevreye gerekli önemin verilerek en aza indirgenmesi zorunluluğu vardır. Bu noktada zirai mücadele ve pestisitler önem kazanmaktadır (Saldamlı, 1998).

Bitkisel üretimi sınırlayan hastalık, zararlı ve yabancı otların zararından bitkileri korumak, bu yolla tarımsal üretimi artırmak ve kalitesini yükseltmek amacıyla yapılan tüm işlemlere Bitki Koruma ya da Zirai mücadele denmektedir.

Son yıllarda biyolojik çeşitliliğin korunması başta olmak üzere çevre kirliliğinin önlenmesi, doğal kaynakların sürdürülebilir yönetimi ve güvenilir gıda arzı konularında önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Çevre dostu üretim ve tüketim giderek önemini artırmaktadır. Bugün yüksek verim-yüksek kazanç ikileminden vazgeçilerek tüm insanlık için yaşanabilir çevre, herkes için güvenilir gıda gibi konular ön plana çıkmıştır. Tarımsal üretimde; insan sağlığının korunduğu doğa dostu üretim sistemleri geliştirilirken, bitki koruma ürünlerinin özellikle pestisitlerin güvenli ve kontrollü kullanımı gün geçtikçe önem kazanmaya başlamıştır (Anon., 2015a).

Tarımsal mücadele, bitkilerin hastalık, zararlı ve yabancı otların etkilerinden ekonomik ölçüler içinde korunması, ürünün ve kalitenin artırılmasıdır. Bu basit tanımdan da anlaşılacağı gibi, tarımsal mücadele ile, bir yandan ürünü ve kalitesini arttırmak, bir yandan da ekonomiklik hedeflenmektedir. Bu amaca ulaşabilmek için, tarımsal mücadelenin entegre savaş (entegre zararlı yönetimi) görüşüne uygun olarak yürütülmesi gerekmektedir. Entegre zararlı yönetimi dendiğinde ise; tarımsal mücadelede bilinen tüm yöntemlerden yararlanan, insan ve çevre sağlığına olumsuz etkileri en az olanların uygulanmasına yönelik çalışmalar

anlaşılmaktadır. Tarımsal mücadele değişik yöntemleri içermektedir. Bu yöntemlerden birisi de tarım ilaçlarının (pestisitlerin) kullanıldığı kimyasal mücadeledir. Her ne kadar kimyasal mücadele tarımsal mücadelede bir yöntem ise de, tüm mücadele yöntemleri arasında en fazla kullanılanıdır. Çünkü, kimyasal mücadele yüksek etkinliğe sahiptir, hızlı sonuç verir, bilinçli ve kontrollü kullanıldığında ekonomiktir ve ürünü toksin salgılayan organizmalardan da koruyabilmektedir (De Waard ve ark., 1993; Ragsdale, 1994).

Pestisit; zirai mücadele araştırma ve uygulamalarında kullanılan her türlü kimyasal madde ve preparatları ifade etmektedir (Anon., 2015b). Ayrıca bitkilerin büyümesini düzenleyen kimyasalların bir kısmı da pestisit özelliğindedir. Pestisitlerin çok çeşitli sınıflandırılması yapılmakta ve kullanıldıkları yere göre başlıca 3 ana gruba ayrılmaktadır. İnsektisitler: böceklerle karşı, fungusitler: küflere karşı, herbisitler: zararlı otlara karşı kullanılırlar. Bunlardan başka, akarisitler (kenelere), apisitler (yaprak bitine), nemasitler (kurtçuklara), molusidlet (sümüklü böcek ve salyangozlara) ve rodentisitler (omurgalı zararlılara) gibi pestisit çeşitleri de bulunmaktadır (Saldamlı, 1998).

Pestisitler sistemik ve kontakt olmak üzere 2 gruba ayrılırlar. Sistemik pestisitler bitki dokusuna nüfuz eder ve doku içinde çeşitli kısımlara taşınıp yerleşerek etki göstermektedir. Böylece korumaları ve etkileri daha uzun sürmektedir (Saldamlı, 1998).

Dünyada, herbisitler tarım ilaçları içinde %47'lik bir payla birinci sırayı almaktadır. Bunu %29 ile insektisitler izlemekte, fungusitlerin ise %19'luk bir payı bulunmaktadır. Herbisitler ve insektisitler, kullanımın %70'den fazla bir bölümünü kapsamaktadır. Diğer pestisit grupları ise %5'lik bir paya sahiptir (Anon., 2015b). Türkiye'de pestisit kullanımının yaklaşık %19'unu insektisitler, %20'sini herbisitler, %42'sini de fungusitler oluşturmaktadır (Anon., 2015a: Anon., 2015c).

Ülkemizde pestisit kullanımı polikültür tarımın yapıldığı Ege ve Akdeniz Bölgelerinde yoğunlaşmakta ve yıllık pestisit tüketimimizin %40'ı Adana, Mersin

ve Antalya illerinde yoğunlaşmaktadır. İzmir ve yöresi de bu değerlere ilave edildiği zaman bu oran %65'i aşmaktadır (Delen ve ark, 2005; Dağ ve ark., 2000).

Pestisitler bilgili ve bilinçli kullanılmadığında, tavsiye dışı kullanıldığında, son ilaçlama ile hasat arasında bırakılması gereken süreye uyulmadığında, uygun ilaçlama aletleri kalibre edilmeden kullanıldığında, gerek olmadığı halde birden fazla ilaç karıştırılarak kullanıldığında, etiketlerinde belirtilen, doz ve zamanda kullanılmadığında, ürünlerde kalıntı bırakabilmekte ve insan sağlığını tehdit etmektedir (Türköz Bakırcı, 2010; Anon, 2007). Yüksek dozda pestisit içeren gıdaların tüketilmesi sonucu oluşan zehirlenmeler akut veya kronik olarak görülebilmektedir. Yapılan çalışmalarda, gıdalardaki pestisit kalıntılarının vücuda alımı ile ortaya çıkan kronik etkinin uzun vadede çeşitli akciğer hastalıkları, kanser, beyinde hasar, karaciğer ve böbreklerde nefrozlara sebep olduğu saptanmıştır. Teratojen, mutajen ve alerjen etkisi olan pestisitler de mevcuttur (Evcil, 2009; Anon., 2006; Türköz ve Hışıl, 2008).

Çevre kirliliğinin yanı sıra, gıda maddelerindeki pestisit kalıntıları, insan sağlığı açısından sorun yaratabilecek pestisitlerin kullanım dozları ve uygulama yöntemleri ve ürünlerdeki maksimum kalıntı limitleri, ülkelerin ilgili bakanlık ve organizasyonları tarafından belirlenmiştir (Saldamlı, 1998).

Şeftali zararlıları ile mücadele etmek için de pek çok tarımsal ilaç kullanılmaktadır. Şeftalilerde yılın birkaç ayı dışında hasat zamanı da dahil tarım ilacı kullanmak zorunludur ve hasat zamanına dikkat etmeden yapılan ilaçlamanın kalıntı sorunu yaratabileceği düşünülmektedir.

Türkiye meyve suyu sektöründe işlenen meyvelerin çeşitleri her geçen yıl artsa da sektörde en çok işlenen meyveler yerini korumaktadır. Ülkemizde meyve suyu ve benzeri ürünlere işlenen başlıca 6 meyve; elma, şeftali, kayısı, vişne, portakal, nardır. Bunları son dönemde, ihracat şansı artan siyah havuç ve üzüm izlemektedir (Anon., 2018a)

Bütün dünyada olduğu gibi ülkemizde de meyvelerin işlenmesiyle elde edilen meyve suyu önce konsantre ya da püre adı verilen ara mamule

dönüştürülmektedir. Türk Gıda kodeksi tanımlarına göre, “Meyve Suyu Konsantresi” bir veya daha fazla meyveden elde edilen meyve suyundan, fiziksel yollarla suyun belirli oranlarda uzaklaştırılmasıyla elde edilen ürünü; “Meyve Püresi” ise, suyunu uzaklaştırmadan, bütün veya kabuğu soyulmuş meyvenin yenilebilen kısmının elekten geçirilmesiyle elde edilen, fermente olmamış ancak fermente olabilen ürünü temsil etmektedir (Anon., 2018a).

2010 yılında Türkiye meyve suyu sanayisinde üretilen püre miktarı, 2006 yılına göre % 44 artarak yaklaşık 122 bin tona ulaşmıştır. Toplam meyve püresi üretimi içerisinde en büyük pay %59 ile şeftali püresine aittir. İkinci sırada %24 ile kayısı püresi yer almakta olup, %6’lık pay ile nar konsantresi üçüncü sıradadır (Anon., 2018b). Türkiye’de 2005 yılında şeftali suyu üretim miktarı 101 896 440 litre, 2008 yılında 180 540 045 litre, 2010 yılında 141 352 441 litre iken bu miktar 2016 yılında 208 727 870 litre seviyesine yükselmiştir (TÜİK, 2018). 2008 yılında şeftali üretimi 551 906 ton, kayısı üretimi 716 415 ton, 2010 yılında şeftali üretimi 539 403 ton, kayısı üretimi 450 000 ton, 2011 yılında şeftali üretimi 545 902 ton, kayısı üretimi 650 000 ton olarak bildirilmektedir. Bu verilere göre taş (sert) çekirdekli meyve üretiminde şeftali ile kayısı ilk iki sırayı korumaktadır (Anon., 2011a).

Ülkeler itibarıyla dünya meyve suyu ve konsantresi ithalatı incelendiğinde ABD, Almanya ve Hollanda dünya ihracatında olduğu kadar ithalatında da önemli bir yere sahiptir. Bu ülkelerin ithalatı daha çok konsantre meyve suları üzerine olmaktadır. ABD ve Almanya dünya ithalatında sırasıyla %11,8 ve %10,1’lik payları ve Hollanda %9,2’lik payları ile büyük ithalatçı konumundadır (Anon., 2018b).

Tarım ilacı kullanımının etkili bir şekilde denetlenmesi halinde bile gıdalarımız az yada çok pestisit kalıntısı içerebilir. Dünya’da pestisitlerin zararlı etkilerinden korunmak için araştırmacılar pestisit kalıntıları üzerine teknolojik işlemlerin etkilerini araştırmaya yönelmişlerdir.

Belirtilen nedenlerden dolayı gıdalardaki tarımsal ilaç kalıntıları konusunda daha çok çalışma yapılması gerekmektedir. Meyve/meyve suyu/meyve nektarı/meyve konsantresi/meyve püre konsantresi üretimlerinin gerçekleştirilmesi sırasında yıkama, kabuk soyma, pulperden geçirme, ısıl işlem, konsantre etme, depolama gibi işlemler sırasında kalıntının durumunu tespit edip işlemlerin kalıntı üzerine etkilerinin araştırılması yararlı olacaktır. Yaş meyve ve meyve suyu olarak en çok tüketilen ürünlerimizden biri de şeftalidir.

Türkiye’de Akdeniz Bölgesinde zirai ilaç tüketiminin fazla olması, şeftalilerin hassas meyveler olması ve çabuk hastalandığı için çok ilaçlanması, ilaçlama süresi ile hasat zamanı arasında beklenmesi gereken süreye her zaman uyulmaması, fazla zirai ilaç miktarının insan sağlığını tehdit etmesi, son yıllarda şeftali üretiminin artması, şeftali konsantresi üretim aşamasında kabuğun soyulmaması nedeni ile ürüne geçebilecek pestisit miktarının artacağı ihtimalinin olması, şeftali suyu (bulanık meyve suyu üretim aşamasının) işleme yönteminin berrak meyve suyu aşamalarından daha az olması (durultma ve filtrasyon işlemlerinin olmaması), şeftali nektarının en çok tüketilen meyve nektarları arasında olması, tüketicinin gıda güvenliği için bilgilendirilmesi vb nedenlerinden dolayı şeftali püre konsantresi üretiminde pestisit araştırılmak istenmiştir.

Bu çalışmada şeftali püre konsantresi üreten bir meyve suyu işletmesinden örnekler alınarak üretim aşamasında pestisit miktarındaki değişimler tespit edilmiştir. Aynı zamanda bahçede chlorpyrifos, penconazole, cypermethrin, acetamiprid, carbendazim, malathion pestisitlerini içeren tarım ilaçları ile ilaçlanan şeftaliler kullanılarak laboratuvar ortamında şeftali püre konsantresi üretimi gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar ölçekli pilot üretim sırasında ön ısıl işlemin farklı sıcaklık ve süreleri işlem parametreleri olarak seçilip bu parametrelerin ve işlemlerin pestisit miktarları üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Şeftali örneklerinin pestisit analizinde ekstraksiyon için, belirlenen pestisitler (chlorpyrifos, penconazole, cypermethrin, acetamiprid, carbendazim, malathion) kullanılarak 4 farklı metot (Luke Metodu, Quechers Metodu, etil asetat ve SPE Metodu)



denenmiş ve sonuçları değerlendirilerek üretim aşamasından alınan örneklerin pestisit analizi için en uygun ekstraksiyon metodu belirlenmiştir. İşletmeden ve pilot üretimden alınan örneklerde bazı kimyasal analizler de yapılmıştır. Ayrıca püre konsantre örneklerin, 6 ay boyunca ayda 1 kez analizi ile, depolanması (4°C) sırasındaki değişimler incelenmiş ve işlem aşamalarında pestisitler için işleme faktörleri (İF) de hesaplanmıştır.



## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

### 2.1. Şeftali

#### 2.1.1. Tarihçesi ve Üretimi

Şeftali, *Rosales* takımının *Rosaceae* familyasının, *Prunoidea* alt familyasına bağlı olan *Prunus* cinsine girer. Botanik adı *Prunus persica* L. olan şeftalinin, adından dolayı anavatanının İran ve Kafkasya olduğu ileri sürülmekteydi. Ancak 1883’de De’Candolle, şeftalinin anavatanının Doğu Asya ve Çin olduğunu ispatlamıştır (Altay, 2016).

Şeftali eski Roma dünyasında bilinmesinden 2000 yıl önce Çin’de yetiştirilmekte idi. Çin’de yabani olarak yetişen bu meyvenin kültüre alınması da Çinliler tarafından olmuştur. Çin’de yalnız De Caisne’in ayırdığı üç kültür formu olan vulgaris (şeftali), laevis (tüysüz şeftali=nektarin) ve piatycarpa’yı (domates şeftali) değil, aynı zamanda bugün bütün Avrupa ve Önasya kültüründe tanınmış olan çeşitlerin benzerleri büyük bir zenginlikle görülmektedir. Romalılar ilk zamanlarda şeftaliye acem elması manasına gelen (*Malus Persica*) demişlerdir. Şeftali, Orta Asya’nın yüksek dağları üzerinden ve eski göç yolu ile Buhara, Keşmir ve İrana gelmiş, oradan da Anadolu yoluyla Avrupa’ya yayılmıştır. Yunanistan ve Roma’ya geçişi miladi tarihin başlarına rastlamaktadır. Aynı tarihlerde Fransa ve İtalya’ya da götürülmüştür. 1600 yılından beri en az 200 yıl Fransa’da büyük ıslah görmüş ve varyeteleri arttırılmıştır (Anon., 2018c).

Ülkemizde modern anlamda şeftali yetiştiriciliği Amerika ve Avrupa’dan yeni çeşitlerin getirilmesi, 1930 yılında İstanbul Büyükdere Bahçe Kùltürleri İstasyonu’nun kurulması, ile başlamıştır (Deveci, 1967).

Şeftali değişik iklim şartlarına uyabilen meyve türlerinden biridir. Dünyada şeftali yetiştiriciliği ekvatorun güney ve kuzeyinde 25 – 45 enlemleri arasında yapılmaktadır (Demirören, 1992). Şeftali yetiştiriciliğini sınırlayan faktörlerin başında düşük kış sıcaklıkları, çeşidin soğuklama ihtiyacı ve ilkbahar geç donları ile düşük yaz sıcaklıkları gelmektedir. Kış sıcaklığının -18°C ile -20 °C’ye düştüğü

yerlerde gözler ve sürgünler donar, -25 °C' de ise ağaçlar donabilir. Şeftali çeşitlerinin kış soğuklama istekleri 250 ile 1250 saat arasında değişmektedir. Çeşitler kış soğuklama ihtiyacını tamamlayamadığında ağaçlar çiçek tomurcuklarını ve çiçeklerini silker, ilkbaharda çiçeklenme gecikir ve düzensiz olur. Şeftali erken çiçek açan meyve türlerinden biridir. Çiçekler açıldıktan sonra meydana gelen ilkbahar geç donlarından çok zarar görürler. Yaz sıcaklığının düşük olduğu yerlerde meyvelerin olgunlaşması gecikir ve meyve kalitesi düşer. Ülkemizde şeftali yetiştiriciliğinin yapıldığı bölgelerde yaz sıcaklığı yönünden bir problem yoktur (Anon., 2018c).

Şeftalinin toprak isteği üzerinde bulunduğu anaca göre değişiklik arzeder. Yetiştiriciliğe en uygun topraklar; süzek, killi, kumlu, çakıllı, milli, derin ve çabuk ısınan alüviyal topraklardır. Toprak pH derecesi 6-7 olmalıdır. Yeterli gübreleme ve sulama yapıldığında kumlu topraklarda da yetiştirilebilir. Toprak tabakası derinliği 1 m' den fazla olan topraklar en uygun yetiştiricilik ortamıdır (Anon., 2016a).

Türkiye'de şeftali, sert çekirdekli meyve türleri içinde kayısından sonra en fazla yetiştiriciliği yapılan meyve türüdür. Türkiye'de üretilen şeftalinin çoğu taze olarak iç piyasada tüketilmektedir. Bu miktarın yaklaşık %15'inin işleme sanayinde kullanıldığı varsayılmaktadır. Şeftali taze olarak tüketildiği gibi; meyve pulpu konsantresi, pulp olarak, kurutulularak uzun süre muhafaza edilebilmektedir. Ayrıca meyve nektarı, reçel ve marmelat gibi ürün haline getirilebilmektedir. Şeftali yetiştiriciliği bakımından uygun ekolojilere sahip olan Türkiye önemli bir şeftali üreticisidir (Anon., 2018a, Anon., 2018b).

Şeftali ülkemizde Bursa'da ılıman, Hatay'da hemen hemen subtropik, Erzincan'da ise yayla ikliminin bir bitkisi olarak görülmektedir (Özbek, 1978). Ülkemizin değişik ekolojilere sahip olması, erken verime yatması, taze tüketimin yanı sıra meyve suyu ve konserve olarak işlenebilmesi, ara ziraatı bitkisi olarak kullanılabilmesi, çeşit sayısının fazlalığı ve son yıllarda iyi pazar bulması şeftali (Şekil 2.1) tarımını önemli hale getirmiştir (Kaşka, 2001; Gür ve Pırlak, 2011).



Şekil 2.1. Şeftali meyvesi görseli

Türkiye’de meyve üretiminde gelişme gösteren önemli meyve türlerinden birisi de taş çekirdekli meyveler grubunda yer alan “*Prunus persica*” Latince adı ile anılan şeftalidir. TÜİK bitkisel üretim verilerine göre; 2013 yılında 18.232.070 ton olan toplam meyve üretimimizin %3,5’ini şeftali oluşturmaktadır. 2012 yılında 611.165 ton olan şeftali üretimi; %4,3’lük bir artış ile 2013 yılında 637.543 tona ulaşmıştır (TÜİK, 2014; Bayram ve ark., 2016). Şeftali yetiştiriciliğinin bu hızlı gelişiminde; çeşitlerin farklı ekolojilere uyma kabiliyetinin, türün erken meyveye yatmasının, tarımsal sanayiye önemli bir hammadde kaynağı oluşturmasının, meyvelerinin gösterişli ve besin içeriği yönüyle zengin olmalarının büyük oranda etkisi vardır. Ülkemizde, karasal iklimin çok sert yaşandığı Muş, Ağrı, Sivas, Yozgat, Siirt, Van, Bingöl gibi birkaç ilde sınırlı olmak üzere hemen her yerde üretimi yapılabilmektedir. Olgunlaşma tarihi itibari ile çok erkenci, erkenci, orta erkenci, geçici ve çok geçici olmak üzere 70’in üzerinde farklı çeşidi ile

yetiştiriciliği yapılmakta olan şeftali, yılın beş ayı taze olarak pazarlanabilmektedir (Bayram ve ark., 2016). Bu sayılan illerin iklimsel olarak muhafazalı yerlerinde de yetişebildiği belirlenmiştir (Engindeniz ve Çukur, 2003). Ülkemizde şeftali ve kayısı üretiminin yoğun olarak yapıldığı iller Şekil 2.2’de verilmiştir.

Şeftali (*Prunus persica* (L.) Batsch) ve nektarin (*Prunus persica* var. *nucipersica* (Borkh) C.K. Schneider), Doğu Akdeniz Bölgesi tarımında ve ekonomisinde önemli bir yere sahiptir. Bölgenin ova kesiminde erkenci çeşitlerin, dağlık kesiminde geçci ve orta geçci çeşitlerin yetiştirilmesi sonucu bölgede yaklaşık 4-5 ay taze meyve elde edilmektedir (Hazır ve Ulusoy, 2012). Şeftali, mayıs ayı ortalarından eylül ayı ortalarına kadar süren çok geniş bir hasat dönemine sahiptir (Küçük, 2015).



Şekil 2.2. Ülkemizde şeftali-kayısı üretiminin yoğun yapıldığı iller (Anon., 2018c)

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) 2011 yılı verilerine göre Türkiye’nin toplam şeftali ve nektarin üretimi 545.902 ton olup bu üretimin % 16’sı Doğu Akdeniz Bölgesi’nde üretilmektedir. Bölgede üretilen 87.090 ton ürünün % 95’i Adana ve Mersin illerinden elde edilmektedir. Türkiye’de yetiştirilen meyve veren

59.195.759 adet taş çekirdekli ağaçtan 13.447.680 ağaç sayısı ile şeftali, birinci sırada yer almaktadır (Anon., 2011a).

Şeftalinin dünyadaki üretimine bakıldığında Çin ilk sırada yer almaktadır. Bunu sırasıyla İtalya, İspanya, Amerika, Yunanistan, İran, Türkiye, Mısır, Arjantin, Fransa takip etmektedir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Dünya şeftali ve nektarin yetiştiriciliği (FAO, 2016)

| Ülkeler    | Üretim Miktarı (ton) |
|------------|----------------------|
| Çin        | 14.317.611           |
| İtalya     | 1.427.573            |
| İspanya    | 1.421.678            |
| Amerika    | 874.145              |
| Yunanistan | 774.500              |
| İran       | 675.448              |
| Türkiye    | 674.136              |
| Mısır      | 328.390              |
| Arjantin   | 250.737              |
| Fransa     | 207.759              |

Şeftalinin 2008-2009 (Ocak-Aralık) dönemi Türkiye genelinde yetiştirilen ilk 10 yaş meyve arasında şeftali 2008 yılında 43.040.451kg ile 2.sırada, 2009 yılında 32.380.369 kg ile 5. sırada yer almaktadır. Sert çekirdekli meyveler arasında 2008 yılında 1., 2009 yılında ise 2. sırada yer almaktadır (Çizelge 2. 2).

Şeftalinin 2016-2017(Ocak-Ağustos) dönemi Türkiye geneli yaş meyvedeki ihracat durumuna bakıldığında 2016 yılında şeftali sert çekirdekli meyveler arasında 43.100.000 kg ile 2. sırada, 2017 yılında 78.400.000 kg ile 1. sırada yer almaktadır (Çizelge 2.3).

Yaş meyve ihracatında öncelikli ürünler limon, mandalina, kiraz, üzüm, portakal, altıntop, şeftali, incir, kayısı, elma, armut, ayva ve eriktir (Niyaz ve Demirbaş, 2011).

| Çizelge 2.2. 2008 - 2009 Dönemi Türkiye genelinde yetiştirilen ilk on yaş meyve (Anon., 2010) |              |                         |             |                         |             |                    |       |               |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|--------------------|-------|---------------|-------|
|                                                                                               |              | 01.01.2008 / 31.12.2008 |             | 01.01.2009 / 31.12.2009 |             | ARTIŞ / AZALIŞ (%) |       | 2009 PAYI (%) |       |
| NO                                                                                            | MADDE        |                         |             |                         |             | MİKTAR             | DEĞER | MİKTAR        | DEĞER |
|                                                                                               |              | MİKTAR (kg)             | DEĞER (\$)  | MİKTAR (kg)             | DEĞER (\$)  | (kg)               | (\$)  | (kg)          | (\$)  |
| 1                                                                                             | ÜZÜM         | 202.470.783             | 170.802.091 | 189.882.189             | 156.853.686 | -6                 | -8    | 36            | 32    |
| 2                                                                                             | KIRAZ, VIŞNE | 28.617.864              | 115.089.626 | 51.268.957              | 134.527.047 | 79                 | 17    | 10            | 27    |
| 3                                                                                             | NAR          | 33.193.295              | 31.809.514  | 41.938.979              | 40.024.761  | 26                 | 26    | 8             | 8     |
| 4                                                                                             | İNCİR        | 9.544.701               | 24.318.776  | 12.915.670              | 26.136.493  | 35                 | 7     | 2             | 5     |
| 5                                                                                             | ÇİLEK        | 22.380.165              | 30.331.066  | 23.235.652              | 25.434.184  | 4                  | -16   | 4             | 5     |
| 6                                                                                             | ŞEFTALİ      | 43.040.451              | 37.033.538  | 32.380.369              | 24.044.114  | -25                | -35   | 6             | 5     |
| 7                                                                                             | ELMA         | 19.888.118              | 12.233.907  | 60.666.447              | 23.122.242  | 205                | 89    | 11            | 5     |
| 8                                                                                             | KAYISI       | 22.098.496              | 32.138.696  | 18.589.584              | 20.789.616  | -16                | -35   | 4             | 4     |
| 9                                                                                             | ARMUT        | 6.049.731               | 6.809.835   | 13.443.001              | 8.953.765   | 122                | 31    | 3             | 2     |
| 10                                                                                            | AYVA         | 7.129.608               | 6.936.487   | 9.327.226               | 7.670.674   | 31                 | 11    | 2             | 2     |

| Çizelge 2.3. 2016 - 2017 Dönemi Türkiye genelinde ihracatı yapılan ilk on yaş meyve (Anon., 2017) |             |                     |                   |                     |                   |        |       |                   |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|--------|-------|-------------------|-------|
| OCAK-AĞUSTOS 2016                                                                                 |             |                     |                   | OCAK-AĞUSTOS 2017   |                   |        |       | DEĞİŞİM ORANI (%) |       |
| NO                                                                                                | MADDE       | MİKTAR<br>(BİN TON) | DEĞER (MİLYON \$) | MİKTAR<br>(BİN TON) | DEĞER (MİLYON \$) | MİKTAR | DEĞER | MİKTAR            | DEĞER |
| 1                                                                                                 | KIRAZ.VIŞNE | 78,7                | 182,7             | 59,9                | 159,0             | -24    | -13   | 10                | 35    |
| 2                                                                                                 | ŞEFTALİ     | 43,1                | 22,9              | 78,4                | 64,5              | 82     | 182   | 14                | 14    |
| 3                                                                                                 | ÜZÜM        | 57,6                | 37,4              | 78,6                | 55,9              | 37     | 50    | 14                | 12    |
| 4                                                                                                 | KAYISI      | 35,0                | 23,9              | 62,9                | 44,1              | 80     | 84    | 11                | 10    |
| 5                                                                                                 | NAR         | 75,7                | 39,2              | 63,7                | 32,6              | -16    | -17   | 11                | 7     |
| 6                                                                                                 | ELMA        | 73,8                | 20,3              | 124,9               | 30,4              | 69     | 49    | 22                | 7     |
| 7                                                                                                 | ERİK        | 31,1                | 11,6              | 33,6                | 17,7              | 8      | 52    | 6                 | 4     |
| 8                                                                                                 | İNCİR       | 8,6                 | 17,4              | 4,8                 | 15,5              | -44    | -11   | 1                 | 3     |
| 9                                                                                                 | ÇİLEK       | 9,7                 | 7,7               | 13,6                | 12,1              | 41     | 58    | 2                 | 3     |
| 10                                                                                                | ARMUT       | 9,9                 | 5,0               | 13,5                | 7,3               | 36     | 45    | 2                 | 2     |



Dünya taze şeftali-nektarin ithalatının %62,10'u Avrupa Birliği (AB) ülkeleri tarafından yapılmaktadır. Türkiye'de de toplam meyve üretiminin %11,00'ini sert çekirdekli meyveler oluşturmaktadır (Burak ve ark., 2002). Bu bağlamda konvansiyonel yaş meyve ve sebze sektörünün yanı sıra organik yaş meyve sebze sektörü açısından da önemli potansiyele sahip olan Türkiye'nin, bu potansiyeli değerlendirmesinde fayda görülmektedir (Gündüz ve Koç, 2001). Şeftali taze olarak tüketildiği gibi; meyve suyu konsantresi ve pulp olarak mamul hale getirilebilmekte, bu yöndeki sanayiye de hammadde teşkil ederek işleme sanayinde önemli bir yere sahip olmaktadır. Bu bağlamda, dünyanın organik meyve sebzeye olan talep potansiyeli düşünüldüğünde, organik şeftali üretimine önem verilmesi gerekmektedir (Birinci ve Er, 2006).

Şeftali (*Prunus persica* L. Batsch) ve nektarinler (*Prunus persica* var. *nectarina*) düşük kalorili, iyi bir potasyum, A ve C vitaminleri ile lif kaynağı olan, yaz aylarının en çok beğenilen ve tüketilen meyvelerindendir (Şeker ve ark., 2013).

Meyve taze veya soğukta muhafaza edilmiş, sağlıklı, bozulmamış, meyve suyu üretimi için gerekli tüm bileşim unsurlarını içeren nitelikteki hammaddedir. Meyve püresi, kabuklu veya kabuğu soyulmuş meyvenin, yenilebilir kısmının meyve suyu ayrılmadan ezme haline getirilmesiyle elde edilen, fermente olmamış, fakat fermente olabilir nitelikteki üründür. Konsantre meyve püresi, meyve püresinin su içeriğinin fiziksel yolla belli oranda azaltılmasıyla elde edilen üründür. Meyve suyu, meyvelerden mekanik işlemlerle elde edilen, fermente olmamış fakat fermente olabilir nitelikte, elde dildiği meyvenin kendine özgü renk, aroma ve flavor niteliklerine sahip olan üründür. Meyve suyu konsantresi, meyve suyundan, fiziksel yolla belli oranda suyun uzaklaştırılmasıyla elde edilen üründür. Meyve nektarı, meyve suyuna, meyve suyu konsantresine, meyve püresine, konsantre meyve püresine veya bunların karışımına su ve şeker eklenerek elde edilen, fermente olmamış, fakat fermente olabilir nitelikteki üründür (Cemeroğlu, 2004).

Meyveler ister preslenecek, isterse palperde pulp haline getirilecek olsun, önce; parçalanıp kıyılması gerekir. Meyve parçalayan cihazlara meyve değirmeni,

elde edilen parçalanmış meyve kitlesine ise mayşe denir. İlk olarak parçalanmış meyve ısıtılarak meyvede doğal olarak bulunan tüm enzimler inaktif hale getirilir. Mayşenin ısıtılmasıyla randımanın %10 arttığı kabul edilmektedir. Isıtma ile mayşenin mikroorganizma yükü azalır ve böylece sonraki üretim aşamalarında üründe bir fermentasyon tehlikesinin belirmesi azaltılabilmektedir. Pulpa işlenecek tüm meyvelerde etkili bir ısıtma yapılır. Pulp kalitesi ile ısıtma arasında yakın bir ilişki vardır. Isıtılmış mayşeden elde edilen pulplarda ve bunlardan üretilen nektarlarda serum ayrılması önemli ölçüde önlenmiş olur. Bunun başlıca nedenleri, meyvedeki pektolitik enzimlerin inaktive edilmesi suretiyle pektinin korunmuş olması ve pulpun daha stabil yapı oluşturacak bir bileşim kazanmasıdır. Askorbik asit kuvvetli indirgen bir madde olup, oksidatif esmerleşme reaksiyonlarına engel olur. Bu nedenle, parçalanmış meyvenin ısıtılarak enzimleri inaktif hale getirilene kadar geçen sürede, ortaya çıkabilecek renk değişimleri en iyi askorbik asit ilavesiyle önlenmektedir. Kayısı ve şeftali pulpu üretiminde de askorbik asit ilavesi, onların esmerleşmesini önleyerek kendilerine özgü renklerini korumaktadır (Cemeroğlu, 2004).

Öncelikle şeftali, kayısı gibi sert çekirdekli meyvelerle armut gibi bazı yumuşak çekirdekli meyve ve ayrıca guava, papaya, muz, passion meyvesi gibi birçok tropik meyve pulpa işlenmektedir. Berrak meyve suyu üretiminde pres kullanıldığı halde pulp üretiminde pres yerine palper kullanılarak mayşe ezme haline getirilir. Palper meyvenin sadece istenen unsurlarını ayırıcı bir görev yapmaktadır. Kabuk, çekirdek gibi kısımların posa olarak dışarı atılmasını sağlar (Cemeroğlu, 2004).

### 2.1.2. Şeftali Hastalık ve Zararlıları

Tüm kültür çeşitlerinde olduğu gibi şeftalide de birçok hastalık ve zararlılar etkili bulunmaktadır. Bunlar;

- 1- Kök kanseri hastalığı
- 2- Meyve ağaçlarında Rosellinia kök çürüklüğü hastalığı
- 3- Sert çekirdekli meyve ağaçlarında bakteriyel kanser ve zamklanma hastalığı
- 4- Meyve ağaçlarında Armillaria kök çürüklüğü hastalığı
- 5- Şeftalide monilya (mumya) hastalığı
- 6- Meyve monilyası (mumya)
- 7- Erik pası
- 8- Şeftali küllemesi hastalığı
- 9- Şeftali yaprak kıvrıcıklığı hastalığı
- 10- Şeftalide yaprakdelen hastalığı
- 11- Sert çekirdeklielerde halkalı leke virüs hastalığı
- 12- Sert çekirdeklielerde şarka virüs hastalığı
- 13- Kırmızı örümcekler (akarlar) (Akdiken akarı, İki noktalı kırmızı örümcek, Avrupa kırmızı örümceği, Kahverengi örümcek, Yassı akar)
- 14- Yaprakbitleri (Şeftali yaprakbiti, Şeftali gövde kanlı biti)
- 15- Meyve ağacı ve fidanlarda toprak altı zararlıları
- 16- Akdeniz meyve sineği
- 17- Doğu meyve güvesi
- 18- Dut kabuklu biti
- 19- Yazıcı böcekler
- 20- Meyve ağacı dipkurtları
- 21- Şeftali güvesi
- 22- Şeftali virgül kabuklu biti
- 23- Tomurcuk tırtılları (Kırmızı tomurcuk tırtılı, Küçük tomurcuk güvesi)
- 24- Yüzük kelebeği
- 25- Bakla zınnı
- 26- San Jose kabuklubiti
- 27- Erik koşnili

28- Şeftalide çiçek tripsi

29- Meyve göz kurtları'dır.

Bunlardan önemli ve yaygın olarak görülenler isimler halinde şu şekilde sıralanabilir; önemli hastalıklardan; Monilya (mumya) hastalığı, yaprakdelen (çil), şeftali küllemesi, şeftali yaprak kıvrıcıklığı (Klok), bakteriyel kanser ve zamklanmadır. Önemli zararlılar; fıdan dip kurtları, şeftali filiz güvesi, şeftali virgül kabuklu biti, Doğu meyve güvesi, Kök-ur nematotları, Yaprak bitleri, şeftali gövde kanlı bitidir (Anon., 2016a).

Belirtilen hastalık ve zararlılar ile mücadele etmek için hastalığa göre kültürel, mekanik, biyolojik ve kimyasal olmak üzere farklı yöntemler kullanılabilmektedir. Her hastalık ve zararlı için yapılacak kimyasal mücadele yöntemi ve kimyasal mücadele için kullanılacak bitki koruma ürünlerinin içeriğindeki etkili madde çeşidi, dozu hastalığa göre farklılık göstermektedir. Farklı farklı ticari isimleri olan birçok bitki koruma ürünü bulunmaktadır. Bitki koruma ürünlerinin ambalajı üzerinde hangi hastalık için ve hangi dozda kullanılarak ilaçlama yapılacağı belirtilmektedir. Şeftali hastalık ve zararlıları için kullanılan bitki koruma ürünleri benomyl, carbendazim, hexythiazox, propargite, malathion, chlorpyrifos-ethyl gibi çok farklı etkili maddeleri içermektedir.

Şeftali ve nektarin yetiştiriciliğini etkileyen önemli sayıda hastalık etmeni, akar ve zararlı böcek türü bulunmaktadır. Önceki yıllarda şeftali ve nektarin alanlarında bulunan zararlı türler ile doğal düşmanların belirlenmesine yönelik ülkemizde ve yurt dışında bazı çalışmalar yürütülmüş, Doğu meyve güvesi (*Cydia molesta* Busck.) ve Şeftali güvesinin (*Anarsia lineatella* Zell.) ana zararlı konumunda olduğu, Dut kabuklu biti (*Pseudaulacaspis pentagona* Targ.-Tozz.), Meyve ağacı dip kurtları, yaprak bitleri ve thrips türlerinin önemli ve yaygın oldukları, yine bu alanlarda *Aeolothripidae*, *Coccinellidae*, *Chrysopidae*, *Syrphidae*, *Cybocephalidae*, *Aphelinidae* gibi familyalara bağlı predatör ve parazitoit türlerin yaygın oldukları çalışmalarla ortaya konmuştur (Kılıç ve Aykaç

1989; Günaydın ve Efe 1997; Ergüden ve ark. 1999; Cravedi, 2000; Canihoş ve Öztürk, 2003; Hazır ve Ulusoy, 2008; Hazır ve Ulusoy, 2012).

Şeftali ve nektarin çiçekleri içinde *Thripidae* familyasına bağlı toplam 11 adet thrips türü tespit edilmiştir. Bu türlerin, şeftali meyvesinde herhangi bir zarar oluşturmadığı, nektarin meyvelerinde ise ekonomik boyutta zarar meydana getirdiği belirlenmiştir. Nitekim, Atakan (2008), Balcalı (Adana)'da yürüttüğü bir çalışmada nektarin çiçeklerinde belirlenen hakim türün *F. occidentalis* olduğunu ve bu türün meyvelerde %5-30 arasında değişen oranlarda lekelenmeye neden olduğunu bildirmiştir. Nektarin çiçekleri içinde belirlenen türlerden en yaygın bulunan türün *F. occidentalis* olduğu, bu türü *T. tabaci*, *T. major* ve *T. meridionalis* türlerinin izlediği belirlenmiştir. *F. occidentalis* Türkiye'nin ve başka birçok ülkenin dış karantina listesinde bulunan önemli bir zararlı thrips türüdür ve bu yönüyle ihracatta engel teşkil etmektedir. Nektarin yetiştiriciliğinde önemli bir sorun olan thrips türlerine karşı ruhsatlı bir ilaç bulunmayışı nedeniyle üreticiler ruhsatsız ilaçlara yönelmekte, mücadelede başarı oranı düşük olduğundan nektarin meyvelerinde % 20-70 arasında değişen oranlarda lekelenme sorunu ortaya çıkmakta ve ürünün pazar değeri düşmektedir (Hazır ve Ulusoy, 2011).

Çalışmalar sırasında Dut kabuklu biti, *P. pentagona*'nin şeftali ve nektarin ağaçlarının önemli ve yaygın zararlılarından biri olduğu saptanmıştır. Zararlı, enfekte ettiği ağaçlarda, uygun mücadele metotları uygulanmadığı takdirde ağaçların kurummasına yol açabilen önemli bir türdür. Kalın ve ince dallarda bitki özsuyunu emerek beslenen zararlı, önce sıvama bulaşık bulunduğu dalların, daha sonra da tüm ağacın kurummasına sebep olabilmektedir (Anon., 2008). Birçok araştırmacı tarafından, Dut kabuklubitinin şeftali ağaçlarının önemli bir zararlısı olduğu kaydedilmiştir (Kıroğlu, 1981; Gürkan, 1982; Viggiani, 1989; Kılıç ve Aykaç, 1989; Cinti ve ark., 1993; Erkiş, 1995; Kreiter ve Dijoux, 1998; Kılıç ve ark., 2001; Anon., 2008). Güncan ve Yoldaş (2011), İzmir ili şeftali alanlarında Dut kabuklubiti ile en yüksek bulaşıklığın % 76,25 ile Selçuk ilçesinde olduğunu belirlemişlerdir. Doğal düşmanlardan *Encarsia berlesei* (Howard) (Hymenoptera:

Aphelinidae) ve *Chilocorus bipustulatus* L. (Coleoptera: Coccinellidae)'un etkin olabilmesi için zararlılarla mücadelede seçici insektisitler kullanılmalı, ayrıca adı geçen doğal düşmanların üretilip salınması suretiyle biyolojik mücadeleye de yer verilmelidir (Hazır ve Ulusoy, 2012).

Şeftali ve nektarinlerde ekonomik kayıplara neden olan türlerden birisi olan Şeftali güvesi [*Anarsia lineatella* Zell. (Lepidoptera: Gelechiidae)] şeftali ve nektarin ağaçlarının hem sürgün hem de meyvelerinde zarar yapmaktadır. Zararının kışlayan dölüne ait larvaları, genç sürgünlerde galeriler açarak beslenmekte, zarar gören sürgün ucu kurumakta, kuruyan sürgünlerin yerine yan dallar geliştiği için ağaçta çalılışma ortaya çıkmakta ve ağaç zayıflamaktadır. Zararının sonraki dölü meyveyi kurtlandırmak suretiyle kalitenin bozulmasına, meyvelerin vaktinden önce olgunlaşıp dökülmesine ve dolayısıyla büyük oranda ürün kayıplarına yol açmaktadır (Fernandez, 1973; Kısakürek, 1976; Kovancı ve Kılınçer, 1984; Yaman, 1995; Kocourek ve ark., 1996; Ergüden ve ark., 1999; Cravedi, 2000; Kılıç ve ark., 2001; Tomse ve ark., 2004; Hazır ve Ulusoy, 2009).

Marmara Bölgesi'nde şeftali hastalık ve zararlıları ile mücadelede Entegre Zararlı Yönetimi (IPM) modelini yerleştirmek amacı ile 1998 yılında çalışmalar başlatılmıştır. Bu çalışmalarda daha az ve seçici ilaç kullanarak, ilaçların çevreye olumsuz etkilerinin ve mücadele maliyetlerinin azaltılması amaçlanmıştır (Hantaş ve ark., 2001; Hantaş ve Çetin, 2006).

Bitki Koruma Ürünleri Veri Tabanı incelendiğinde şeftalide hastalık ve zararlılar için acetamiprid, imidachloprid, kresoxim-methyl, cyprodinil, pyriproxyfen, tetraconazole, dithianon, pyraclostrobin, boscalid, thiophonate-methyl, bupirimate, clofentezine, thiomethoxam, malathion, dimethoate, clothianidin, phosmet, difenoconazole, pirimicarb, tebuconazole vb. gibi aktif maddeleri içeren birçok zirai ilaç kullanılmaktadır. Bazı zararlı organizmalar için kullanılan bazı aktif maddeler Çizelge 2.4'de verilmiştir (Anon., 2019d).

Çizelge 2.4. Şeftalide bazı zararlı organizmalar için kullanılan aktif maddeler

| Zararlı organizma                                                                 | Aktif madde                                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Şeftali güvesi ( <i>Anarsia lineatella</i> )                                      | 100 g/L Novaluron + 80 g/L Acetamiprid        |
| Çiçek tripsi ( <i>Frankliniella occidentalis</i> )                                | 210 g/L Imidacloprid + 90 g/L Beta-cyfluthrin |
| Şeftali küllemesi ( <i>Sphaerotheca pannosa</i> )                                 | %50 Kresoxim-methyl                           |
| Çiçek monilyası ( <i>Monilia laxa</i> = <i>Sclerotinia laxa</i> )                 | %50 Cyprodinil                                |
| Dut kabuklubiti ( <i>Pseudaulacaspis pentagona</i> )                              | 100 g/L Pyriproxyfen                          |
| San jose kabukulu biti ( <i>Quadraspidiotus perniciosus</i> )                     | 100 g/L Pyriproxyfen                          |
| Şeftali küllemesi ( <i>Sphaerotheca pannosa</i> var. <i>persicae</i> )            | 100 g/L Tetraconazole                         |
| Şeftali yaprak kıvrıcıklığı ( <i>Taphrina deformans</i> )                         | %12 Dithianon + %4 Pyraclostrobin             |
| Çiçek monilyası ( <i>Monilia laxa</i> = <i>Sclerotinia laxa</i> )                 | %25.2 Boscalid + %12.8 Pyraclostrobin         |
| Şeftali yaprakbiti ( <i>Myzus persicae</i> )                                      | %20 Acetamiprid                               |
| Şeftali küllemesi ( <i>Sphaerotheca pannosa</i> )                                 | 200 g/L Boscalid + 100 g/L Kresoxim-methyl    |
| Çiçek monilyası ( <i>Monilia laxa</i> = <i>Sclerotinia laxa</i> )                 | %70 Thiophanate-methyl                        |
| Dut kabuklubiti ( <i>Pseudaulacaspis pentagona</i> )                              | 704 g/L Mineral yağ + 4 g/L Imidacloprid      |
| İki noktalı kırmızıörümcek ( <i>Tetranychus urticae</i> )                         | 500 g/L Clofentezine                          |
| Gül küllemesi ( <i>Sphaerotheca pannosa</i> var. <i>rosae</i> )                   | 250 g/L Bupirimate                            |
| Şeftali yaprak kıvrıcıklığı ( <i>Taphrina deformans</i> )                         | %70 Dithianon                                 |
| Şeftali yaprakbiti ( <i>Myzus persicae</i> )                                      | 100 g/L Bifenthrin                            |
| Şeftali yaprakbiti ( <i>Myzus persicae</i> )                                      | 240 g/L Thiamethoxam                          |
| Şeftali yaprakbiti ( <i>Myzus persicae</i> )                                      | %25 Malathion                                 |
| Şeftali gövde kanlı biti ( <i>Pterochloroides persicae</i> )                      | %25 Malathion                                 |
| Şeftali yaprakbiti ( <i>Myzus persicae</i> )                                      | 350 g/L Imidacloprid                          |
| Çiçek monilyası ( <i>Monilia laxa</i> = <i>Sclerotinia laxa</i> )                 | %26.7 Boscalid + %6,7 Pyraclostrobin          |
| Dipkurtları ( <i>Capnodis</i> spp.)                                               | 400 g/L Dimethoate                            |
| Şeftali virgül kabuklubiti ( <i>Mercetaspis halli</i> = <i>Nilotaspis halli</i> ) | 400 g/L Dimethoate                            |
| Şeftali yaprakbiti ( <i>Myzus persicae</i> )                                      | %50 Clothianidin                              |
| Şeftali güvesi ( <i>Anarsia lineatella</i> )                                      | %50 Phosmet                                   |
| Şeftali küllemesi ( <i>Sphaerotheca pannosa</i> )                                 | 200 g/L Fluopyram + 200 g/L Tebuconazole      |
| Şeftali yaprakbiti ( <i>Myzus persicae</i> )                                      | %50 Pirimicarb                                |
| Şeftali külleme ( <i>Sphaerotheca pannosa</i> var. <i>persicae</i> )              | 100 g/L Isopyrazam + 40 g/L Difenoconazole    |

## 2.2. Pestisit

Bitkisel üretimi sınırlayan hastalık, zararlı ve yabancı otların zararından bitkileri korumak, bu yolla tarımsal üretimi artırmak ve kalitesini yükseltmek amacıyla yapılan tüm işlemlere Bitki koruma ya da Zirai Mücadele denmektedir.

Bitki koruma ürünleri (BKÜ) aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır.

- a) Pestisitler,
- b) Bitki gelişim düzenleyicileri (BGD),
- c) Böcek cezp edicileri (Atraktanlar),
- d) Böcek uzaklaştırıcıları (Repellentler),
- e) Böcek gelişim düzenleyicileri (IGR),
- f) Beslenmeyi engelleyiciler,
- g) Biyopreparatlar,
- h) Bitki aktivatörleri,
- i) Fizyolojik hastalıkların tedavisinde kullanılan maddeler,
- j) Biyolojik mücadele etmenleri,
- k) Tuzak ve feromonlar.

Ülkemizde 2013 yılı itibari ile ruhsatlı 332 aktif madde ve 5.990 adet BKÜ bulunmaktadır. Ruhsatlı olan BKÜ'nün 2.080'i insektisit, 1.515'i fungusit, 1.215'i herbisit, 370'i akarisit 182'si BGD, 148'i fumigant ve nematisit, 75'i tuzak ve feromonlar, 56'sı kış mücadeleye ilaçları ve yazlık yağlar, 44'ü rodentisitler ve mollusitler, 35'i biyolojik mücadele etmeni, 30'ü biyopreparat ve 240'ı diğerleridir. (Anon., 2015a).

Pestisit, insektisit (böcek öldürücü), herbisit (yabancı ot öldürücü), fungusit (fungus-mantar öldürücü), rodentisit (kemirgen öldürücü) şeklinde sınıflandırılan kimyasal maddelerin tümünü kapsamaktadır. Pestisitler, tarımsal ürünlere zarar vererek tarımsal üretimi azaltan zararlı organizmaları kontrol etmek veya yok etmek için kullanılan kimyasallardır. Pestisitler saf kullanılmazlar. Aktif madde,



dolgu maddesi ve yardımcı madde olmak üzere üç ana unsurdan meydana gelirler. Aktif madde, pestisit ve benzeri maddeler içinde bulunan, hastalık, zararlı ve diğer etmenler üzerine biyolojik etki yapan maddedir. Aktif madde öldürücü ana unsurdur. Formülasyonlara göre değişmek üzere değişik oranlarda bulunurlar. Örneğin toz ilaçlarda %1-10, ıslanabilir toz (WP) ilaçlarda %20-80, emülsiyon konsantre (EC) ilaçlarda ise %20-60 arasında değişir (Anon., 2015a).

### 2.2.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler; formülasyon şekillerine göre, kullanma tekniğine göre, ilacın fiziki haline göre, kullanıldıkları zararlı grubuna göre, etki şekillerine göre, zararlının biyolojik dönemine göre, kontrol ettiği zararlının bulunduğu yer ve konukçu durumuna göre, bileşimindeki etkili madde grubuna göre olmak üzere çeşitli şekilde sınıflandırılabilir (Öztürk, 1990). Bunlardan en çok kullanılan sınıflandırma şekilleri ise kullanıldıkları zararlı gruplarına ve yapısındaki aktif madde grubuna göre yapılan sınıflandırmalardır.

Kullanıldıkları zararlı grubu ve bileşimindeki etkili madde grubuna göre pestisitler (Öztürk, 1990; Anon., 2015a);

#### 1) İnsektisitler (Böcekleri öldüren)

- Klorlanmış hidrokarbonlar (organik klorlular)
- Organik fosforlular
- Karbamatlılar
- Sentetik pyretroidler
- Benzoil üreler
- Bakteriler
- Diğerleri

#### 2) Akarisitler (Akarları öldüren)

- Halojen ve oksijenliler
- Amin ve hidrazin türevleri

- Dinitrofenol esterler
  - Kükürtlüler
  - Organik kalaylılar
  - Diğerleri
- 3) Kış mücadele ilaçları ve yazlık yağlar
- 4) Fumigantlar, nematodlar ve toprak fumigantları
- Fumigantlar
  - Nematodlar (nematodları öldüren) ve toprak fumigantları
- 5) Rodentisitler ve mollusisidler:
- Rodentisitler (kemirgenleri öldüren)
  - Mollusisidler (salyangozları öldüren)
- 6) Fungisitler (fungusları öldüren)
- Koruyucu fungisitler
  - Sistemik fungisitler
- 7) Herbisitler (Yabancı otları öldüren)
- 8) Bitki koruma alanındaki kullanılan diğer maddeler:
- Demirli bileşikler
  - Malaic hidrazine
  - Protein
  - Bitki gelişim düzenleyicileri

Pestisitler sadece kullandıkları zararlılara göre sınıflandırıldığında bu gruplara afisit (yaprak bitlerini öldüren), fungostatikler (fungusların faaliyetlerini durduranlar), bakterisit (bakterileri öldüren), repellent (kaçırıcılar), avensitler (kuşları öldüren veya kaçırıcılar), algisitler (algleri öldürenler), atraktanlar (çekiciler) da dahil edilmektedir (Anon., 2015a).

Kullandıkları zararlı gruplarına ya da hedef alınan organizmaya göre yapılan sınıflandırmada; en önemli üç büyük pestisit grubu, insektisit, fungusit ve herbisitlerdir (Anon., 2015a).

Pestisitler etki şekillerine göre;

- Bitkideki etki şekline göre
  - Sistemikler
  - Yarı sistemikler
  - Sistemik olmayanlar (kontakt etkili)
- Zararlıdaki etki şekline göre
  - Mide zehiri
  - Değme zehiri
  - Solunum zehiri olarak sınıflandırılır (Anon., 2015a). En çok kullanılan sınıflandırmalar yukarıda yapılan sınıflandırmalardır.

Herbisit, insektisit ve fungusitler içinde yer alan pestisitler, yapısına göre sınıflandırıldığında amidler, benzoik asitler, karbamatlar, nitriller, nitroanilinler, organofosforlular, fenoksi asitler, pyridinler ve amonyum bileşenleri, pyridazinler ve pyridazinonlar, triazinler, ürealar, phenylurealar, sulfonilurealar, benzoylurealar, organoklorlular, organofosforlular, pyrethroidler, azoller, benzimidazoller, dithiokarbamatlar, morfolinler ve diğerleri gibi gruplara ayrılırlar. Organoklorlu insektisitler 3 çeşit kimyasal yapısı ile karakterize edilirler: Bu grup DDT türevleri, benzen hexachloride (BHC) izomerleri ve siklodien bileşenleri. Bu grup bileşikler geniş spektrumlu insektisitlerdir ve meyve, sebzelerin böcek pestisitlerinin kontrolü ve tohum işleme ve toprak insektisitleri olarak kullanılırlar. Kalıcı olması ve toksik etkileri yüzünden, organoklorlu bileşiklerin çoğu yasaklanmıştır veya pestisit olarak kullanımı sınırlandırılmıştır. Organofosforlu insektisitler molekülünde bir veya daha çok fosfor atomu içeren hidrokarbon bileşikleridir. Bunlar biyolojik sistemde diğerlerine göre kısa ömürlüdür. Bitki, hayvan ve toprak işlemleri için sistemik insektisit olarak kullanılırlar. Pyrethrinler, chrysanthemum belli türlerinin çiçeklerinden ekstrakte edilmiş pyrethrumdan elde edilen doğal insektisitlerdir. İnsektisit özellikleri çiçeklerinde buluna beş ester nedeniyledir. Bu esterler asimetrik karbon atomlarıdır ve hem alkol hem asit

kısımında çift bağlar vardır. Doğal olarak görülen formları (+)-trans asitler ve (+)-cis alkollerin esterleridir. Sentetik pyrethrinler, pyrethroidler olarak adlandırılır ve geniş spektrumlu bir pestisit olan doğal olanından daha iyi etkiye sahiptir. Bunlar böceklerle karşı seçici etki gösterirler ve memeliler ve kuşlar için düşük toksiteleri mevcuttur. Pyrethroidler böcek sinir sistemini etkileyen ve nöronal membranları depolarize eden kontakt zehirler olarak düşünülebilir. Bu bileşikler toprakta parçalanır ve toprak mikroflorasında tespit edilemezler. Bunlar evde sinek ve sivrisinekleri kontrol etmek için de kullanılır (Tadeo, 2008).

Cypermethrin sentetik pyrethroidler, chlorpyrifos ve malathion organik fosforlar, penconazole triazoller, carbendazim benzimidazoller için örnek verilebilecek pestisitlerdendir.

Tarımsal uygulamalarda sürekli ve yaygın olarak aynı insektisitlerin kullanılması böcek türlerinin zamanla bu insektisitlere karşı duyarlılığını kaybederek dirençli duruma gelmesine neden olmakta ve bu da bu kimyasalların sürekli olarak yenilenme gereksinimini ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle uzun yıllardır kullanımlarına bağlı olarak organoklorlu, organofosforlu ve karbamat türü insektisitlerin azalan etkinliğine bağlı olarak tarımsal uygulamaları zamanla azalmış ve bu kimyasallara alternatif olarak piretroitler ve daha sonraları da neonikotinoid türü insektisitler geliştirilmiştir (Kovganko ve Kashkan, 2004).

Neonikotinoidler, insektisitlerin yeni bir sınıfı olup 30 yıldır tarımsal uygulamalarda kullanılmaktadır. Son 20 yıldır da bu kimyasallar, dünya çapında insektisitlerin diğer bilinen en önemli majör sınıflarına (organoklorlu, organofosforlu, karbamat ve piretroitler gibi) karşı daha çok kullanılan ve en hızlı büyüyen tarım ilaçları haline gelmiştir (Jeschke ve ark., 2011; Casida ve Durkin, 2013). Bu insektisitler özellikle de tohumların sağlıklı gelişiminde tohum ilaçları olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Günümüzde neonikotinoidler 120'den fazla ülkede insektisit olarak kullanılmaktadır. 2008 yılında bu kimyasalların, dünyadaki total insektisit kullanımının %24'nü, tohumlar için kullanılan ilaçların ise %80'ini oluşturduğu hesap edilmiştir. Neonikotinoidler,

organofosforlu ve karbamat insektisitlerin yerine geçebilecek potansiyele sahip ve kullanımları dünya çapında sürekli olarak artan etkili kimyasallar olarak ifade edilmektedir (Jeschke ve ark., 2011).

Neonikotinoidler, merkezi sinir sisteminde nikotinik asetilkolin respörlerine bağlanarak nikotin benzeri uyarıcı etkiler gösteren insektisitlerdir. Nikotinik reseptörler, memelilerde hem merkezi hem de periferik sinir sisteminde bulunurken, böceklerde sadece merkezi sinir sisteminde bulunur. Neonikotinoidler, böceklerde merkezi sinir sistemi reseptörlerine memelilere göre daha sıkı ve geri dönüşümsüz bir şekilde bağlanır. Bu nedenle kuşlar ve memeliler üzerinde toksik etkileri, böceklerden daha düşük toksisiteye sahip olmakla birlikte, bazı yıkımlanma ürünleri toksiktir (Matsuda ve ark, 2001). Bu grupta; İmidacloprid (dünyada en yaygın kullanılan), acetamiprid, clothianidin, nitenpyram, nithiazine, thiacloprid, ve thiamethoxam yer almaktadır (Jeschke ve Nauen, 2008).

### 2.2.2. Pestisit Kullanımı

Tarımsal ürünlerin verim ve kalitesini artırmak için modern tarım tekniklerinin ve girdilerinin kullanılması gerekmektedir. Bitki koruma ürünleri içinde yer alan pestisit kullanımı da bu girdilerden biridir ve modern tarımın tamamlayıcı bir bileşenidir. Pestisit kullanımı, ürünün hastalık, zararlı ve yabancı otların zararlarından koruyabilmek, kaliteli üretimi güvence altına alabilmek için kullanılan önemli bir tarımsal mücadele şekli olup, 1940'lı yıllardan beri üretimi artıran en önemli faktördür. Kısa sürede etki göstermesi, kullanımının kolay olması ve pek çok durumda daha ekonomik olması nedeniyle, diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, pestisit kullanımı en çok tercih edilen yöntemdir (Tiryaki, 2011).

Hastalık, zararlı ve yabancı otlara karşı zira mücadele yöntemleri arasında, %95'in üzerinde bir paya sahip olan kimyasal mücadele bugün de geçerliliğini korumaktadır. Pestisitlerin kullanılmadığı durumlarda %60'lara varan oranlarda kalite ve verim düşüklüğü olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, ürün kaybına sebep

olan organizmaları kontrol etmek amacıyla tüm dünya ülkelerinde olduğu gibi, ülkemizde de bitki koruma ürünlerinin kullanılması kaçınılmazdır (Turabi, 2007).

#### 2.2.2.1. Pestisit Kullanımının Tarihçesi

Günümüzde hala kullanılmakta olan pestisitlerin bazılarının ilk kullanılışı çok eski tarihlere dayanmaktadır. Antik çağda Sümerler (M.Ö. 4000-2000) doğal kükürdü böceklerle karşı kullanmışlardır. Ortaçağda tarımsal ürünlerin zararlılardan korunması için arsenikten kurşuna kadar eşitli kimyasallar denenmiştir. 19. Yüzyılda ise daha çok tropikal sebze ve krizantem kökünden elde edilen bileşikler kapsayan doğal bileşiklere odaklanılmıştır. İlk pestisit yasası ABD’de çıkartılmış ve 1970 yılında Çevre Koruma Ajansı (EPA) kurulmuştur (Öztürk, 1997).

#### 2.2.2.2. Dünyada Pestisit Kullanımı

1950’lerden itibaren tarım hızla gelişmiş, tarımsal üretim ve buna bağlı olarak pestisit tüketimi artmış, ayrıca pestisit üretimi de önemli bir sektör haline gelmiştir. 1945’lerde 0,01milyon ton olan pestisit üretimi 2008’de 3,2 milyon tona ulaşmıştır (Hanson ve ark., 2008)

Günümüzde dünyada yıllık pestisit kullanımı 3.5 milyon ton, satış tutarı 45 milyar dolar civarındadır. Pestisit gruplarının satışı (milyon dolar olarak) 1960-2005 yılları arası incelendiğinde 1960 yılında insektisit 310, herbisit 170, fungusit ve bakterisit 340, diğerleri 30, toplam 850 iken; 2005 yılında insektisit satışı (milyon dolar olarak) 7.798, herbisit 14.971, fungusit ve bakterisit 7.486, diğerleri 936, toplam 31.191 olmuştur. Pestisit grupları içinde oranlar değişmekle birlikte pestisit satışında çok büyük artış olmuştur.

Dünyada 2000-2012 yılları arasında bölgelere (kıtalara) göre pestisit satışlarına bakıldığında en düşük pestisit satışı Kuzey Amerika’da olmuştur. En yüksek pestisit satışında ise sırasıyla Avrupa, Asya, Ortadoğu/Afrika, Latin Amerika yer almaktadır.

2005-2009 yılları arasında bazı ülkelerde birim alanda kullanılan pestisit miktarlarına bakıldığında Japonya’da hektara pestisit kullanımı 13.1 kg, Çin’de 10.3kg, Hollanda’da 8.8kg, İtalya’da 5.6kg, İngiltere’de 3.0kg, Fransa’da 2.9kg, ABD’de 2.2kg’dır. Türkiye’de ise hektara pestisit kullanımı 1.3kg’dır. Bu değer göz önüne alındığında ülkemizdeki pestisit kullanımının gelişmiş ülkelere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Dünyada pestisit kullanımında %47’lik payla herbisitler ilk sırada yer almaktadır. Bunu %28’lik payla insektisitler, %20’lik payla da fungusitler izlemektedir (Anon., 2015a).

### 2.2.2.3. Türkiye’de Pestisit Kullanımı

Türkiyede pestisit kullanımı yıllık ortalama 40.000ton, satış tutarı 2013 yılı itibari ile yaklaşık 1 milyar TL’dir. Pestisit kullanımının yaklaşık %19’unu insektisitler, %20’sini herbisitler, %42’sini de fungusitler oluşturmuştur. Türkiye’de 2006-2014 yılları arası gruplarına göre pestisit kullanımı gruplar arasında (insektisit, herbisit, fungusit, akarisit, rodentisit, diğer) ufak değişimler olmakla birlikte toplam 37.184-48.716 ton arasında değişmiştir.

Bölgelere göre pestisit kullanımında ise ilk sırayı Akdeniz bölgesi (%30) almaktadır. Bunu sırasıyla Marmara Bölgesi (%19), Ege bölgesi (%18), İç Anadolu Bölgesi (%17), Güney Doğu Anadolu Bölgesi (%12), Karadeniz Bölgesi (%3), Doğu Anadolu Bölgesi (%1) takip etmektedir (Anon., 2015a).

### 2.2.3. Pestisitlerin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Aktif maddelerin çevre ve insan sağlığı açısından toksik, mutajenik, kanserojenik, teratojenik olmasından dolayı bunların bıraktığı kalıntı düzeylerinin ölçülmesi bütün dünyada olduğu gibi ülkemizde de önemli bir konu olmuştur. İnsanların pestisitlerden doğrudan zarar görmesi, kazalar hariç tutulduğu takdirde üretim, nakliye, depolama, kullanma ve pestisit kalıntılarını içeren gıda maddelerinin tüketimi kademelerinde ortaya çıkmaktadır. Pestisitlerden kullanma sırasında buharlaşma özelliğinde olanlar solunumla, diğerleri de deri yoluyla

bünyeye girmektedirler. Arazi uygulamaları, kapalı yerlerde yapılanlara nazaran insanlara daha az tehlikeli olmaktadır. Pestisitlerin sulandırılarak süspansiyon halinde uygulanması solunum yoluyla meydana gelen tehlikeyi azaltmaktadır. Toz uygulamalarının oluşturacağı solunum zehirlenmelerine karşı sıvı formülasyon avantajlı ise de uygulamalar esnasında deri yoluyla bünyeye girme tehlikesi daha fazla olmaktadır (Haktanır ve Arcak, 1998).

#### 2.2.4. Pestisitlerin Çevreye Etkileri

Pestisitlerin devamlı kullanılmasının limiti üç ana sorun tayin etmektedir. Bunlarda birincisi bazı hastalık etkeni organizmaların (özellikle böcekler) zamanla kendilerini etkileyen kimyasal maddelere karşı dirençli hale gelmeleridir. Bu durum zararlılarla mücadele de yüksek dozların kullanılmasına yada zararlıların direnç kazandıkları kimyasal maddeler yerine yenilerinin geliştirilmesi gerektirir. İkincisi, bazı pestisitlerin kolaylıkla biyolojik- ayrışmaya uğramayıp, uygulandıkları ve taşındıkları çevrede dirençli olarak kalmalarıdır. Bu özellik bazı hastalıkları kontrol etmede avantaj olabilirse de, kimyasal maddelerin çevrenin diğer kısımlarına hareketleri yönünden de bir dezavantajdır. Bu durum kimyasal maddelerin hedef olarak seçildiği zararlı ve hastalık etkeni organizmaların dışındaki diğer canlıların etkilenmesine neden olarak üçüncü sorunu oluşturur. Toprak fauna ve florası da diğer doğal yaşam içindeki canlılarda olduğu şekilde, bu etkiden zarar görebilir. Problem bu kimyasal maddelerin organizmaların dokularına iştirak etme eğilimleri ile besin zincirinde tırmanması nedeni ile ortaya çıkar. Kuşlar ve balıklar, ikincil ve üçüncül tüketici varlıklar, bu tür kimyasal maddeleri bünyelerinde konsantre etme eğilimindedirler (Haktanır ve Arcak, 1998).

Pestisitler belirli canlı türlerini çeşitli yollar ile etkilerler. Pestisit doğrudan etkisi deri, solunum veya pestisit ile bulaşmış gıda maddelerinin alınması ile olmaktadır. Pestisit doğrudan toksik etkisinin sonuçları, onun toksisite düzeyine ve canlı türlerinin pestisit ile temas etme derecesine bağlıdır. İkincil türde etkiler pestisit kalıntılarını içeren bitki ve hayvan dokularının besin maddesi olarak



değerlendirilmesi esnasında ortaya çıkar. Özellikle klorlanmış hidrokarbonlar vücut yağ dokusunda birikme özelliğindedirler. Bu tür besin almış olan türde, ölüm veya fizyolojik bozukluklar ortaya çıkmaktadır. Ayrıca pestisitlerin ikinci derecede kontamine olduğu canlıyı yiyen diğer türlerde bundan etkilenmektedirler. Zira besin halkasının sonunda kalıntı konsantrasyonu fazla akümüle olduğundan predatör türler daha geniş ölçüde tehlikeye düşmektedirler. Pestisit uygulamalarının hedef olarak seçilmeyen çeşitli toprak organizmalarını da etkilendiği bilinmektedir.

Topraklardaki zengin fauna ve bileşimi içinde özellikle toprak mikroorganizmaları, toprak ekosisteminde çeşitli mineral maddelerin sirkülasyonunu regüle ederek toprak verimliliğinin devamını sağlamaktadırlar. Bu regülasyon dengesi, pestisitlerle organizma aktivitelerinin, populasyon veya türsel bileşimlerinin etkilenmesi yoluyla bozulduğu takdirde toprak verimliliği de değişebilir. Zira mücadele ilaçlarının topraktaki bazı önemli mikrobiyal aktiviteye etkisi yanında, bu ilaçların toplam mikroorganizma sayısı üzerinden ifade edilen genel etkileri de söz konusudur. Zira ilaçlardan çoğu populasyonu oluşturan organizma gruplarından bir veya daha fazlasını önleyici veya uyarıcı etkiye sahip olabilmekte ve bu da toplam sayıyı etkileyebilmektedir (Tatlı, 2006).

#### 2.2.5. Pestisitlerin Bitkilerdeki Davranışları

Bitki üzerinde pestisitlerin davranışı, çevre koşulları, bitki ve pestisitlerin özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Bazı pestisitler bu faktörlerin etkisiyle çabuk bozunurken, bazıları sabit kalmaktadır. Pestisitlerin hepsi bitkiye girdikten sonra kimyasal değişikliğe uğrarlar, bazıları uygulandıktan bir süre sonra toksik veya toksik olmayan ürünlere dönüşebilirler. Pestisitlerin bitkilerdeki davranışlarını etkileyen faktörler çevresel faktörler (ışık, sıcaklık, diğer iklim faktörleri), bitkiye bağlı faktörler (bitki morfolojisi, bitki gelişme evreleri) ve pestisitlerin özellikleri (aktif maddenin özellikleri, formülasyon tipi, pestisitlerin dozu)'dir (Anon., 2015a).

Biyolojik sistemler bulundukları çevredeki miktardan daha fazla miktarda pestisit biriktirirler. Pestisit kirliliğinin etkisi biyolojik sistemler üzerinde görülür. Pestisit kimyasal yapısı, yarılanma ömrü, su ve yağda çözünürlüğü veya sistemik oluşu, toprağa ve su sisteminde dip çamuruna bağlanma kapasitesi, yağda çözünen pestisit hücre zarından kolayca geçebilmesi ve pestisitler arasındaki rekabet, birikim olan ortamın ve organizmanın özelliği, pestisitlerin bulunduğu toprağın yapısı, sedimet ve toprakta bulunan partiküllerdeki organik madde miktarı, organizmanın yaşı, eşeyi ve yağ içeriği, besin habitatı ve pestisitlere duyarlılığı ve organizmanın metabolizma ve dışarı atılım kapasitesi gibi özellikler bir çevrede pestisitlerin birikimini veya kalıntı bırakmasını etkileyen faktörlerdir. Bu faktörlere bağlı olarak pestisit birikimi az ya da çok ve o çerçevede çeşitli derecelerde etkili olur (Cuci, 2005).

Diğer bir faktör pestisit ve pestisit biriktiği canlıların lipofilik özelliğidir. Pestisit özelliği olan bileşiklerin bioakümülyasyonunda hayvanların ve bitkilerin yağ içerikleri önemli rol oynar. Örneğin balıklar tarafından DDT ve metabolitlerinin birikim dereceleri ile yağ içerikleri arasında doğrusal bir ilişki vardır. Sulu ortamda bulunan biyolojik sistemler, pestisitleri lipofilik özelliklerinden dolayı konsantrasyon gradiyentine karşı alırlar. Bazen pestisitlerin ortam ve organizmalardaki birikiminde pestisitler arasındaki rekabet önemli rol oynar. Pestisitlerin birikimi yarılanma ömürleriyle ilişkilidir. Bu nedenle toprakta birikimi ve kalıcılığı en fazla olan organoklorlu ve organik civalı pestisitlerdir (Cuci, 2005).

Bitki yüzeylerinin tabiatı, birçok pestisit etkinliği, penetrasyonu ve translokasyonunu etkilediği gibi, bitki parçalarının içinde ve üzerindeki kalıntının miktar ve tabiatını, kalıcılığını da etkilemektedir. Bazı pestisitler buharlaşırlar, bitki yüzeyinde absorbe edilmiş kalıntılar halinde kalırlar, bazıları penatre olup bitki içinde metabolize olurlar, bazıları da bitkide stabil olarak kalabilirler. Pestisitlerin bitkiye giriş yolları 1-Yaprak absorpsiyonu, 2- Kök absorpsiyonu, 3- Gövde absorpsiyonu, 4- Tohum absorpsiyonu, 5- Meyve absorpsiyonu yolları ile olur.

Meyve absorpsiyonu meyvenin cins ve yapısına bağlı olarak değişen oranlarda meydana gelmektedir. Örneğin fosfor içeren preparatların limon kabuğuna penetrasyonu kısıtlı iken, şeftalilerde meyve etinin tamamına ve çekirdeğe penetrasyon gerçekleşebilmektedir. Translokasyon, sıvıların özel iletim demetleri içerisindeki hareketini ifade etmektedir. Yanal olan hücreden hücreye hareket ise difüzyon olarak adlandırılmaktadır. Bitki içerisinde bir sistemik molekülün transloke olabilmesinde de lipofilik özellikler önem taşır. Bunun için de molekül polar olmalı, transpirasyon akımı içinde hareket edebilmesi için yeterli suda çözünabilirliğe sahip olmalı veya bitki içerisindeki solüsyonlarda onu taşıyabilecek bazı çözünabilir bitki maddelerine bağlanma gücüne sahip olmalıdır. Bir ilacın sistemik etki gösterebilmesi için yapraklar ve gövde için yağda çözünürlük, kökler için suda çözünürlük; yağda çözünürlüğün suda çözünürlüğe oranı, yağ/ su karışım katsayısı gibi özellikler önem taşımaktadır. Pestisitlerin yaprağa uygulanmasından sonra etkili olabilmesi için uygun bir hidrofilik/lipolitik dengeye sahip olması gerekir. Eğer madde çok lipofilikse kutikular mum tabakasında tutulacak, çok hidrofilikse kutikula asla penetra olmayacaktır. Pestisitlerin bazıları değişmeden transloke olabilirken (örneğin, mevinphos) bazılarının aktif metabolitleri transloke olabilir (Ağar ve Toros, 1990).

Bir pestisitlerin kayboluşu, ışık, sıcaklık, nem, bitki çeşidi, formülasyon tipi ve pH değeri gibi faktörler yanında esas olarak yaprak yüzeyi üzerinde oluşan kimyasal reaksiyonlara bağlıdır. Lipoidlerde çözünen veya uygun çözücüler de çözünen kimyasal maddeler, kutikulanın mum tabakasından içeri girer ve burada uzun sürede hava oksijeninin etkisi ile okside olarak veya hidrolize olarak veya fermentlerle karşılaşarak değişime uğrarlar. Yüksek bitkiler, çok değişik kimyasal reaksiyonlarla pestisitlerin moleküler görünümünü değiştirirler. Bu değişikliklerin çoğu, spesifik enzimler yardımıyla olur. Bitki dokularının boş yerlerinde oluşan enzimler hücre duvarlarının biyosentezinde ve apoplast sisteminde taşınabilen dışarıdan gelen organik ve inorganik maddelerin taşınması üzerinde direkt veya indirekt etkide bulunurlar. Genellikle enzimler protein veya proteid yapısındadırlar

ve canlı hücrelerde oluşan reaksiyonları katalizleyen özel katalizörlerdir. Bitki bünyesinde pestisitler üç halde bulunmaktadır. a) Stabil: Metabolize veya dekompoze olmayan, b) Endolitik: Dekompoze oluncaya kadar orijinal formunda kalan, c) Endometatoksik: Orijinal formunu kaybeden fakat toksik metabolikler şeklinde kalan maddelerdir (Ağar ve Toros, 1990).

Değişim metabolizması ise aktive edici metabolizma ve etkiyi azaltıcı metabolizma olmak üzere iki bölüme ayrılmaktadır. Aktive edici metabolizmada zayıf bir maddenin daha kuvvetli bir maddeye; diğerinde ise toksik bir maddenin zararsız bir maddeye dönüşümü gerçekleşir. Aktive edici reaksiyonların başlıcaları; oksidasyon, Thioether oksidasyonu, hidroksilasyon ve eğpoksidasyon; etkiyi azaltıcı reaksiyonların başlıcaları ise hidroliz, redüksiyon ve konjugasyon'dur. Bu reaksiyon tiplerinden başka daha az ölçüde önemli olan reaksiyonlar da mevcuttur. Örneğin, isomerizasyon, dekarboksilasyon, deaminasyon, dehalojenizasyon, detiyonizasyon, dealkiloksilasyon ve dealkiltiyolasyon gibi. Açıklamalardan anlaşılacağı gibi, pestisitler bitkilerde değişik bariyerleri aşarak iletim demetlerine ulaşır, bu kanalla bitkinin bütün kısımlarında dolaşabilmekte ve hatta birikimine neden olmakta, ayrıca değişik enzimler ve bazı faktörlerin etkisiyle bitki bünyesinde zararlı veya zararsız hale dönüşebilmektedir. Pestisitlerin bitki bünyesindeki akıbetleri konusundaki çalışmalar geniş kapsamlı ve komplike çalışmalar olup günümüzde halen devam etmektedir (Ağar ve Toros, 1990).

Pestisitler ayrıca sistemik ve kontakt (yüzey pestisiti) olarak da iki gruba ayrılabilirler. Kontakt pestisitler bitki dokularına nüfuz edemedikleri için bitki dolaşım sistemi ile taşınmazlar. İlk kullanılan pestisitler genellikle bu türdeki pestisitlerdir. Yağmur, rüzgâr ve güneş ışığı gibi atmosferik koşulların etkisi ile kalıcılıklarını koruyamadıkları için etkileri kısa sürelidir. Sistemik karakterli pestisitler bitkinin dış tabakasını geçerek dolaşım sistemi ile farklı doku ve bölgelere taşınırlar. İklim koşullarından çok az etkilenmeleri kalıcılıklarının uzun süreli olmasını sağlar (Cremlyn, 1991).

Pestisit kalıntılarının düzeyi büyük ölçüde pestisit fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bu özellikler, pestisit molekül ağırlığı, çözünürlüğü, buhar basıncı, oktanol-su dağılım katsayısı, uçuculuğu, mineral ve organik maddelere tutunma eğilimi gibi fizikokimyasal özelliklerdir (Suntio ve ark.,1998).

Fizikokimyasal özelliklerine göre suda çözünürlüğü yüksek olan pestisitler, genellikle polar yapıya sahip olup, suda yıkama ile kolaylıkla uzaklaştırılırlar. Pestisitlerin polaritesi oktanol\su partiyon katsayısının ( $K_{OW}$ ) yardımıyla belirlenir. Katsayı ile fazların oranı ortaya konur. Bu fazlardan oktanol polar olmayan (apolar); su ise polar fazı ifade eder. Bu nedenle apolar pestisitler yıkama ile kolay kolay uzaklaştırılamazlar.  $K_{OW}$  değeri, pestisitlerin polaritesiyle birlikte pestisit yağ dokuda birikimi hakkında bilgi verir. Yüksek  $K_{OW}$  değerine sahip ve yarılanma ömrü uzun pestisitler, hayvanların da yağ dokularında birikim yaparak gıda zincirine dâhil olurlar ve besin zinciri ile biyoakümülyasyonları insan sağlığına daha riskli olur (Ötleş ve Evcil, 2008).

Oktanol-su dağılım katsayısı ( $K_{OW}$ ) bir pestisit yağdaki çözünürlüğünü göstermektedir. Genellikle  $K_{OW}$  değeri 4'ü aşan pestisitler yağda çözünür olarak kabul edilirler. Yüksek  $K_{OW}$  değerine sahip bileşiklerin bitki dokularına nüfuz edebilme yetenekleri de yüksektir (Hajslova, 1999).

Pekçok organik fosforlu pestisit, çevrede kalıcılıklarının kısa olmasına rağmen insanda ve memelilerde çok toksiktir. Bu grubun bazı üyeleri fumigant olarak kullanılırken büyük bir kısmı kontakt ve sistemik insektisitlerdir. Bazı pestisitler yetiştirme sırasında ürünün korunmasında kullanılırken, bazıları hasat zamanına yakın bir sürede kullanılmak durumundadır (Hassal, 1990).

## 2.2.6. Pestisit Analizleri

### 2.2.6.1. Pestisit Kalıntı Analizlerinin Tarihçesi

Pestisit kalıntı analizlerinin zorluğu; çok farklı fiziko-kimyasal 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 dolgulu kolonların çoklu kalıntı analizlerinde kullanılabileceğinin 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'ne 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 birlikte analiz edilebilmesini ve tespit limitlerinin oldukça düşük seviyelere inmesini sağlamıştır (Çetinkaya Açar, 2015).

**2.2.6.2. Gıdalarda Pestisit Kalıntı Analiz Metotları**

Düşük konsantrasyonlarda gıda ve çevre örneklerindeki pestisitlerin belirlenmesi daima sorun olmuştur. Normal olarak, belirlenecek analit, seçilen sonuç belirleme tekniği ile (HPLC veya GC gibi), bulunacak ve hesaplanacak kadar yeterli yüksek konsantrasyon seviyesinde ve çözelti içinde olmuştur. Ancak gerçek ideal durumdan uzaktır. İlk olarak, Avrupa Birliği ve Dünya Sağlık Örgütü'nün gıda ve çevre alanlarında pestisitlerle kontaminasyonu önlemek için uğraştığı sınırlayıcı mevzuatlar, çok düşük konsantrasyondaki analitleri tespit etmek için uygun analitik metotların geliştirilmesini gerekli kılar. Bunun yanı sıra, analit zaten çözeltide olsa bile (su veya meyve suyu gibi) matriks-girişim bileşiklerinin konsantrasyonu ilgili analitin konsantrasyonundan çok yüksek olduğundan seçilen tekniğin hassasiyeti ve seçiciliği ile ilgili çeşitli zorluklar vardır. Sonuçta, ekstraksiyon, zenginleştirme ve clean-up basamaklarını içeren uygun örnek hazırlama yöntemini geliştirme, sonuç ekstraktını elde etmek için zorunlu olmuştur. Örneğin türüne (katı veya sıvı) ve spesifik uygulanmasına (pestisit tipi, konsantrasyon seviyesi, çoklu kalıntı analizi) bağlı olarak, sonuç işlemi, bir ya da farklı tekniklerin kombinasyonunu içerebilir. Genellikler çevresel su örnekleri filtreleme gerektirebilir. Katı örnekler örneği homojenize etmeyi gerektirir (Tadeo, 2008).

Herhangi bir ekstraksiyon işleminin amacı, uygun ayırıcı fazı kullanarak seçilen örnekten ilgili analitin izolasyonudur. Sıvı örneklerden (çevresel su örnekleri gibi) pestisitler, tercihen katı-faz (SPE) ekstraksiyonu veya katı-faz mikroekstraksiyonu (SPME) yöntemleri ile katı fazlar kullanılarak ekstrakte dileyebilir, bazen sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) da gerçekleştirilebilir. Katı örneklerden ekstraksiyon genellikle uygun ekstraksiyon çözeltisi ile örneği karıştırma ile gerçekleştirilir. Burada karışım, örnek matriksinden ekstraksiyon çözeltisine analitlerin geçişine yardımcı olmak için bazı işleme (çalkalama, mikrodalga gibi) maruz bırakılır. Belli uygulamalar için, matriks katı-faz dağılımı (MSPD) iyi bir alternatif olabilir. Tüm durumlarda, sıvı ekstrakt (genelde

saflaştırma yapılır clean up olarak adlandırılır) elde edilir ki bu genelde SPE veya LLE ile gerçekleştirilir. Bazı durumlarda ekstraksiyon ve clean up yöntemleri tek basamakta (seçici sorbent (emici madde) içeren SPE gibi) gerçekleştirilebilir, bu durum örnek hazırlama işlemini basitleştirir (Tadeo, 2008).

SPE, LLE gibi, iki farklı faz için hedef analitlerin farklı ilgisi esasına dayanır. SPE’de bir sıvı faz (sıvı örnek veya sıvı örnek ekstraktı) bir katı sorbente (polar, iyon değişim, nonpolar, affinite) yüklenir. Sorbent tek kullanımlık kartuş içine doldurulmuştur. Sorbente yüksek ilgisi olan bileşenler onun yüzeyinde kalır diğerleri geçerler. Hedef analitler kalırsa, belli seçicilikte uygun çözücü kullanılarak analitler elue edilir (Tadeo, 2008).

SPE tekniği, yüksek miktarlarda toksik organik çözücü kullanımını gerektiren sıvı-sıvı ekstraksiyonunun bu dezavantajından kaçınmak için son yıllarda geliştirilen bir ekstraksiyon ve clean up tekniğidir (Tiryaki, 2011).

Tiryaki (2011), ekstraksiyon yöntemlerini Geleneksel ekstraksiyon yöntemleri, Basınçlı çözücü ekstraksiyonu (BSE), Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, Katı faz ekstraksiyonu (SPE), Mikrodalga-Destekli ekstraksiyonu (MAE), Quechers ekstraksiyon metodu, Ultrason destekli ekstraksiyon (UAE), Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, Hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu (ASE) olarak sınıflandırmıştır.

Pestisit kalıntı analizlerinde en önemli basamak ekstraksiyon ile analiti çözücü içine geçirmektir. Sonra bunu clean up işlemi izler. Ancak hangi ekstraksiyon yöntemi kullanırsa kullanılsın, ekstraksiyon sürecinde örnek matrisinden bazı istenmeyen bileşikler de (selüloz ve yüksek molekül ağırlıklı protein gibi organik makromoleküller) çözücü içerisine geçer. Bu istenmeyen bileşikler sonraki kromatografik analizlerde interferans ya da matriks etkisi oluşturur. Ekstraksiyon çözücüsüne geçen bu istenmeyen bileşiklerin (ko-ekstraktive), ekstrakttan temizlenmesi ve arındırılması işlemine clean-up denir. Clean-up işlemi ile matriksten analizin yanlış sonuçlanmasına neden olabilecek, aranan maddenin tespit edilmesini engelleyebilecek veya analiz cihazlarının



kirlenmesine neden olabilecek kirliliklerin uzaklaştırılması sağlanır. Quechers, SPE, ASE gibi bazı ekstraksiyon yöntemleri clean-up işlemini de içerir. Bazen de Jel Geçirgenlik Kromatografisi, Florosil Kolon Kromatografisi gibi ayrı clean-up işlemleri uygulanır (Tiryaki, 2011).

Matriks etkisi, genel olarak matriksten gelen bir ya da daha fazla bileşenin analit konsantrasyonu ölçümüne etki etmesi şeklinde tanımlanabilir. Matriks etkisi, dedektör sinyalinde artış ya da azalma şeklinde kendini gösterebilir. Matriks etkisini dengelemek üzere uygulanabilecek çeşitli yöntemler mevcuttur. “Matrix-matched kalibrasyon” kullanılması, GC analizlerinde analit koruyucuların kullanılması, standart ekleme yöntemi gibi yöntemler bunlar arasında sayılabilir. Pestisit analizlerinde matriks etkisini dengelemek üzere “matrix-matched kalibrasyon” kullanılmaktadır (Çetinkaya Açar ve Diler, 2018).

Kromatografide interferens aranan analitten başka diğer bileşiklerin pozitif yada negatif tepki oluşturmasıdır. Bunlar ölçülen analit tepkisine karışır veya azalmaya sebep olurlar. İnterferens bazen kimyasal gürültü olarak da tanımlanır. Matriks etkisi de interferensten sorumludur. Bazı interferensler dedektör seçiciliği artırılarak en aza indirilebilir. Eğer interferens analiti tamamen örtüyorsa farklı bir clean up ve kromatografik sistem uygulanmalıdır. İnterferens matriksli kalibrasyon kullanılarak dengelenebilir (Tiryaki, 2011).

Bitkisel kaynaklı gıdalarda pestisit analizleri sırasında örnek hazırlamada ilk basamak homojenize örnek elde etmektir. Bundan sonra pestisit analiz basamakları şunları içerir: 1) örnek matriksinden pestisit kalıntılarının ekstraktı, 2) ekstraktan suyun uzaklaştırılması, 3) ekstraktın clean up aşaması, 4) analitik hesaplama. Ekstraksiyon amacı için bitkisel kaynaklı gıda örnekleri 3 gruba ayrılabilir: yüksek su içerikli örnekler, kuru örnekler (<%10 su içeren) ve yağlı örnekler (>%2 yağ). Bitkisel kaynaklı gıdalarda kullanılan örnek hazırlama yöntemleri;

Organik solvent ekstraksiyonu;

- Asetonitril ekstraksiyonu ve sıvı-sıvı ayrımı (Örnek Quechers metodu)
- Aseton ekstraksiyonu ve sıvı sıvı ayrımı (Örnek Luke Metodu)
- Etil asetat ekstraksiyonu
- Metanol ekstraksiyonu

Matriks katı faz dağılım ekstraksiyonu (MSPD)

Süperkritik sıvı ekstraksiyonu (SFE)

Basıncılı sıvı ekstraksiyonu (PFE)

Mikrodalga-Destekli Ekstraksiyonu (MAE)

Katı faz mikroekstraksiyon (SPME)

Clean up yöntemleri ise;

- Jel Geçirgenlik Kromatografisi
- Katı-faz ekstraksiyonu: C<sub>18</sub> SPE Cleanup, NH<sub>2</sub> ve PSA SPE Cleanup, Tandem GCB/ NH<sub>2</sub>, GCB/PSA, ve GCB/SAX/ PSA SPE Kolon Cleanup
- Alumina, florisil ve Silica SPE Kolon Cleanup (Tadeo, 2008).

Pestisit analizlerinde zaman, kimyasal ve sarf malzeme ve masrafların azaltılması açısından mümkün olan en çok sayıda maddeyi bir arada analiz etmek önem taşımaktadır. Bu amaca yönelik olarak çoklu kalıntı analiz metotları (MRM, Multiresidue Methods) geliştirilmektedir (Çetinkaya Açar ve ark., 2010). Analiz edilen maddelerin polarite, çözünürlük, uçuculuk gibi özelliklerinin farklı olması nedeniyle bir arada ekstrakte ve analiz edilmeleri zor olduğundan çoklu kalıntı metotlarını geliştirilmesi oldukça zordur (Araoud ve ark., 2007).

Pestisit kalıntı analizlerinde en sık kullanılan yöntemler gaz kromatografi (GC) ve sıvı kromatografi (LC) yöntemleridir. Bununla birlikte, kütle spektrometresi (MS) ile birleştirmiş gaz ya da sıvı kromatografisi cihazlarının kullanıldığı metotlar (GC/MS, GC/MS/MS, LC/MS, LC/MS/MS) yüksek hassasiyet ve seçicilikleri nedeniyle pestisit kalıntı analizlerinde en yaygın kullanılan metotlar olarak öne çıkmaktadır. Pestisit kalıntı analizlerinde en sık karşılaşılan sorun matriks etkisidir. Matriks etkisini ortadan kaldırmak üzere öne

sürülen birçok yöntem bulunmakla birlikte, en yaygın kullanım alanı bulan yaklaşım matriks ile birleştirilmiş kalibrasyon standartları kullanılmasıdır (Çetinkaya Açar ve ark., 2010).

LC-MS ise pestisit analizinde alternatif bir yöntem olarak belirtilmektedir. Özellikle herbisit analizi için kullanılan bu teknik, kromatogramda interferenslerin daha az görülmesi ve yüksek seçiciliği ile oldukça güçlü bir ayırma, identifikasyon ve miktar tayini yapılabilmesi ile öne çıkmaktadır. LC-MS yönteminin diğer bir avantajı ise aynı sınıftaki pestisitlerin identifikasyonu ve doğrulmasına etkili bir şekilde imkan sağlamasıdır. Bu özelliği ile LC-MS polar pestisitlerin çoklu analizlerinde en fazla tercih edilen yöntem haline gelmiştir. Son yıllarda tandem MS/MS uygulamaları daha hassas sonuçları ile daha fazla kullanılır olmuştur. Ancak ne yazık ki LC-MS sistemleri hala diğer LC detektörlere göre çok pahalıdır (Hogendoorn ve van Zoonen, 2000)

LC-MS yönteminde iyonizasyonun sağlandığı rutin olarak kullanılan arayüz şekilleri atmosferik basınç iyonizasyon (atmospheric pressure ionization, API), elektrospray iyonizasyon (ESI) ve atmosferik basınç kimyasal iyonizasyondur (APCI). API ve ESI en fazla kullanılan iyonizasyon modelleridir ve ikisi arasındaki temel fark olarak akış hızı belirtilmektedir. Yapılan çalışmalar pratik analitik uygulamalarda hassasiyet ve seçicilik açısından iki modül arasında çok önemli fark olmadığını göstermektedir. İlk LC-MS sistemlerinde arayüzün optimizasyonu çok zor ve zaman alıcı iken, sonraki tamamen bilgisayar kontrollü optimizasyon sağlayan cihazlarda bu problem hemen hemen ortadan kalkmıştır. Bugün için LC-MS analizlerinde temel problem matriks etkisi denilen, örnek matrikslerindeki çeşitli bileşenler nedeniyle analit cevabının baskılanması veya artması olayıdır. Bir pestisit çeşidine karşı LC-MS analizinde matriks etki oluşup oluşmadığının tespiti standard kromatogramı ile ekstraksiyon sonrası standart eklenmiş (spike edilmiş) örnek kromatogramının karşılaştırılması ile kolayca yapılabilir. Matriks etkisinin ortadan kaldırılması veya azaltılması için daha temiz bir final solüsyonu elde edilmesi amacıyla gelişmiş örnek hazırlama yöntemlerinin

geliştirilmesi, mobil faz kompozisyonunun değiştirilmesi, standard eklenmesi, internal standard kullanımı ve tandem MS (MS/MS) sistemlerinin kullanılması gibi uygulamalara rağmen birçok örnek çeşidinde matriks etkiye halen rastlanabilmektedir (Villaverde ve ark., 2016; Andreu ve Pico, 2004; Hogendoorn ve van Zoonen, 2000; Niessen ve ark., 2006).

Bugüne kadar pestisitlerin çeşitli matrikslerde tespiti amacıyla birçok etkili örnek hazırlama yöntemi geliştirilmesine rağmen yukarıda belirtildiği gibi örneklerin kompleks yapısı nedeniyle özellikle HPLC/MS tabanlı analizlerde matriks etkisi hala önemli bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunun yanında izin verilen kalıntı limitlerinin sürekli aşağılara çekilmesi, aranan pestisit gruplarının çeşitliliği ve çoklu kalıntı analizlerine ihtiyaç duyulması gibi nedenlerle de daha etkili ve uygun örnek hazırlama tekniğinin bulunması için araştırmalar sürekli devam etmektedir (Yavuz ve Aksoy, 2016).

İnstrumental analizde ise günümüzde olduğu gibi kromatografik tekniklerin gelecekte de en tercih edilen yöntemler olacağı beklenmektedir. Bugün yaygın olarak kullanılan ve birçok pestisit için özellikle gıda örneklerinde resmi otoriteler tarafından kabul edilen GC-MS ve LC-MS yöntemlerinin yanında son yıllarda kullanıma giren yüksek çözünürlüklü kütle spektrometri (High Resolution Mass Spectrometry, HRMS) tekniklerinin de büyük oranda kullanıma gireceği beklenmektedir. Bunlar içerisinde sıvı kromatografi-TOF (time-of-flight), sıvı kromatografi-orbitrap, gaz kromatografi-TOF yöntemleri geniş analiz spektrumları ve son derece hassas sonuçlar elde edilebilmesi ile ön plana çıkmaktadır. Ayrıca pestisit analizlerinde konvansiyonel HPLC yerine analiz süresini son derece kısaltan ve ayırma kalitesini önemli ölçüde arttıran Ultra Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (UHPLC) uygulamaları yaygınlaşmaktadır (Nortes-Mendez ve ark., 2016).

Pestisit analiz yöntem geliştirme çalışmalarının temel amacı en kısa süreli ve etkili örnek hazırlama yönteminin elde edilmesi ve yeterli duyarlılık ve seçiciliğe sahip onaylanmış (valide edilmiş) sonuçlara ulaşılmasıdır. Bu düzeyde

kaliteli, güvenilir analiz yöntemlerinin geliştirilmesi ve uygulamaya sokulması insan, hayvan ve çevre sağlığının garanti altına alınması açısından son derece önemlidir. Bu nedenle bütün dünyada yeni ve daha üstün performanslı pestisit analiz yöntemlerinin geliştirilmesi yönündeki araştırmaların artarak devam edeceği öngörülmektedir (Yavuz ve Aksoy, 2016).

Yavuz ve Aksoy (2016), çalışmalarında örnek olması ve farklı matrislerde çeşitli pestisit gruplarının analizleri açısından güncel eğilimleri göstermesi amacıyla “pestisit analizlerine ilişkin 2016 yılında yayınlanmış makalelere bazı örnekler” listelemiştir. Bu listede örnek hazırlama yöntemleri olarak en çok Quechers metodu ve SPE metotları kullanıldığı, instrumental analiz yöntemi olarak GC-MS ve LC-MS/MS kullanıldığı görülmektedir.

SANTE/11813/2017 “ Gıda ve Yemde Pestisit Kalıntıları ve Analizleri İçin Analitik Kalite Kontrol ve Metot Validasyonu Prosedürleri Rehber Dokümanı”, ülke genelinde laboratuvarların kontrolünde veya resmi olarak dahil olan gıda ve yemde pestisit kalıntılarının izlenmesine yöneliktir. Maksimum kalıntı limitlerine (MRL) uygunluğu kontrol etmede, yasal işlemlerde, tüketicinin pestisitlere maruziyetini değerlendirmede ve Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi’ne (EFSA) bildirilen izleme verileri de dahil olmak üzere, pestisit kalıntılarının resmi kontrolleri çerçevesinde raporlanan verilerin geçerliliğini destekleyecek metod validasyonu ve analitik kalite kontrol (AQC) gereklilikleri tanımlanmaktadır.

Pestisit analizleri yapan laboratuvarlar için SANTE/11813/2017 nolu “Gıda ve Yemde Pestisit Kalıntıları ve Analizleri için Analitik Kalite Kontrol ve Validasyon Prosedürleri Rehberi” (Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed) temel rehber niteliğindedir. Bu doküman, Avrupa Birliği dahilindeki ülkelerde resmi gıda ve yem analizleri yapan laboratuvarlar için metot validasyonu ve analitik kalite kontrol (AQC) gerekliliklerini açıklamaktadır ve TS EN ISO/EIC 17025 “Deney ve Kalibrasyon Laboratuvarlarının Yeterliliği İçin Genel Şartlar”

(General requirements for the competence of testing and calibration laboratories) standardına uyumlu ve tamamlayıcıdır (Çetinkaya Açar ve Diler, 2018).

SANTE/11813/2017 “Gıda ve Yemde Pestisit Kalıntıları ve Analizleri için Analitik Kalite Kontrol ve Validasyon Prosedürleri Rehberi” (Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed), Avrupa Komisyonu Sağlık ve Gıda Güvenliği Genel Müdürlüğü tarafından 21-22 Kasım 2017 tarihinde yayınlanmış olup 01/01/2018 tarihinden itibaren yürürlüğe girmiş ve SANTE/11945/2015 sayılı belgeyi yürürlükten kaldırmıştır. SANTE/11945/2015, SANCO/12571/2013, SANCO/12495/2011, SANCO/10684/2009, SANCO/2007/3131, SANCO/10232/2006, SANCO/10476/2003, SANCO/3103/2000, SANCO 7826/VI/97 Analitik Kalite Kontrol Prosedürlerinin önceki versiyonlarıdır.

Pestisit analizlerinde genel olarak laboratuvarlar arası çalışmalarla performans kriterleri belirlenmiş olan ve uluslararası standartlarda yayınlanmış metotlar kullanılmaktadır. Bu nedenle, pestisit analizleri için genel olarak validasyon (geçerli kılma) değil, verifikasyon (doğrulama) yapılmaktadır (Çetinkaya Açar ve Diler, 2018).

Validasyon (geçerli kılma), Ulusal/Uluslararası kabul görmüş standartlara göre, bir metodun veya ölçüm prosedürünün belirlenen amaçlara uygunluğunu ve performansını yazılı olarak ortaya koymak için yapılan test ve ölçme işlemleridir. Verifikasyon (doğrulama), Geçerli kılınmış bir metodun kullanıma alınmadan önce metodu kullanacak laboratuvarın şartlarında çalışabilirliğinin, uygun performans kriterleri ile ispat edilmesi işlemidir (Anon., 2018d).

Pestisitlerin kullanımının insan ve çevreye en az riskli olacak şekilde düzenlenmesi ve pestisitlerin ürünlerde bulunan kalıntı miktarlarının belirlenmesi gerekir. Bu nedenle “tarımsal ürünler üzerinde veya içinde, iyi tarım uygulamaları ve kabul edililir günlük alım (ADI) değerleri temel alınarak belirlenen en yüksek pestisit konsantrasyonu”olarak ifade edilen “maksimum kalıntı limiti(MRL)” belirlenir. MRL, pestisit ticari olarak doğru kullanılıp kullanılmadığını kontrol

etmek için kullanılan ticari bir standarttır. MRL uluslararası da uygulanabilir olmalıdır. MRL her ülkede ayrı, AB tarafından Avrupa Birliği Limitleri ve Dünya Sağlık Organizasyonu/Gıda Tarım Organizasyonu(WHO/FAO) bünyesinde uluslararası limitler şeklinde belirlenir. Bu durum ülkeler arasında serbest ticarete izin verir ve pestisitlerin doğru olarak kullanıldığına dair güvence oluşturur (Anon., 2015a).

Ülkemizde pestisit kalıntı limitleri Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından belirlenmektedir. Uygulamalar 91/414/EEC sayılı Avrupa Birliği Direktifi ve 396/2005/EC sayılı Avrupa Birliği Parlamentosu ve Konsey Tüzüğü'nün ilgili hükümleri dikkate alınarak çıkarılan Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'ne göre yapılmaktadır (Anon., 2016b). İlgili yönetmelikte MRL (Maximum Residue Level=Maksimum Kalıntı Limiti) "Yönetmelik kapsamındaki ürünlerde yasal olarak bulunmasına izin verilen en yüksek pestisit kalıntı limitini, ifade eder" şeklinde tanımlanmıştır. Yine MRL, "Kodeks Alimentarius Komisyonu tarafından gıda ürünleri ve /veya hayvan yemlerinde yasal olarak izin verilmesini tavsiye eden bir pestisit kalıntısının (mg / kg olarak ifade edilir) maksimum konsantrasyonudur" diye tanımlanmıştır (Anon., 2019a).

Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'nde (Anon., 2016c) işleme faktörü "işlenmiş ürünlerdeki pestisit kalıntı miktarının o işleme tabi tutulacak ürünlerdeki kalıntı miktarına oranını, ifade eder" şeklinde tanımlanmaktadır. İşleme faktörünün 1'den büyük olması proses sırasında kalıntı miktarının arttığını, 1'den küçük çıkması ise proses sırasında kalıntı miktarının azaldığını göstermektedir (Jankowska ve ark., 2019).

Kodeks Alimentarius Komisyonu (KAK=CAC), 1960'larda Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Teşkilatı (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü(WHO) tarafından ortaklaşa kurulan ve merkezi Roma'da olan Birleşmiş Milletlere bağlı bir kuruluştur. KAK'a bugün 184 ülke ve bir organizasyon (Avrupa Birliği) üyedir. Kuruluşun görevi dünyada gıda ile ilgili uygulamaların sağlık ve teknoloji

yönünden standartlaştırılmasını sağlamaktır. Kuruluşun bu amaçla hazırladığı "Codex Alimentarius Standartları" tüm dünya ülkeleri için güvenilir gıda üretiminde referans dokümandır (Anon., 2019b)

KAK'ın FAO/WHO Uzman Danışma Kurulları bulunmaktadır. Uzman toplantıları komisyondan bağımsızdır, elde edilen sonuçlar Komisyon çalışmalarında bilimsel olarak katkı sağlar. Pestisit Kalıntısı Uzmanlar Kurulu (JMPR) bunlardan biridir. Kodeks Dökümanları, Prosedür Kuralları-Ana Kitap, Standartlar, Uygulama Kodları, Rehberler ve Diğer Tavsiyeler'dir. Kodeks standartları genellikle ürün özellikleri ile ilgilidir ve sadece bir özellik veya toplumu ilgilendiren düzenleyici özellikler ile ilgili olabilir. Gıdalarda veteriner ilaçları ve pestisitler için maksimum kalıntı limitleri sadece bir özellik ile ilgili olan standartlara örnektir (Anon., 2019b).

Pestisitlerin yan etkilerinin kontrolü için gıdalarda bulunması tolere edilebilecek en fazla kalıntı miktarı (MRL) çeşitli kurum ve kuruluşlar tarafından belirlenmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Gıda Tarım Örgütü (FAO) ve AB bünyesinde bulunan Kodeks Alimentarius Komisyonu (Codex Alimentarius Commission, CAC) ve Çevre Koruma Ajansı (EPA), gibi kurumlar limitleri belirlemektedir (Durmaz ve Tiryaki, 2018).

### **2.2.7. Pestisit İle İlgili Yapılan Çalışmalar**

#### **2.2.7.1. Metot Çalışmaları**

Bekbölet (1990) kalıntı yöntemlerinin temel prensiplerini, işlem basamaklarını ayrı ayrı incelemiş ve tek bir yöntemle tüm gıda gruplarında bulunabilecek pestisitlerin analizlerini yapabilmenin mümkün olmadığını, ancak çoklu kalıntı yöntemleri ile sorunun çözülebileceğini ve pestisit kalıntılarının gruplar halinde saptanabileceğini açıklamıştır.

Topuz ve ark. (2005) meyve sularında 4 fungusit (folpet, chlorothalonil, quinomethionate, tetradifon) ve 1 herbisit belirlenebilmesi için uygun bir metot geliştirmişlerdir. Metotta metanol ile ekstraksiyon yapılmıştır. Meyve suyu örneklerini



C<sub>18</sub> katı faz ekstraksiyon kartuşundan geçirerek ön konsantre etmişler ve pestisitleri UV-DAD dedektörlü ters faz HPLC ile 220nm ve 260nm’de ayırarak belirlemişlerdir. Elma, kiraz suyu ve şeftali nektarına pestisit standart maddeleri ekleyerek geri kazanımları %93.8 ile %99.5 arasında bulmuşlardır. 1-16µg/kg konsantrasyon aralığında standart sapmayı %3.4 den daha az bulmuşlardır. Araştırdıkları pestisitlerin tespit limitlerinin 0.5-1.0 µg/kg aralığında olduğunu ve kalibrasyon eğrilerinin iyi bir linearite (0.9988) gösterdiğini belirtmişlerdir.

Parveen ve ark. (2004) elmada ve turuncgil meyvelerinde kullanılan pestisit kalıntılarını araştırmak için çalışma yapmışlardır. Pakistan’ın farklı satış noktalarından toplanan elma ve turuncgil meyvelerinin farklı örneklerinde pestisit kalıntılarını izlenmiştir. Çalışmada çoklu pestisit ekstraksiyonu için farklı solventlerin kullanımını değerlendirmişler ve ekstraksiyon için en uygun karışımın n-hexane:etil asetat:toluen olduğunu bulmuşlardır. Elma ve turuncgilde 13 tane pestisit (bifentrin, cypermethrin, deltamethrin, fenvalerate, ethion, methamidophos, monocrotophos profenofos, endosulfan, carbosulfan, benomyl, thiabendazole, metalaxyl) eklenen standart seviyelerine göre HPLC ve GC(FID)’de geri kazanımlarını hesaplamışlardır. Ayrıca yıllara göre (1999, 2000, 2001) elma ve turuncgilde pestisit dağılımını incelemişlerdir. Elmaların 1999 yılında %36’sında kalıntı, 2000 yılında %55’inde, 2001 yılında %47’sinde kalıntı bulunmadığını, turuncgillerde 1999, 2000, 2001 yıllarında sırasıyla %41, %50, %65’inde kalıntı bulunmadığını belirtmişlerdir.

Moreno ve ark. (2008) analiz süresi 25.50dk olan 3 quadropollü kütle spektrometresi ile salatalık ve portakalda 140’den daha fazla pestisit kalıntısını belirlemek için çoklu metot geliştirmişler ve valide etmişlerdir. Üçlü quadrapol ile seçici reaksiyon izleme (SRM) ve seçici iyon izleme (SIM) modunda çalışmışlardır. Örnekleri, 10g örneğin %1 asetik asit içeren asetonitril ile tekli faz ekstraksiyon uygulaması ile ekstrakte etmişlerdir. Sonrasında 4g MgSO<sub>4</sub> 1g NaOAc eklenmesiyle sıvı-sıvı ayrımını gerçekleştirip, ekstraktı temizlemek için primer sekonder amin (PSA)’li ayırıcı katı-faz ekstraksiyonu (D-SPE) uygulamışlardır. Son konsantrasyon basamağının enstrümental

analizde hassasiyeti artırmak için yapıldığını ifade etmişlerdir. Metodu, geniş dinamik aralıkta (10-400µg/kg) herbir matrikste valide etmişlerdir. Çalışmada, dinamik aralığı artırmak için iki kalibrasyon kurvesinin kullanıldığını ve böylece örnek seyreltme işleminin azaltıldığını bildirmişlerdir. Üç konsantrasyon seviyesinde (11.5; 50.0 ve 150 µg/kg) geri kazanım çalışması yapmışlar ve geri kazanım değerlerini %70-110 arasında bulmuşlardır. Relatif standart sapma (RSD)'yı gün içi %20, gün arası %25'den az bulmuşlardır. Teşhis limitini (LOQ) 10µg/kg olarak hesaplanmışlar ve bu değer için çalışılan sebzelerde Avrupa Birliği tarafından verilen maksimum kalıntı seviyesi (MRL)'nin altında olduğunu bulmuşlardır.

Ferrer ve ark. (2005), LC-TOF-MS kullanarak 15 pestisit kalıntısının kantitatif analizi için yeni bir çoklu kalıntı metodu geliştirmişlerdir. Metod performansını farklı tipte (biber, brokoli, domates, portakal, limon, elma, kavun) meyve ve sebzeler için değerlendirmişlerdir. Matriks-matched standart kalibrasyonu kullanmışlardır. Farklı matrikslerde farklı konsantrasyon seviyelerinde (0.01-0.5mg/kg) ölçümler yaparak bulunan değerleri karşılaştırmışlardır. Cihazın tespit limitini çalışılan pestisite ve matrikse bağlı olarak 0.0005 ve 0.03 mg/kg arasında bulmuşlardır. Pestisitlerin doğrulaması için kütle ölçümlerinin yapılmasıyla rutin analizlerde metodun uygulanabileceğini belirtmişlerdir.

Danis ve ark. (2002), taze ve konserve şeftalilerde organo fosforlu, azotlu ve klorlu pestisitlerin kantitatif hesaplanması için rutin çoklu kalıntı metodu geliştirmişlerdir. Metodun katı faz ekstraksiyon metodu içerdiğini belirtmişler ve sonuçları FTD (alevli termionik dedektör) dedektörlü gaz kromatografi ve mass spektroskopisi (MS) dedektörlü gaz kromatografisi cihazında değerlendirmişlerdir. Belirtilen dedektörlerin çok hassas ve hedeflenen pestisitlerin ayrımı ve tanımlanması için seçici olduğunu ispatlamışlardır.

Acar ve Gökmen (1994) örtü altında yetiştirilen sebzeler arasında önemli bir yeri olan domateste verimi artırmak için bazı büyüme düzenleyici

kimyasalların kullanıldığını belirtmişlerdir. Domateslerde kullanılmasına izin verilmediği halde belirtilen amaçlarla kullanıldığı bilinen bir kimyasal olan 2,4-D tayininde kullanılan gaz kromatografik yöntemi bazı değişikliklerle uygulamışlar ve %96-108 düzeyinde geri kazanım sağlamışlardır.

Gökmen ve Acar (1994) bazı bitkisel ürünlerde 2,4-D tayini amacıyla kullanılan gaz kromatografik yöntemlerde örneğin temizlenmesi ve esterifikasyonu uzun zaman aldığından ve fazla miktarda kimyasal kullanımı gerektiğinden domateslerdeki 2,4-D'nin serbest asit formunda analiz edilebileceği yüksek performans likit kromatografi (HPLC) için bir yöntem geliştirmeye çalışmıştır, bu amaçla bitkisel materyallerde gaz kromatografisi (GC) ile 2,4-D'nin metil esteri formunda tayinine uygun bir yöntemi esas almışlar ve HPLC'ye uyarlamaya çalışmışlardır. Domatese ilave edilen 0,5 ve 4,0 mg/kg 2,4-D sırasıyla %90,6-93,6 ve %62,85-74,65 olarak geri kazanım değeri tespit etmişlerdir.

Bekbölet ve ark. (1991)'in çalışmasında, sera domateslerinde sık görülen *Botrytis cinerea*, *Alternaria solani* ve *Pseudomonas syringas* pv. *Tomato*'nun önemli kayıplara neden olduğu üç hastalığa da etkili olacak şekilde geliştirilmiş olan 3 ayrı ilaçlama programını Muğla ili Fethiye ilçesinde bulunan seralara uygulamışlardır. Hasat döneminde yoğun kullanılan bakır, dithiokarbamat, dichlofluanid ve iprodione içeren fungusit karışımlarının meyvede bıraktığı kalıntı düzeyini araştırmışlardır. Gaz kromatografik yöntemle saptanan dithiokarbamat düzeylerini 0,84-1,30 ppm ve dichlofluanid düzeyini 0.108-0.132 ppm değerleri arasında bulmuşlardır. Dithiokarbamat düzeylerinin, sıfır toleranslı pestisit grubunda bulunmaları nedeni ile yüksek bulunduğunu, dichlofluanid düzeylerinin ise mevcut tolerans değerlerinin altında olduğunu belirtmişlerdir.

Öğüt ve Küçüköner (2008) Isparta ve Ispartaya bağlı ilçelerde tarımsal üretimde yaygın olarak kullanılan tarımsal ilaçların belirlemeye çalışmışlardır. O bölgede yoğun olarak; insektisitlerin kullanıldığını, insektisitlere oranla daha az kullanılmasına karşın fungusitler ve akarisitlerin de bölgede tercih edilen gruplar arasında olduğunu belirtmişlerdir. Meyve üretiminde insektisit olarak iç kurdu, ağ

kurdu, yaprak piresi, yaprak galeri güveleri, testereli arılar için ve sebze üretiminde beyaz sinek, yeşil kurt, yaprak bitleri ve bozkurt için Decis EC 2.5 (etkili kimyasal madde Deltamethrin), Fersiper 20 EC (etkili kimyasal madde cypermethrin), yine meyve üretiminde bağ uyuzu, elma gövde kurdu, tomurcuk tırtılları için Thiodan (etkili kimyasal madde Endosulfan), elma iç kurdu için supracide (etkili kimyasal madde methidathion), Calyspo (etkili kimyasal madde thiacloprid), kullanımının yoğunlukta olduğunu gözlemişlerdir. Kırmızı örümcekle mücadelede kullanılan en önemli akarisitlerin ise; Meteor (etkili kimyasal madde fenpyroximate) ve omite (etkili kimyasal madde propargite) olduğunu tespit etmişlerdir. Göztaşı (etkili kimyasal madde bakır sülfat), Topas (etkili kimyasal madde Penconazole) ve Antracol (etkili kimyasal madde cymoxanil)'in ise kara leke ile mücadelede en çok kullanılan fungusitler olduğu belirlemişlerdir. Ayrıca özellikle insektisitlerde, bazen birkaç tarım ilacının karışım halinde ürünlere uygulanması işlemlerine de azımsanmayacak derecede rastlandığını belirtmişlerdir.

Şahan ve ark (2008) bazı meyvelerde sıklıkla kullanılan klorlu pestisitlerin analizinde örnek hazırlama ve ölçüm basamağının optimizasyonu için çalışmışlardır. Örnek hazırlama işleminde kullanılan farklı ekstraksiyon yöntemlerinin geri kazanım üzerine etkisi ve etkili analitik parametreleri (doğruluk, kesinlik, lineer aralık, tayin edebilme (LOD) ve kantitatif olarak belirlenebilme sınırları (LOQ) belirlemişlerdir. Bu amaçla; aldrin, 4,4 DDD,  $\alpha$ -endosulfan, heptaklor ve  $\alpha$ -HCH türlerinin tayini için gaz kromatografisi elektron yakalamalı dedektör kullanmışlardır.

Şen ve Cabaroğlu (2006) şaraplarda kullanılan bazı durultma maddelerinin (aktif kömür, kazein, kizesol-jelatin, bentonit ve PVPP) özellikleri ve bu durultma maddelerinin değişik dozlarının bağcılıkta kullanılan 6 pestisiti (vinclozolin, penconazole,  $\alpha$ -endosulfan, imazalil, nuarimol ve tetradifon) şaraptan uzaklaştırması üzerine etkilerini araştırmışlardır. Araştırma sonunda durultma

maddeleri içerisinde pestisitler üzerine en büyük etkiyi aktif kömürün gösterdiğini, bunu kazein, bentonit ve kizelsol-jelatinin izlediğini, PVPP (Polyvinyl polypyrrolidone)’nin ise en az etkiyi gösterdiğini bildirmişlerdir.

Hussain ve ark. (2002) Multan Bölgesinde tarlalardan toplanan 3 mango çeşidinde yaygın olarak kullanılan pestisitler yani sırasıyla cypermethrin, methamidophos, monocrotophos, cyfluthrin, ve metyhl parathion miktarları üzerine çalışmışlardır. Örnekleri siklohekzan ve etil asetat (1: 1) organik solventi ile muamele etmişler, jel permation kromatografi (GPC) ile temizlemişler, elektron yakalayıcı dedektör (ECD)’lü gaz kromatografisi ile analiz etmişlerdir. Tüm örnekleri çalışılan pestisit kalıntısı açısından kontamine olarak bulmuşlardır. Ancak, tüm örneklerde bulunan pestisit miktarlarının halk sağlığı için FAO/WHO’nun belirlediği izin verilen limitler içinde olduğunu belirtmişlerdir.

Wang ve ark. (2006) geniş hacimli enjeksiyon-programlanmış sıcaklık buharlaştırma enjeksiyonun birleşimi (LVI-PTV) 2 tane GC-MS SIM metodu ile elma suyunda 141 pestisit kalıntısının analizini yapmışlardır. Örnekleri asetonitril ile ekstrakte etmişlerdir. Co ekstraktifler primer sekonder amin tutucu ile uzaklaştırılmıştır. Asetonitrilli ekstraktı (20µL) solvent vent modundaki PTV enjeksiyon kısmına enjekte etmişler ve pestisitleri RT kilitleme yazılımı kullanılarak GC-MS’le belirlemişlerdir. Validasyon deneylerinde pestisit geri kazanımlarını, %4.6-21 standart sapma (n=6) ile %70-121 olarak bulmuşlardır.

Zhao ve ark. (2006) portakal suyunda, organofosforlu pestisitlerin (ethoprophos, diazinon, parathion metyhl, fenitrothion, malathion, isocarbophos ve quinaphos) belirlenmesi için bir metot geliştirmişlerdir. Organik çözücü, damla (drop) hacmi, çalkalama hızı, ekstraksiyon süresi, tuz konsantrasyonu gibi single drop mikroekstraksiyon (SDME) parametreleri pestisit eklenmiş suda organofosforlu pestisitlerin analizi için optimize etmişlerdir. Portakal suyunu basitçe santrifüj etmişler ve su ile seyrelterek SDME ile ekstrakte etmişler sonra alev fotometrik dedektörlü gaz kromatografisi cihazı ile analiz etmişlerdir.

İlaçlanmış testleri 10-50µg/L konsantrasyon aralığında yapmışlardır. Herbir pestisit için ortalama geri kazanım değerlerinin %76.2-108.0 arasında olduğunu, portakal suyunda metodun tespit limitinin çalışılan pestisitler için 5µg/L'ın altında olduğunu bildirmişlerdir. Metodun tekrarlanabilirliğini, relatif standart sapma ile ifade etmişler ve %4.6-14.1 (n=5) arasında bulmuşlardır. Uygulanan metodun meyve suyu matriksinde organofosforlu pestisitlerin analizi için uygulanabileceği belirtmişlerdir.

Xiao ve ark. (2006) alevli fotometrik dedektörlü (GC-FPD) gaz kromatografi cihazı ile, su ve meyve suyunda organofosforlu pestisitlerin (OOPs) analizi için single-drop mikroekstraksiyon (SDME) geliştirmiştir. Mikroekstraksiyon solventinin seçimi, solvent hacmi, ekstraksiyon süresi, karıştırma hızı, örnek pH'sı, sıcaklık ve iyonik güç gibi SDME performansını etkileyen önemli parametrelerin etkisini araştırmışlar ve optimize etmişlerdir. SDME modunun statik ve cycle-flow SDME olmak üzere 2 tip olduğunu; statik SDME işleminin çok hassas pestisitlerin analizi için uygun olduğu belirtmişlerdir. Bu yüzden iç standart olarak tributil fosfat (TBP)'lı statik SDME'yi örnek analizi için seçmişlerdir. Araştırılan 6 pestisitinin sudaki tespit limitini, %1.7-10 arasında değişen standart sapma ile 0.21-0.56 ng/mL arasında bulmuşlardır. 0.9995-0.9999 korelasyon katsayısı ile 0.5-50 ng/mL (dichlorvos dışında, 1.0-50ng/mL) konsantrasyon aralığında linearite elde etmişlerdir. Meyve suyu örnekleri için de bu metodun kullanılabileceğini, pestisit eklenmiş su ve meyve suyu için geri kazanımların sırasıyla %77.7 ve %113.6 olduğunu bulmuşlardır. Yaygın metotlarla karşılaştırıldığında bu metodun su ve meyve suyunda organofosforlu pestisitlerin belirlenmesi için basit, hızlı olduğunu ve solvent tüketiminin az olduğunu, yüksek konsantrasyon belirleme imkanının olduğu belirtmişlerdir.

Fu ve ark (2009) basit, hızlı ve hassas örnek ön işlem tekniği olan, floresan dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi ile ilgili, ayırıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (DLLME), su ve meyve suyu örneklerinde karbamatlı

(carbaryl), organofosforlu (triazophos) pestisit kalıntılarını belirlemek için geliştirmişlerdir. Ekstraksiyon türü ve hacmi, ayırıcı solventler, ekstraksiyon süresi ve tuz konsantrasyonu gibi DLLME performansını etkileyen parametreleri araştırmışlar ve optimize etmişlerdir. Optimum ekstraksiyon koşulları altında (ekstraksiyon solventi:tetrakloretan, 15µL; ayırıcı solvent:asetonitril, 1mL; tuz eklenmeden; 5s altında ekstraksiyon süresi) metot performansını değerlendirmişlerdir. Carbaryl ve triazophos için zenginleştirme faktörünün sırasıyla 87.3 ve 275.6 olduğunu, Linearitenin 0.9991-0.9999 korelasyon katsayısı ile, 0.1-1000 ng/mL aralığındaki konsantrasyonda elde edildiğini belirtmişlerdir. 3 kat Signal/gürültü oranına göre, tespit limitinin (LODs) 12.3-16.0 pg/mL arasında değiştiğini, relatif standart sapmaların (carbaryl'in 10ng/mL, triazophos'un 20ng/mL konsantrasyonu için) %1.38-2.74 (n=6) arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Su (1ng/mL seviyesinde ilaçlı) ve meyve suyu örneklerini (1.0 ve 5.0 ng/mL seviyesinde ilaçlı) bu metotla başarılı bir şekilde analiz etmişler ve bunların geri kazanımlarını sırasıyla %80.4-114.2, %89.8-117.9, %86.3-105.3 arasında bulmuşlardır.

Yiğit ve ark. (2008) çalışmalarında gıda maddelerinde HPLC cihazı kullanılarak geliştirilen kalıntı analizlerini araştırmışlardır. Çalışmalarında HPLC cihazının gıdalardaki pestisit kalıntılarının analizinde yaygın olarak kullanıldığını ve son yıllarda kullanımının arttığını, özellikle yüksek sıcaklıklarda bozulan ve bu nedenle de gaz kromatografisi ile analiz edilemeyen pestisitlere analiz imkanı sağlaması nedeni ile HPLC cihazının avantajlı olduğunu, HPLC ile aynı anda nitel ve nicel analiz yapılabildiğini, basit, hızlı ve ekonomik metotlar geliştirilebildiğini, HPLC cihazında değişik dedektörlerin kullanılması ile farklı kimyasal yapılardaki pestisitlerin analizlerinin yapılabildiğini açıklamışlardır.

Romeo-Gonzalez ve ark. (2008), tandem kütle spektrometrisi ile birleşik ultra performans sıvı kromatografisi ile meyve sularındaki 90 pestisitlerin eş zamanlı hesaplanması için analitik bir metot geliştirmişler ve valide etmişlerdir. Ekstraksiyonu Quechers metodu uygulayarak asetonitril ile gerçekleştirmişler ve

ekstraktları herhangi bir clean up basamağı uygulamadan analiz etmişlerdir. Solid faz ekstraksiyon (SPE) işleminden daha iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Kromatografi basamağından önce ekstraktlar daha iyi bir pik şekli elde etmek için su ile seyreltilmiştir. 11 dakikalık analiz süresinde, Çoklu reaksiyon izleme (Multiple Reaction monitoring =MRM) modunda hızlı bir ayırım gerçekleştirmek için çeşitli kromatografik koşullar değerlendirmişlerdir. Farklı tip meyve sularında (şeftali, portakal, ananas, elma ve karışık meyve ) matriks etkisini araştırmışlardır. Karışık meyve suyunun bu gıda ürünlerinin rutin analizi için temsili matriks olarak seçilebileceğini belirtmişlerdir. %70.4-108.5 geri kazanım ve %20'nin altında relatif standart sapma ile pestisitlerin miktarlarını matrix-matched kalibrasyon kullanarak hesaplamışlardır. Tüm matrikslerde tespit limiti 5µg/L'den daha düşük bulunmuştur. Geliştirilen yöntemi ticari meyve sularında carbendazim, cyprodinil ve thiabendazole pestisitini tespit etmek için uygulamışlardır.

Ravelo-Perez ve ark. (2008), farklı ticari meyve sularında (elma, üzüm, portakal ve ananas) 8 tane organofosforlu pestisit (ethoprophos, diazinon, chlorpyrifos-methyl, fenitrothion, malathion, chlorpyrifos, fenamiphos ve buprofezin) ekstraksiyonu için katı faz ekstraksiyon (SPE) sorbentleri olarak ilk başta çok duvarlı karbon nanotüpleri (MWCNTs) kullanmışlardır. SPE ve direkt NPD dedektörlü gaz kromatografisini içeren geliştirilmiş metodun hızlı, basit ve ucuz olduğunu belirtmişlerdir. Sadece 40mg durgun fazın (MWCNTs, 10-15nm dış çap, 2-6nm içi çap ve 0.1-10µm uzunlukta) kullanıldığı hızlı MWCNTs-SPE yönteminden önce, 10ml meyve suyunun sadece Milli-Q water ile 1:1 oranında seyreltilmesi ve pH'nın 6.0'ya ayarlanması gerektiğini vurgulamışlardır. Ortalama geri kazanım değerlerinin tüm pestisitler ve meyve suları (elma suyunda %77-101; üzüm suyunda %75-103; portakal suyunda %73-103; ananas suyunda %73-93) için %73'ün üstünde olduğunu ve tümünde relatif standart sapma (RSD)'nin %8,5'in altında olduğunu belirtmişlerdir. Saf solventte ve yeniden meyve suyu ekstraktlarında yapılan kalibrasyon kurveleri arasında istatistiksel farklılık



bulunduğundan dolayı her bir örnek matriksi için matriks matched kalibrasyon gerçekleştirmişlerdir. Tespit limitinin 1,85-7,32 µg/L (LOD'ler 1,85-7,34 µg/kg arasında da gösterir) arasında değiştiğini ve bu değerlerin meyveler için Avrupa Birliği maksimum kalıntı limitlerinin altında ve iyi bir sonuç olduğunu belirtmişlerdir. Hızlı, ucuz, doğru ve yüksek seçicilikte olan metodu seçici olmadığı bilinen pestisitler için çeşitli ticari meyve sularında bu grup pestisitlerin analizi için uygulamışlardır.

Tadeo ve Sanchez-Brunete (2003), meyve sularındaki pestisitlerin analizi için hızlı çoklu kalıntı metodu geliştirmiştir. 2 insektisit (endosulfan I, endosulfan II ve onların metaboliti endosulfan sulfat), 5 fungusit (chlorothalonil, vinclozolin, procymidone, hexaconazole ve fenarimol) ve 2 akarisit (dicofol ve tetradifon) çalışmışlardır. Metodun küçük bir cam kolon içine yerleştirilmiş florosil yüzeyine meyve suyunun dağılmasına ve arkasından çok az bir etil asetat kullanılarak pestisitlerin ekstraksiyonuna dayandığını belirtmişlerdir. Kalıntı seviyelerini elektron yakalayıcı dedektörlü gaz kromatografi ile belirlemişlerdir. Tüm pestisitler için çalışılan konsantrasyon aralığında 0,99'dan fazla korelasyon katsayısı ile linearite elde etmişler ve çeşitli standart ekleme seviyelerinde farklı meyve sularında elde edilen geri kazanımları, %1-12 relatif standart sapma ile, %74'den yüksek bulmuşlardır. Tespit limitini 1-5µg/kg arasında bulmuşlar ve pestisitleri GC-MS ile doğrulamışlardır.

Albareda-Sirvent ve ark. (2001), pestisit analizi için biyosensör çubuklarının dizaynını yapmışlardır. Geliştirilen biyosensörlerin bakır parçayı ileten bir fotolitografiyi tamamladığını, grafit-epoksi karışımını taramalı yazıcıyla uyguladıklarını ve enzim (AChE veya BchE) Glutaraldehit ile çapraz bağlama ile manuel olarak tutukladıklarını belirtmişlerdir.  $10^{-10}$  ve  $10^{-11}$ M konsantrasyondaki pestisitlerin (paraoxan ve carbofuran) tespit limitlerini standart çözeltilerde belirlemişlerdir. Pestisit analizini pestisit eklenmiş musluk suyu ve meyve suyu örneklerinde gerçekleştirmişlerdir. Geri kazanımları %100'e yakın bulmuşlar ve

biyosensörlerin bu matrikslerde pestisitleri tespit etmek için yeteri kadar hassas olduğunu belirtmişlerdir.

Goto ve ark. (2005) şarap ve meyve suyunda N-metil karbamatlı pestisitlerin analizi için metot geliştirmişlerdir. Meyve suyu ve şarabı ultra saf su ile seyreltmışler ve kısa kolona direk örnek enjeksiyonu ile elektrosprey iyonizasyon tandem spektrometri (ESI LC/MS/MS) ile hesaplamışlardır. Örnek hazırlama ve pestisit belirlemeyi içeren metodun basit ve hızlı olduğunu ve analiz süresi içinde meyve suyu ve şarapta 9 adet N-metil karbamatlı pestisitlerin eş zamanlı hesaplanmasına izin verdiğini ve analiz süresinin geleneksel metotla karşılaştırıldığında daha kısa olduğunu belirtmişlerdir. 0,1ppm seviyesinde pestisit eklendiğinde; meyve suyu ve şaraptaki ortalama geri kazanımların; gün arası (n=5x3gün) için %0.4-5.1 arasında; gün içi (n=15) %0.5-22.6 arasında değişen varyasyon katsayısı ile, %59.6-126.7 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. 0.5ppm seviyesinde pestisit eklendiğinde meyve suyu ve şaraptaki ortalama geri kazanımların; gün arası (n=5x3gün) için % 0.4-6.9 arasında; gün içi (n=15) %0.5-22.6 arasında değişen varyasyon katsayısı ile, %69.3-127.2 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Metodun meyve suyu ve şaraptaki karbamatlı pestisit kalıntılarının izlenmesi için yeterli olabileceğini bildirmişlerdir. Mevcut metodun gıdalardaki diğer pestisit kalıntıları için uygulanabilir olacağını ileri sürmüşlerdir.

Kruve ve ark. (2008) 14 farklı pestisit analizi için; 3 farklı örnek hazırlama metodunu, Luke metodu (AOAC 985.22), Quechers (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) metodu ve matriks katı-faz dağılım (MSPD) metodunu farklı meyve ve sebzelerle uygulamışlar ve elektrosprey iyonizasyon kütle spektrometrili yüksek performans sıvı kromatografisi ile analiz etmişlerdir. Farklı meyve ve sebzelerle uygulanan örnek hazırlama metotlarının işlem etkinliği, matriks etkisi ve geri kazanım değerlerini karşılaştırmışlardır. Luke metodunun en az matriks etkisinin olduğunu bulmuşlardır. En iyi geri kazanımları Quechers metodu ile elde etmişlerdir. MSPD metodunun bazı temel pestisit kalıntılarının geri kazanımları için tatmin edici bir sonuç vermediğini, farklı elma çeşitlerinin matriks

etkisi karşılaştırıldığında bazı kalıntılar için yüksek değişkenlik gösterdiğini bildirmişlerdir.

Luke ve ark. (1981), 1975 yılında yayınlamış oldukları 31 pestisiti içeren yöntemi daha sonra geliştirerek 79 pestisit için çoklu kalıntı analiz yöntemini geliştirmişlerdir. Bu çalışmada, farklı dolgulu kolon ve farklı dedektör kullanılarak, organik fosforlar, nitro bileşikler ve halojenli pestisitlerin kalitatif ve kantitatif olarak tayininin yapıldığı bildirilmiştir. Sonuçta, Luke metodu, AOAC Resmi Metodu (No.985.22) haline getirilmiştir (Anon., 2015a).

Radisic ve ark. (2009) acephate, monocrotophos, carbendazim, acetamiprid, dimethoate, simazine, carbofuran, atrazine, diuron, DNOC (4,6-dinitro-o- cresol), malathion ve tebufenozide'in analizi için hızlı ve hassas bir sıvı kromatografi-tandem kütle spektrometri metodu geliştirmiştir. Dispersant olarak diatome toprağı, eluent olarak diklorometan kullanarak matriks katı faz dispersiyon ile ekstraktları elde etmişlerdir. Pestisitlerin matriks etkisini elemine etmek için matrix-matched kalibrasyon kullanmışlardır. Geri kazanım değerlerini %71-118 arasında bulmuşlardır. Metodun tekrarlanabilirliğini, standart sapma cinsinden, %5-15 arasında bulmuşlardır. Bu metotla, test edilen pestisitlerin tespit limitini 0.01-0.94ng/mL, teşhis limitini 0.03-3.12ng/mL tespit etmişlerdir.

Ferrer ve ark. (2007) gıda örneklerinde sıvı kromatografi/time-of-flight kütle spektrometri kullanarak Quechers ekstraksiyon metodu ile 101 pestisit tanımlamasını (alınma süresi, parçalanma iyonları) yapmışlar ve çalışılan pestisitler için 5-500 µg/L aralığında lineer kalibrasyon eğrilerini elde etmişlerdir. Tespit limitinin yeşil biber örneklerinde 0.04-150 µg/kg arasında değiştiğini belirtmişlerdir.

Baklagil ve tahıllardaki organik maddelere bağlanarak zamanla biriken pestisit kalıntılarına bağlı kalıntı adı verilir. Bu kalıntılar, besinlerin su ve diğer sıvılarla yıkanmasıyla hiçbir şekilde bulundukları ortamdan uzaklaştırılmazlar. Pişirme veya ısıtma ile de miktarlarında hiçbir değişiklik meydana gelmez. Bağlı

kalıntıların varlıkları ancak 1980-88 yılları arasında geliştirilen özel tekniklerle anlaşılabilmiştir. Ardı ardına yapılan çalışmalarla, bu kalıntıların oluşmasında sürenin, sıcaklık ve nemin birlikte olumlu etkileri olduğu tespit edilmiştir. Örneğin; ülkemizde İç Anadolu koşullarında depolanan buğdaylarda malathion ilaçlamasından 12 ay sonra uygulana dozun %16'sı, primiphos metil ilaçlamasından 12 ay sonra %12'si, mercimeklerde malathion ilaçlamasından 12 ay sonra uygulana dozun %9.5'i, nohutlarda malathion uygulamasından 4 ay sonra %4.5'i bağlı kalıntı oluştururken, İngiltere'de buğdaylara uygulana klorprimiphosmetil 9-10 ay sonra %28, Filipinlerde pirinçlere uygulanan klorprimiphosmetil %45, Gana'da aynı ilaç mısırlarda aynı sürede %39 bağlı kalıntı oluşturmuştur (Cuci, 2005).

Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC)-Diode Array Dedektör kullanılarak 19 tane pestisit kalıntı analizine imkan sağlayan çoklu kalıntı analiz metodu geliştirilmiştir. Ekstraksiyon işleminde asetonitril, susuz magnezyum sülfat ve sodyum klorür ile temizleme işleminde susuz magnezyum sülfat ve primer sekonder amin kullanılmıştır. Metot geçerli kılma çalışmalarında pestisit içermeyen patlıcan, Şeftali, domates, mandalina örnekleri kullanılmış ve sonuçlar kabul edilebilir aralıklarda bulunmuştur. Her bir pestisit için cihazın dedeksiyon limiti (IDL) ve Metot dedeksiyon limiti (EMDL) hesaplanmıştır. Matrisde hazırlanan kalibrasyon grafiklerinden elde edilen korelasyon katsayıları 0.99'dan yüksektir. Doğruluk için ortalama geri kazanımlar %75.39-121.95 arasında ve bağıl standart sapmalar (%RSD) %20'den düşüktür. Ayrıca kesinlik (gün içi tekrarlanabilirlik ve günler arası tekrar üretilebilirlik) için hesaplanan %RSD değerleri %10'dan düşük bulunmuştur. Geliştirilen metod basit, atığı az ve ekonomiktir. Kalıntı izleme programlarında kolaylıkla kullanılabileceği düşünülmektedir (Yiğit ve ark., 2012).

Lozano ve ark. (2016), 175 adet pestisit sıvı ve gaz kromatografisi kütle spektrometresi ile yüksek su ve asit içerikli matrisler için dutch mini Luke metodunun validasyonu ve optimizasyonunu kapsar. Metodun optimizasyonu için, değişen diklorometan ve tuz miktarları ile, farklı örnek/ekstraksiyon solventi

oranları ile geri kazanım testleri 50 mevcut pestisit ile gerçekleştirilmiştir. Solvent tüketimi diklorometan için azaltılabilir. Geri kazanım çalışmaları marul ve portakal matriksi ile gerçekleştirilmiştir. 0.005, 0.01 ve 0.02mg/kg spike düzeyinde test edilen tüm pestisitler için %20'nin altında relatif standart sapma ile ortalama geri kazanım çalışmaları %70-120 aralığında sonuçlanmıştır. Matriks etkisinin önemli olmadığı düşünülmüştür. Bileşenlerinin %96'sının LOQ'su 0.005mg/kg'dır. Optimize New Dutch mini-Luke ("NL-") metodu EUPT FV-16 örnek ve rutin analizinde başarıyla uygulanmıştır.

Alder ve ark. (2006 ), pestisitlerin çoğunun hesaplanması için GC-MS ve LC-MS/MS yeterliliğini değerlendirmişlerdir. Bu değerlendirme için pestisitlerin seçimi gıdalardaki maksimum kalıntı seviyeleri ve kalıntı limiti sıklığındaki düzenlemelerin varlığı, üretim durumuna dayanır. Elektron etki (EI) iyonizasyonlu GC-MS ve elektrosprey iyonizasyonlu ve tandem kütle spektrometreli LC-MS/MS, mevcut pestisitlerin çoklu kalıntı metotlarında en çok kullanılan teknikler olarak tanımlanmıştır. Bu yüzden GC-EI-MS ve LC-ESI-MS/MS ile elde edilen uygulanabilirlik ve hassasiyet seçilen pestisitlerin herbiri için ayrı ayrı karşılaştırılmıştır. Ana sınıflardan yalnızca biri, organoklorlu pestisitler, için GC-MS daha iyi performans göstermiştir. Pestisitlerin tüm diğer sınıfları için, tespit LC-MS'e bağlı ise değerlendirme daha geniş kapsam ve daha iyi hassasiyet göstermektedir.

Cheng ve ark. (2017), elma, amut, domates, salatalık ve lahanada organofosforlu pestisitlerin hesaplanması için atmosferik basınç gas chromatography quadrupole-time-of-flight mass spectrometry uygulamasını tanımlamaktadır. APGC kaynaklı soft iyonizasyon geleneksel elektron impact iyonizasyonla (EI) karşılaştırılmıştır. Tüm analitler için APGC'nin hassasiyeti 1.0-8.2 kat artırılmıştır. APGC kaynaklı iyonizasyon modu charge-transfer ve proton-transfer koşulları karşılaştırılarak çalışılmıştır. Optimize Quechers metodu örnekleri ön muamele etmek için kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrileri 10-1000µg/L aralığında bulunmuştur. Elde edilen korelasyon katsayıları 0.9845'den yüksek

bulunmuştur. 15 organofosforlu pestisit için 3 konsantrasyon seviyesinde istatistiksel geri kazanım değerleri %70-115.9,  $RSD_r < \%19.7$  ve  $RSD_R < \%19.5$  bulunmuştur. Sonuçlar meyve ve sebzelerde organofosforlu pestisitlerin rutin kantitatif analizi için APGC-QTOF-MS'in potansiyel olduğunu göstermiştir.

Meyve ve sebzelerde çoklu kalıntı analizlerini gerçekleştirmek için LC-MS/MS (sıvı kromatografisi-tandem kütle spektrometresi) ve GC-MS (gaz kromatografisi cihazı-kütle spektrometresi) kullanılarak kolay, basit, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli olarak tanımlanan Quechers metodu ile kollobratif çalışma gerçekleştirmiştir. 20 pestisit 3 matrikste (üzüm, marul, portakal), 10-1000ng/g kalibrasyon aralığında, 3 spike seviyesinde çalışma yapılmıştır. 7 ülkeden 13 laboratuvar çalışmaya katılmıştır. Quechers yöntemi 3 ana basamaktan oluşmaktadır: (1) 15g 50ml'lik santrifüj tüpündeki homojenize örnek üzerine %1 asetik asit içeren 5mL asetonitril eklendikten sonra 6g  $MgSO_4$  ve 1.5 g NaOAc (sodyum asetat) eklenmiş, tüp çalkalanmış ve santrifüj edilmiştir; (2)Ekstrakt kısmı (200mg/mL) 3:1 oranında  $MgSO_4$ -primer sekonder amin (PSA) ile karıştırılmış ve santrifüj edilmiştir; Son ekstrakt GC-MS ve LC-MS/MS ile analiz edilmiştir. Çalışma sonucunda %geri kazanım ve % tekrarüretilebilirlik standart sapması ( $\%RSD_R$ ) hesaplanmıştır. Sonuçlar bu metodun meyve ve sebzelerde çoklu pestisit kalıntılarını izlemek için uygun olduğunu göstermiştir (Lehotay, 2007).

Abdulra'uf ve ark. (2019), Kwara eyaletinde markette satılan domatesteki cypermethrin ve pendimethalin seviyelerini araştırmışlardır. Analizi Quechers metodu ve ultra viole (UV) dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) ile gerçekleştirmişlerdir. Metot validasyonu sırasında korelasyon katsayısını 0.999'dan büyük bulmuşlardır. Ortalama geri kazanımın %2.74-9.03 relatif standart sapma ile %75.6-%111 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Sonuçlar analiz örneklerindeki cypermethrin miktarının izin verilen maksimum kalıntı limitinin altında olduğunu göstermiştir.

Boes ve ark. (2015), maruldaki 18 pestisit kalıntısının belirlenmesi için metodu değerlendirmişlerdir. Pestisit kalıntıları Quechers metodu ekstrakte edilmiş

ve GC-MS ile analiz edilmiştir. 10g örnek 10mL asetonitril eklendikten sonra 1dk karıştırılmış sonra üzerine 6g MgSO<sub>4</sub> ve 1,5 g sodium asetat içeren tuz eklenmiştir. Örnek iyice karıştırıldıktan sonra 5000rpm’de 2dk santrifüj edilmiştir. Elde edilen ekstrakta, 1mL’si için 150mg MgSO<sub>4</sub>, 50mg PSA, 50 mg C18, 7,5mg GCB (grafitize karbon) santrifüj tüpüne eklenmiştir. 30sn vortekslelendikten sonra 2dk santrifüj edilmiş ve elde edilen son ekstrakttan örnek vialine alınarak GC-MS’te analiz edilmiştir. Marul örneklerinde optimum analitik koşullar (geri kazanım, tekrarlanabilirlik, ölçüm limiti (LOQ) ve matriks etkisi) değerlendirilmiştir. Matriks uyumlu standartların kullanımı ile organoklorlu pestisitler için ortalama geri kazanım %70-120 ve %RSD<15 tespit edilmiştir.

Algharibeh ve AlFararjeh (2019), Ürdün’de üretilen 158 meyve ve sebze örneklerinde Quechers ekstraksiyon metodu ve LC-MS/MS cihazı ile çoklu kalıntı analiz tekniğini kullanarak pestisit kalıntısını araştırmışlardır. Kalibrasyonlarda matriks uyumlu kalibrasyon kullanmışlar ve metot validasyonu için geri kazanım ve tekrarlanabilirlik çalışmaları yapmışlardır. LOD ve LOQ değerlerini belirlemişler ve 0.01, 0.02 ve 0.1 µg/g düzeyinde salatalık örneğinde geri kazanım deneylerini gerçekleştirmişlerdir. 6 noktalı kalibrasyon eğrisinden doğrusallığı  $R^2 \geq 0.99$ , geri kazanımları 0.01 µg/g düzeyinde %78.7-118.7 (RSD %2.1-17.2 arasında), 0.02 µg/g düzeyinde %70.5-119.3 (RSD %1.3-17.2 arasında), 0.1 µg/g düzeyinde %70-117.8 (RSD %2-6.8 arasında) belirlemişlerdir. Analiz sonucunda 73 örnekte (%46) pestisit kalıntısı tespit etmemişler ve 85 örnekte (%54) pestisit kalıntısına rastlamışlardır. Analiz edilen örnekler arasında 34 (%22)’ünün maksimum kalıntı seviyesinin üzerinde, 51 (%32)’sinin maksimum kalıntı seviyesi (MRL) altında kalıntı içerdiğini bulmuşlardır. Bulunan kalıntıların çoğuna tatlı biber, şeftali ve kayısı örneklerinde rastlamışlardır. Sadece kavun örneklerinde kalıntı olmadığını belirtmişlerdir.

Çalışmada, “hızlı, basit, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli” (Quechers) metodu, meyve ve sebzelerde çoklu pestisit kalıntı analizlerinde ekstraksiyon için asetonitrilden yerine etil asetat (EtOAc) kullanılarak modifiye edilmiştir. Etil asetat,

ECD ve NPD’li gaz kromatografisi için asetonitrilden daha uygun olduğunu belirtmişlerdir. 30g öğütülmüş örnek, 5g NaHCO<sub>3</sub>, 30g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60mL etil asetat karıştırıcıda karıştırılır. Santrifüj basamağından sonra, kalan suyun tutulması ve clean up, MgSO<sub>4</sub> ve PSA’lı dispersive katı faz ekstraksiyonu (dispersive-SPE) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. GC-ECD ve GC-NPD ile 24 adet pestisit analizi gerçekleştirilmiştir. Domates, elma ve dondurulmuş yeşil fasulye kullanılarak 0.05, 0.5 ve 5mg/kg seviyesinde metot valide edilmiştir. 22 analit için, geri kazanımlar 3 ürün için %93’ün üzerinde, relatif standart sapma %10’un üzerinde bulunmuştur (Aysal ve ark, 2007).

Bolat ve Tiryaki (2019), çalışmalarında Quechers metodu kullanılarak domateslerdeki emamectin-benzoate, penconazole ve imidacloprid pestisitlerini hesaplamışlardır. Domatesler 2 geleneksel, 2 entegre zararlı yönetimi yetiştirme alanlarından hasat edilmiştir. Pestisit eklenmiş ve tarladan toplanmış domateslerin analizi Quechers metodu ile gerçekleştirilmiştir. Örnekler LC-MS/MS cihazında analiz edilmiştir. Geri kazanım %107.12, RSD %17.96 bulunmuştur. SANCO/12571/2013’e göre geri kazanımın %60-140, tekrarlanabilirlik değeri RSD’nin %20’nin altında olduğu belirtilmiştir.

Prodhan ve ark. (2015), kavunda hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli ekstraksiyon metoduyla LC-MS/MS cihazı ile 7 insektisit (chlorpyrifos, dimethoate, deltamethrin, thiamethoxam, thiacloprid, pirimicarb ve indoxacarb) ve 3 fungusit (azoxystrobin, fluopicolide ve propamocarb hydrochloride) hesaplanması için kesin, hızlı ve etkili bir metot geliştirmişler ve metodun doğruluk, kesinlik, doğrusallık, tespit limiti (LOD) ve ölçüm limiti (LOQ) değerlendirerek valide etmişlerdir. Seçilen pestisitlerin ortalama geri kazanımını, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2 mg/kg dört kuvvetlendirme seviyesinde,  $RSD_r \leq 6\%$  ile, %82-106 arasında bulmuşlardır. Matriks uyumlu kalibrasyon kullanılarak seçilen pestisitlerin korelasyon katsayısı  $R^2 \geq 0.997$  bulunmuştur. Tüm analitler için LOD değeri 0.001-0.003mg/kg arasında, LOQ 0.01 mg/kg belirlenmiştir. Bu metot farklı marketlerden toplanan 122 taze kavun örneği analizinde kullanılmış ve 32 tanesinin



pestisit kalıntısı içerdiği bulunmuştur. Örneklerin hiçbirinde kalıntı seviyesi Avrupa Birliği MRL değerinin üzerinde bulunmamıştır. En çok tespit edilen pestisitler fluopicolide ve thiamethoxam olmuştur.

Cajka ve ark. (2012), yeşil ve siyah çaydan 135 adet pestisit kalıntısının gaz kromatografisi kütle spektrometresi ile daha etkili analiz edilebilmesi için geliştirdikleri yöntemi valide etmişlerdir. Siyah ve yeşil çaydan pestisit kalıntılarının ekstraksiyonunu Quechers bazlı ekstraksiyon ile gerçekleştirdikten sonra temizleme tekniği olarak kendi geliştirdikleri sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE) tekniğini kullanmışlardır. Siyah ve yeşil çay örneklerini 3 farklı konsantrasyonda (0,01, 0,1 ve 1 mg/kg) kuvvetlendirmişler ve her bir konsantrasyonda 6 tekrarlı çalışma yapmışlardır. Analiz ettikleri pestisitlerin çoğunda (125 adet) RSD değerleri  $\leq$  %20 olmak üzere ortalama geri kazanım değerlerini %70-120 arasında bulmuşlardır. Geliştirdikleri metodun, her üç düzeyindeki metod performans kriterlerinin SANCO/12495/2011 dokümanının kriterlerini sağladığını belirtmişlerdir.

Sauza ve ark. (2016), üzüm suyunda 25 pestisit hesaplanması için sıvı kromatografisi kütle spektrometresi tanımlanmıştır. Metod pestisitlerin eş zamanlı hesaplanması için INMETRO (Ulusal Nitelikli Metroloji ve Teknoloji Enstitüsü)'ya göre optimize edilmiş ve valide edilmiştir ve Brezilya 'da üzüm kültüründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Metod Queches metodolojisine dayanmaktadır. Örnek hazırlamak için istatistiksel olarak geri kazanımları ve varyasyon katsayıları mevcut olan iki metodu AOAC Official Method 2007.01 ve Standard Method EN 15662 kullanmışlardır. Temiz üzüm suyu örneklerine 0.005 mg/L ve 2mg/L konsantrasyonda olacak şekilde standart pestisit eklenerek geri kazanımlar sırasıyla %101 ve %112, ortalama varyasyon katsayıları %16 ve %11 bulunmuştur.

Stachniuk ve ark. (2017), çalışmalarını taze ve dondurulmuş meyve ve sebzelerin pestisit kalıntı miktarlarını değerlendirmek yapmışlar, ürünleri Polonyalı çiftçilerden satın almışlar ve çoklu metodun etkinliği pestistlerin toplam sayısına

göre gıda örneklerinde tespit edilen pestisitlerin oranı olarak tanımlanmıştır. 144 örnek (siyah kuş üzümü, kırmızı kuş üzümü, ahududu, kiraz, çilek, böğürtlen, karnıbahar ve brokoli) modifiye Quechers metodu ile ekstrakte edilerek LC-MS/MS ile 60 pestisit analiz edilmiştir. Quechers ekstraksiyonu, matriks uyumlu kalibrasyon ve dinamik çoklu reaksiyon izleme (MRM metodu) kullanılmıştır. 46 örnekte genel olarak insektisit ve fungisit olan 15 kalıntı tespit edilmiştir. MRL üzerinde olan kalıntılı örnek yüzdesi %15, MRL altında olan %17 bulunmuştur. 13 örneğin birden fazla pestisit içerdiğini tespit etmişlerdir. Pestisit kalıntısının örneklerdeki sıklığı siyah üzüm (%50), brokoli (%36.4), ahududu (%29) ve kırmızı kuş üzümü (%21.8) bulunmuştur. En çok tespit edilen pestisitler carbendazim ve acetamiprid olmuştur.

Tiryaki (2016), çalışmasında iki çeşit elma örneklerine (Golden Delicious ve Starking Delicious) 4 pestisiti (chlorpyrifos, dimethoate, indoxacarb ve imidachloprid) 0.1 MRL, 1.0 MRL, 10 MRL seviyesinde ekleyerek Quechers metodu ekstraksiyonu ve LC-MS/MS cihazı kullanarak valide etmiştir. Matriks etkisi, t testine göre, her iki örnek matriksinde chlorpyrifos için önemsiz, ama dimethoate, indoxacarb ve imidachloprid için önemli bulunmuştur. Bu yüzden matriks etkisini dengelemek için matiks uyumlu kalibrasyon kullanmış ve miktar hesaplamalarını bu kalibrasyona göre gerçekleştirmiştir. Metodun geri kazanımını %90.15 (relatif standart sapma %13.27 (n=330) ile) bulmuştur. Analitlerin tespit limitini hesaplamışlar ve geri kazanım, kesinlik, doğruluk ve doğrusallık gibi diğer metod validasyon parametrelerini gerekli aralıklar içinde bulmuşlardır.

Anastassiades ve ark. (2003) tarafından yayınlanmış metod, meyve ve sebzelerde farklı yapıdaki yüksek sayıda pestisit farklı matrikslerde analiz edilmelerine olanak sağlayan hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli ekstraksiyon metodu olarak tanımlanmıştır. Orijinal Quechers metodu ile sınırlı sayıda GC uyumlu pestisit analiz edilebilmesine rağmen metodun bu orijinal versiyonu düzinelerce farklı ürün grubunda yüzlerce pestisit analizinde kullanılmıştır. Daha sonraki yıllarda, yapılan ileri çalışmalarda metodun bu

versiyonunda bazı pestisitlerin daha düşük stabilite gösterdiği ve/veya geri kazanım verimlerinin pH'ya bağımlı olduğu ortaya konmuştur. Quechers yaklaşımını ortaya koyan ekip tarafından, ekstraksiyon sırasında pH'nın 3-5 seviyelerinde tutulmasının, pH'ya duyarlı bazı pestisitler için (örn: pymetrozine, imazalil, thiabendazole) matriks yapısından bağımsız olarak kabul edilebilir geri kazanım (> % 70) elde edilebilmesi için en uygun dengeyi sağladığı ortaya konmuştur. Bu noktada, orijinal metodu ortaya koyan ekibin iki üyesi, Anastassiades ve Lehotay, farklı modifikasyonlar üzerinde çalışmaya yönelmişler. Lehotay ve ark. (2005) nispeten kuvvetli asetat tamponlama koşulları kullanarak metodu modifiye etmişlerdir. Bu metot kullanılarak kolobratif çalışma yapılmış ve valide edilmiştir (Lehotay, 2007). Daha sonra Lehotay ve ark. (2005) ortaya koyduğu asetat tamponlama versiyonu "AOAC Official Method 2007.01" olarak kabul edilmiştir. Bu metot birçok çalışmada çoklu pestisit analizlerinde kullanılmıştır.

Kırış ve ark. (2013), domateste 112 pestisit GC-MS/MS ile hesaplanabilmesi için çoklu kalıntı metodunu 10ng/g be 50ng/g konsantrasyonlarında Quechers metodu (AOAC 2007.01) kullanarak SANCO/12495/2011 dökümanına göre valide etmişler ve metot validasyonunu doğrusalılık, doğruluk (gerçeklik ve kesinlik), ölçüm limiti parametrelerini belirleyerek gerçekleştirmişlerdir. Doğrusallık için  $R^2 \geq 0.99$  bulmuşlar, metot performans kriterini karşılayan en düşük miktar olan 10ng/g LOQ kabul etmişler, geri kazanım değerlerini %70-120 arasında bulmuşlar. Çalışmayı 3 analist ve 2 ayda gerçekleştirmişler, metot kesinliği için tekrarlanabilirlik ve laboratuvar içi tekrarüretilebilirlik verilerini değerlendirmişler ve relatif standart sapma değerlerini tüm pestisitler için %20'nin altında bulmuşlardır.

Banerjee ve ark. (2007),  $\leq 25$ ng/g konsantrasyonda, üzümelerde 82 pestisit çoklu kalıntı metodunun validasyonunu yapmışlardır. Solvent etkinliği için etil asetat ve asetonitrilin ekstraksiyon etkinliğini değerlendirmişlerdir. Etil asetatı örnek-solvent oranı 1:1 ve 1.2 (kütle/hacim) olacak şekilde kullanmışlar ve sonuçları karşılaştırmışlardır. Asetonitril ekstraksiyonu için Quechers ekstraksiyon

metodunu kullanmışlardır. 10g sodyum sülfatla karıştırılmış 10g örneği 10mL etil asetat ile ekstrakte etmişler, Ayırıcı SPE ile temizleme işleminden sonra LC-MS/MS cihazında analiz etmişlerdir. 25g sodyum sülfatla karıştırılmış 25g örneği 25mL etil asetat ile ekstrakte ederek aynı etil asetat ekstraksiyon yöntemini gerçekleştirmişlerdir. Ekstraksiyonda kullanılan örnek miktarı ve etil asetat miktarının analiz kesinliğini ve doğruluğunu etkilemediğini ve sonuçların istatistiksel olarak Quechers metoduna benzer olduğunu belirtmişlerdir. Çoğu pestisit için LOQ değerlerinin %70-120 geri kazanımla <10ng/g olduğunu ve metodun üzüm için tipik çoklu kalıntı analiz metotlarına alternatif olarak tercih edilebileceğini belirtmişlerdir.

Banerjee ve ark. (2009),  $\leq 10\text{ng/g}$  konsantrasyonda, mangoda 87 pestisit için çoklu kalıntı metodunu LC-MS/MS cihazında optimize etmişler ve validasyonunu yapmışlardır. Metot; 10 mL etil asetatlı 10 g mango örneği (+10mL su+1 g sodyum asetat+10g sodyum sülfat) ekstraksiyonunu, 50mg PSA (primer sekonder amin), 25mg GCB (grafitize karbon), 150mg susuz sodyum sülfat içeren dispersive SPE ile clean up ve MRM modlu LC-MS/MS ile sonuç hesaplama aşamasını içermiştir. Clean up olmayan direk analizde test örneklerinin çoğunun LC-MS/MS cihazının bir parçası olan ESI probu üzerinde iyonizasyonda önemli baskılama yaptığı, ancak PSA-GCB olan clean up yapıldığında matriksten kaynaklı sinyal baskılamalarında önemli azalma olduğunu, clean up yapılmış ekstrakttaki sinyallerin solvent standartlarındaki ile eşdeğer olduğunu belirtmişlerdir. PSA'nın florosil ile yer değiştirmesinin eşdeğer temizleme etkileri verdiğini, ölçüm belirsizliklerinin düşük olduğunu, tüm pestisitler için %70-120 geri kazanımla  $\text{LOQ} < 10\text{ng/g}$  olduğunu belirtmişler ve mevcut çoklu kalıntı analiz metotlarına alternatif olarak etkili, hassas, ucuz ve güvenli bir metot olarak tercih edilebileceğini belirtmişlerdir.

Belmonte Valles ve ark. (2012), chlorothalonil kimyasal yapısının pırasa, sarımsak gibi bazı sebzelerde hesaplama zorluklarına neden olduğunu, bu zorlukların matriksteki doğal bileşenlerle yüksek etkileşim sonucu, genel olarak kullanılan çoklu kalıntı metotlarının kullanılmasıyla düşük geri kazanımlar elde

edilmesi ile ilgili olduğunu belirtmişlerdir. Bu eksikliklerin meyve ve sebzelerde pestisit kalıntıları için yeterlilik testlerinde belirtildiği ve ırsada cjhlorothalonil için %50 civarında yanlış negatif incelendiği belirtilmiştir. Çalışmalarında GC-MS/MS cihazında hem EI (elektron çarpma iyonlaşması) hem de NCI (negatif kimyasal iyonlaşma) modunda chlorothalonil hesaplanmasında yeterliliklerini karşılaştırmak için üç metodu değerlendirmişler. Dutch mini-Luke ekstraksiyon metodu için, 200mL'lik santrifüj tüpüne homojenize 5g örnek tartıp üzerine 10mL aseton ve 3g NaCl ekleyerek karıştırıp 30 s homojenize etmişler, üzerine 20L petrol eteri-diklorometan (1:1) karışımı ekleyip 30s daha karıştırmışlar. Ekstraktı 4000rpm'de 5dakika santrifüj edip sıvı kısımdan 10mL ekstraktı test tüpüne alıp kuruyana kadar evapore etmişler ve 2mL etil asetat-isooktan (1:9) karışımı ile seyreltmışler. Etil asetat ekstraksiyonu için, 200mL'lik santrifüj tüpüne homojenize 10g örnek tartıp üzerine 10mL etil asetat ekleyip tüpü 3s el ile çalkalamışlar sonra 1.5g NaCl ve 8g MgSO<sub>4</sub> ekleyerek otomatik ekstraktörde 15 dakika karıştırmışlar. Ekstraktı 3700rpm'de 5dakika santrifüj etmişler. Ekstraktı GC/-MS/MS'e etmişler. Ek olarak, etil asetat metodunun modifikasyonu uygulanmış bunun için ekstraksiyon solventi a) GC enjeksiyonu öncesi son ekstrakta 2µL sülfirik asit (1M) veya b) ekstraksiyon yöntemi öncesi ekstraksiyon solventine (etil asetat) 100µL sülfirik asit ekleme ile asitlendirilmiştir. Asitli ve asitsiz üç yöntemi değerlendirmişlerdir. Etil asetat metodu için korelasyon katsayısı R<sup>2</sup>, 0.978-0.999 arasında; etil asetat+asit metodu için korelasyon katsayısı 0.990-0.999 arasında; Dutch mini-Luke metodu için korelasyon katsayısı 0.990-0.998 arasında değişmiştir. En iyi geri kazanımları %100-120 aralığında %20'nin altında relatif standart sapma ile Dutch mini-Luke metodundan elde etmişlerdir. Ayrıca, sonuçların karşılaştırılmasını kolaylaştırmak için deneylerde domates matriksi de kullanmışlardır. NCI, EI'dan 5-10 kat daha düşük tespit limiti göstermiştir. Her iki durumda da tespit limiti 10µg/kg altında bulunmuştur. Hedeflenen optimal metot iyi sonuçlarla pırasa ve sarımsakta chlorothalonil hesaplanması için uygulanmıştır.

Rajski ve ark. (2013), yeşil çayda pestisit kalıntılarını ekstrakte etmek için karşılaştırmak ve iyi metodu seçmeyi amaçlamışlar. 86 pestisit ile yaptıkları çalışmalarında Quechers, etil asetat ve miniLuke metodunu karşılaştırmışlar. Matriks karmaşıklığı nedeniyle örnekleri 5 kat seyreltmışler ve analizleri GC-MS/MS ve LC-MS/MS cihazlarında gerçekleştirmişler. En iyi sonucu Quechers metodundan elde etmişler. Geri kazanım çalışmalarında, miniLuke metodunda 54 (toplam sayını %63'ü), etil asetat metodu ile 31 (toplam sayının %36'sı) iken; Quechers metodunun ile 75 bileşen (toplam sayının %87'si) analizinde %70-120 arası geri kazanımla en yüksek performansı gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, matriks bileşenleri ile en az etkileşimin Quechers ekstraktlarında olduğunu, üç metodun da çok iyi kesinlik sağladığını belirtmişlerdir.

Oliva ve ark. (1999), üzüm, şıra ve şarapta bir insektisit (chlorpyrifos) ve dört fungusit (penconazole, fenarimol, vinclozolin ve metalaxyl) kalıntı seviyelerinin belirlenmesi için gaz kromatografini kullanmışlardır. Aseton-diklorometan (1:1) karışımı ile ekstrakte edilen matriks filtrelenmiş ve konsantre edilmiştir. Chlorpyrifos, penconazole, fenarimol ve vinclozolin için ECD (Electron-capture detection) dedektör, metalaxyl için seçici iyon modunda (SİM) MS (mass-selective dedection) dedektör kullanmışlar. İlgili kromatogram alanında girişim olmadığından cleanup (temizleme) gerekli görülmemiştir. Her iki dedektörün doğrusallığı, 0.02-2ng/μL aralığında, kontrol edilmiştir. Tüm durumlarda, korelasyon katsayısı aynı veya 0.997'nin üstünde olduğunu, üzüm, şıra ve şarapta 0.1-1 mg/kg arası seviyede geri kazanımların %78-101 arasında değiştiğini, tespit limitinin metalaxyl için 0.01mg/kg ve vinclozolin için 0.001mg/kg olduğunu bildirmişlerdir.

#### 2.2.7.2. Gıda İşleme Çalışmalarında Pestisitlerdeki Değişimler

Fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik metotları içeren gıda işleme, ham tarım ürünlerini gıdaya dönüştürmek için kullanılmaktadır(Kaushik ve ark., 2009; Kong ve ark., 2012). Gıdadaki pestisit yapısı ve seviyesi gıda işleme sırasında

değişebileceğinden ürünlerden pestisitleri uzaklaştırmak için en etkili metotları belirlemek endüstride önemlidir.

Pestisitler hidrofilik (suda çözünebilen) veya hidrofobik (suda çözünmeyen) olarak da sınıflandırılabilir. Gıdada çözünmeyen kirleticiler insan sağlığı için tehdit oluştururken ürünlerin yüzeyindeki çözünebilen kirleticiler su ile kolayca uzaklaştırılabilir. Çözünmeyen yüzey pestisitlerine ilaveten gıdaların içi kısmında bulunan pestisit kalıntıları, yıkamadan sonra da uzaklaştırılmaları zordur. Gıda işlemenin (yıkama, kabuk soyma, kaynatma ve meyve suyu yapımını içerir) gıdadaki pestisit kalıntı seviyelerini azalttığına dair çeşitli çalışmalar raporlanmıştır (Aguilera ve ark., 2014; Han ve ark., 2013a; Lopez ve ark., 2013).

Radwan ve ark. (2005)'in yaptığı çalışmada profenofos belli hızda tarlada yetişen biber ve patlıcan üzerine püskürtülmüştür. Meyve örnekleri uygulamadan sonra 1 saat-14 gün arasında toplanmış ve pestisit içeriğini belirlemek ve profenofosun dağılma hızını belirlemek için analiz edilmiştir. İlaçlanmış sebzelerden bu kalıntının uzaklaşması üzerine evde işleme yöntemlerinin ve farklı yıkama çözeltilerinin etkisi araştırılmıştır. Profenofos kalıntı miktarı gaz kromatografisi ile belirlenmiştir. Sonuçlar, tüketilebilir güvenli sürenin, tatlı biberde 10gün, acı biberde ve patlıcanda 14gün olduğunu göstermiştir. Acı biber, tatlı biber ve patlıcanda, sırasıyla, profenofos'un kaybolması, 1. dereceden reaksiyon kinetiğine göre 0.38, 0.40, 0.35 gün<sup>-1</sup> hızlarda olmuştur. Yarı ömürleri ( $t_{1/2}$ ) 1.84, 1.74, 1.96 gün olarak bulunmuştur. Ayrıca sonuçlar; musluk suyu, potasyum permanganat ve asetik asit çözeltilisinin acı ve tatlı biberlerde profenofos kalıntısının çoğunun uzaklaştığını göstermiştir. Patlıcanda, sabun ve asetik asit çözeltileri ile yıkandıktan sonra tespit edilebilir kalıntı bulunmamıştır. Genel olarak tüm test edilen yıkama çözeltileri ile iki biber çeşidinde uzaklaşan kalıntı miktarı yüzdesinin yüksek olduğu görülmüştür. Biber ve patlıcanın haşlanması ve kızartılması sonucu büyük bir azalma olduğu ve profenofosun nerdeyse tamamının uzaklaştığı belirtilmiştir. Ayrıca acı biberin 1 hafta ve 2 hafta sonra toplanması sonucu sırasıyla %92.58 ve %95.61 uzaklaşma olmuştur.

Chavarri ve ark. (2005) kalıntı üzerine ticari işlem etkisini araştırmak için domates, biber, kuşkonmaz, ıspanak ve şeftali örneklerini 3 insektisit (acephate, chlorpyrifos ve cypermetrin), 3 etilen bisdithiokarbamat fungisiti (mancozeb, maneb, propineb) ve tetrametildithiokarbamat fungisiti thiram'a maruz bırakmışlardır. Çoğu durumlarda konserve işleminde meyve sebze, özellikle yıkama, haşlama, kabuk soyma ve pişirme işlemlerinden geçtiği için son üründe kalıntı seviyelerinde basamaksal bir azalış olmuştur. Sonuçlar, şeftaliler hariç, diğerlerinde yıkama ve haşlamanın, birlikte %50'den fazla kayba neden olduğunu göstermiştir. Etilenbisdithiokarbamatların (EBDCs) yıkamayı takiben sıcak su haşlamasıyla domates ve ıspanaktan tamamen uzaklaştığını belirtmişlerdir. Konserve işleminin tüm aşamasında uzaklaşan pestisitlerin toplam miktarını çoğu üründe %90-100 arasında bulmuşlardır. Üretilen konserve ürünlerin 3 ay depolanması sırasında kalıntıların kaybolduğunu, biberde chlorpyrifosun %61'inin kaldığını, Acephate'in şeftalide şaşırtıcı bir kararlılık gösterdiğini ve 2 yıl depolama sonrasında bile kalıntının %11'inin hala mevcut olduğunu belirtmişlerdir.

Chavarri ve ark. (2004), hasattan sonra tarım ürünlerinde 6 insektisit (organoklorlu, organofosforlu ve pyretroid) ve 4 dithiokarbamat fungisitinin kalıp kalmadığını belirlemek için kalıntı miktarı üzerine ticari işlemin etkisini araştırmışlardır. Maksimum kalıntı seviyelerinin altında kalıntı içeren kontrollü tarla denemelerinden sonra, domatesten lindan ve enginar da acephate hariç, spreylenmiş domates, kırmızı biber, kuşkonmaz, ıspanak, enginar ve şeftalileri hasat etmişlerdir. Ticari işlem uygulamalarının son ürünün kalıntı seviyesinde çok miktarda azalmalara neden olduğunu; yıkama işleminin, domatesten tüm lindan, chlorpyrifos ve cypermethrin'i uzaklaştırdığını; biberin odun ateşinde kızartılması sırasında chlorpyrifos kalıntısının %67 azaldığını, arkasından kabuk soyma işlemi ile kalan pestisitlerin de uzaklaştığını, kuşkonmazın kabuk soyma ve haşlama işlemine tabi tutulması ile chlorpyrifos konsantrasyonunun tespit edilemeyen seviyeye kadar düştüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca acephate kalıntısının, diğer kalıntıların parçalandığı son ısıl işleme kadar, peş peşe gelen işlem basamaklarında parçalanmadan kaldığını bildirmişlerdir.



Sonchieu ve ark. (2008), domates hastalıklarının kontrolü için kullanılan bir fungusit olan maneb kalıntısı üzerine domates çeşidi Roma VF meyvesinde yıkama ve kabuk soyma işlemlerinin etkilerini incelemek için kolorimetrik metot kullanmışlardır. Meyveleri 14 günden fazla atmosferik ortamda depolamışlar ve kabuk soyma işleminin yıkama işleminden daha fazla kalıntıyı uzaklaştığını ve atmosferik ortamda depolamanın kalıntının toplam başlangıç miktarını %56-72 azalttığını bildirmişlerdir. Hasat edilmiş domatesteki maneb kalıntısının depolama sırasında miktarsal olarak daha az parçalandığını tespit etmişlerdir.

Guardio-Rubio ve ark. (2008), yaptığı çalışmada zeytinyağı değirmeninde zeytinlerin yıkanmasının, pestisit kalıntılarının özellikle kontamine toprak ile temas sebebi ile veya uygulama sırasındaki kontaminasyondan dolayı, zeytindeki herbisitlerin uzaklaştırılmasına yardımcı olabileceği düşünerek yıkama döngüsü boyunca yıkamanın etkinliğini araştırmışlardır. Hasattan sonra zeytinde diuron, oxyfluorfen, terbuthylazine ve endosulfan ( $\alpha$  ve  $\beta$  izomeri), aynı zamanda parçalanma ürünü endosulfan sulfatı bulmuşlardır. Yıkama periyodunun, başlangıçtaki diuron, terbuthyl azine ve oxyfluorfen kalıntıları zeytinden etkin bir şekilde uzaklaştırıldığını ancak suyun pestisit kalıntı (özellikle diuron ve terbuthylazine) kontaminasyonunun artması nedeni ile yıkama adımının veriminin düştüğünü bildirmişlerdir.

Guardio Rubio ve ark (2006) zeytinde ve zeytin yağında pestisit kalıntısı üzerine zeytinyağı üretimindeki başlangıç adımlarının (hasat ve yıkama) etkisini araştırmışlardır. Analizleri, GC- MS/MS cihazında gerçekleştirmişler, zeytinde ve zeytin yağında sıklıkla bulunan kalıntıların endosulfan sülfat ve 2 herbisit (diuron ve terbuthylazine) olduğunu bildirmişlerdir. Zeytinde bulunan herbisit konsantrasyonu üzerine hasat yönteminin kesin bir etkiye sahip olduğunu, ağaçtan düştükten sonra yerden hasat edilen zeytinlerin %16'sında diuron ve %48'inde terbuthylazine için bulunan miktarın maksimum MRL'den daha yüksek bulunduğunu; ancak direk ağaçtan hasat edilen zeytinlerde diuron miktarının MRL'den daha yüksek miktarda bulunmadığını ve terbuthylazine pestisitinin de örneklerin sadece %10'unda bulunduğunu belirtmişlerdir. Zeytin değirmenlerinde

rutin olarak yapılan yıkama aşamasının topraktan toplanan zeytinlerdeki herbisit kontaminasyonunu etkin olarak uzaklaştırdığını, bununla birlikte, yıkamadan sonra bile, yerden toplanan zeytinlerden elde edilen zeytinyağında herbisit kalıntı konsantrasyonunun ağaçtan toplanan zeytinden elde edilenden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Lentza-Rizos ve ark. (2006), alkali ile muamale ve güneşte kurutma (işlem1) ile sadece güneşte kurutma işlemi (işlem 2) sonucu elde edilen kuru üzümler, taze ve yıkanmış üzümler üzerine kalıntı miktarı değişimini değerlendirmek için çalışma yapmışlar. QUADRIS 25% SC'yi arka arkaya 2 yıl iyi tarım uygulamalarına göre çekirdekli ve çekirdeksiz türe uygulamışlar. Örnekleri son uygulamadan sonra 0, 15 ve 21. gün toplamışlar ve elektron yakalayıcı dedektörlü gaz kromatografisi cihazında analiz etmişlerdir. Geri kazanımları taze üzümler için  $86 \pm 12$ , kuru üzümler için  $99 \pm 15$  bulmuşlardır. Üzümlerdeki kalıntı miktarını 0.49-1.84 mg/kg bulmuşlardır ve yıkama işleminin kalıntının %75'ini uzaklaştırdığını bildirmişlerdir. Çekirdeksiz üzümde elde edilen kuru üzümdeki kalıntı miktarını 0.51-1.49 mg/kg (işlem 1) ve 1.42-2.08 mg/kg (işlem 2) olarak bulmuşlardır.

Öztekin ve Başoğlu (2007), zirai mücadele teknik talimatında önerilen doz ve bu dozun 2 katı doz ile şeftali ağaçlarını ilaçlamışlar, ilaçlı şeftalilerden meyve suyu yaparak, meyve suyu işleme basamaklarındaki kalıntı (diazinon) miktarının hangi düzeyde azaldığını tespit etmişlerdir. Kalıntı analizlerinin yapılmasında GC/MSD kullanarak meyve suyu işleme teknolojisi ile diazinon kalıntılarının %99 düzeyinde azaldığını tespit etmişlerdir.

Tağa ve Bilgin (2008), Ege ve Akdeniz Bölgelerinde yetiştirilen mandalina, portakal ve limondan oluşan toplam 210 narenciye numunesinin pestisit kalıntı düzeylerini (organik klorlu, organik fosforlu ile organik klorlu ve fosforlu pestisitlerden oluşan 107 adet pestisit) araştırmışlardır. Araştırma sonunda 105 numunede (%50) en az 1 adet pestisit kalıntısına rastlamışlar ve 5 adet numunede

(%2,4) Türk Gıda Kodeksi (TGK) ve Avrupa Birliği(AB) Maksimum Kalıntı Limitleri (MRLs)'nin üzerinde kalıntı tespit etmişlerdir.

Kumari (2008), kalıntı miktarı değişimi üzerine farklı evde işleme işlemlerinin (yıkama, kaynatma/pişirme) etkisini değerlendirmiş ve kalıntı seviyelerini belirlemek için işlenmemiş ve işlenmiş 3 sebze de yani patlıcan, karnabahar ve bamyada organoklorlular (OC), sentetik pyretroidler (SP), organofosforlular (OP) ve karbamatlıların kalıntı seviyelerini belirlemiştir. Örnekleri farklı zaman aralıklarında yerel marketlerden almışlar ve kalıntı seviyelerini kapiler kolonun kullanıldığı ECD (elektron yakalama dedektörü) ve NPD (azot fosfor dedektörü) dedektörlü gaz kromatografi (GC) cihazı kullanarak çoklu kalıntı metodu ile belirlemişlerdir. 3 sebze de kalıntı seviyesini yıkama işleminin %20-77, kaynatma işleminin %32-100 azalttığını; yıkama ile organofosforlu pestisitlerin azalma oranını, maksimum, patlıcanda %77, karnabaharda %74 ve bamyada %50 olarak bulmuşlardır. Aynı zamanda kaynatma işleminin etkisini incelemişler ve kaynatma işlemi ile organofosforlu pestisitlerin patlıcanda %100, karnabaharda %92, bamyada %75 azaldığını tespit etmişlerdir. Kalıntının uzaklaştırılmasında kaynatmanın yıkamadan daha etkili olduğu bildirmişlerdir.

Pappas ve ark. (2003) ağaçlardan toplanan limon ve elmadaki parathion methyl parçalanmasını, bu meyvelerin soğuk odada depolanması sırasında ve meyve suyu üretimi sırasında incelemişlerdir. Pestisitleri tavsiye edilen uygulama prosedürüne göre ağaçlara uygulamışlardır. Elmalara tek uygulama yapmışlar ve bu uygulamada içerisinde 40g aktif madde/100litre olduğunu bildirmişlerdir. Kalıntı miktarını gaz kromatografik metotla hesaplamışlar ve elma ve limonda parathion methyl için geri kazanım oranını %85-108 ve tespit limitini 0.004mg/kg olarak bulmuşlardır. Parathion methyl'in ağaçlar üzerindeki yarılanma ömrünü elmalarda 7 gün, limonlarda 5 gün olarak belirtmişlerdir. Limonların yüksek asitliğinin parathion methyl'in parçalanmasını etkilemediğini bulmuşlardır. Hem

elmadan hem limondan meyve suyu ürettiklerinde parathion methyl kalıntısını elma suyunda bulmuşlar ancak limon suyunda bulamamışlardır.

Tatlı (2006), Ege Bölgesinde yetiştirilen ve insan tüketimine sunulduğu alanlardan toplanan yaş meyve-sebze (çilek, domates, enginar, taze incir, kiraz, patates, şeftali, taze üzüm, zeytin) örneklerinde ve kurutulmuş gıda (kuru incir, kuru üzüm) örneklerinin yetiştiriciliğinde yaygın olarak kullanılan pestisitlerin kalıntı düzeyleri araştırmıştır. Bu örneklerde kalıntısı araştırılan elli (50) adet pestisiti organik klorlu, organik fosforlu insektisitler ile sentetik piretroit, strobilin ve benzimidazol grubu fungusitlerden seçmiştir. Domates, enginar, taze incir, kuru incir ve patates örneklerinde tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlamamıştır. Diğer ürünlerin örneklerinde ise en az bir adet pestisit kalıntısını tespit edilebilir düzeyde bulmuştur. Kalıntı bulunan örneklerdeki kalıntı miktarlarını Türk Gıda Kodeksi ve AB MRL'ne göre değerlendirmiştir. Sonuç olarak, tarımsal ürünlerde % 2.34 tolerans üzeri pestisit kalıntısına rastlandığını belirtmiştir.

Balinova ve ark. (2006) chlorpyrifos-methyl, fenitrothion, procymidone ve vinclozolin eklenmiş kalıntıları içeren şeftalileri bebek gıdası-püre üretiminde endüstriyel işleme için kullanmışlardır. Kalıntı miktarını hammaddede ve işleme yönteminin önemli basamaklarında ve son üründe belirlemişlerdir. Kalıntı belirlenmesini, bir analitik metot, yüksek hassasiyette ayırabilen, aseton ekstraksiyonuna dayalı, 2 basamak clean-up/ön konsantrasyon ve GC-ECD ile gerçekleştirmişlerdir. Kabuk soymanın kalıntı miktarını azaltmada en etkili işlem olduğunu belirtmişlerdir. Isıl işlemin (konsantrasyon ve sterilizasyon) organofosforlu kalıntıları (chlorpyrifos-methyl, fenitrothion) azalttığı ancak procymidone ve vinclozolin kalıntı seviyelerinin şeftali püresinde arttığını belirtmişlerdir.

Pose-Juan ve ark. (2006) ticari olarak sterilize edilmiş beyaz üzüm suyunda, bağdaki gri küfleri kontrol etmek için yaygın olarak kullanılan, cyprodinil, fludioxonil, procymidone ve vinclozolin fungusitlerinin azalması

üzerine çalışmışlardır. 40°C’de depolanmış beyaz üzüm suyundan fungusit kayıplarını yaklaşık 2 ay izlemişler. Fungisitleri sıvı-sıvı ekstraksiyonuna dayalı basit bir metot kullanarak ve gaz kromatografisi ile belirlemişler ve bunu takiben kütle spektrometrisi kullanarak doğrulama yapmışlar. Standart eklenmiş beyaz üzüm suyundan örnekleri haftada 3 kez almışlar ve 56 gün boyunca fungusitlerin parçalanmasını izlemişlerdir. Vinclozolin ve procymidone’un 40°C’deki yarılanma ömürlerini sırasıyla 11 gün ve 21 gün olarak bulmuşlardır. Fluodioxonil ve Cyprodinil’in yarılanma ömürlerinin daha uzun ve sırasıyla 33 gün ve 44 gün olduğunu belirtmişlerdir. 1.dereceden reaksiyona göre hız sabitlerini; vinclozolin ( $0.062d^{-1}$ )> procymidone ( $0.035d^{-1}$ )> fludioxonil ( $0.021d^{-1}$ )> cyprodinil ( $0.016d^{-1}$ ) olarak tespit etmişlerdir.

Abou-Arab (1999), Mısır domatesleri ve ürünlerinde bazı pestisitlerin olup olmadığını araştırmışlardır. HCB, lindan, dieldrin, heptachlor epoxide ve DDT türevlerini, sırasıyla, 0.009, 0.003, 0.006, 0.008 ve 0.083 mg/kg olarak tespit etmişler. Dimethoate, profenofos ve primiphos-metil miktarını, sırasıyla, 0.461, 0.206 ve 0.114 mg/kg olarak bulmuşlardır. Ketçap ve salça örneklerinde ise çoğu organoklorlu ve organofosforlu pestisit kalıntısı tespit edememişlerdir. Ayrıca pestisit kalıntılarının domatesin dış deri ve deri altı dokudaki dağılımını da araştırmışlardır. Kabuk örneklerinin yüksek seviyede HCB, lindan, dieldrin ve DDT türevleri içerdiğini bulmuşlardır. Araştırmalar su ve/veya deterjanlı su ile yıkamanın pestisit emilimini azaltmak için gerekli olduğunu göstermiştir. Meyve suyu ve kabuk soyma kadar dondurma işleminin de kabuktaki pestisit kalıntısını uzaklaştırmak için özenli olduğunu belirtmişlerdir. Domatesleri pişirmenin (salça yapımı dahil) pestisit kalıntılarını elemine etmek için yardımcı olduğunu belirtmişlerdir.

Liapis ve ark. (1995), çalışmalarında kayısılarda Yunanistan’da ürünlerde yaygın olarak kullanılan dicofol etken maddesinin bozunma davranışı ile ilgili veriler elde etmek amaçlanmıştır. Ayrıca Yunanistanda ana ihraç ürünlerden biri olan kayısıda kayısının meyve suyuna işlendikten sonraki dicofol kalıntısının

uzaklaştırılması da araştırılmıştır. Kayısı ağaçları dicofol içeren ilaçla hızlı bir şekilde ilaçlanmıştır. Sekiz ağaç ilaçlanmış ve bu ağaçlardan örnekleme için rastgele 48 meyve toplanmıştır. Örnekleme ilaçlamadan 1 sa sonra, 2,4,7,10,14,18,22,28 ve 32. günlerde yapılmıştır. Alınan her örnek 2 eşit parçaya bölünmüş ilk parça laboratuvara götürülmüş öğütülmüş, blenderden geçirilmiş ve homojenize material analize kadar cam kavanozda buzdolabında tutulmuştur. İkinci parça endüstriyel üretim hattına eşdeğer teknik kullanılarak kayısı suyuna işlenmiştir. Tekniğe göre kayısılar yıkanmış çöp vs uzaklaştırılmış ve meyve blenderda öğütülmüş. Elde edilen pulp 90°C de 90sn ısıtılmış ve kayısı suyu üretmek için bir linen filtreden geçirilmiştir. Meyve suyu 95°C'de 3dk pastörize edilmiş ve soğuttuktan sonra analize kadar cam kavanozda buzdolabında tutulmuştur. Örnekler ekstraksiyon için toluene ve propanol -2 karışımı ile karıştırıldıktan sonra örneklerdeki suyu alması için sodium sülfattan geçirilmiş ve ECD dedektörlü gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir. Uygulamadan sonra 0. Günde kalıntının %45'i, 2-18. günlerde %15'i, 22 ve 32. günlerde %3'den daha azı meyve suyuna geçmiştir.

Paya ve ark. (2007), çalışmalarında taze ve konserve şeftalide fenoxycarb ve pyriproxyfen kaybını hesaplamayı amaçlamışlardır. Analitik metot olarak aseton-diklorometan ekstraksiyonu, saflaştırma ve sıvı kromatografisi analizi ve LOQ 0.05mg/kg olan LC-DAD kullanılmışlardır. SANCO/20232/2006 dökümanına göre valide etmişlerdir. İlaçlamadan 2 saat sonra 0. an olarak analiz edilmiş ve belli zaman aralıklarında (2,7,14,21. Gün) da analiz edilmiştir. 21. Günde konserveye işlemede belli işlemler uygulanmış bu aşamalarda da örnekler alınarak analiz edilmiştir. Taze şeftalilerde fenoxycarb 2 gün sonra 1.6 kat artmış, 21 gün sonra 19 kat azalmıştır. Pyriproxyfen 2 gün sonra 2.8 kat artmış 21 gün sonra 4.1 kat azalmıştır. Yarılanma süreleri fonoxycarb ve pyriproxyfen için sırasıyla 5gün ve 15.5 gün olarak belirlenmiştir. Konserveye işleme basamaklarında yıkama ve kabuki soymadan sonrada az da olsa pestisit tespit edimiş ancak %1'lik sitrik asit

ile yıkama, 95°C’de şurupla doldurduktan sonra ve 100°C’de 10dk sterilizasyondan sonra alınan örneklerde pestisit tespit edilememiştir.

Paradjikovic ve ark., (2004) *Botrytis cinerea* hastalığının kontrolünde kullanılan vinclozolin ve procymidone fungusitlerinin kalıntılarını serada yetiştirilen marul, domates ve salatalıkta araştırmışlardır. Kalıntı konsantrasyonu ilaçlanan sebzelerin türleri arasında hasat zamanına, meyvelerin boyutuna ve kimyasal uygulama şekline bağlı olarak farklılık göstermiştir. Salatalıklarda vinclozolin ve procymidone, yıkama ile %22-24, kabuk soyma ile %79-85 oranında azalmıştır. Kışın yetiştirilen domates meyvelerindeki fungusit kalıntısının baharda yetiştirilenden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Fungisit kalıntısının yeşil ve küçük olana göre olgun ve büyük meyvelerde çok düşük olduğu tespit edilmiştir.

Zhang ve ark. (2007), gaz kromatografi kullanarak lahanadaki pestisit kalıntıları üzerine bazı ev işlemlerinin etkisini araştırmışlardır. Bu işlemler musluk suyu ile yıkama, farklı konsantrasyondaki sodyum klorit çözeltileri, asetik asit çözeltisi, farklı sürelerde soğutma ve pişirmeyi içermektedir. Pestisitli lahana örnekleri %2, %6, % 10 sodyum klorür ve aynı konsantrasyonlarda asetik asit içeren çözeltilerde 5, 10, 20 dk bekletilip oda koşullarında hava ile kurutularak analiz edilmiştir. 20dk %10’luk asetik asit ile yıkama ile chlorpyrifos, *p,p*-DDT, cypermethrin, chlorothalonil miktarında sırasıyla %79.8, %65.8, %74.0, ve %75.0 kayıp; 20dk %10’luk sodyum klorit çözeltisi ile yıkama ile chlorpyrifos, *p,p*-DDT, cypermethrin, chlorothalonil miktarında sırasıyla %67.2, %65.0, %73.3, and %74.1 kayıp olmuştur. Musluk suyu ile yıkamada en az etki olup kayıp sırasıyla %17.6, %17.1, %19.1, and %15.2’dir. Aynı çözelti konsantrasyonu ve aynı işlem süresi dikkate alınarak bakıldığında yıkama etkisinin organofosforlular, pyrethroid ve fungusit pestisiti üzerine organoklorlulara göre daha büyük bir etkisinin olduğunu açık olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte pestisit azalmasının artışı üzerine aynı işlem süresi ve konsantrasyonunda asetik asit çözeltilisinin sodyum klorür çözeltilisinden daha büyük bir etkisi olduğunu görmüşlerdir. Diğer taraftan aynı

süredeki işlemde asetik asit veya sodyum klorit arttıkça yüzde azalmada artış olmuştur. Sonuç olarak lahananın kızartma ve yeme hatta çiğ yemeden önce su ve/veya asetik asit veya sodyum klorür çözeltisi ile yıkanması önerilmektedir. Pestisitli lahana örnekleri buzdolabında (4°C) 12, 24, 48 saat bekletilip sonra analiz edildiğinde pestisit miktarında önemli bir azalma görülmemiştir. 48 saat süre sonunda chlorpyrifos, *p,p*-DDT, cypermethrin, ve chlorothalonil sırasıyla %3.4, %2.6, %3.1 ve %3.6 azalmıştır. Elde edilen sonuçlar lahanadaki pestisit kalıntısı seviyesinin artan depolama süresi ile azalmadığını açıkça göstermiştir. Ancak bu sonuçlar Abou-Arab (1999)'ın bulduğu sonuçlarla uyumsuz olmaktadır. Abou-Arab (1999) yaptığı çalışmada pestisitli domatesleri -10°C'de 1, 3, 6 ve 12 gün depolamış ve dondurucuda depolama süresinin artmasıyla domateslerdeki pestisit kalıntısının seviyesinin azaldığını bulmuştur. Burada farklı işlem süresi ve sıcaklığın belki de farklı sebzelerin tepkisinin farklı sonuçlara neden olabileceği belirtilmektedir. 100°C'de 5 dk kavurma pestisit kalıntıları üzerine diğer işlemlerden daha çok etki yapmıştır. Kavurma organofosforlu ve pyrethroid pestisitleri organoklorlu pestisitlerden daha çok etkilemiştir ki yüzde azalma chlorpyrifos, *p,p*-DDT, cypermethrin ve chlorothalonil için sırasıyla %86.6, %67.5, %84.7, %84.8 hesaplanmıştır. Sonuçlarda ısıtma işlemi karşı organoklorlu pestisitlerin yüksek stabiliteleri ile ilgili olabileceği belirtilmiştir.

Zabik ve ark. (2000), McIntosh, Red Delicious, and Golden Delicious çeşidi elmalara Azinphos-methyl, chlorpyrifos, esfenvalerate ve methomyl ilaçlama programı uygulayarak elmaları donmuş elma dilimlerine, elma sosuna, tek etkili meyve suyuna ve meyve suyu konsantresine işlemiştir. Elma suyu üretimi sonrası azinphos-methyl, chlorpyrifos, esfenvalerate ve methomyl sırasıyla %97.6, %100, %97.8 ve %78.1 azalmıştır. Elma sosu üretimi ile tüm bileşenler yaklaşık %95'in üzerinde azalma göstermiştir. Azinphos-methyl, chlorpyrifos, esfenvalerate ve methomyl elma dilimlerinde sırasıyla %94.1, %85.7, %98.6 ve %94.7 azalmıştır. İşlemenin bu pestisitlerin seviyelerindeki azalması üzerine çok etkili olduğu görülmüştür.



Liang ve ark. (2012) çiğ salatalıkta organofosforlu pestisit (trichlorfon, dimethoate, dichlorvos, fenitrothion ve chlorpyrifos) kalıntı seviyeleri üzerine musluk suyu ve farklı deterjanlı çözeltiler ile yıkama, farklı sıcaklıklarda depolama ve ultrasonik temizleme etkileri araştırılmıştır. Analiz LC-MS/MS ile gerçekleştirilmiştir. Deterjanlı çözeltiler ile yıkama musluk suyundan daha fazla etki sağlamıştır. Organofosforlu pestisitler 20 dk deterjanlı çözelti ile yıkamadan sonra %31.1-98.8 azalmıştır. Deterjanlı çözeltiler arasında 5'lik sodyum karbonat çözeltisi trichlorfon ve dimethoate'da en büyük kayba neden olurken %5'lik sodyum bikarbonat çözeltisi dichlorvos, fenitrothion ve chlorpyrifos'da en yüksek kayba neden olmuştur. 4°C'de 48 saat depolama %60.9-90.2 pestisit azalmasına neden olmuştur. 20dk ultrasonik temizleme pestisit miktarını %49.8-84.4 arasında düşürmüştür. Elde edilen veriler evde işleme tekniklerinin çiğ salatalıkta organofosforlu pestisitlerin azalması üzerine etkili olduğunu göstermiştir.

Lozowicka ve ark. (2016), ham çileklerde farklı işlem sürelerinde (1, 2 ve 5 dk) musluk suyu ve ozonlu su ile yıkama, ultrasonik temizleme ve kaynatma işlemlerinin 16 pestisit (10 fungusit ve 6 insektisit) kalıntı seviyeleri üzerine etkisini araştırmıştır. Pestisitlerin analizi azot fosfor ve elektron yakalama dedektörlü gaz kromatografisi (GC-NPD/ECD) kullanılarak yapılmıştır. Her işlem tekniğindeki her bir pestisit için işleme faktörü (İF) hesaplanmıştır. Ozonlu su ile yıkamanın (%36.1-75.1 azalma) musluk suyu ile yıkamadan (%19.8-68.1 azalma) daha etkili olduğunu ispatlamışlardır. Bileşenlerin miktarını en çok kaynama azaltmıştır (%42.8-92.9). Ultrasonik temizleme analiz edilen tüm pestisitler için, %91.2'ye kadar uzaklaştırma ile, kalıntı seviyesini düşürmüştür. Elde edilen veriler ham çileklerde 6 pestisit kalıntısının azalması için ultrasonik banyo ve kaynatmanın en etkili yöntem olduğunu göstermiştir.

Pugliese ve ark. (2004), nektarinlerdeki pestisit kalıntısının azalması için sitrik asit, etanol, hidrojen peroksit, potasyum permanganat, sodyum metabisülfat, sodyum lauril sülfat (SLS) ve ürenin sulu çözeltileri ile yıkama işlemleri değerlendirilmiş ve musluk suyu ile yıkama ile karşılaştırılmıştır. Nektarinlerde

yaygın olarak kullanılan pestisitlerin (chlorpyrifos, fenarimol, iprodione, malathion, methidathion, myclobutanil, parathion ve pirimicarb) kalıntıları etil asetat ve susuz sodyum sulfat ile ekstrakte edilmiş, ekstrakt konsantre edilmiş ve azot fosfor dedektörlü GC ile analiz edilmiştir. Toksik yan ürün/ metabolitlerin (chlorpyrifos oxon, malaoxon, methidaoxon and paraoxon methyl) oluşumu GC-MS ile çalışılmıştır. Toksik olmayan yan ürünler yıkama süresince yıkanmış örnek ekstraktlarında tanımlanmıştır konsantrasyonları belirlenmiştir. Ancak Sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit ve potasyum permanganatın yüksek seviyeleri pestisitlerden oxon'ları oluşturur. Etanol, gliserol ve SLS çözeltileri pestisit kalıntısının %50'sini uzaklaştırmıştır. Diğer çözeltiler musluk suyu ile yıkamadan daha etkili değildir. Pestisit yıkama ile uzaklaşması onun suda çözünürlüğü ve oktanol-su ayırım katsayısı ile ilgilidir.

Li ve ark. (2015), çalışmalarında elmalarındaki pestisit kalıntıları üzerine gıda işleme basamaklarının etkisini kemometrik bir yaklaşımla işleme faktörü hesaplanarak analiz edilmiştir. İşleme faktörleri (İF'ler) hesaplandığında beta-cypermethrin, chlorpyrifos, tebuconazole, acetamiprid ve carbendazim uzaklaşma etkinliği, merkezi karma tasarım (CCD) ile kemometrik şekil kullanılarak optimize edilmiştir. İşleme prosedürünün uzaklaşma etkinliğini etkileyen çeşitli enzimatik işlem parametreleri CCD tarama dizaynı kullanılarak araştırılmıştır.. Elde edilen sonuçlara göre, ticari meyve suyunda 5 pestisit kalıntı seviyesinin bir sulandırma basamağı kullanılarak daha da azaltılabileceğini göstermiştir.

Elmaların posa kısmı uzaklaştırılıp meyve suyu yapılmıştır. Sıkılmış meyve suyunda kalan kalıntı, kalıntının sadece %17.4-32.7 kadardır (Acetamiprid hariç, bunun meyve suyuna çoğu yayılmıştır). Bu nedenle, meyve suyuna işlendikten sonra beta cypermethrin, chlorpyrifos, tebuconazole ve carbendazimdeki azalma elma posasının uzaklaştırılması ile ilgili olabilir (Kaushik ve ark., 2009). Holland ve ark. (1994) lipofilik kalıntıların esas kısmının genelde posada kaldığını belirtmişlerdir.

Chandra ve ark. (2015), patlıcan ve bamyadaki organofosforlu pestisit (chlorpyrifos ve monocrotophos) ve pyrethroid (cypermethrin) kalıntılarını uzaklaştırmak için evde işleme etkilerini araştırmışlar. Evde işleme proseslerinin %2 NaCl, %1 NaHCO<sub>3</sub> ve %0.5 asetik asit içeren su ile yıkama ve suda kaynatma ile yıkamayı içermektedir. Sebzeler üzerine farklı konsantrasyondaki pestisitlerin spreylendiği deney alanından patlıcan ve bamyaya örnekleri toplanmıştır. Evde işleme proseslerinde patlıcanda, sırasıyla chlorpyrifos, cypermethrin ve monocrotophos miktarı %29.5-99.2, %30.2-92.1, %65.6-99.7 azalmıştır. Bamyada ise chlorpyrifos, cypermethrin ve monocrotophos miktarı %24.5-98.9, %27.2-92.2, %62.4-99.5 azalmıştır. Maksimum kalıntı miktarı kaynatma ile azalmıştır.

Figueiredo ve ark., (2015), farklı pişirme sürelerinden sonra *Capsicum annuum*'da kalan organofosforlu pestisit kalıntı konsantrasyonunu değerlendirmeye çalışmışlar. Analitlerin ekstraksiyonunu Quechers metoduna göre gerçekleştirmişler ve organofosforlu pestisitlerin hesaplanması için GC/FTD kullanmışlar. Organofosforlu pestisit azalmasının %4.8-70.4 arasında olduğunu, organofosforlu pestisitlerin çoğunun %60 civarında azaldığını görmüşlerdir.

Gonzalez-Rodriguez ve ark. (2009) şarap yapımı sırasında tebuconazole miktarındaki değişimi incelemişler ve tebuconazole katı kısımda ve durulma maddesinde kaldığı için son üründe tebuconazole miktarının %86 azaldığını belirtmişlerdir.

Kontou ve ark. (2004) domates karışımında maneb kalıntıları üzerine 100°C'de pişirme ve 121°C'de 15dk sterilizasyon ile ısı işleme ve 5°C'de depolamanın etkisini araştırmışlardır. 6 haftaya kadar soğukta depolama sırasında maneb kaybının önemsiz olduğu incelenmiştir. Pişirmeden sonra %28±1'i maneb in toksik metaboliti ETU (ethylenethiourea)'ya dönüşürken, başlangıçtaki maneb in sadece %26±1'i örnekte kalmıştır. Sterilizasyon ile %32±1 ETU'ya dönüşüm olmuş ve çoğu eleme edilmiştir.

Krol ve ark. (2000), laboratuvarlarında musluk suyu ile ürünün yıkanması üzerine pestisit kalıntıları üzerine etkisi değerlendirmişlerdir. Örnekleri deney

çiftliklerinde yetiştirilmiş olanlardan veya yerel marketlerden almışlardır. Çalışmayı 13 pestisit ile yapmışlardır. Fungisitler captan, chlorothalonil, iprodione ve vinclozolin; ve insektisitler endosulfan, permethrin, methoxychlor, malathion, diazinon, chlorpyrifos, bifenthrin, ve DDE'dir. Çalışılan 13 pestisitten 9'unun kalıntısının yıkama ile uzaklaştırdığını göstermiştir. Vinclozolin, bifenthrin, chlorpyrifos kalıntıları azalmamıştır. Pestisitın yıkanabilirliği onun suda çözünürlüğü ile ilişkilendirilememiştir.

Elgueta ve ark. (2017), pestisit kalıntı konsantrasyonlarını ve potansiyel insan sağlığı riskini araştırmak için, Şili'nin Kuzey merkezi tarımsal alanından 2014-2015 yıllarında 118 yapraklı sebze örnekleri toplanmıştır. Pestisit kalıntıları yüksek performans sıvı kromatografisi kadar iyi gaz kromatografisi kullanılarak çoklu kalıntı metodu Quechers kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar toplam örneklerin %27 sinin herbir aktif bileşenin maksimum kalıntı limitinin üzerinde pestisit kalıntısı içerdiğini göstermiştir. Karbon disülfid, methamidophos, azoxystrobin ve cypermetrin için elde edilen maksimum günlük alım 0.57, 0.07, 0.06 ve 0.05mg/kg olarak hesaplanmış bu değerler onların kabul edilebilir günlük alımından yüksektir. Şili'nin Kuzey merkezi tarımsal alanında yaşayanlar methamidophos dışında yapraklı sebzelerin tüketimi ile sağlık riskine maruz kalmadığı belirtilmiştir. Buna rağmen yapraklı sebzelerde bulunan methamidophos yüksek seviyelerinin potansiyel kronik sağlık riski olarak değerlendirilebileceğini bildirmişlerdir.

Han ve ark. (2016), sorgum distile ispiro üretimi sırasında dichlorvos, fenitrothion, pirimiphos-methyl, malathion ve deltamethrin kalıntı seviyesi araştırılmıştır. Sorgumda, fermente sorgumda, çeltik havuzunda, ve distile ispirolarda bu pestisitlerin analitik metodu için linearite (doğrusallık), matriks etkisi, doğruluk ve kesinlik, LOQ ve LOD parametrelerinden valide edilmiştir. Herbir suda ıslatma, buharlama, fermentasyon ve distilasyon öncesi/sonrası pestisit kalıntı seviyeleri GC-MSMS ile hesaplanmıştır. Sonuçlar suda ıslatmanın diclorvos kalıntısını, buhar basıncını %87 azaltmayla, azalttığını göstermiştir. Buharlama

prosesi termal degradasyon veya evaporasyon nedeniyle %42-83 pestisit kalıntısını azaltmıştır. Ayrıca, fermentasyon biyolojik degradasyon desteğiyle pestisit kalıntısını %40-63, uzaklaştırabileceğini, dahasının, distilasyon prosesinin distile ispirotlarda pestisit kalıntısını azaltmada etkili olduğunu bildirmişlerdir.

Li ve ark. (2018), Çin'deki şeftali örneklerinde pestisit kalıntılarını değerlendirmişlerdir. Carbendazim, difenoconazole, flusilazole, tebuconazole, thiophanate-methyl gibi fungusit, acetamiprid, chlorpyrifos, cyhalothrin, cypermethrin, imidacloprid gibi insektisit ve fenpyroximate, pyridaben, spirodiclofen gibi akarisit olmak üzere 39 farklı pestisit bulmuşlardır. Bunların çoğunun Çin'de meyve yetiştiriciliğinde yaygın olarak kullanıldığını ve bulunan bu sonuçların daha önce Çin'de ve diğer ülkelerde bulunan sonuçlarla uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Örneklerin %92.3'ünün bir yada çoğu pestisiti içerdiğini tespit etmişlerdir. En çok rastlanan pestisit %60.6 oranla carbendazim olmuştur. Örneklerin %3.2'sinde 8 pestisit kalıntısını MRL değerlerinin üzerinde bulmuşlardır.

Hanafi ve ark. (2016) bamyalarda indoxacarb, fenarimol, acetamiprid ve chlorfenapyr kalıntılarının azalması üzerine yıkama, suda kaynatma, kimyasal kaynatma, buharlama ve pişirme işleminin etkisinin araştırmışlardır. Kalıntılar Quechers metodu kullanılarak LC-MS/MS ile analiz edilmiştir. Sonuçlar bazı işlemlerin pestisit kalıntılarını önemli derecede azalttığını göstermiştir. Yıkama işlemi ile kalıntının azalması suda çözünürlük ile ilişkilendirilmemiştir. Chlorfenapyr (non-sistemik pestisit) %90, acetamiprid (sistemik pestisit) %48 uzaklaşmıştır. Bu yüzden pestisit kalıntıları yüzeyden yıkanarak uzaklaştığı düşünülmüştür. Hem buharlama hem kaynatma işlemlerinde maruz kalma süresi pestisit kalıntısının almasında önemli bir etkiye sahip olmamıştır. Ayrıca yıkama ve kaynatma işlemlerinden sonra pişirme pestisit kalıntısını azaltmıştır. Özellikle acetamiprid pişirme işleminden sonra %90 kadar azalmıştır.

Romeh ve Hendawi (2013), patlıcanda acetamiprid üzerine yıkama, suda ve yağda pişirme, öğütme işlemlerinin etkisini araştırmışlardır. İşlemin 1.

gününden sonra en yüksek uzaklaşma kaynatma (%56) ve öğütme (%99) işleminde kızartma (%46.24) ve yıkama(%24.73) işleminden daha fazla bulunmuştur.

Yang ve ark. (2012), çeşitli gıda örneklerinde pestisit kalıntıları üzerine pişirme ve yıkamayı içeren evde işlemenin etkilerini araştırmışlardır. 31 gıda seçmişler ve 44 pestisit kalıntısını wuechers ekstraksiyon metodu ve LC-MS/MS cihazı ile izlemiştirler. Acetamiprid, azoxystrobin, fenobucarb, fosthiazate, iprobenfos, lufenuron, propiconazole ve trifloxystrobin içeren 8 adet pestisit çeşitli pirinçler, ıspanak vb. 9 adet gıda örneğinde bulunmuştur. Gıdaların çoğunda pestisit kalıntısı yıkama ve pişirmeden sonra düşüş eğilimi göstermiştir. Ancak acetamiprid kalıntı seviyesi yeşil biberde kaynatma ve döndürerek kızartmadan sonra artmıştır. Genelde evde işleme pestisit kalıntılarını azaltmada etkili olmaktadır. Bu uygulamalar gıdalardaki pestisit kalıntısının insanlara negatif etkilerinden tüketicileri korumak için gerekli olduğu düşünülmektedir.

Bonnechere ve ark. (2012), pestisit kalıntısı üzerine evde işlemenin etkisini araştırmak için 2 çeşit kavunu 2 fungisit (carbendazim ve maneb) ve 4 insektisit (acetamiprid, cyromazin, imazalil ve thiamethoxam) ile muamele etmişlerdir. Kabuk soymadan sonra pestisit kalıntısı maneb, imazalil ve acetamiprid için %90 civarında azalmıştır. Cyromazin, carbendazim ve thiamethoxam yaklaşık %50 azalmıştır. Pestisitlerin azalmasının tamamen pestisitlerin sistemik özellikleri ile ilgili olduğu düşünülmemektedir. Aynı zamanda tarımsal uygulamalar (uygulama süresi), çözünürlük, pestisitlerin etki şekli çalışılan pestisitlerinin işleme faktörlerindeki farklılıkları açıklamak için kullanılabilir. Çalışmada parçalanma ürünleri de araştırılmış ancak tespit edilmemiştir.

Kong ve ark. (2012b), elma parçalarında chlorpyrifos,  $\beta$ -cypermethrin, tebuconazole, acetamiprid ve carbendazim kalıntı seviyeleri üzerine yıkama, kabuk soyma, çekirdek kısmını çıkarma ve meyve suyu yapma gibi evde işleme tekniklerinin etkisini araştırmışlardır. Pestisit kalıntıları UPLC-MS/MS ve FPD (alev fotometrik dedektör) ve ECD (elektron yakalama dedektörü) dedektörlü GC (gaz kromatografi) ile analiz edilmiştir. Sonuçlar elmanın kabuk ve çekirdek

kısımındaki pestisit kalıntı seviyesinin elmanın yenilebilir kısmından çok yüksek olduğunu göstermiştir. Kabuğu soyulmuş ve çekirdeği çıkarılmış elma, elma suyuna ve ezmesine işlendikten sonra chlorpyrifos,  $\beta$ -cypermethrin ve tebuconazole elma püresine konsantre edilmiştir. Acetamiprid ve carbendazim dışındaki kalıntılar elma suyunda yüksek konsantrasyonda bulunmuştur. Acetamiprid elma suyunda mevcut olduğu halde elma püresinde bulunamamıştır. Acetamipridin suda çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle elma suyunda yoğun olması ilişkilendirilmiştir. Yıkamadan sonra belli doz ve bu dozun 2 katında uygulamada, elmalardaki chlorpyrifos,  $\beta$ -cypermethrin, tebuconazole, acetamiprid and carbendazim kaybı sırasıyla %17–21, %6.7–7.1, %13–32, %42–67 ve %47–50 olarak bildirilmiştir. Pestisit kalıntısı ( $\beta$ -cypermethrin hariç) elmanın yenilebilir kısmında kabuk soyma ve çekirdek çıkarma işleminden sonra önemli decede azalmıştır. Elma suyunda uzaklaşma etkisi bariz olarak  $\beta$ -cypermethrin için (%81-84 oranında ) göze çarpmaktadır. Chlorpyrifos, tebuconazole, acetamiprid and carbendazim miktarındaki azalmaların elma suyunda %15-36 aralığında olduğu belirtilmiştir.

Sungur ve Tunur (2012), Türkiye’de Hatay’ın farklı bölgelerinde yetişen meyve ve sebze örneklerinde 175 pestisit kalıntısını araştırmışlardır. Kalıntı analizleri Quechers metodu ve LC-MS/MS cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Domates, erik ve kayısı örneklerinde pestisit kalıntılarını tespit limitinin altında olduğunu; diğer örneklerde en az bir pestisit tespit ettiklerini belirtmişlerdir. 13 pestisiti (acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos, fenarimol, fludioxonil, hexythiazox, imidacloprid, metalaxyl, pyridaben, pyriproxyfen, thiabendazole, triadimenol) 0.003-0.759 mg/kg arasında bulmuşlardır. Yalnızca salatalık örneklerinde acetamiprid kalıntısını Türk Gıda Kodeksi maksimum kabu edilebilir limiti ve Avrupa Birliği maksimumu kalıntı limiti (EU MRL)’nden daha yüksek seviyede olduğunu, diğer örneklerdeki kalıntı miktarının Türk Gıda Kodeksindeki MRL ve EU MRL’nin altında olduğunu belirtmişlerdir.

Türköz Bakırcı ve ark. (2014), Türkiye’de Ege Bölgesi’ndeki meyve ve sebzelerdeki pestisit kalıntılarını araştırmışlardır. 2010-2012 yılları arasındaki 1423 meyve sebze örneğini analiz etmişlerdir. Örneklerde 186 adet pestisit kalıntısını araştırmışlardır. Çoklu analiz metodu Quechers metodu sonrası LC MS/MS cihazı ve GC-ECD ve doğrulama için GC-MS kullanmışlardır. Sonuçları Türkiye’deki maksimum kabul edilebilir limit (MRL) lere göre değerlendirmişlerdir. Nar, karnıbahar ve lahana örneklerini kalıntısız bulmuşlar, 754 örneğin MRL altında kalıntı içerdiği, 48 meyve örneği (%8.4) ve 83 sebze örneği (%9.8)’nin MRL’nin üstünde kalıntı içerdiğini belirtmişlerdir. MRL üstünde kalıntı içeren örneklerin roka, salatalık, limon ve üzüm örnekleri olduğunu belirtmişlerdir. Kayısı, havuç, kivi ve pırasada bulunan tüm pestisitlerin MRL altında olduğunu; acetamiprid, chlorpyrifos ve carbendazim en çok tespit edilen pestisit kalıntıları olduğunu belirtmişlerdir. Şeftali örneklerinde acetamiprid, boscalid, carbaryl, carbendazim/benomyl, chlorpyrifos, cypermethrin, hexythiazox, penconazole, phosalone, phosmet, propargite, pyridaben, pyriproxyfen, tetradifon, thiophonate methyl, trifloxystrobin etken maddelerini tespit etmişler, en çok karşılaştıkları etken madde acetamiprid, carbendazim, cypermethrin, chlorpyrifos, pyriproxyfen olmuştur.

Jankowska ve ark. (2019), farklı meyve ve sebzelerde 24 pestisit (acetamiprid, alpha cypermethrin, azoxystrobin, boscalid, bupyrimate, chlorpyrifos, chlorothalonil, cyprodinil, deltamethrin, difenoconazole, fenazaquin, fenhexamid, fludioxonil, folpet, iprodione, lambda cyhalothrin, metalaxyl, pirimicarb, propargite, pyraclostrobin, tetraconazole, thiophanate methyl, thiram, trifloxystrobin) su, mekanik ve ısıl işleme faktörlerini (İF’ler) ve çocuk ve yetişkinler için sağlık riskini değerlendirmek için çalışmalarını yapmışlardır. Su (İF=0.09-0.94), mekanik (İF=0.13-0.32) ve ısıl (İF=0.02-0.57) teknoloji ile önemli ölçüde veya tamamen brokoli, domates, çilek ve siyah üzümlerdeki 21 aktif maddenin konsantrasyonunu azaltmıştır. Pyretroid insektisitler (alpha cypermethrin, deltamethrin ve lambda cyhalothrin) yüksek sıcaklıktan çileklerde etkilenmiş ve İF1’e yakın



hesaplanmıştır. Farklı işleme yöntemlerinden sonra seçilen mevte ve sebzelerde 24 pestisit için teknoloji/pestisit/matriks için işleme faktörü (İF) verileri (160 tane İF) oluşturulmuştur.

Chen ve ark. (2015), çay yapımı sırasında 19 pestisit transfer hızını hesaplamışlardır. Pestisitlerin farklı transfer hızına sahip olduklarını ve transferin çay tipi veya kalıntı konsantrasyonu ile ilgili olmadığını belirtmişlerdir. Düşük oktanol su ayırma katsayılı ve yüksek suda çözünürlüklü pestisitlerin yüksek transfer hızı gösterdiklerini kanıtlamışlardır.

Ciscato ve ark. (2012), nektar, pulp ve meyve suyundaki pestisit kalıntısını maksimum kalıntı limiti (MRL) ile karşılaştırmayı amaçlamışlar. Çoklu kalıntı metodu ve 140 aktif madde çalışmışlar. En çok bulunan aktif maddelerin şeftalide pyridaphenthion, azinphos-methyl ve carbendazim, çilek örneklerinde endosulfan olduğunu, kalıntının bulunma oranının çileklerde %29.6, şeftalide %7.8, günlük alınabilecek miktar (ADI) üzerinde pestisit bulunmadığını belirtmişlerdir. Meyvelerde pestisit kalıntı kontrolünün bir gereklilik olduğunu sonuçlar göstermiştir.

Ersoy ve ark. (2011), Konya yöresinde halkın tüketimine sunulan mahalli pazarlar, kuru yemişçiler ve market gibi alanlardan toplanan sert çekirdekli meyve türlerinden erik (14 adet), kayısı (7 adet), kiraz (9 adet), nektarin (3 adet), şeftali (10 adet), vişne (3 adet); sert kabuklu meyve türlerinden Antep fıstığı (2 adet), badem (6 adet), ceviz (23 adet), fındık (11 adet) gibi meyve örnekleri olmak üzere toplam 89 adet numunede, 203 adet pestisit kalıntı düzeyleri araştırmıştır. Araştırma bulgularına göre, bir kayısı numunesinde 281.0 µg/kg Amitraz düzeyinin Türk Gıda Kodeksi'nde bulunmasına izin verilen tolerans değerinin (50.0 µg/kg) yaklaşık 6 katı olduğu; bir kiraz numunesinde tamamen yasaklanan Monocrotophos pestisitinin 26.0 µg/kg düzeyinde olduğu, bir vişne numunesinde de kullanımı yasaklanan 5.0 µg/kg düzeyinde Chlorpyrifos pestisit kalıntısının bulunduğu, yine bir şeftali numunesinde 929.0 µg/kg Chlorpyrifos pestisit kalıntısının bulunup elde edilen değerin Türk Gıda Kodeksin'de belirtilen tolerans

değerinin (200.0 µg/kg) oldukça üzerinde olup, yaklaşık 5 katı bir değer gösterdiği belirlenmiştir. Diğer bazı numunelerde ise tolerans değerlerinin altında değerler elde edilirken, kalan diğer örneklerde tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntılarına rastlanmamıştır.

Kovacova ve ark. (2014), 21 pestisit kalıntısını içeren elmaların işlenmesi sırasında hem ev koşullarında hemde endüstriyel ölçekte bebek gıdası için püre hazırlanmasını araştırmışlar, hem hammaddede hem son üründe pestisit kalıntılarını belirlemişlerdir. Kütle spektrometrelili gaz kromatografi ve sıvı kromatografi cihazları ile analizleri gerçekleştirmişler. Evde işleme aşamasında kabuğu soyulmamış elmalar pişirilmiş ve çalışılan pestisitler için kalıntı miktarındaki azalmanın çok yeterli olmadığını sadece captan, dithianon ve thiram pestisitlerinin önemli bir düşüş gösterdiğini belirtmişler (işleme faktörü 0.04'ün altında). Diğer yandan bebek gıdası üretiminde elmanın endüstriyel işlenmesi sırasında pestisit seviyelerindeki değişimler test edilmiş ve kalıntı azalmasını etkileyen en önemli işlemin pulp yani püre (kabuk soyma ve çekirdekten sonra geriye kalan) haline geldikten sonraki aşamada azaldığını sterilizasyonun etkisinin önemsiz bir etkisinin olduğunu belirtmişler. Evde işleme sonrasında en yüksek İF'ye sahip pestisitlerin (0.9-1.0) chlorpyrifos-methyl, etofenprox, myclobutanil ve pyrimethanil olduğunu, acetamiprid, dodine, kresoxim-methyl, difenoconazole, pyraclostrobin, trifloxystrobin ve flusilazol için İF'nin 0.6-0.8 arasında bulunduğunu belirtmişler. Endüstriyel üretim sonrasında ise çoğu pestisitlerin İF değerinin 0.1-0.3 olduğunu, difenoconazole, flusilazole, pyridaben, acetamiprid ve penconazole için 0.3-0.5 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Captan, dithianon, thiram ve propargite endüstriyel İF değerine sahip pestisitler olmuştur.

Özel ve Tiryaki. (2019), indoxacarb ve imidachloprid içeren zirai ilaçlarla ilaçlanmış elmalardan meyve suyu üretmişler. Elma, kabuk, kabuksuz meyve ve posaların pestisit ekstraksiyonu için orjinal Quechers metodunu (Anastassiades ve ark, 2003) kullanmışlar. LC-MS/MS cihazında analiz etmişlerdir. Bu çalışmada 1-50pg/µL kalibrasyon aralığında imidachloprid için korelasyon katsayısını,

$R^2=0.996$ , indoxacarb için  $R^2=0.991$  bulmuşlardır. 14 gün sonra hasat sonrası İmidachloprid kalıntısı tüm elmada  $170.60\mu\text{g/kg}$ , indoxacarb  $490.77\mu\text{g/kg}$  bulunmuştur. Bu değerlerin MRL değeri olan  $500\mu\text{g/kg}$ 'ın altında olduğunu belirtmişlerdir. İmidachloprid ortalama, kabuksuz meyve etinde %39.75, ilk sıkım meyve suyunda %73.54, tam proses meyve suyunda %70.62 azalmıştır. İşleme faktörleri de kabuk, posa, kabuksuz meyve eti, ilk sıkım meyve suyu, tam proses meyve suyunda sırasıyla, 4.67, 1.55, 0.60, 0.26, 0.29 olarak hesaplanmıştır. İndoxacarb için işleme faktörleri de kabuk, posa, kabuksuz meyve eti, ilk sıkım meyve suyunda sırasıyla, 4.46, 1.21, 0.40, 0.17 olarak hesaplanmıştır. İndoxacarb tam proses meyve suyunda tespit limitinin altında kalmıştır. Ayrıca, Imidacloprid ve indoxacarb kalıntıları kabukta konsantre olduğunu ve etli kısmın pestisit kalıntılarında büyük oranda temizlendiğini, meyvenin içerisine nüfuz edebilen bir pestisit kalıntısının kabukta konsantre olması az olabilir ya da aksine meyve yüzeyinden içeri nüfuz edemeyen pestisit de kabuktaki konsantrasyonu çok yüksek olabilir diye belirtmişlerdir. Suda çözünürlüğü düşük olan indoxacarbın posadaki ortalama kalıntısı fazla olmuş, tam proses meyve suyunda kalıntı bulunamamıştır. Suda çözünürlüğü yüksek olan imidaclopridin ise az da olsa meyve suyunda kalıntısı bulunmuştur. Tam proses meyve suyu yapımındaki su banyosu ve pastörizasyon işlemlerinin imidacloprid ve indoxacarb kalıntılarını azalttığı görülmüştür. Bekleme süresine uyulmadan hasat edilen elmalardan elde edilen işlenmiş ürünlerde kalıntılar, bekleme süresine uyularak hasat edilenlere göre daha fazla bulunmuş ve buna paralel olarak işlenmiş ürün sonucunun da etkilendiği görülmüştür. Meyve suyu üretim tesislerinde arta kalan posanın herhangi bir şekilde hayvan yemi olarak değerlendirilmesinde olası pestisit kalıntılarına dikkat çekilebileceğini belirtmişlerdir. Kabuk soyma işlemi ile elmalarda pestisit kalıntısının büyük oranda azaldığını, hasat dönemine ve pestisite bağlı olmaksızın kabukta ve elma posasında kalıntıların arttığını belirtmişlerdir.

Tiryaki ve ark. (2008), etil asetat ile yaptıkları ekstraksiyonda 5 seviyeli kalibrasyon eğrilerini çözücüde ve matrikste hazırlamışlar, çözücüde

chlorpyrifosun korelasyon katsayısını 0.970, örnek matrisinde 0.971 ve 0.977; malathion için çözücüde 0.962, örnek matrisinde 0.958 ve 0.976 bulmuşlardır.

LC-MS/MS ile Quechers metodu kullanılarak domates, biber ve portakalda 5 pestisit için validasyon verileri raporlanmıştır. Geri kazanım, RSD, LOQ ve korelasyon katsayısı raporlanmıştır. Değerlendirmeler SANCO/12495/2011'e yapılmış ve doğrusalılık için kabul kriterinin 0.95 veya üzerinde olması gerektiği belirtilmiştir (EURL-FV 2013).

Fizikokimyasal özelliklerine göre suda çözünürlüğü yüksek olan pestisitler, genellikle polar yapıya sahip olup, suda yıkama ile kolaylıkla uzaklaştırılırlar. Pestisitlerin polaritesi oktanol/su partiyon katsayısının ( $K_{OW}$ ) yardımıyla belirlenir. Katsayı ile fazların oranı ortaya konur. Bu fazlardan oktanol polar olmayan (apolar); su ise polar fazı ifade eder. Bu nedenle apolar pestisitler yıkama ile kolay kolay uzaklaştırılmazlar.  $K_{OW}$  değeri, pestisitlerin polaritesiyle birlikte pestisit yağ dokuda birikimi hakkında bilgi verir. Yüksek  $K_{OW}$  değerine sahip ve yarılanma ömrü uzun pestisitler, hayvanların da yağ dokularında birikim yaparak gıda zincirine dâhil olurlar ve besin zinciri ile biyoakümülyasyonları insan sağlığına daha riskli olur (Ötleş ve Evcil, 2008).

Li ve ark. (2012), pestisit kalıntıları üzerine portakal suyunun ticari işlenmesinin etkilerini araştırmışlar ve tüm portakal ürünleri ve ara ürünler için işleme faktörlerinin hesaplamışlar. Pestisit kalıntılarının esas olarak portakal kabuklarında dağıldığını, yıkama işlemi sonrası pestisit azalmasının %43.6-85.4 arasında değiştiğini, sıkılmış meyve suyunun başlangıç kalıntısının %1-4.5'ini içerdiğini, kalıntıların %7-94.7'sinin pulp kısmında kaldığını belirtmişlerdir. Fitreleme işleminin tüm yıkanmamış meyveye göre kalıntının %96-99.4 arası azalttığını, sterilizasyondan sonra konsantre meyve suyunun içerdiği kalıntının %0.5-3.1 oranının kaldığını, filtrelenmiş meyve suyu ile karşılaştırıldığında konsantre meyve suyunun toplam kalıntının %0.2-7.1'ini içerdiğini belirtmiştir. Cypermethrin ve prochloraz miktarının azaldığını, diğer 3 pestisit arttığını, portakal yağındaki imidachloprid ve carbendazim seviyelerinin azaldığını,

abamectin, prochloraz ve cypermethrinin konsantre olduğunu ve konsantrasyon aşaması işleme faktörünün sırasıyla 28.214, 5.232 ve 5.621 olduğunu bildirmişlerdir.

Ling ve ark. (2011), sebzelerden chlorpyrifos kalıntısının uzaklaşması üzerine evde işlemenin etkilerini araştırmışlar ve işlem sırasında metabolit oluşumunu çalışmışlardır. pH değeri, pişirme şekli, işlem süresi gibi faktörleri değerlendirmişlerdir. Chlorpyrifos ve metaboliti GC-MS/MS ile analiz etmişler. Chlorpyrifos kalıntısının uzaklaşması üzerine pişirmenin yıkamadan daha etkili olduğunu ve pişirme sırasında chlorpyrifosun 3,5,6-trichloro-2-pyridinol'e parçalandığını, tüm deneylerde chlorpyrifosun chlorpyrifos oxon'a dönüşmediğini belirtmişlerdir.

Pazzirota ve ark. (2013), şarap yapımı işleminde acetamiprid, azoxystrobin, carbaryl, carbendazim, cyprodinil, dimethoate, dimethomorph, imazalil, imidacloprid, kresoxim methyl, penconazole, procymidone ve thiabendazole için işleme faktörlerini belirlemişler. Üzüm ve şarapta farklı pestisitlerin hesaplanması için asetonitril ile ekstraksiyon ile çoklu kalıntı metodu kullanarak pestisit analizini gerçekleştirmişler ve LC/MS ile takip etmişlerdir. Pestisit dağılımını işlemlerin her bir basamağı için incelemişler ve pestisit işleme faktörlerini hesaplamış ve işleme faktörünün pestisitlere göre değiştiğini bulmuşlardır.  $pK_{ow}$  değerinin pestisit işleme faktörünü etkilediğini ve suda en çok çözünen dimethoate dışında pestisit işleme faktörü ile doğrusal bir ilişki olduğunu ancak işleme faktörü ile pestisitlerin suda çözünürlüğü arasında bir ilişki bulamamışlardır.

Samriti ve ark. (2011), bamyadaki pestisit azalması üzerine farklı işlemlerin (yıkama, kaynatma/pişirme) etkisini değerlendirmek için chlorpyrifos kalıntı seviyesini, işlenmiş ve işlenmemiş bamyalarda incelemişler. İlaç uygulamasını Bamya örneklerini pestisit uygulamasından 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15 gün sonra toplamışlar. Pestisit kalıntısının yarılanma ömrü 1. derece kinetik izlenerek düşük dozda 3.15gün, yüksek dozda 3.46 gün olarak hesaplanmıştır. Bamyalarda chlorpyrifos azalması üzerine işlemlerin çok etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Maksimum azalmanın (%64-77), yıkama+kaynatma işlemi ile olduğunu belirtmişlerdir.

Akyıldız ve ark. (2014), çalışmalarında üzüme uygulanan çeşitli yıkama koşullarının, chlorpyrifos ethyl, acetamiprid ve penconazole içeren üç farklı pestisit kalıntılarının uzaklaştırılmasındaki etkileri incelemişlerdir. Yıkama koşulları beş farklı sıcaklığı, üç farklı meyve/su oranını ve üç farklı daldırma süresini içermiştir. Üç pestisit de kalıntı seviyelerinin, yıkama suyu sıcaklığının düşürülmesi ile azaldığı, kombine uygulamaların her biri içinde, 40 ve 50 °C ile karşılaştırıldığında 10, 20 ve 30 °C’de daha düşük pestisit kalıntı değerleri elde ettiklerini belirtmişlerdir. Ayrıca, bütün sıcaklıklarda, üzüm örneklerinden chlorpyrifos ethyl kalıntısının uzaklaştırılmasında, 4 dakikalık daldırma süresinin, 2 ve 3 dakikalık daldırma süreleri kadar etkili olmadığını bildirmişlerdir.



**3. MATERYAL VE METOT****3.1. Materyal**

Pestisit analizlerinin gerçekleştirildiği şeftali püre konsantresi üretim aşaması örnekleri, Mersin ilinde faaliyet gösteren bir meyve suyu üretim fabrikasından temin edilmiştir (Şekil 3.1). Pestisit analizi için kullanılan farklı ekstraksiyon yöntemi denemelerinde kullanılan şeftali (Şekil 3.2) ve şeftali püre konsantresi (Şekil 3.3) örnekleri de aynı fabrikadan (2010 yılı) temin edilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.1. Şeftali püre konsantresi üretim hattı





Şekil 3.2. Şeftali örnekleri



Şekil 3.3. Şeftali püre konsantresi örnekleri



Şekil 3.4. Şeftalilerin fabrikaya giriş hattı

Laboratuvar ortamında üretilen (pilot üretim) püre konsantreler için şeftaliler, Mersin İli Arslanköy mevkiinde Kavaklıpınar köyünde (fabrikanın şeftali temin ettiği köylerden) bir şeftali bahçesinde ilacın ambalajı üzerinde belirtilen talimata göre hazırlanan ilaçla pestisit uygulama işlemi yapılarak (hasat yılı, 2010) (Şekil 3.5) Çukurova Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümüne getirilmiştir.



Şekil 3.5. Pilot üretim çalışması için pestisitlerin uygulandığı şeftali bahçesi

Bahçede şeftalilere pestisit uygulamasında kullanılan zirai ilaçların seçiminde, Akdeniz Bölgesinde laboratuvarlarda analiz edilen şeftalilerde tespit edilen pestisitler, şeftali ihracatında analizi istenen ve meyvelerde en çok tespit edilen pestisitler, şeftalilerde ruhsatlı olan ve Akdeniz bölgesinde en çok kullanılan ilaçlar, literatür bilgileri ve şeftali püre konsantresi üreten işletmeden ön deneme için alınan örneklerin sonuçları göz önünde bulundurulmuştur. Bu amaçla sistemik ve kontakt özellikte toplam 6 adet pestisit (chlorpyrifos, penconazole, cypermethrin, acetamiprid, carbendazim, malathion) ve bu pestisitleri içeren zirai ilaçlar kullanılarak çalışma yürütülmüştür.

Şeftali ağaçlarını ilaçlamada kullanılan acetamiprid (Mostar 20 SP, Koruma), malathion (Malathion 65 EM, Agrofarm), cypermethrin (Arrivo 25 EC, Hektaş), chlorpyrifos (Dursban 4, Dow AgroSciences), penconazole (Topas 100 EC, Syngenta) ve carbendazim (Takistin 50 WP, Takimsan) zirai ilaç bayiinden satın alınmıştır.

Pestisit analizlerinde kromatografik saflık derecesinde standart maddeler Dr. Ehrenstorfer firması (Almanya) tarafından üretilen 10 µg/mL konsantrasyona sahip, 10 mL'lik amber renkli cam şişelerde bulunan, sıvı pestisit referans maddeleri kullanılmıştır.

### 3.2. Metot

#### 3.2.1. Pestisitlerin Ekstraksiyon Metodu Denemeleri

Şeftali meyvesinde ve şeftali püre konsantresinde pestisitlerin ekstraksiyonu için 4 farklı ekstraksiyon metodu seçilerek seçilen metotların bazı metot performans parametreleri belirlenmiştir. Bu amaçla fabrikadan alınan şeftali ve şeftali püre konsantresi kullanılmıştır. Ekstraksiyon yöntemleri karşılaştırılarak belirlenen metot, işletmede şeftali püre konsantresi ve laboratuvarında şeftali püre konsantresi üretim aşamalarından alınan örneklerde kullanılmıştır.

**3.2.1.1. Birinci metot (Luke Metodu)**

50 g parçalanmış meyve örneği veya püresi blender kabına alınmıştır. Üzerine 100 mL aseton eklenip 2 dakika yüksek hızda karıştırılmıştır. Karışım ölçülü mezür içine huni yardımıyla süzgeç kağıdından süzölmüştür. Süzöntünün 40 mL'si bir L'lik ayırma hunisine aktarmış ve üzerine 50 mL petrol eteri ve 50 mL diklorometan karışımı ilave edilmiş ve 1 dakika kuvvetlice karıştırılmıştır (Şekil 3.6). Alt sulu faz ikinci 1L'lik ayırma hunisine aktarılmış, üst organik faz 10g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'dan geçirildikten sonra evaporatör balonuna alınmıştır. Diğer ayırma hunisindeki sulu faza 4 g NaCl eklenip NaCl'ün çoğu çökünceye kadar 30 s kuvvetlice karıştırılmıştır. Üzerine 50 mL diklorometan eklenip bir dakika çalkalanmış alttaki organik faz aynı sodyum sülfattan geçirilerek süzölmüştür. 25 mL diklorometan ile  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  yıkanmış ve ekstraktlar evaporatör balonunda toplanarak toplanan ekstrakt yaklaşık 2 mL kalana kadar evapore edilmiştir. Sonra 10 mL aseton eklenerek tekrar 2 mL'ye kadar konsantre edilmiştir. Ekstrakt belli bir hacme tamamlanıp örnekler vialer alınarak cihaza enjeksiyon yapılmıştır (Luke ve ark., 1981).



Şekil 3.6. Luke metodu ile pestisit ekstraksiyonu

**3.2.1.2. İkinci Metot (Quechers Metodu)**

Homojenize edilmiş örneğin 15 g  $\pm 0.05$  alınarak 50 mL'lik poly propilen santrifüj tüpüne tartılmıştır. Üzerine %1 asetik asit içeren asetonitrilden 15mL eklenerek 1 dakika kuvvetlice çalkalanmıştır. Üzerine 6 g susuz magnezyum sülfat, 1.5 g sodyum asetat eklenmiş ve vorteks ile karıştırılmıştır. Sonra 5000rpm'de 3dakika santrifüj edilmiştir. Üst fazdan (Şekil 3.7) 15mL'lik polypropilen santrifüj tüpüne 4mL alınarak üzerine 0.2g PSA (primer sekonder amin) ve 0,6g susuz magnezyum sülfat eklenmiş, tüplerin kapağı kapatılarak iyice vortekste karıştırılmış ve 3 dakika 5000rpm devirde santrifüj edilmiştir. Üst faz (Şekil 3.7) 0.45 $\mu$ m PTFE filtreden geçirilerek vialle alınmış ve LC-MS/MS cihazına enjeksiyon yapılmıştır (Lehotay, 2007).



Şekil 3.7. Şeftalinin Quechers metodu ile ekstraksiyonu

**3.2.1.3.Üçüncü Metot (Etil Asetat Metodu)**

5g örnek 50mL'lik santrifüj tüpüne tartılmış ve üzerine 30mL etil asetat ve 0,33mL NaOH (6,5M) eklenip 5000rpm'de 3dakika santrifüj edilmiştir. Ekstrakt Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'lü filtreden geçirilmiş ve katı kısım 23mL etil asetat ile yıkanmıştır. Toplanan ekstrakt 45 $\pm$ 5°C'deki su banyolu evaporatörde kuruyana kadar evapore edilmiştir. Kalan kalıntı 5mL metanolde çözülmüş ve 0,45 $\mu$ m PTFE filtreden geçirilmiş ve LC-MS/MS cihazına enjeksiyon yapılmıştır (Ferrer ve ark., 2005).



**3.2.1.4. Dördüncü Metot (SPE Metodu)**

25g örnek 50mL asetonitril ile mekanik karıştırıcıda 5dk homojenize edilmiştir. 5g sodyum klorit eklendikten sonra örnek tekrar 10dk homojenize edilmiştir. Üstte kalan asetonitril tabakasının 13mL'si, 5mL asetonitril ile ön koşullandırılmış C18 SPE kartuştan geçirilmiştir. Kurutma (sodyum sülfatla) ve konsantrasyon (N<sub>2</sub> ile) işleminden sonra örnek 5mL asetonitril/toluen (3:1, v/v) karışımı ile ön koşullandırılmış SampliQ SPE (karbon içerikli) tüpüne aktarılmış (Şekil 3.8) ve 10mL asetonitril/toluen (3:1, v/v) karışımı ile saflaştırılmıştır. Örnek hemen kuruyana kadar evapore edilmiş ve 1mL asetonitril ile çözülmüştür ve analiz için LC-MS/MS cihazına verilmiştir (Zioris ve ark., 2009).

**3.2.2. Pestisitlerin Analizi LC-MS/MS Metodu ve Şartları**

Pestisit analizinde, API 3200 marka LC-MS/MS cihazı (ABD) (Şekil 3.8), elektrosprey iyonizasyon (ESI) modunda kullanılmıştır. Analizlerde Phenomenex Synergi™ 4 µm Fusion-RP 80 Å (100 mm uzunluğunda, 2 mm çapında, partikül büyüklüğü 4 µm) kolonu kullanılmış olup analiz parametreleri şu şekildedir:

|                        |                                                                   |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Akış                   | : 0.25 mL/dak                                                     |
| Enjeksiyon miktarı     | : 10 µL                                                           |
| Run Time               | : 20 dak                                                          |
| Mobil faz              | : A: Methanol +5 mM Amonyum Format<br>B: Su + 5 mM Amonyum Format |
| Kolon fırını sıcaklığı | : 35°C                                                            |
| İyon Kaynağı Sıcaklığı | : 500°C                                                           |



Şekil 3.8. LC-MS/MS cihazı (API 3200 Marka)

LC-MS/MS 'in zaman programı Çizelge 3.1'de verilmiştir. Tanımlamalar MRM (multiple reaction monitoring) modunda yapılmıştır. Çalışmada analiz edilen 84 adet pestisit her biri için optimize edilen cone ve collision (parçalama) enerjileri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Çizelge 3.2'de görülen Q1 pestisit iyonlaşması sonucu ortaya çıkan ana iyon, Q3'te ise birincisi tespit, ikincisi tanımlama (doğrulama) iyonudur.

Çizelge 3.1. LC-MSMS için zaman programı

| Zaman | Konsantrasyon(%) (B) |
|-------|----------------------|
| 5     | 20                   |
| 8     | 90                   |
| 14    | 90                   |
| 15    | 20                   |
| 20    | 20                   |

Çizelge 3.2. LC-MSMS cihazında analizi yapılan pestisitlerin LC iyon parametreleri

| Sıra No | Pestisit Adı            | Q1 (Da) | Q3 (Da) | zaman (msec) | DP (volts) | EP (volts) | CEP (volts) | CE (volts) | CXP (volts) |
|---------|-------------------------|---------|---------|--------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| 1       | 2.4 D                   | 218.965 | 161     | 15           | -30        | -3         | -16         | -20        | -2          |
|         |                         | 218.965 | 125.1   | 15           | -30        | -3         | -16         | -36        | 0           |
| 2       | Acetamiprid             | 223.17  | 126     | 100          | 41         | 10.5       | 14          | 27         | 4           |
|         |                         | 223.17  | 99.1    | 100          | 41         | 10.5       | 14          | 49         | 4           |
| 3       | Alachlor                | 270.246 | 238.2   | 5            | 11         | 4.5        | 16          | 13         | 6           |
|         |                         | 270.246 | 162.2   | 5            | 11         | 4.5        | 16          | 27         | 4           |
| 4       | Amitraz                 | 294.309 | 163.2   | 5            | 31         | 4          | 16          | 21         | 4           |
|         |                         | 294.309 | 122     | 5            | 31         | 4          | 16          | 43         | 4           |
| 5       | Atrazine                | 216.127 | 174.1   | 5            | 41         | 10.5       | 14          | 25         | 4           |
|         |                         | 216.127 | 103.9   | 5            | 41         | 10.5       | 14          | 37         | 4           |
| 6       | Azoxystrobin            | 404.228 | 372.2   | 5            | 31         | 4.5        | 16          | 19         | 34          |
|         |                         | 404.228 | 344.1   | 5            | 31         | 4.5        | 16          | 31         | 32          |
| 7       | Benfurocarb             | 411.308 | 190.1   | 5            | 31         | 4.5        | 24          | 17         | 4           |
|         |                         | 411.308 | 195     | 5            | 31         | 4.5        | 24          | 33         | 4           |
| 8       | Benomyl/<br>Carbendazim | 192.221 | 160.1   | 5            | 31         | 2.5        | 12          | 27         | 4           |
|         |                         | 192.221 | 104.9   | 5            | 31         | 2.5        | 12          | 53         | 4           |
| 9       | Buprimate               | 317.254 | 166.1   | 5            | 46         | 4.5        | 14          | 31         | 4           |
|         |                         | 317.254 | 108     | 5            | 46         | 4.5        | 14          | 37         | 4           |
| 10      | Buprofezin              | 306.335 | 201     | 5            | 26         | 3.5        | 26          | 17         | 4           |
|         |                         | 306.335 | 56.9    | 5            | 26         | 3.5        | 26          | 41         | 4           |
| 11      | Carbaryl                | 202.106 | 145.2   | 5            | 26         | 10         | 16          | 15         | 4           |
|         |                         | 202.106 | 127.2   | 5            | 26         | 10         | 16          | 39         | 4           |
| 12      | Cypermethrin            | 433.182 | 191     | 50           | 21         | 7          | 20          | 21         | 4           |
|         |                         | 433.182 | 127.1   | 50           | 21         | 7          | 20          | 43         | 4           |
| 13      | Carbofuran              | 222.191 | 165.2   | 5            | 31         | 4.5        | 16          | 17         | 4           |
|         |                         | 222.191 | 123     | 5            | 31         | 4.5        | 16          | 29         | 4           |
| 14      | Carbosulfan             | 381.354 | 118.1   | 5            | 46         | 4.5        | 22          | 27         | 4           |
|         |                         | 381.354 | 160.2   | 5            | 46         | 4.5        | 22          | 19         | 4           |



### 3. MATERYAL VE METOT

Berat DURU ÇETİNKAYA

Çizelge 3.2. devamı

|    |                |         |       |     |     |      |     |     |    |
|----|----------------|---------|-------|-----|-----|------|-----|-----|----|
| 15 | Chlofentezine  | 303.265 | 137.9 | 5   | 41  | 4.5  | 16  | 23  | 4  |
|    |                | 303.265 | 102.2 | 5   | 41  | 4.5  | 16  | 53  | 4  |
| 16 | Chlorfluazuron | 540.05  | 158.2 | 100 | 71  | 5    | 22  | 27  | 4  |
|    |                | 540.05  | 141.1 | 100 | 71  | 5    | 22  | 75  | 4  |
| 17 | Chlorpyrifos   | 350.014 | 198   | 5   | 36  | 4.5  | 16  | 27  | 4  |
|    |                | 350.014 | 97.2  | 5   | 36  | 4.5  | 16  | 49  | 4  |
| 18 | Cycloate       | 250.019 | 169   | 5   | 31  | 7    | 14  | 13  | 4  |
|    |                | 250.019 | 132.1 | 5   | 31  | 7    | 14  | 31  | 4  |
| 19 | Cymoxanil      | 199.168 | 128   | 5   | 26  | 5    | 12  | 13  | 4  |
|    |                | 199.168 | 111   | 5   | 26  | 5    | 12  | 25  | 4  |
| 20 | Cyproconazole  | 292.216 | 70.1  | 5   | 41  | 4.5  | 30  | 33  | 4  |
|    |                | 292.216 | 125   | 5   | 41  | 4.5  | 30  | 43  | 4  |
| 21 | Cyprodinil     | 226.224 | 93.1  | 5   | 61  | 4.5  | 14  | 47  | 4  |
|    |                | 226.224 | 77.1  | 5   | 61  | 4.5  | 14  | 63  | 4  |
| 22 | Dichlofluanide | 350.149 | 224   | 5   | 21  | 4    | 16  | 21  | 4  |
|    |                | 350.149 | 123   | 5   | 21  | 4    | 16  | 41  | 4  |
| 23 | Dichlorvos     | 220.945 | 109   | 150 | 41  | 12   | 12  | 25  | 4  |
|    |                | 220.945 | 108   | 150 | 41  | 12   | 12  | 31  | 58 |
| 24 | Difeconazole   | 406.181 | 251   | 5   | 51  | 4.5  | 18  | 33  | 6  |
|    |                | 406.181 | 75    | 5   | 51  | 4.5  | 18  | 125 | 4  |
| 25 | Dimethoate     | 230.107 | 199   | 5   | 16  | 10.5 | 14  | 13  | 4  |
|    |                | 230.107 | 124.9 | 5   | 16  | 10.5 | 14  | 29  | 4  |
| 26 | Dimethomorph   | 388.21  | 301.1 | 5   | 51  | 6.5  | 20  | 29  | 10 |
|    |                | 388.21  | 165.2 | 5   | 51  | 6.5  | 20  | 47  | 6  |
| 27 | Dinocap        | 295.095 | 134   | 15  | -55 | -5   | -16 | -72 | 0  |
|    |                | 295.095 | 209.2 | 15  | -55 | -5   | -16 | -46 | -4 |
| 28 | Dithianon      | 295.908 | 82.1  | 15  | -70 | -45  | -12 | -62 | 0  |
|    |                | 295.908 | 58    | 15  | -70 | -45  | -12 | -60 | 0  |
| 29 | Epoxiconazole  | 330.153 | 121   | 5   | 36  | 4.5  | 16  | 29  | 4  |
|    |                | 330.153 | 75    | 5   | 36  | 4.5  | 16  | 105 | 4  |

### 3. MATERYAL VE METOT

Berat DURU ÇETİNKAYA

Çizelge 3.2. devamı

|    |                 |         |       |     |     |       |     |     |    |
|----|-----------------|---------|-------|-----|-----|-------|-----|-----|----|
| 30 | Ethiofencarb    | 226.188 | 107   | 5   | 21  | 10    | 14  | 23  | 4  |
|    |                 | 226.188 | 77    | 5   | 21  | 10    | 14  | 61  | 4  |
| 31 | Ethofumesate    | 304.336 | 121   | 5   | 21  | 4     | 18  | 27  | 4  |
|    |                 | 304.336 | 161.2 | 5   | 21  | 4     | 18  | 33  | 4  |
| 32 | Famoxadone      | 392.369 | 331.2 | 5   | 16  | 4.5   | 18  | 19  | 10 |
|    |                 | 392.369 | 238.2 | 5   | 16  | 4.5   | 18  | 25  | 8  |
| 33 | Fenarimol       | 331.136 | 81.1  | 5   | 46  | 4.5   | 16  | 45  | 4  |
|    |                 | 331.136 | 139   | 5   | 46  | 4.5   | 16  | 49  | 4  |
| 34 | Fenazaquin      | 307.282 | 57.1  | 5   | 41  | 4.5   | 16  | 41  | 4  |
|    |                 | 307.282 | 161.3 | 5   | 41  | 4.5   | 16  | 21  | 4  |
| 35 | Fenoxycarb      | 302.29  | 88    | 5   | 11  | 10.5  | 14  | 29  | 4  |
|    |                 | 302.29  | 116.2 | 5   | 11  | 10.5  | 14  | 15  | 4  |
| 36 | Fenpropathrin   | 350.289 | 125   | 5   | 36  | 4.5   | 16  | 19  | 4  |
|    |                 | 350.289 | 97.1  | 5   | 36  | 12    | 20  | 45  | 4  |
| 37 | Fluodioxynil    | 246.968 | 126.1 | 15  | -55 | -11   | -18 | -42 | 0  |
|    |                 | 246.968 | 180.1 | 15  | -55 | -11   | -18 | -34 | -2 |
| 38 | Furathiocarb    | 383.356 | 195.2 | 5   | 41  | 10.5  | 22  | 25  | 4  |
|    |                 | 383.356 | 167.1 | 5   | 41  | 10.5  | 22  | 35  | 4  |
| 39 | Hexythiazox     | 353.271 | 228.1 | 5   | 36  | 4.5   | 16  | 19  | 6  |
|    |                 | 353.271 | 168.1 | 5   | 36  | 4.5   | 16  | 35  | 4  |
| 40 | loxynil         | 369.82  | 126.9 | 15  | -55 | -10.5 | -18 | -48 | 0  |
|    |                 | 369.82  | 214.9 | 15  | -55 | -10.5 | -18 | -46 | -4 |
| 41 | Iprodione       | 328.029 | 124   | 15  | -30 | -3    | -14 | -32 | -2 |
|    |                 | 328.029 | 138.9 | 15  | -30 | -3    | -14 | -24 | -2 |
| 42 | İmidachloprid   | 256.227 | 175   | 5   | 31  | 4.5   | 16  | 27  | 4  |
|    |                 | 256.227 | 209.2 | 5   | 31  | 4.5   | 16  | 23  | 4  |
| 43 | Kresoxim methyl | 314.241 | 116.1 | 5   | 26  | 4.5   | 28  | 21  | 4  |
|    |                 | 314.241 | 131   | 5   | 26  | 4.5   | 28  | 27  | 4  |
| 44 | Lufenuron       | 510.7   | 141.1 | 100 | 41  | 4.5   | 26  | 71  | 4  |
|    |                 | 510.7   | 158   | 100 | 41  | 4     | 22  | 31  | 4  |

### 3. MATERYAL VE METOT

Berat DURU ÇETİNKAYA

Çizelge 3.2. devamı

|    |               |         |       |   |    |      |    |    |   |
|----|---------------|---------|-------|---|----|------|----|----|---|
| 45 | Malathion     | 331.111 | 99.1  | 5 | 26 | 10   | 26 | 33 | 4 |
|    |               | 331.111 | 127.2 | 5 | 26 | 0    | 26 | 17 | 4 |
| 46 | Metalaxyl     | 280.215 | 220.2 | 5 | 31 | 6    | 18 | 21 | 6 |
|    |               | 280.215 | 160.2 | 5 | 31 | 6    | 18 | 33 | 6 |
| 47 | Methiocarb    | 243.232 | 169   | 5 | 16 | 3    | 14 | 17 | 4 |
|    |               | 243.232 | 121   | 5 | 16 | 3    | 14 | 33 | 4 |
| 48 | Methomyl      | 163.166 | 88    | 5 | 21 | 10   | 10 | 13 | 4 |
|    |               | 163.166 | 105.9 | 5 | 21 | 10   | 10 | 13 | 4 |
| 49 | Metolachlor   | 284.266 | 252.1 | 5 | 31 | 4    | 14 | 19 | 6 |
|    |               | 284.266 | 176.3 | 5 | 31 | 4    | 14 | 35 | 4 |
| 50 | Metribuzin    | 215.153 | 187.1 | 5 | 46 | 10   | 16 | 27 | 4 |
|    |               | 215.153 | 74    | 5 | 46 | 10   | 16 | 43 | 4 |
| 51 | Monolinuron   | 215.11  | 126.1 | 5 | 31 | 4.5  | 16 | 23 | 4 |
|    |               | 215.11  | 99    | 5 | 31 | 4.5  | 16 | 43 | 4 |
| 52 | Oxadixyl      | 279.204 | 219.1 | 5 | 26 | 7.5  | 18 | 17 | 6 |
|    |               | 279.204 | 132   | 5 | 26 | 7.5  | 18 | 25 | 4 |
| 53 | Oxamyl        | 237.221 | 72    | 5 | 16 | 4.5  | 14 | 25 | 4 |
|    |               | 237.221 | 90    | 5 | 16 | 4.5  | 14 | 13 | 4 |
| 54 | Penconazole   | 284.191 | 159   | 5 | 41 | 4.5  | 16 | 39 | 4 |
|    |               | 284.191 | 70.1  | 5 | 41 | 4.5  | 16 | 27 | 4 |
| 55 | Pendimethalin | 282.239 | 212.1 | 5 | 21 | 4.5  | 16 | 15 | 4 |
|    |               | 282.239 | 194.1 | 5 | 21 | 4.5  | 16 | 23 | 4 |
| 56 | Phentoate     | 321.145 | 79.1  | 5 | 26 | 10   | 14 | 57 | 4 |
|    |               | 321.145 | 135.1 | 5 | 26 | 10   | 14 | 27 | 4 |
| 57 | Phosalone     | 368.174 | 182   | 5 | 16 | 10.5 | 24 | 21 | 4 |
|    |               | 368.174 | 111.2 | 5 | 16 | 10.5 | 24 | 53 | 4 |
| 58 | Phosmet       | 318.118 | 160.1 | 5 | 26 | 10   | 24 | 19 | 4 |
|    |               | 318.118 | 133.2 | 5 | 26 | 10   | 24 | 51 | 4 |
| 59 | Primicarb     | 239.248 | 72    | 5 | 36 | 4.5  | 20 | 27 | 4 |
|    |               | 239.248 | 182.1 | 5 | 36 | 4.5  | 20 | 21 | 4 |

### 3. MATERYAL VE METOT

Berat DURU ÇETİNKAYA

Çizelge 3.2. devamı

|    |                 |         |       |   |    |      |    |    |   |
|----|-----------------|---------|-------|---|----|------|----|----|---|
| 60 | Primiphos metil | 306.274 | 108   | 5 | 56 | 4.5  | 20 | 41 | 4 |
|    |                 | 306.274 | 164.2 | 5 | 56 | 4.5  | 20 | 29 | 4 |
| 61 | Profenofos      | 373.101 | 302.8 | 5 | 36 | 4.5  | 16 | 23 | 8 |
|    |                 | 373.101 | 128.1 | 5 | 36 | 4.5  | 16 | 57 | 4 |
| 62 | Promecarb       | 208.214 | 109.2 | 5 | 26 | 9.5  | 14 | 21 | 4 |
|    |                 | 208.214 | 151   | 5 | 26 | 9.5  | 14 | 13 | 4 |
| 63 | Propargite      | 368.32  | 231.2 | 5 | 21 | 4.5  | 14 | 15 | 6 |
|    |                 | 368.32  | 175.1 | 5 | 21 | 4.5  | 14 | 21 | 4 |
| 64 | Propiconazole   | 342.139 | 159.1 | 5 | 81 | 10.5 | 26 | 37 | 4 |
|    |                 | 342.139 | 122.9 | 5 | 81 | 10.5 | 26 | 79 | 4 |
| 65 | Propoxur        | 210.176 | 111   | 5 | 21 | 4.5  | 16 | 19 | 4 |
|    |                 | 210.176 | 168   | 5 | 21 | 4.5  | 16 | 11 | 4 |
| 66 | Propyzamide     | 256.205 | 190.1 | 5 | 31 | 4.5  | 16 | 19 | 4 |
|    |                 | 256.205 | 172.9 | 5 | 31 | 4.5  | 16 | 33 | 4 |
| 67 | Prothiophos     | 345.094 | 241   | 5 | 31 | 4.5  | 16 | 25 | 6 |
|    |                 | 345.094 | 132.9 | 5 | 31 | 4.5  | 16 | 73 | 4 |
| 68 | Pyraclostrobin  | 388.14  | 194.2 | 5 | 26 | 8.5  | 16 | 17 | 4 |
|    |                 | 388.14  | 163.2 | 5 | 26 | 8.5  | 16 | 31 | 4 |
| 69 | Pyridaben       | 365.244 | 147.2 | 5 | 46 | 4.5  | 16 | 35 | 4 |
|    |                 | 365.244 | 309.1 | 5 | 46 | 4.5  | 16 | 19 | 6 |
| 70 | Pyridafenthion  | 341.156 | 189   | 5 | 46 | 4.5  | 16 | 31 | 4 |
|    |                 | 341.156 | 92    | 5 | 46 | 4.5  | 16 | 53 | 4 |
| 71 | Pyriproxyfen    | 322.24  | 96.2  | 5 | 31 | 4.5  | 14 | 23 | 4 |
|    |                 | 322.24  | 78.1  | 5 | 31 | 4.5  | 14 | 79 | 4 |
| 72 | Pyrazophos      | 374.229 | 222.2 | 5 | 66 | 4.5  | 16 | 29 | 4 |
|    |                 | 374.229 | 194.2 | 5 | 66 | 4.5  | 16 | 45 | 4 |
| 73 | Simazine        | 202.098 | 132   | 5 | 46 | 4.5  | 12 | 27 | 4 |
|    |                 | 202.098 | 103.9 | 5 | 46 | 4.5  | 12 | 35 | 4 |
| 74 | Tebuconazole    | 308.27  | 70.1  | 5 | 46 | 4.5  | 14 | 43 | 4 |
|    |                 | 308.27  | 125   | 5 | 46 | 4.5  | 14 | 61 | 4 |

Çizelge 3.2. devamı

|    |                   |         |       |   |    |     |    |    |   |
|----|-------------------|---------|-------|---|----|-----|----|----|---|
| 75 | Terbutryn         | 242.237 | 186.1 | 5 | 41 | 4.5 | 16 | 25 | 4 |
|    |                   | 242.237 | 68.1  | 5 | 41 | 4.5 | 16 | 59 | 4 |
| 76 | Thiamethoxam      | 292     | 211   | 5 | 31 | 4.5 | 18 | 15 | 4 |
|    |                   | 292     | 181   | 5 | 26 | 4.5 | 14 | 33 | 4 |
| 77 | Thiphonate methyl | 343.163 | 151   | 5 | 36 | 4.5 | 16 | 25 | 4 |
|    |                   | 343.163 | 92.9  | 5 | 36 | 4.5 | 16 | 67 | 4 |
| 78 | Tolyfluand        | 364.215 | 136.9 | 5 | 16 | 4.5 | 24 | 43 | 4 |
|    |                   | 364.215 | 238.1 | 5 | 16 | 4.5 | 24 | 19 | 6 |
| 79 | Triadimefon       | 294.183 | 197.2 | 5 | 31 | 4.5 | 16 | 21 | 4 |
|    |                   | 294.183 | 69.1  | 5 | 31 | 4.5 | 16 | 29 | 4 |
| 80 | Triadimenol       | 296.265 | 227.2 | 5 | 16 | 2   | 14 | 15 | 4 |
|    |                   | 296.265 | 70.1  | 5 | 16 | 2   | 14 | 25 | 4 |
| 81 | Triallate         | 304.232 | 142.9 | 5 | 36 | 3.5 | 16 | 37 | 4 |
|    |                   | 304.232 | 86    | 5 | 36 | 3.5 | 16 | 21 | 4 |
| 82 | Trichlorfon       | 257.077 | 108.9 | 5 | 36 | 4.5 | 16 | 23 | 4 |
|    |                   | 257.077 | 109   | 5 | 36 | 4.5 | 16 | 27 | 4 |
| 83 | Trifloxystrobin   | 409.237 | 186.1 | 5 | 26 | 4.5 | 22 | 23 | 4 |
|    |                   | 409.237 | 145.2 | 5 | 26 | 4.5 | 22 | 61 | 4 |
| 84 | Triflumizole      | 346.177 | 278.2 | 5 | 21 | 4.5 | 16 | 15 | 6 |
|    |                   | 346.177 | 73    | 5 | 21 | 4.5 | 16 | 25 | 4 |

Q<sub>1</sub>: Ana iyonQ<sub>3</sub>: Parçalanma iyonları

Zaman: O pestisit tarama için geçen süre

DP: Curtain plate arkasındaki voltaj (Declustering Potential)

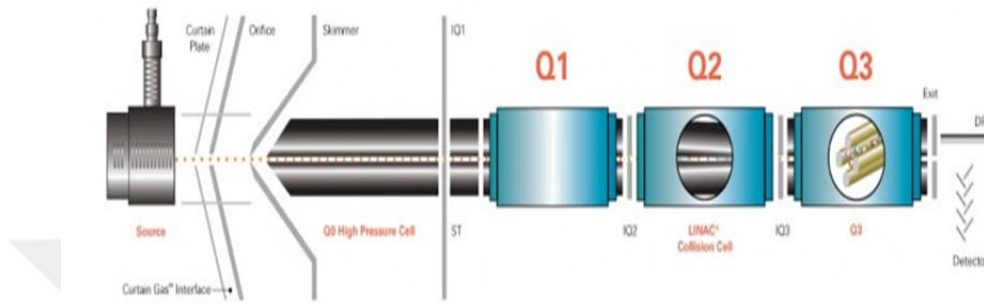
EP: Giriş voltajı (Entrance Potential)

CEP: Collision cell (parçalama ünitesine) giriş voltajı (Collision Cell Entrance Potential)

CE: Parçalama ünitesinde parçalama için gerekli enerji (Collision Cell)

CXP: Parçalama ünitesinden çıkış enerjisi (Collision Cell Exit Potential)

API 3200 LC-MS/MS sisteminin üçlü quadrupol sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.9’de verilmiştir.



Şekil 3.9. LC-MS/MS cihazı üçlü quadrupol sistemi şeması

Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometri Sistemi (LC-MS/MS), kromatografi ve spektrometri sistemlerinin bir araya getirilmesi ile oluşturulmuş bir sistemdir. Sistem, sıvı kromatografisi ve üçlü quadropolden oluşmaktadır. Moleküller, iyonlaştırma kaynağında iyonlaşarak (gaz) kütle spektrometrisine geçer. Birinci kütle spektrometride (Q1) oluşan ana iyonlar  $m/z$  (kütle/yük) oranına göre belirlenir. Oluşan bu iyon collision (parçalama) hücresinde (Q2) collision gazı (Azot) ile parçalanır ve parçalanma sonucu oluşan iyonlar ikinci kütle spektrometrisinde (Q3)  $m/z$  (kütle/yük) oranlarına göre ayrılır. Parçalanma iyonları verileri ile yüksek bir duyarlılık ve kesinlikle kalitatif ve kantitatif analiz yapılabilir.

### 3.2.3. Pestisit Referans Malzeme (Standart) Çözeltilerinin Hazırlanması

Pestisit referans malzeme çözeltilerinin hazırlanmasında çözücü olarak, standardın kimyasal yapısı ve çözünürlüğüne göre stok standart maddenin sertifikasında belirtilen çözücü (asetonitril, isooktan, sikloheksan gibi) kullanılarak istenilen derişimde standart çözeltiler hazırlanmıştır.

Pestisit analizlerinde işlem kolaylığı ve cihazda değerlendirme kolaylığı sağlaması nedeniyle çoklu pestisit analizlerinde çalışmalar genellikle miks (karışım) halinde standart çözeltiler temin edilerek veya hazırlanarak kullanılmaktadır.

Ekstraksiyon metodu denemeleri ve laboratuvarında üretim çalışmalarında 10 µg/mL konsantrasyonda 6 adet pestisit etken maddesi (chlorpyrifos, penconazole, cypermethrin, acetamiprid, carbendazim, malathion) kullanılmıştır. Pestisitlerin standart sertifikaları ve Dr. Ehrenstorfer standart kataloğu incelendiğinde pestisitlerin çoğunun asetonitrilde iyi çözüldükleri tespit edilmiş ve ara stok çözelti hazırlamada çözücü olarak asetonitril kullanılmıştır.

İşletmede üretim ve metot çalışmaları aşamalarında 10 µg/mL konsantrasyonda 84 adet pestisiti içeren miks halindeki standart çözelti kullanılmıştır. Bunların da ara stok çözeltisini hazırlamak için de çözücü olarak asetonitril kullanılmıştır.

#### 3.2.4. Kalibrasyon Grafiğinin Çizilmesi

Pestisitlerin ekstraksiyonunda çalışılan 4 ayrı metot için ve 6 pestisit (chlorpyrifos, penconazole, cypermethrin, acetamiprid, carbendazim, malathion) için kalibrasyon grafikleri hazırlanmıştır. Her metot için hem şeftali hem de şeftali püre konsantresi için matriks uyumlu kalibrasyon elde edilmiştir. Aynı zamanda her bir örneğe ait kör (blank) örnek ekstraksiyonu yapılmış ve bu ekstraktlarla her metot için 5 ppb, 10 ppb, 20 ppb, 50 ppb, 100 ppb konsantrasyonunda 6 pestisiti içeren miks halinde kalibrasyon standart çözeltileri hazırlanmıştır. Bu standartlar LC-MSMS cihazına verilerek konsantrasyona karşılık gelen pik alanları ve pestisitlerin alıkonma süreleri belirlenmiştir. Verilen konsantrasyona karşılık gelen alan grafikleri çizilerek kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Bu kalibrasyon grafiklerine ait denklemler alıkonma süreleri (RT) araştırma bulguları kısmında Çizelge 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'de verilmiştir. Kalibrasyon grafiklerinin değerlendirilmesinde doğrusallık ( $R^2$ ) göz önünde bulundurulmuştur. Quechers

metodu (2.metot) kullanılarak şeftali ve şeftali püre konsantresinde yapılan çalışmalara ait temsili olarak bazı pestisitlerin kalibrasyonunu ve piki/kromatogramı EK-1, EK-2, EK-3, EK-4, EK-5, EK-6'da verilmiştir.

Fabrikada ve laboratuvar üretim aşamalarında alınan şeftali örneklerindeki pestisitlerin ekstraksiyonu, araştırma bulguları kısmında belirtildiği gibi en uygun olarak belirlenen Quechers metodu ile yapılmıştır. Fabrikada üretim aşamasında şeftali püre konsantresi kullanılarak 5 ppb, 10 ppb, 20 ppb, 50 ppb, 100 ppb konsantrasyonunda, tespit edilen pestisitleri (acetamiprid, chlorpyrifos, carbendazim, cypermethrin, malathion, pyridaben, pyriproxyfen) içeren kalibrasyon standart çözeltileri hazırlanmıştır. Bu standart çözeltiler LC-MS/MS cihazına verilerek konsantrasyona karşılık gelen pik alanları ve pestisitlerin alıkonma süreleri belirlenmiştir. Verilen konsantrasyona karşılık gelen alan grafikleri çizilerek kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Kalibrasyon serileri matriks etkisini dengelemek için matriks ile uyumlu hazırlanmıştır. Çizelge 3.3.'de laboratuvarda üretim aşamasında pestisitlerin kalibrasyon noktaları verilmiştir.

Çizelge 3.3. Laboratuvarda üretiminde pestisitlerin kalibrasyon noktaları (ppb)

| <b>Pestisit adı</b> | <b>Kalibrasyon noktaları (ppb)</b> |
|---------------------|------------------------------------|
| Acetamiprid         | 2, 5, 10, 20, 50, 100, 250, 500    |
| Carbendazim         | 10, 100, 250, 500, 1000, 2000      |
| Chlorpyrifos        | 5, 10, 20, 50, 100                 |
| Cypermethrin        | 10, 20, 50, 100                    |
| Malathion           | 10, 20, 50, 100, 250               |
| Penconazole         | 5, 10, 20, 50, 100                 |

### 3.2.5. Örneklerin Hazırlanması

### 3.2.6. Gerçeklik ve Tekrarlanabilirlik

Tüm çalışmalarda ekstraksiyonu yapılacak şeftali örnekleri ekstraksiyon öncesi çekirdekleri çıkarıldıktan sonra blenderde homojen hale getirilmiştir.



Gerçeklik ve tekrarlanabilirlik çalışması için geri kazanım uygulamaları 3 farklı konsantrasyon seviyesi üzerinden gerçekleştirilmiştir. Dört farklı ekstraksiyon metodunda da örnek üzerine belirlenen seviyede pestisit etken maddesi eklendikten sonra ekstraksiyon metotları uygulanmıştır. 1.metot, 2.metot, 3.metot ve 4. metot için kör numuneye üzerine 20ng/mL, 50ng/mL ve 100ng/mL düzeyinde etken maddeleri içerecek şekilde standart eklenmiştir. Numune ve pestisit homojen olarak karışması için standart eklendikten sonra karıştırılıp 5 dakika beklenmiştir, ardından örnekler geri kazanım için ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen örnek LC-MSMS cihazına 3.2.2’de belirtilen cihaz şartlarında enjekte edilmiştir. LC-MSMS cihazında analizin ardından metot performansları (% geri kazanım, %RSD) hesaplanmıştır. Çalışmalar hem şeftali hem de şeftali püre konsantresinde yapılmıştır. Gerçeklik (% geri kazanım) ve tekrarlanabilirlik (%RSD) verileri her düzey için ayrı ayrı 6 tekrarlı kuvvetlendirilmiş (spiked) geri kazanım çalışmasından elde edilmiştir. % geri kazanım ve %RSD değerleri hesaplanırken 1. ve 2. denklemde aşağıda verilen eşitlikler kullanılmıştır.

1. Denklem  $\% \text{ Geri kazanım} = [(C1-C2)/C3]*100$

C1: kuvvetlendirilmiş örnekte ölçülen konsantrasyon

C2:kuvvetlendirilmemiş örnekte ölçülen konsantrasyon

C3: kuvvetlendirme konsantrasyonu

2. Denklem  $\% \text{ RSD} = (S/X_{\text{ort}})*100$

RSD: Relatif standart sapma

S: Standart sapma

$X_{\text{ort}}$  : ortalama

Gerçeklik ve tekrarlanabilirlik çalışmaları sonucuna göre 4 farklı metot için %geri kazanım ve %RSD değerleri karşılaştırılarak, fabrikada üretim ve laboratuvarında üretim aşamalarında örneklerin pestisit analizi için kullanılan ekstraksiyon metodu belirlenmiştir.

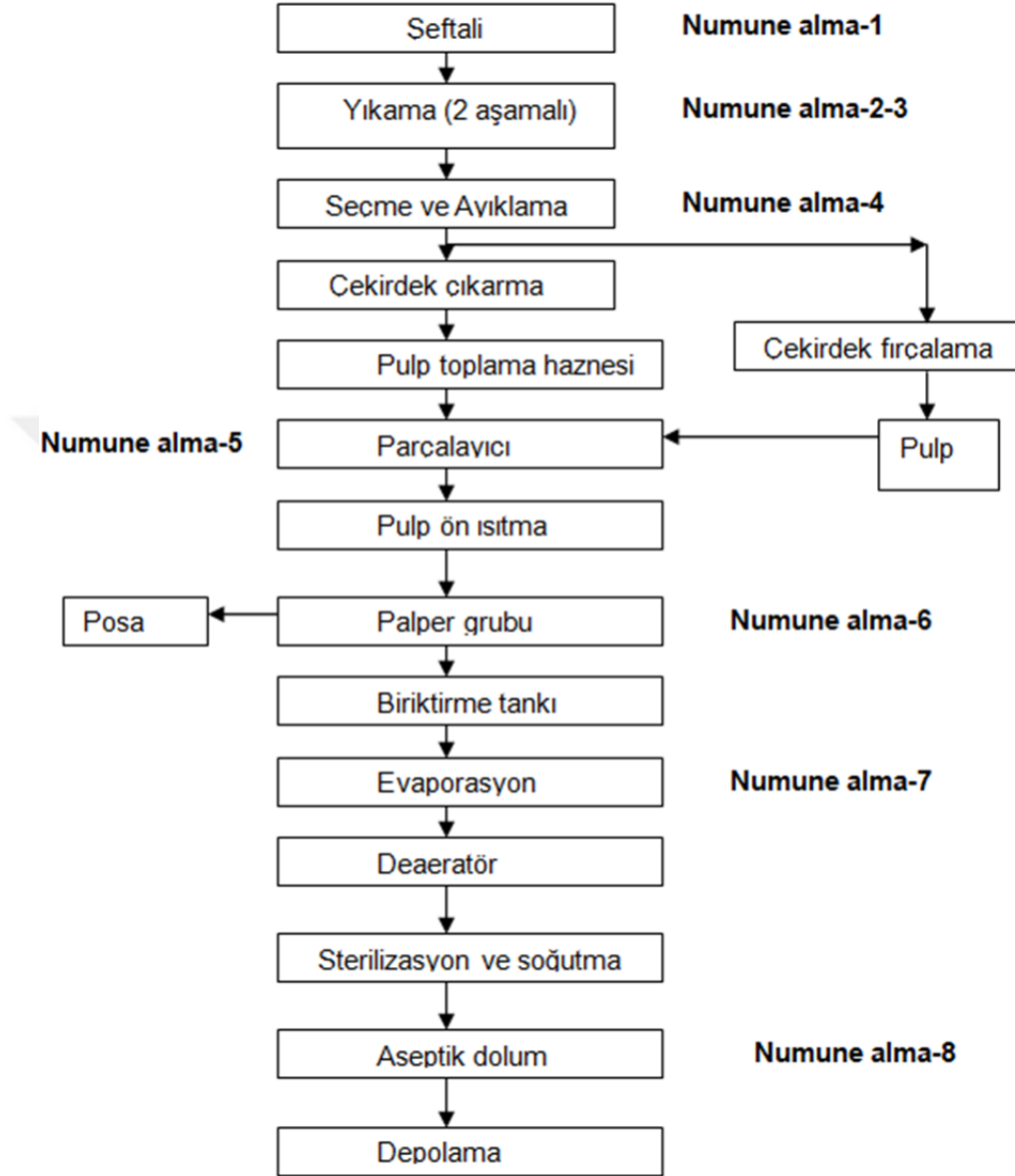
### 3.2.7. Ölçüm Limiti (LOQ)

Çalışmada, öncelikle en düşük hedef düzey olarak 10ppb konsantrasyon seviyesi alınmış ve Quechers Metodu ile 10ppb seviyesinde 5 defa şeftali örneklerinde geri kazanım çalışması yapılmıştır.

### 3.2.8. Fabrikada Şeftali Püre Konsantre Üretim Aşamaları

Fabrikada üretilen şeftali püre konsantresi üretim akış şeması Şekil 3.10'de verilmiştir. Şeftali püre konsantresi üretim basamaklarından alınan örnekler şekilde gösterildiği gibidir (hammaden konsantre ürüne kadar). Şeftaliler iki aşamalı yıkama sisteminden geçirilerek temizlenmiştir. Daha sonra seçme ayıklama bantlarında çürümüş, küflenmiş ve üretime uygun olmayan meyveler ayıklanmıştır. Kauçukla kaplanmış çekirdek ayırma makinalarından geçirilerek çekirdekleri ayrılarak mayşe elde edilmiştir. Mayşe, enzimatik değişimleri engellemek için borusal bir ısıtıcıda 2-3 dakika süre ile 93-95°C 'de ısıtma işlemi uygulanmıştır. Böylece enzimler inaktif hale geldiği gibi meyve yumuşadığından daha sonraki pulperden geçirme işlemi kolaylaşmıştır. Parçalama ile ısıtma arasında geçen sürede olabilecek oksidasyonu sınırlamak amacıyla 200-250 mg/kg'a dolaylarında askorbik asit çözelti halinde ilave edilmiştir. Isıtılmış meyve daha sonra 3 aşamalı pulperden geçirilerek pulp haline getirilmiştir. Elde edilen pulp evaporatörde konsantre edilmiştir. Şeftali pulpu oldukça yüksek viskoziteli ürünlerdir. Bu yüzden %68 kuru madde içeren konsantre hale getirilmeleri mümkün değildir. Bu işletmede de sadece depolamada hacmi azaltmaya yönelik yaklaşık %20-23 kurumaddeye kadar konsantre edilebilmiştir. Püre konsantrelerin dayanıklı halde saklanması, aseptik dolum tekniği kullanılmıştır.

Örnek alma işlemleri 2010 yılının Temmuz, Ağustos aylarında aseptik koşullarda gerçekleştirilmiştir. Üretim aşamalarının her birinden 5 defa örnek alma (örnek alma tarihleri ve üretimde kullanılan şeftalilerin geldiği mevki: 1. Üretim 20.08.2010 (Tepeköy mevki), 2. Üretim 23.08.2010 (Tepeköy mevki), 3. Üretim 24.08.2010 (Tepeköy mevki), 4. Üretim 25.08.2010 (Yeniköy mevki), 5. Üretim 26.08.2010 (Erdemli mevki)) işlemi gerçekleştirilmiştir. İşletmeden alınan konsantre örnekleri 6 ay süre ile depolanarak (4°C) ayda bir kez olmak üzere pestisit analizleri ve bazı kimyasal analizler yapılmıştır. Alınan örnekler hemen analizi yapılamayacaksa analizi yapılana kadar -18°C'de derin dondurucuda saklanmıştır. Örneklerden pestisitlerin ekstraksiyonu Quechers ekstraksiyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Ekstrakt LC-MS/MS cihazına enjekte edilerek Çizelge 3.2'de belirtilen 84 adet pestisit varlığı araştırılmıştır. Temsili olarak işletmeden (fabrikadan) şeftali püre konsantresi üretim aşamaları arasında olan konsantrasyon (evaporasyon) aşamasından alınan örneklerde tespit edilen bazı pestisitlerin kromatogramları EK-7, EK-8, EK-9, EK-10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. Endüstriyel şeftali püre konsantresi üretim akış şeması

**3.2.9. Laboratuvarda Üretim Aşaması****3.2.9.1. Pestisit Uygulaması**

Pestisit uygulaması için 5 ağaç kullanılmış, ilaçlanmayan ağaçlardan da kontrol örnekleri alınmıştır. Uygulama için ticari isimleri Mostar 20 SP(acetamiprid), Malathion 65 EM (malathion) (Şekil 3.11), Arrivo 25 EC (cypermethrin), Dursban 4 (chlorpyrifos), Topas 100 EC (acetamiprid), Takistin 50 WP (carbendazim) olan zirai ilaçlar kullanılmıştır. İlaçlar kendi ambalajı üzerinde belirtilen hazırlama talimatına göre karışabilirlik durumlarına göre 2 karışım şeklinde hazırlanmıştır ve 2 karışım 30dak ara ile şeftali ağaçlarına uygulanmıştır. Ağaçlar önce tacın içinden, sonra dışından kuru yer kalmayacak şekilde (1 defa ağaç etrafı dolaşarak) püskürtme şeklinde ilaçlanmıştır (ilaçlama tarihi: 17.09.2010). Pestisit uygulaması için Şekil 3.12’de görülen ilaçlama pompası kullanılmıştır.



Şekil 3.11. Şeftali ağacı ilaçlamada kullanılan Malathion 65 EM



Şekil 3.12. Şeftali ağaçlarına pestisitlerin uygulanması sırasında kullanılan pompa

19.09.2010 (ilaçlama yapıldıktan sonra 2.gün) ve 26.09.2010 (ilaçlama yapıldıktan sonra 9.gün) tarihlerinde pestisit uygulanmış ağaçlardaki pestisit düzeylerindeki azalma seviyesini kontrol etmek için örnekler alınarak pestisit analizleri yapılmış, pestisitlerin çoğunun düzeyi kabul edilebilir limitlere yaklaştığı görüldükten sonra çalışmada kullanılan pestisitli şeftaliler (Şekil 3.13) 29.09.2010 tarihinde toplanarak Çukurova Üniversitesi Gıda Mühendisliği Laboratuvarına getirilmiştir. Ağaçlardan örnekler toplanırken; ağacın etrafında dönülerek, ağacın her tarafından yukarıdan, aşağıdan, sağdan, soldan eldivenlerle meyveler toplanmıştır. Toplanan meyveler (yaklaşık 50-60kg meyve) kasalara konularak laboratuvara taşınmıştır.

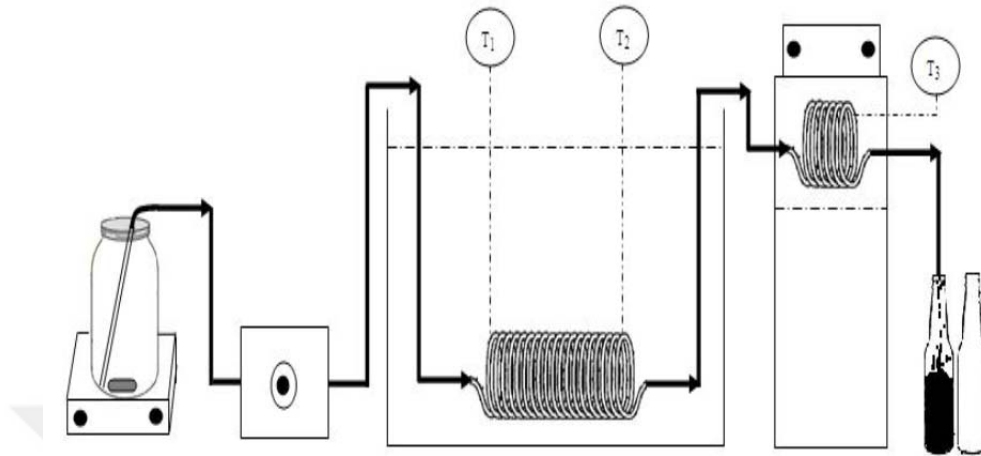


Şekil 3.13. Bahçeden toplanan pestisitli şeftalilerin görseli

#### 3.2.9.2. Laboratuvarı Şeftali Püre Konsantresi Üretimi

Laboratuvara getirilen pestisitli şeftaliler içinde su bulunan büyük bir kap içine daldırılıp 5sn beklenmiş ve sonra şeftaliler sudan çıkarılmıştır. Yıkanmış şeftaliler 4'e bölünerek çekirdekleri çıkarılmış, sonra 1dk blenderden geçirilip homojen hale getirilerek boyut küçültme gerçekleştirilmiştir.

Ön ısıtma çalışmaları için, homojen hale getirilen püre halindeki şeftali örnekleri, Şekil 3.14'de gösterilen Çukurova Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümünde tasarlanan düzenek kullanılarak ısıtıl işlem uygulanmıştır. Ön ısıtma aşamasında 3 farklı sıcaklık (75°C, 85°C ve 90°C) ve 2 farklı süre (45s ve 90s) kullanılarak 75°C-45s, 75°C-90s, 85°C-45s, 85°C-90s, 90°C-45s, 90°C-90s uygulaması olmak üzere 6 farklı uygulama yapılmış ve her uygulama 3 tekrürlü olarak gerçekleştirilmiştir. Bu uygulamalardan alınan örneklerin Quechers metodu ile pestisit ekstraksiyonu yapıldıktan sonra LC-MSMS cihazında 2 kez enjeksiyon yaptırılmıştır.

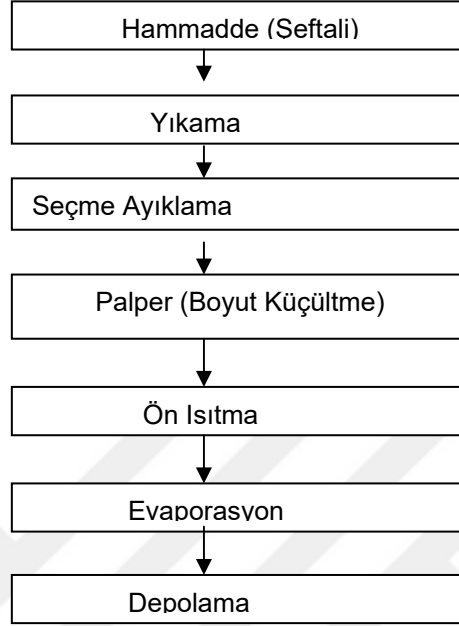


Şekil 3.14. Ön ısıtma düzeneği şekli

Ön ısıtma düzeneğinden geçirilen örnek evaporatör balonuna alınarak 55°C’de evapore edilmiştir.

Şeftali püre konsantresinin laboratuvarında üretim aşamaları Şekil 3.15’de verilmiştir. Hammadde, yıkama, boyut küçültme, ön ısıtma ve evaporasyon aşamalarından örnekler alınarak polietilen torbalara konulmuş ve analiz yapılana kadar (-18) °C’de derin dondurucuda saklanmıştır. Depolama boyunca takip edilecek örnekler ise buzdolabında (4°C’de) 6 ay boyunca saklanmıştır ve her ayın sonunda pestisit ve kimyasal analizleri yapılmıştır. Örneklerin pestisit analizleri için Quechers ekstraksiyon metodu kullanılmış ve şeftalilerin ilaçlanması sırasında kullanılan ilaçların etken maddelerinin miktarları tespit edilmiştir. Örnekler LC-MSMS cihazında analiz edilmiştir. Şeftali bahçesinden kontrol için ayrılan ağaçlardan alınan örneklerde de kör örnek analizleri yapılmıştır. Temsili olarak laboratuvarında şeftali püre konsantresi üretimi sırasında hammaddede bulunan ve 75°C-45s ısıtma işlem uygulamasından sonra konsantre edilen örnekteki bazı pestisitlerin kromatogramları EK-11, EK-12, EK-13, EK-14, EK-15’te verilmiştir.





Şekil 3.15. Şeftali püre konsantresinin laboratuvarda üretim aşamaları

Yapılan pestisit analizlerinin sonuçları kalibrasyon grafiklerine göre cihazdan hesaplanmıştır. En düşük kalibrasyon noktası altındaki değerler, en düşük kalibrasyon seviyesine göre tek noktalı kalibrasyon kullanılarak cihazdan hesaplanmıştır.

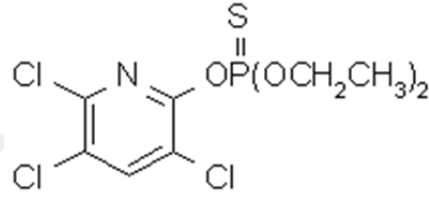
### 3.2.10. Fabrikada ve Laboratuvarda Üretim Sırasında Tespit Edilen Pestisitlerin Özellikleri

#### 3.2.10.1. Chlorpyrifos

Chlorpyrifos'un bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Chlorpyrifos'un fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anon., 2019c)

|                 |                                                              |
|-----------------|--------------------------------------------------------------|
| Genel ismi      | CHLORPYRİFOS                                                 |
| Kimyasal ismi   | O,O-diethyl O-(3,5,6-trichloro-2-pyridinyl) phosphorothioate |
| Yapısal formülü |                                                              |

**Chlorpyrifos**

|                                                       |                                                                   |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Deneysel formül                                       | C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS |
| Molekül ağırlığı (g/mol)                              | 350.58                                                            |
| Yoğunluk (g/mL)                                       | 1.51                                                              |
| Erime noktası (°C)                                    | 41.5                                                              |
| Sudaki çözünürlük (mg/L) 20°C'de                      | 1.05                                                              |
| Oktan su ayrılım katsayısı logK <sub>ow</sub> (Log P) |                                                                   |
| pH 7'de ve 20°C'de                                    | 4.7                                                               |
| Buhar basıncı (mPa) 20°C'de                           | 1.43                                                              |
| Henry Kanunu Sabiti 25°C'de (Pa m <sup>3</sup> /mol)  | 0.478                                                             |
| Etki şekli                                            | Kontakt etkili, non-sistemik                                      |
| Pestisit Tipi                                         | İnsektisit                                                        |

1965 yılında DowElanco Chemical Company tarafından “DOWCO 179” Kod no'su ve dursban ticari adı ile tanıtılmıştır. Beyaz kristal şeklindedir. 35°C'de suda 2mg/L, iso-oktanda 790g/kg, metanolde 430 g/kg çözünür. Nötr ve zayıf asit ortamda uzun süre kalabilir. Kuvvetli alkalilerde hidrolize olur. Alkali olmayan pestisitlerle karıştırılabilir.

Temas, mide ve teneffüs etkili bir insektisittir. Sinek, larva ve erginlerine, Lepidoptera ve Coleoptera türlerine, yaprak bitleri ve kırmızı örümceklere, toprak böceklerine ve ev haşerelerine etkilidir.

Akut ağızdan LD<sub>50</sub> değeri erkek sıçanlara 163mg/kg, dişi sıçanlara 135mg/kg, tavşanlara deriden 2000mg/kg' dır. Gözleri biraz tahriş eder. Kullanırken göz ve deriye değdirmemeli, toz, buhar ve damlacıkları teneffüs edilmemelidir.

Agrosban 4, Agrosban 7, Agrosban 25 Toz, Agrosban 25WP, Dursban 4, Korban 4, priban 25 WP, Pyrinex 2 Dust, Terpan 4 EC ruhsatlı ilaçlardan bazılarıdır (Öztürk, 1990) .

Toz formülasyonları için kullanım yeri meyvede “Amerikan beyaz sineği”dir. Sıvı formülasyonları ise meyve ağaçlarında San Jose kabuklu biti, Yaprak bitleri, Amerikan beyaz kelebeği, Sarı ağaç kurdu, Şeftali virgül kabuklu biti, Dut kabuklu biti için kullanılmaktadır. Son ilaçlama ile hasat arasında bırakılması gereken süre meyve ağaçları, elma, armut, zeytin ve Antep fıstığında 14 gün, diğer ürünlerde 7 gündür (Anon., 2002).

31.12.2009 tarih ve 27449 sayılı resmi gazetede “Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği (Tebliğ no:2009/62)” Ek-2 Bölüm 1’de ülkemizde ruhsatlandırılmış olan pestisitlerin kabul edilebilir en yüksek kalıntı limitleri verilmiştir (Anon., 2009). Burada şeftalideki chlorpyrifos (etil)’in MRL değeri 0.2 ppm verilmiştir. 29.12.2011 tarih ve 28157 sayılı resmi gazetede “Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Bulunmasına izin Verilen pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği Ek-2 Bölüm 1’de ülkemizde ruhsatlandırılmış olan pestisitlerin kabul edilebilir en yüksek kalıntı limitleri verilmiş olup yine şeftali de chlorpyrifos MRL değeri 0.2ppm verilmiştir (Anon., 2011b).

Ancak Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü “Chlorpyrifos Ethyl İle İlgili Karar”ı, duyuru tarihi 28.06.2016 olan yazı ile açıklamış ve bu yazıda “Chlorpyrifos-ethyl aktif maddesini içeren bitki

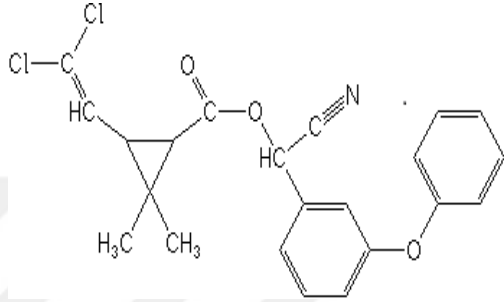
koruma ürünlerinin etiketlerinde bulunan Elma, Armut, Şeftali, Bağ, Patates, Domates, Biber, Patlıcan ile Meyve ve Sebze genel tavsiyelerinin 08 Nisan 2016 tarihi itibarıyla iptal edilmesi” kararına varıldığını da belirtmiştir.

25.11.2016 tarih ve 29899 sayılı resmi gazetede yayınlanan Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde (Anon., 2016b) EK-2 (Ülkemizde Kullanımına İzin Verilen Pestisitlerin Kabul Edilebilir En Yüksek Kalıntı Limitleri)’de chlorpyrifos için şeftalide bir maksimum kalıntı limiti (MRL) belirtilmemiştir. Bitki koruma ürünleri ile ilgili son güncel bilgiler T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü “BKÜ Veri Tabanı (Bitki Koruma Ürünleri Veri Tabanı)”ndan elde edilebilmektedir (Anon., 2019d). BKÜ veri tabanında chlorpyrifos için şeftalide MRL değeri belirtilmediği görülmektedir.

#### **3.2.10.2. Cypermethrin**

Cypermethrin’in bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.5’te verilmiştir.

Çizelge 3.5. Cypermethrin'in fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anon., 2019c)

| Genel ismi                                           | CYPERMETHRİN                                                                             |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal ismi                                        | cyano(3-phenoxyphenyl)methyl 3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate |
| Yapısal formülü                                      |        |
| Deneysel formül                                      | $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$                                                                   |
| Molekül ağırlığı (g/mol)                             | 416.3                                                                                    |
| Yoğunluk (g/mL)                                      | 1.3                                                                                      |
| Erime noktası (°C)                                   | 41.2                                                                                     |
| Sudaki çözünürlük (mg/L) 20°C'de                     | 0.009                                                                                    |
| Oktanöl su ayrılım katsayısı $\log K_{ow}$ (Log P)   |                                                                                          |
| pH 7'de ve 20°C'de                                   | 5.55                                                                                     |
| Buhar basıncı (mPa) 20°C'de                          | $6.78 \times 10^{-03}$                                                                   |
| Henry Kanunu Sabiti 25°C'de (Pa m <sup>3</sup> /mol) | 0.31                                                                                     |
| Etki şekli                                           | Kontakt etkili, non sistemik                                                             |
| Pestisit Tipi                                        | İnsektisit                                                                               |

Toksisitesi teknik aktif maddenin akut oral LD<sub>50</sub> değeri farelerde 303-4123 mg/kg'dır. Özel bir antidotu yoktur. Belirtilere göre tedavi yapılır. Sebze, meyve, bağ ve mercimek zararlılarıyla mücadelede kullanılan sentetik pyretroid bileşimli mide ve kontak etkili bir insektisittir.

Agro-Cypethrin, Agro-Cypethrin 250 EC, Agromethrin, Arrivo 20 EC, Arrivo 25 EC, Rivomethrin 25 EC, Sherpa, Cobra 25 EC ruhsatlı ilaçlarından bazılarıdır (Öztürk, 1990).

ADI değeri 0.05 mg/kg'dır. Laboratuvar testlerinde bal arılarına oldukça zehirli olup, saha şartlarında önerilen dozlarda uygulandığında kovanlarda risk teşkil etmez.

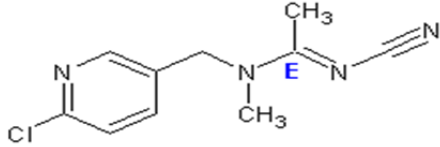
Elmada elma içi kurdu, armutta armut yaprak piresi, kirazda kıızılağaç kurdu, sebzelerde beyaz sinek, bozkurt için kullanılmaktadır. Bordo bulamacı gibi yüksek alkaliler dışında diğer insektisit ve fungusitlerle gerektiğinde karıştırılarak kullanılabilir. Son ilaçlama ile hasat arasında bırakılması gereken süre tüm ürünlerde 7 gündür (Anon., 2002).

31.12.2009 tarih ve 27449 sayılı resmi gazetede “Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği (Tebliğ no:2009/62)” Ek-2 Bölüm 1’de (ülkemizde ruhsatlandırılmış olan pestisitlerin kabul edilebilir en yüksek kalıntı limitleri) (Anon.,2009) şeftalideki cypermethrin için MRL değeri 2 ppm verilmiştir. 25.11.2016 tarih ve 29899 sayılı resmi gazetede yayınlanan Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde EK-2 (Ülkemizde Kullanımına İzin Verilen Pestisitlerin Kabul Edilebilir En Yüksek Kalıntı Limitleri)’de (Anon.,2016b) ve T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü “BKÜ Veri Tabanı”ndan (Anon.,2019d) cypermetrin için şeftalide maksimum kalıntı limiti (MRL) 2mg/kg olarak belirtilmiştir.

### 3.2.10.3. Acetamiprid

Acetamiprid’in bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.6’da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Acetamiprid'in fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anon., 2019c)

|                                                         |                                                                                                                                          |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Genel ismi                                              | ACETAMİPRİD                                                                                                                              |
| Kimyasal ismi                                           | (1E)-N-[(6-chloro-3-pyridinyl)methyl]-N'-cyano-N-methylethanamide                                                                        |
| Yapısal formülü                                         | <p style="text-align: center;"><b>Acetamiprid</b></p>  |
| Deneysel formül                                         | C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub>                                                                                         |
| Molekül ağırlığı (g/mol)                                | 222.67                                                                                                                                   |
| Yoğunluk (g/mL)                                         | 1.33                                                                                                                                     |
| Erime noktası (°C)                                      | 98.9                                                                                                                                     |
| Sudaki çözünürlük (mg/L) 20°C'de                        | 2950                                                                                                                                     |
| Oktanöl su ayrılım katsayısı logK <sub>ow</sub> (Log P) |                                                                                                                                          |
| pH 7'de ve 20°C'de                                      | 0.8                                                                                                                                      |
| Buhar basıncı (mPa) 20°C'de                             | 0.000173                                                                                                                                 |
| Henry Kanunu Sabiti 25°C'de (Pa m <sup>3</sup> /mol)    | 5.30x10 <sup>-08</sup>                                                                                                                   |
| Etki şekli                                              | Sistemik                                                                                                                                 |
| Pestisit Tipi                                           | İnsektisit                                                                                                                               |

Kimyasal adı (E)-N'-[(6-chloro-3-pyridyl)methyl] N<sup>2</sup>-cyano-N'-methylacetamidine'dir. Akut oral LD<sub>50</sub> değeri, farelerde 146-217 mg/kg olarak bildirilmiştir. Arılara ve balıklara zehirlidir (Anon., 2002).

Mosplan 20 SP, Goldplan 20 SP, Mostar 20 SP, Falcon20 SP, Neoplan 20SP ruhsatlı ilaçlarından bazılarıdır (Öztürk, 1990).

Acetamiprid pamukta beyaz sinek, yaprak piresi ve yaprak biti, tütünde şeftali yaprak biti, patatesten patates böceği, domatesten beyaz sinek için kullanılmaktadır. Alkali özelliktekiler hariç diğer insektisit ve fungusitlerle karıştırılarak kullanılabilir. Son ilaçlama ile hasat arasında bırakılması

gereken süre pamukta 0 gün, domatestede 3 gün, patatestede 7gün, tütünde 10gündür (Anon., 2002).

31.12.2009 tarih ve 27449 sayılı resmi gazetede “Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği (Tebliğ no:2009/62)” Ek-2 Bölüm 1’de (ülkemizde ruhsatlandırılmış olan pestisitlerin kabul edilebilir en yüksek kalıntı limitleri) (Anon., 2009) şeftalide acetamiprid için MRL değeri verilmemiştir. Elma ve domates için MRL değeri 0.1ppm verilmiştir. Aynı tebliğin Ek-3 Bölüm 1 (Avrupa Birliği’nin İlgili mevzuatında Yer Alan Ürün gruplarındaki Pestisitlerin En Yüksek Kalıntı Limitleri, Değerlendirmesi Tamamlanmış Olan pestisitlerin Ürün ve/veya Ürün Gruplarındaki En Yüksek Kalıntı Limitleri)’de “taze veya dondurulmuş meyveler; sert kabuklu meyveler” için MRL değeri 0.010 mg/kg (ppm) verilmiştir. Bu tebliğe göre acetamiprid 6 ürün veya ürün grubunda ruhsatlı iken 29.12.2011 tarih ve 28157 sayılı resmi gazetede “Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği Ek-2 Bölüm 1’de ülkemizde ruhsatlandırılmış olan pestisitlerin kabul edilebilir en yüksek kalıntı limitleri verilmiş olup bu tebliğde 10 ürün grubunda ruhsatlı görülmektedir. Bu tebliğde, MRL değeri elma için 0.7ppm, domates için 0.15ppm olup şeftalide acetamiprid için MRL değeri verilmemiştir (Anon., 2011b). 25.11.2016 tarih ve 29899 sayılı resmi gazetede yayınlanan Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde EK-2 (Ülkemizde Kullanımına İzin Verilen Pestisitlerin Kabul Edilebilir En Yüksek Kalıntı Limitleri)’de acetamiprid için ürün grubuna şeftali de dahil edilmiş olup MRL değeri 0.8ppm ve T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü “BKÜ Veri Tabanı”nda da acetamiprid için şeftalide maksimum kalıntı limiti (MRL) 0.8ppm olarak belirtilmiştir (Anon., 2016b, Anon., 2019d).

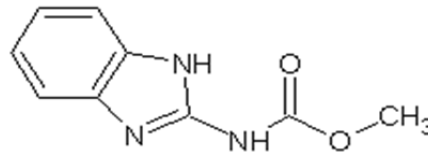
#### 3.2.10.4. Carbendazim

Carbendazim’in bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.7’de verilmiştir.



Çizelge 3.7. Carbendazim'in fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anon., 2019c)

|                 |                                      |
|-----------------|--------------------------------------|
| Genel ismi      | CARBENDAZİM                          |
| Kimyasal ismi   | methyl 1H-benzimidazol-2-ylcarbamate |
| Yapısal formülü |                                      |



|                                                         |                                                             |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Deneysel formül                                         | C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> |
| Molekül ağırlığı (g/mol)                                | 191.21                                                      |
| Yoğunluk (g/mL)                                         | 1.45                                                        |
| Erime noktası (°C)                                      | 305                                                         |
| Sudaki çözünürlük (mg/L) 20°C’de                        | 8.0                                                         |
| Oktanол su ayrılım katsayısı logK <sub>ow</sub> (Log P) |                                                             |
| pH 7’de ve 20°C’de                                      | 1.48                                                        |
| Buhar basıncı (mPa) 20°C’de                             | 0.09                                                        |
| Henry Kanunu Sabiti 25°C’de (Pa m <sup>3</sup> /mol)    | 3.60x10 <sup>-03</sup>                                      |
| Etki şekli                                              | Sistemik                                                    |
| Pestisit tipi                                           | Fungusit                                                    |

Höchst A. G. tarafından geliştirilmiş, “Hoe 17 411 OF” kod No’su ve Derosal ticari adı ile tanıtılmıştır. BASF tarafından yapılan ilacın ticari adı ise Bavistin’dır. Açık gri renkli tozdur. Erime noktası 307-312°C’dir. Suda çözünürlüğü 20°C’de pH=4’de 28ppm, pH=7’de 8ppm, pH=8’de 7ppm’dir. Benzende 30mg, etanolde 300mg çözünür. Isı ve asitlere dayanıklıdır. Alkali solüsyonlarında yavaş dekompoze olur. Buhar basıncı çok azdır ölçülememektedir (Öztürk, 1990).

Sistemik etkili yaprak ve toprak fungusitidir. Tohum ilacı olarak da kullanılır. Bağ, meyve, sebze, süs bitkileri ve tarla ziraatındaki *Cercospora*,

Ophiobolus, Cercorpora, Colletotrichum, Fusarium, Botrytis, Sclerotinia, Rhizoctonia, Septoria, cladosporium, Venturia, Gloesporium, Penicillium vb. gibi hastalık etmenlerine karşı kullanılmaktadır. Diğer fungusit ve insektisitlerle karışabilir. Bavistin, Derosal 50 WP, Takistin 50 WP, Karbendazol 50 WP ruhsatlı ilaçlarından bazılarıdır (Öztürk, 1990).

ADI değeri 0.03mg/kg'dır. Arılara zehirsizdir, balıklara zehirlidir. Akut Oral LD<sub>50</sub> değeri 10000mg/kg'dır (Anon., 2002).

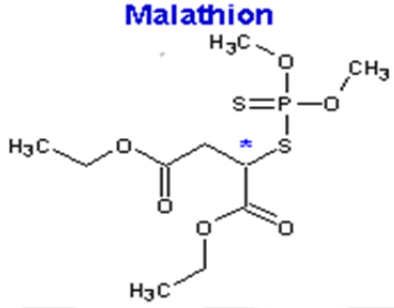
Carbendazim elma, yeni dünya ve armutta karaleke, taş çekirdekli meyveler ve ayvada monilya, kabakgillerde külleme, pancarda yaprak lekesi için kullanılmaktadır. Son ilaçlama ile hasat arasında bırakılması gereken süre kabakgillerde 28 gün, diğer ürünlere 14gündür (Anon., 2002).

31.12.2009 tarih ve 27449 sayılı resmi gazetede "Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği (Tebliğ no:2009/62)" Ek-2 Bölüm 1'de (ülkemizde ruhsatlandırılmış olan pestisitlerin kabul edilebilir en yüksek kalıntı limitleri) (Anon., 2009) şeftalide carbendazim için MRL değeri 0.2ppm verilmiştir. 25.11.2016 tarih ve 29899 sayılı resmi gazetede yayınlanan Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde EK-2 (Ülkemizde Kullanımına İzin Verilen Pestisitlerin Kabul Edilebilir En Yüksek Kalıntı Limitleri)'de carbendazim için şeftalide MRL değeri 0.2ppm verilmiştir (Anon., 2016b). Tebliğlerde görüldüğü üzere, tarımsal ürün ve gıda analizlerinde carbendazim aktif madde kalıntısının, kalıntı tanımına göre carbendazim + benomyl (carbendazim cinsinden) toplamı olarak analiz edilmesi ve raporlanması belirtilmektedir. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü "BKÜ Veri Tabanı"nda "Yasaklı aktifler" olarak belirtilen listede görüldüğü üzere benomyl aktif maddesini içeren bitki koruma ürünlerinin ülkemizde imalatının ve fiili ithalatının 30 Haziran 2010, kullanımı ise 31 Ağustos 2011 tarihi itibarıyla sonlandırılmıştır. Carbendazim aktif maddesini içeren bitki koruma ürünlerinin 23 Haziran 2017 tarihi itibarıyla imalatı ve fiili ithalatı, 01 Ocak 2018 tarihi itibarıyla kullanımı sonlandırılmıştır (Anon., 2019d). Bu nedenle BKÜ veri tabanında carbendazim için MRL değeri belirtilmemiştir.

**3.2.10.5. Malathion**

Malathion'un bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8. Malathion'un fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anon., 2019c)

|                                                         |                                                                                     |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Genel ismi                                              | MALATHION                                                                           |
| Kimyasal ismi                                           | diethyl<br>((dimethoxyphosphinothioyl)thio)butanedioate                             |
| Yapısal formülü                                         |  |
| Deneyisel formül                                        | C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> PS <sub>2</sub>                      |
| Molekül ağırlığı (g/mol)                                | 330.36                                                                              |
| Yoğunluk (g/mL)                                         | 1.23                                                                                |
| Erime noktası(°C)                                       | -20                                                                                 |
| Sudaki çözünürlük (mg/L) 20°C'de                        | 148                                                                                 |
| Oktanöl su ayrılım katsayısı logK <sub>ow</sub> (Log P) |                                                                                     |
| pH 7'de ve 20°C'de                                      | 2.75                                                                                |
| Buhar basıncı (mPa) 20°C'de                             | 3.1                                                                                 |
| Henry Kanunu Sabiti 25°C'de (Pa m <sup>3</sup> /mol)    | 1.00x10 <sup>-03</sup>                                                              |
| Etki şekli                                              | Kontakt etkili non-sistemik                                                         |
| Pestisit Tipi                                           | İnsektisit, akarisit                                                                |

Kimyasal adı, S-1,2-di(ethoxycarbonyl) ethyl 00-dimethyl phosphorodithioate'dır. Kokusuz malathion "cythion" ticari dı ile anılır. Açık kehribar renkli bir sıvıdır. Petrol yağlarında sınırlı olarak çözünmekle beraber

birçok organik solventle karışabilir. Malathionun normal tatlı ve tuzlu suda kimyasal stabilitesi iyidir. pH= 5-7’de stabilitesi iyidir. Yüksek asit (pH<2) veya alkali (pH>9) ortamda ısıya, asidite ve alkalinite derecesine bağlı olarak hidrolitik dekompozisyonu artar. Alkali pestisitlerle uygun karışım sağlamaz ve demire karşı korozif olduğundan astarlı ambalajlar kullanılmalıdır. Sistemik olmayan bir insektisittir. Memelilere toksitesi düşüktür ve kalıcılığı azdır. Genel olarak fitotoksik değildir. Tarımda ve bahçecilikte geniş bir kullanma sahası vardır. Ayrıca sivrisineklerin, ev haşerelerinin, hayvan dış parazitlerinin ve insan bitinin kontrolünde kullanılır. Daha çok gıda maddesi olarak kullanılacak ürünlerin korunmasında depo zararlılarına karşı kullanılır (Öztürk, 1990).

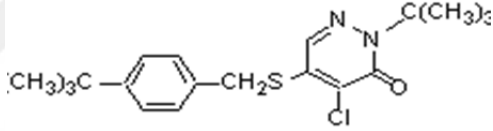
Akut LD<sub>50</sub> değeri 1375-2800mg/kg’dır. Şeftalideki maksimum kalıntı limiti 2.0mg/kg’dır. Birçok meyve ve sebzede birçok hastalık ve zararlı için kullanılır. Malathion WP, Agro-Malathion 25 WP, Malathion 25 WP, Hekthion 20 EM, Malaoxon 65EC ruhsatlı ilaçlardan bazılarıdır. Son ilaçlama ile hasat arasında beklenmesi gereken süre tüm ürünlerde 7gündür (Anon., 2002).

31.12.2009 tarih ve 27449 sayılı resmi gazetede “Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği (Tebliğ no:2009/62)” Ek-2 Bölüm 1’de (ülkemizde ruhsatlandırılmış olan pestisitlerin kabul edilebilir en yüksek kalıntı limitleri) (Anon., 2009) şeftalide malathion için MRL değeri verilmemiştir. Ek-2 Bölüm 2(Gözden Geçirilen ve Üzerinde Değerlendirmeleri Devam Eden Pestisitlerin Ürün ve/veya Ürün Gruplarındaki Maksimum Kalıntı Limitlerine Ait Geçici Liste)’de malathion (malathion ve malaoxon toplamı) sert çekirdekli meyveler için 0.5ppm verilmiştir. 25.11.2016 tarih ve 29899 sayılı resmi gazetede yayınlanan Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde EK-2 (Ülkemizde Kullanımına İzin Verilen Pestisitlerin Kabul Edilebilir En Yüksek Kalıntı Limitleri)’de ve BKÜ Veri Tabanı’nda malathion için şeftalide MRL değeri 0.02ppm verilmiştir (Anon., 2016b, Anon., 2019d).

**3.2.10.6. Pyridaben**

Pyridaben'in bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.9. Pyridaben'in fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anon., 2019c)

|                                                         |                                                                                                                                         |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Genel ismi                                              | PYRIDABEN                                                                                                                               |
| Kimyasal ismi                                           | 4-chloro-2-(1,1-dimethylethyl)-5-(((4-(1,1-dimethylethyl)phenyl)methyl)thio)-3(2H)-pyridazinone                                         |
| Yapısal formülü                                         | <p style="text-align: center;"><b>Pyridaben</b></p>  |
| Deneysel formül                                         | C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> OS                                                                                     |
| Molekül ağırlığı (g/mol)                                | 364.93                                                                                                                                  |
| Yoğunluk (g/mL)                                         | 1.2                                                                                                                                     |
| Erime noktası (°C)                                      | 109.4                                                                                                                                   |
| Sudaki çözünürlük (mg/L) 20°C'de                        | 0.022                                                                                                                                   |
| Oktanöl su ayrılım katsayısı logK <sub>ow</sub> (Log P) |                                                                                                                                         |
| pH 7'de ve 20°C'de                                      | 6.37                                                                                                                                    |
| Buhar basıncı (mPa) 20°C'de                             | 0.001                                                                                                                                   |
| Henry Kanunu Sabiti 25°C'de (Pa m <sup>3</sup> /mol)    | 0.3                                                                                                                                     |
| Etki şekli                                              | Hızlı etkili ve uzun süreli kalıcı,<br>non sistemik                                                                                     |
| Pestisit Tipi                                           | İnsektisit, akarisit                                                                                                                    |

Kimyasal adı, 2-tert-butyl-5-(4-tert-butylbenzylhio)-4-chloropyridazin-(2H)-one'dır. Akut oral LD<sub>50</sub> 820-1350mg/kg'dır. Narenciyede pas böcüsü ve turunçgil kırmızı örümceği, elmada Avrupa kırmızı örümceği ve iki noktalı kırmızı örümcek, domateste beyazsinek ve pas akarı hastalıkları için kullanılmaktadır. Son ilaçlama ile hasat arasında bırakılması gereken süre narenciyede 3gün, elmada 21 gün, domateste 3 gündür. Spider 20 WP, Sanmite, Pyramide ticari ilaçlardan bazılarıdır (Anon., 2002).

31.12.2009 tarih ve 27449 sayılı resmi gazetede "Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği (Tebliğ no:2009/62)" Ek-2 Bölüm 1'de (ülkemizde ruhsatlandırılmış olan pestisitlerin kabul edilebilir en yüksek kalıntı limitleri) (Anon., 2009) şeftalide pyridaben için MRL değeri verilmemiştir. Ek-2 Bölüm 2'de Gözden Geçirilen ve Üzerinde Değerlendirmeleri Devam Eden Pestisitlerin Ürün ve/veya Ürün Gruplarındaki Maksimum Kalıntı limitlerine ait Geçici Liste içerisinde pyridaben yer almaktadır. Burada şeftali için MRL belirtilmemiş ancak meyveler için 0.020ppm MRL belirtilmiştir. 25.11.2016 tarih ve 29899 sayılı resmi gazetede yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde EK-2 (Ülkemizde Kullanımına İzin Verilen Pestisitlerin Kabul Edilebilir En Yüksek Kalıntı Limitleri)'de ve BKÜ Veri Tabanı'nda pyridaben için şeftalide MRL verilmemiş ancak turunçgiller için 0.5ppm, elma için 0.5 ppm, domates için 0.3ppm MRL belirlenmiştir (Anon., 2016b, Anon., 2019d).

#### 3.2.10.7. Pyriproxyfen

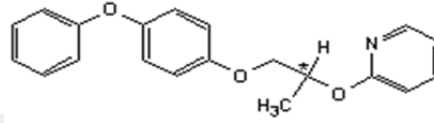
Pyriproxyfen'in bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Kimyasal adı, 4-phenoxyphenyl (RS) -2- (2-pyridyloxy) propylether'dir. Akut oral LD<sub>50</sub>>5000mg/kg'dır. Turunçgillerde kırmızı kabuklu bit, sebze ve pamukta beyaz sinek hastalığı için kullanılır. Admiral 10 EC ticari ismi ile satılmaktadır (Anon., 2002).

Çizelge 3.10. Pyriproxyfen'in fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anon., 2019c)

|                 |                                                 |
|-----------------|-------------------------------------------------|
| Genel ismi      | PYRİPROXYFEN                                    |
| Kimyasal ismi   | 2-(1-methyl-2-(4-phenoxyphenoxy)ethoxy)pyridine |
| Yapısal formülü |                                                 |

Pyriproxyfen



|                                                       |                                                 |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Deneysel formül                                       | C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> |
| Molekül ağırlığı (g/mol)                              | 321.37                                          |
| Yoğunluk (g/mL)                                       | 1.26                                            |
| Erime noktası (°C)                                    | 49                                              |
| Sudaki çözünürlük (mg/L) 20°C'de                      | 0.37                                            |
| Oktan su ayrılım katsayısı logK <sub>ow</sub> (Log P) |                                                 |
| pH 7'de ve 20°C'de                                    | 5.37                                            |
| Buhar basıncı (mPa) 20°C'de                           | 0.0133                                          |
| Henry Kanunu Sabiti 25°C'de (Pa m <sup>3</sup> /mol)  | 1.16x10 <sup>-02</sup>                          |
|                                                       | Embriyo ve erişkin oluşumunu                    |
| Etki şekli                                            | durdurucu etki gösterir                         |
| Pestisit Tipi                                         | İnsektisit                                      |

31.12.2009 tarih ve 27449 sayılı resmi gazetede “Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği (Tebliğ no:2009/62)” Ek-2 Bölüm 1’de (ülkemizde ruhsatlandırılmış olan pestisitlerin kabul edilebilir en yüksek kalıntı limitleri) (Anon., 2009) şeftalide pyriproxyfen için MRL değeri verilmemiştir. Ek-2 Bölüm 2’de Gözden Geçirilen ve Üzerinde Değerlendirmeleri Devam eden Pestisitlerin Ürün ve/veya Ürün

Gruplarındaki Maksimum Kalıntı limitlerine ait Geçici Liste içerisinde pyriproxyfen yer almaktadır. Burada şeftalide pyriproxyfen için MRL 0.05ppm belirtilmiştir. 25.11.2016 tarih ve 29899 sayılı resmi gazetede yayınlanan Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde EK-2 (Ülkemizde Kullanımına İzin Verilen Pestisitlerin Kabul Edilebilir En Yüksek Kalıntı Limitleri)’de ve BKÜ Veri Tabanı’nda pyriproxyfen için şeftalide MRL 0.5ppm verilmiştir (Anon., 2016b, Anon., 2019d).

#### 3.2.10.8. Penconazole

Penconazole’un bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.11’de verilmiştir.

Kimyasal adı, 1-[2-(2,4-dichlorophenyl)n-pentyl]-1H-1,2,4-tirazole dir. Toksisitesi, teknik aktif maddendin akut oral LD<sub>50</sub> değeri farelerde 2125mg/kg’dır. Bağda külleme, gülde külleme mücadelesinde 25cc/100L su dozda kullanılmaktadır. Topas 100 EC ismiyle ruhsatlı ilaç olarak kullanılır (Öztürk, 1990).ADI değeri 0.03 mg/kg’dır. Maksimum kalıntı limiti değeri elma, armut, üzüm için 0.05mg/kg’dır. Son ilaçlama ile hasat arasında bırakılması gereken süre tütünde 15, diğer ürünlerde 14 gündür (Anon., 2002).

31.12.2009 tarih ve 27449 sayılı resmi gazetede “Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği (Tebliğ no:2009/62)” Ek-2 Bölüm 1’de (ülkemizde ruhsatlandırılmış olan pestisitlerin kabul edilebilir en yüksek kalıntı limitleri) (Anon., 2009) şeftalide penconazole için MRL değeri verilmemiştir. MRL değeri çilek için 0.5ppm; domates için 0.1ppm verilmiştir. 25.11.2016 tarih ve 29899 sayılı resmi gazetede yayınlanan Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde EK-2 (Ülkemizde Kullanımına İzin Verilen Pestisitlerin Kabul Edilebilir En Yüksek Kalıntı Limitleri)’de penconazole için şeftalide MRL değeri verilmemiştir. Bu tebliğde ve BKÜ Veri tabanında aynı sezonda yetişen diğer

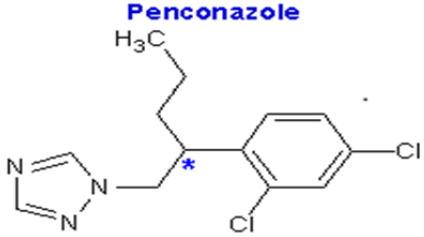


### 3. MATERYAL VE METOT

Berat DURU ÇETİNKAYA

meyvelerden üzüm için MRL değeri 0.2ppm; çilek için 0.5ppm; domates için 0.1ppm olarak verilmiştir (Anon., 2016b, Anon., 2019d).

Çizelge 3.11. Penconazole'un fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anon., 2019c)

|                                                         |                                                                                    |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Genel ismi                                              | PENCONAZOLE                                                                        |
| Kimyasal ismi                                           | 1-(2-(2,4-dichlorophenyl)pentyl)-1H-1,2,4-triazole                                 |
| Yapısal formülü                                         |  |
| Deneysel formül                                         | C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>                     |
| Molekül ağırlığı                                        | 284.18                                                                             |
| Yoğunluk (g/mL)                                         | 1.3                                                                                |
| Erime noktası (°C)                                      | 60.3                                                                               |
| Sudaki çözünürlük (mg/L) 20°C'de                        | 73                                                                                 |
| Oktanöl su ayrılım katsayısı logK <sub>ow</sub> (Log P) |                                                                                    |
| pH 7'de ve 20°C'de                                      | 3.72                                                                               |
| Buhar basıncı (mPa) 20°C'de                             | 0.366                                                                              |
| Henry Kanunu Sabiti 25°C'de (Pa m <sup>3</sup> /mol)    | 6.60x10 <sup>-04</sup>                                                             |
| Etki şekli                                              | Sistemik                                                                           |
| Pestisit Tipi                                           | Fungusit                                                                           |

**3.2.11. Kimyasal Analizler****3.2.11.1. pH Tayini**

Şeftali örneklerinde pH tayini cam elektrotlu WTW marka pH metre kullanılarak yapılmıştır (Cemeroğlu, 2007).

**3.2.11.2. Titrasyon Asitliği Tayini**

Şeftali örneklerinde titrasyon asitliği 0.1N NaOH çözeltisi kullanılarak titrasyon yöntemiyle yapılmıştır. Sonuçlar aşağıda verilen formül ile sitrik asit cinsinden g/ 100g olarak hesaplanmıştır (Cemeroğlu, 2007).

$$\text{Titrasyon asitliği} = \frac{V \cdot F \cdot E}{100 \cdot M}$$

V= Harcanan 0.1 N NaOH miktarı. mL

F= Titrasyonda kullanılan bazın normalitesi eğer tam 0.1 değilse, bu çözeltinin faktörü. Çözeltinin normalitesi tam 0.1 ise F=1'dir.

E= 1 ml 0.1N NaOH'in eşdeğeri asit miktarı, g (Sitrik asit cinsinden ise E=0.0064)

M= Titre edilen örneğin gerçek miktarı, mL veya g

**3.2.11.3. Suda Çözünür Kurumadde Tayini**

Suda çözünür kurumadde masa tipi Abbe refraktometresi ile 20°C' de ölçülmüştür. Sonuçlar % (°Briks) olarak ifade edilmiştir (Cemeroğlu, 2007).

**3.2.12. İstatistiksel Değerlendirme**

Analiz sonuçları, SPSS 20.0 paket programı kullanılarak One Way Anova varyans analizine tabi tutulmuş ve önemli farklılıklar 0.05 düzeyinde Duncan çoklu karşılaştırma testine göre belirlenmiştir.



**4. BULGULAR VE TARTIŞMA****4.1. Pestisitlerin Ekstraksiyonu için Metot Çalışmaları**

Yaş sebze ve meyvelerde, toprak ve gıdalarda pestisit kalıntı analizleri, genellikle, örnek matriksinden kalıntının ekstraksiyonu, ekstrakt ile birlikte gelen suyun alınması, kirliliklerin arındırılması ve kromatografik metotları içermektedir. Ekstraksiyon, herhangi bir gıda, bitki, toprak ya da su örneğinden analizi yapılacak bileşiği çözücüye geçirmek için yapılan özellikle kimyasal bir prosedürdür. Ekstraksiyon çözücüsünün seçimi analiz edilecek pestisit yapısına ve örnek matriksine bağlıdır. Genellikle çözücü veya çözücü karışımlarıyla pestisitler örnek matriksinden çeşitli ekipmanlarla (örn., ultraturax, Waring blender ve Soxhlet) alınır. Bu çözücülerden etil asetat (EtOAc) polar ve polar olmayan kalıntıların ekstraksiyonu için çok uygundur. EtOAc diğer çözücülerle karıştırılamayan bir çözücüdür. Ancak hedeflenen bileşikle (pestisit) beraber diğer pigment organik dokuları da çözer ve ekstraksiyon çözücüsüne geçirir. Bu da kromatografide istenmeyen gürültü ve girişimlere sebep olur. Asetonitril de çok güçlü bir çözme kapasitesine sahiptir. Buna ilaveten pestisit asetonitril çözeltisi sudan tuz prosedürü yoluyla kolayca ayrılır. Aseton, EtOAc, asetonitril, diklorometan, hekzan, petrol eteri, izopropil alkol ve metanol veya bu çözücülerin karışımı, örnek ekstraksiyonu için kullanılan diğer çözücülerdir (Tiryaki, 2011).

Şeftali püre/püre konsantresi üretimi aşamasında pestisit miktarındaki değişimin incelenmesi için öncelikle pestisit ekstraksiyonu için kullanılacak ekstraksiyon metodunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla daha önce literatürde yapılan çalışmalardan faydalanılarak 4 tane ekstraksiyon metodu belirlenmiş ve bu metotlar kullanılarak şeftali ve şeftali püre konsantresinde bazı metot performans kriterlerinin (doğrusallık, matriks etkisi, gerçeklik ve tekrarlanabilirlik) belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır.

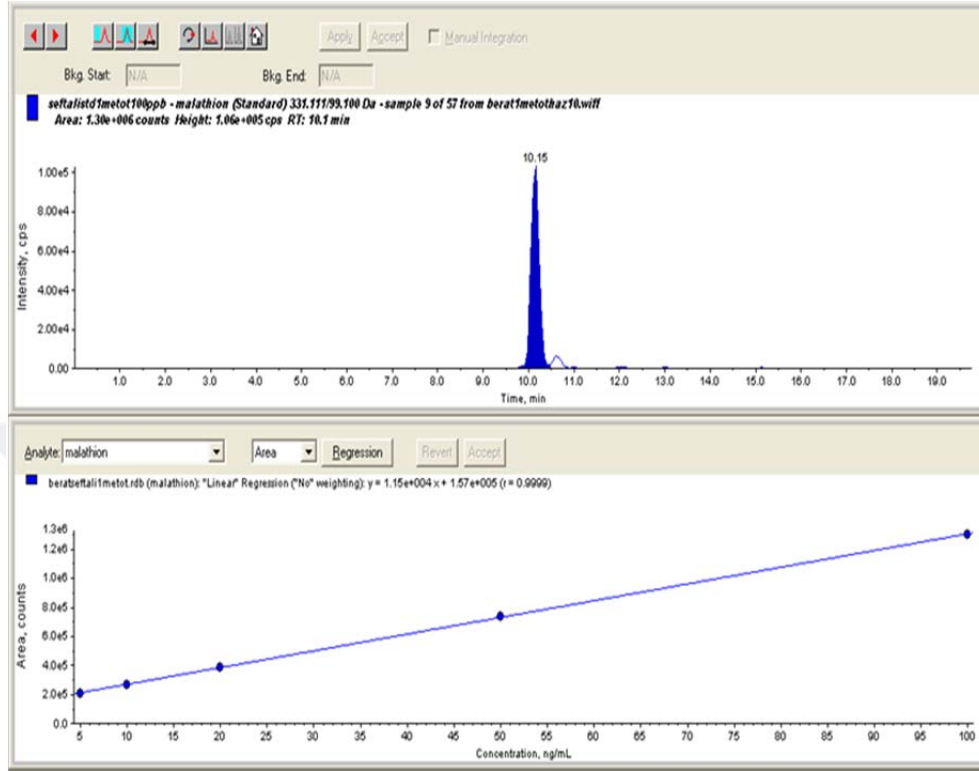
**4.1.1. Doğrusallık, Matriks Etkisi**

Matriks etkisini elimine etmek için kalibrasyon serileri matriks uyumlu hazırlanmıştır. Her metot için, şeftali ve şeftali püre konsantresi matriksi ile hazırlanan pestisitlerin kalibrasyon grafiklerinden elde edilen denklem, korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) ve alıkonma süreleri (RT) belirlenmiştir. Bu değerler birinci metot için Çizelge 4.1’de, ikinci metot için Çizelge 4.2’de, üçüncü metot için Çizelge 4.3’te ve dördüncü metot için Çizelge 4.4’te verilmiştir.

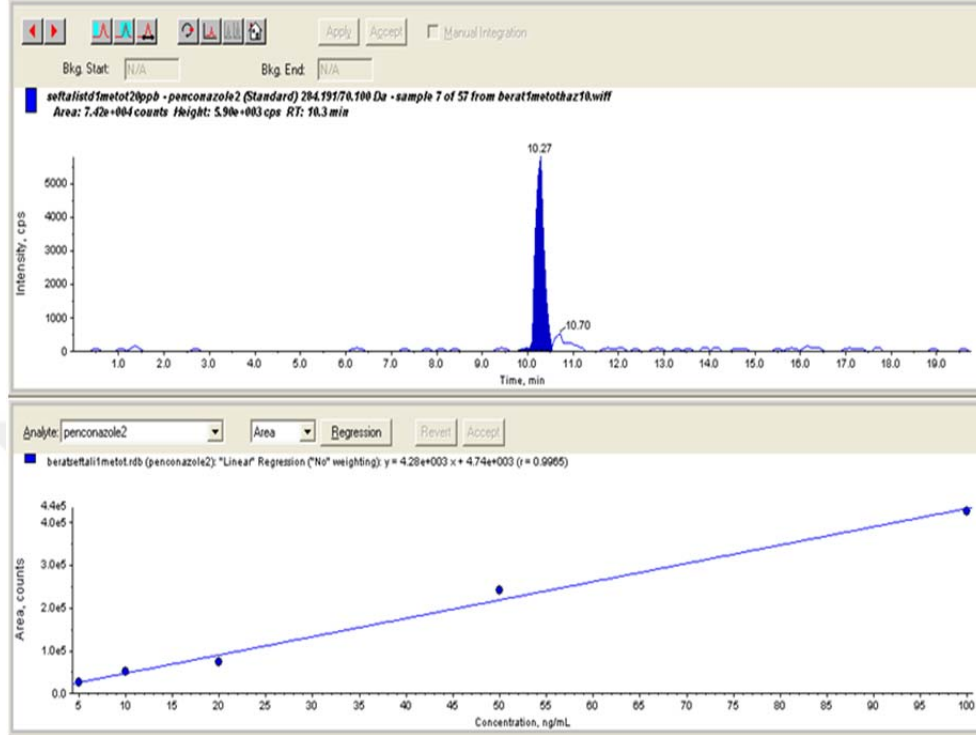
Birinci metot (Luke Metodu) ile yapılan ekstraksiyondan şeftaliden elde edilen süzüntü ile hazırlanan kalibrasyon serilerinin cihaza verilmesi sonucu elde edilen verilere göre korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) acetamiprid için 0.9987, carbendazim için 0.9980, chlorpyrifos için 0.9974, cypermethrin için 0.9637, malathion için 0.9999, penconazole için 0.9965; alıkonma süreleri acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos, cypermethrin, malathion ve penconazole için sırasıyla 8.79, 9.14, 10.48, 10.49, 10.15 ve 10.27 bulunmuştur. Şeftali püre konsantresinden elde edilen süzüntü ile hazırlanan kalibrasyon serilerinin korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) acetamiprid için 0.9984, carbendazim için 0.9810, chlorpyrifos için 0.9997, cypermethrin için 0.9988, malathion için 0.9997, penconazole için 0.9998; alıkonma süreleri acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos, cypermethrin, malathion ve penconazole için sırasıyla 8.79, 9.17, 10.47, 10.51, 10.14 ve 10.27 bulunmuştur (Çizelge 4.1). Malathion ve penconazole için bu metotla elde edilen standart piki ve kalibrasyon eğrileri şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Birinci metot (Luke Metodu) için LC-MS/MS’te şeftali ve şeftali püre konsantresi matrisine ait kalibrasyon eğrileri denklemleri, korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) ve alıkonma süreleri (RT)

| <b>Şeftali</b>                  |                              |                         |           |
|---------------------------------|------------------------------|-------------------------|-----------|
| <b>Pestisit</b>                 | <b>Denklem</b>               | <b><math>R^2</math></b> | <b>RT</b> |
| <b>Acetamiprid</b>              | $y = 1.18e+004x + 5.86e+005$ | 0.9987                  | 8.79      |
| <b>Carbendazim</b>              | $y = 5.79e+003x + 1.72e+006$ | 0.9980                  | 9.14      |
| <b>Chlorpyrifos</b>             | $y = 1.84e+003x + 5.38e+004$ | 0.9974                  | 10.48     |
| <b>Cypermethrin</b>             | $y = 696x + 2.44e+005$       | 0.9637                  | 10.49     |
| <b>Malathion</b>                | $y = 1.15e+004x + 1.57e+005$ | 0.9999                  | 10.15     |
| <b>Penconazole</b>              | $y = 4.28e+003x + 4.74e+003$ | 0.9965                  | 10.27     |
| <b>Şeftali püre konsantresi</b> |                              |                         |           |
| <b>Pestisit</b>                 | <b>Denklem</b>               | <b><math>R^2</math></b> | <b>RT</b> |
| <b>Acetamiprid</b>              | $y = 1.19e+004x + 4.1e+005$  | 0.9984                  | 8.79      |
| <b>Carbendazim</b>              | $y = 2.43e+004x + 7.8e+006$  | 0.9810                  | 9.17      |
| <b>Chlorpyrifos</b>             | $y = 2.81e+003x + 3.19e+004$ | 0.9997                  | 10.47     |
| <b>Cypermethrin</b>             | $y = 774x + 2.07e+005$       | 0.9988                  | 10.51     |
| <b>Malathion</b>                | $y = 1.16e+004x + 1.59e+005$ | 0.9997                  | 10.14     |
| <b>Penconazole</b>              | $y = 3.86e+003x + 4.89e+003$ | 0.9998                  | 10.30     |



Şekil.4.1. Birinci metot için şeftali matriksinde verilen 100 ppb malathion standardı piki ve malathion kalibrasyon eğrisi



Şekil.4.2. Birinci metot için şeftali matriksinde verilen 20 ppb penconazole standardı piki ve penconazole kalibrasyon eğrisi

İkinci metot (Quechers metodu) ile yapılan ekstraksiyondan şeftaliden elde edilen süzüntü ile hazırlanan kalibrasyon serilerinin cihaza verilmesi sonucu elde edilen verilere göre korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) acetamiprid için 0.9994, carbendazim için 0.9980, chlorpyrifos için 0.9955, cypermethrin için 0.9974, malathion için 0.9999, penconazole için 0.9973; alıkonma süreleri acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos, cypermethrin, malathion ve penconazole için sırasıyla 8.78, 9.19, 10.48, 10.49, 10.15 ve 10.26 bulunmuştur. Şeftali püre konsantresinden elde edilen süzüntü ile hazırlanan kalibrasyon serilerinin korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) acetamiprid için 0.9997, carbendazim için 0.9984, chlorpyrifos için 0.9976, cypermethrin için 0.9989, malathion için 0.9996, penconazole için 0.9999; alıkonma süreleri acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos, cypermethrin, malathion ve penconazole için sırasıyla 8.69, 8.97, 10.48, 10.49, 10.15 ve 10.26 bulunmuştur (Çizelge 4. 2).



Çizelge 4.2. İkinci metot (Quechers Metodu) için LC-MS/MS’te şeftali ve şeftali püre konsantresi matrisine ait kalibrasyon eğrileri denklemleri, korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) ve alıkonma süreleri (RT)

| Şeftali                  |                              |        |       |
|--------------------------|------------------------------|--------|-------|
| Pestisit                 | Denklem                      | $R^2$  | RT    |
| Acetamiprid              | $y = 1.69e+004x + 1.07e+005$ | 0.9994 | 8.78  |
| Carbendazim              | $y = 6.85e+003x$             | 0.9980 | 9.19  |
| Chlorpyrifos             | $y = 4.59e+003x + 4.23e+003$ | 0.9955 | 10.48 |
| Cypermethrin             | $y = 996x + 7.07e+004$       | 0.9974 | 10.49 |
| Malathion                | $y = 1.62e+004x + 3.14e+004$ | 0.9999 | 10.15 |
| Penconazole              | $y = 5.58e+003x + 5.9e+003$  | 0.9973 | 10.26 |
| Şeftali püre konsantresi |                              |        |       |
| Pestisit                 | Denklem                      | $R^2$  | RT    |
| Acetamiprid              | $y = 1.45e+004x + 9.45e+005$ | 0.9997 | 8.69  |
| Carbendazim              | $y = 3.45e+003x + 3.01e+006$ | 0.9984 | 8.97  |
| Chlorpyrifos             | $y = 4.18e+003x + 5.59e+004$ | 0.9976 | 10.48 |
| Cypermethrin             | $y = 929x + 9.14e+003$       | 0.9989 | 10.49 |
| Malathion                | $y = 1.43e+004x + 8.8e+004$  | 0.9996 | 10.15 |
| Penconazole              | $y = 5.4e+003x + 1.91e+003$  | 0.9999 | 10.26 |

Üçüncü metot (Etil Asetat Metodu) ile yapılan ekstraksiyondan şeftaliden elde edilen süzüntü ile hazırlanan kalibrasyon serilerinin cihaza verilmesi sonucu elde edilen verilere göre korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) acetamiprid için 0.9987, carbendazim için 0.9986, chlorpyrifos için 0.9998, cypermethrin için 0.9997, malathion için 0.9985, penconazole için 0.9998; alıkonma süreleri acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos, cypermethrin, malathion ve penconazole için sırasıyla 8.83, 9.22, 10.53, 10.53, 10.18 ve 10.29 bulunmuştur. Şeftali püre konsantresinden elde edilen süzüntü ile hazırlanan kalibrasyon serilerinin korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) acetamiprid için 0.9993, carbendazim için 0.9938, chlorpyrifos için 0.9999,

cypermethrin için 0.9984, malathion için 0.9998, penconazole için 0.9998; alıkonma süreleri acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos, cypermethrin, malathion ve penconazole için sırasıyla 8.75, 9,12, 10.49, 10.53, 10.16 ve 10.27 bulunmuştur (Çizelge 4. 3).

Çizelge 4.3. Üçüncü metot (Etil Asetat Metodu) için LC-MS/MS'te şeftali ve şeftali püre konsantresi matrisine ait kalibrasyon eğrileri denklemleri, korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) ve alıkonma süreleri (RT)

| <b>Şeftali</b>                  |                             |                         |           |
|---------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------|
| <b>Pestisit</b>                 | <b>Denklem</b>              | <b><math>R^2</math></b> | <b>RT</b> |
| <b>Acetamiprid</b>              | $y=1.72e+004x+3.45e+004$    | 0.9987                  | 8.83      |
| <b>Carbendazim</b>              | $y= 8.9e+003x+8.88e+003$    | 0.9986                  | 9.22      |
| <b>Chlorpyrifos</b>             | $y=4.11e+003x+1.16e+004$    | 0.9998                  | 10.53     |
| <b>Cypermethrin</b>             | $y= 1.3e+003x+6.57e+003$    | 0.9997                  | 10.53     |
| <b>Malathion</b>                | $y=1.35e+004x+4.46e+004$    | 0.9985                  | 10.18     |
| <b>Penconazole</b>              | $y=5.34e+003x+9.21e+003$    | 0.9998                  | 10.29     |
| <b>Şeftali püre konsantresi</b> |                             |                         |           |
| <b>Pestisit</b>                 | <b>Denklem</b>              | <b><math>R^2</math></b> | <b>RT</b> |
| <b>Acetamiprid</b>              | $y= 1.9e+004x+3.39e+005$    | 0.9993                  | 8.75      |
| <b>Carbendazim</b>              | $y= 7.86e+003x+1.79e+006$   | 0.9938                  | 9.12      |
| <b>Chlorpyrifos</b>             | $y= 5.55e+003x+(-392)$      | 0.9999                  | 10.49     |
| <b>Cypermethrin</b>             | $y= 1.69e+003x+8.2e+003$    | 0.9984                  | 10.53     |
| <b>Malathion</b>                | $y= 1.78e+004x+2.32e+004$   | 0.9998                  | 10.16     |
| <b>Penconazole</b>              | $y=6.93e+003x+(-3.17e+003)$ | 0.9998                  | 10.27     |

Dördüncü metot (SPE Metodu) ile yapılan ekstraksiyondan şeftaliden elde edilen süzöntü ile hazırlanan kalibrasyon serilerinin cihaza verilmesi sonucu elde edilen verilere göre korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) acetamiprid için 0.9996, carbendazim için 0.9991, chlorpyrifos için 0.9999, cypermethrin için 0.9988,

malathion için 0.9860, penconazole için 0.9932; alıkonma süreleri acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos, cypermethrin, malathion ve penconazole için sırasıyla 9.03, 9.30, 11.13, 11.52, 10.26 ve 10.45 bulunmuştur. Şeftali püre konsantresinden elde edilen süzüntü ile hazırlanan kalibrasyon serilerinin korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) acetamiprid için 0.9996, carbendazim için 0.9991, chlorpyrifos için 0.9999, cypermethrin için 0.9988, malathion için 0.9870, penconazole için 0.9932; alıkonma süreleri acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos, cypermethrin, malathion ve penconazole için sırasıyla 9.02, 9.26, 11.15, 11.53, 10.26 ve 10.44 bulunmuştur (Çizelge 4. 4).

Çizelge 4.4. Dördüncü metot (SPE Metodu) İçin LC-MS/MS'te şeftali ve şeftali püre konsantresi matrisine ait kalibrasyon eğrileri denklemleri, korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) ve alıkonma süreleri (RT)

| <b>Şeftali</b>                  |                              |                         |           |
|---------------------------------|------------------------------|-------------------------|-----------|
| <b>Pestisit</b>                 | <b>Denklem</b>               | <b><math>R^2</math></b> | <b>RT</b> |
| <b>Acetamiprid</b>              | $y = 8.95e+003x + 9.11e+004$ | 0.9996                  | 9.03      |
| <b>Carbendazim</b>              | $y = 4.43e+003x + 9.66e+003$ | 0.9991                  | 9.30      |
| <b>Chlorpyrifos</b>             | $y = 5.75e+003x + 8.83e+003$ | 0.9999                  | 11.13     |
| <b>Cypermethrin</b>             | $y = 935x + 4.64e+004$       | 0.9988                  | 11.52     |
| <b>Malathion</b>                | $y = 1.22e+004x + 6.14e+004$ | 0.9860                  | 10.26     |
| <b>Penconazole</b>              | $y = 5.31e+003x + 9.69e+003$ | 0.9932                  | 10.45     |
| <b>Şeftali püre konsantresi</b> |                              |                         |           |
| <b>Pestisit</b>                 | <b>Denklem</b>               | <b><math>R^2</math></b> | <b>RT</b> |
| <b>Acetamiprid</b>              | $y = 8.95e+003x + 9.11e+004$ | 0.9996                  | 9.02      |
| <b>Carbendazim</b>              | $y = 4.43e+003x + 9.66e+003$ | 0.9991                  | 9.26      |
| <b>Chlorpyrifos</b>             | $y = 5.75e+003x + 8.83e+003$ | 0.9999                  | 11.15     |
| <b>Cypermethrin</b>             | $y = 935x + 4.64e+004$       | 0.9988                  | 11.53     |
| <b>Malathion</b>                | $y = 1.23e+004x + 5.18e+004$ | 0.9870                  | 10.26     |
| <b>Penconazole</b>              | $y = 5.31e+003x + 9.69e+003$ | 0.9932                  | 10.44     |

Yukarıdaki çizelgelerde şeftali ve şeftali püre konsantresi ile yapılan matriks uyumlu kalibrasyon eğrilerinden elde edilen korelasyon katsayılarına bakıldığında şeftali ve şeftali püre konsantresi süzüntüsü ile hazırlanan kalibrasyon eğrilerinin korelasyon katsayıları arasında belirgin bir fark görülmemektedir. Acetamiprid için 1. metotta korelasyon katsayısı şeftali süzüntüsü ile hazırlanan kalibrasyonda 0.9987, şeftali püre konsantresi süzüntüsü ile hazırlanan kalibrasyonda 0.9984, 2. Metotta 0.9994 ve 0.9997, 3. metotta 0.9987 ve 0.9993, 4. Metotta 0.9996 ve 0.9996 bulunmuştur. Analiz edilen diğer pestisitler için de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Korelasyon katsayıları matrikse, analiz edilen pestisite ve kullanılan ekstraksiyon metoduna göre değişiklik göstermektedir. Kalibrasyon eğrisi hazırlanan pestisitlerin en düşük korelasyon katsayısı dördüncü metotta en yüksek korelasyon katsayısı ikinci metot olan Quechers Metodu sonuçlarından elde edilmiş olup bu metot için tüm pestisitlerin korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) iki matriks (şeftali ve şeftali püre konsantresi) için de  $\geq 0.9955$  bulunmuştur.

Alıkonma süreleri pestisit pikinin cihazda belirlediği süre (dakika) dir. Alıkonma süreleri metot performans çalışmalarında kullanılan pestisitler, şeftali ve şeftali püre konsantresi ve her metot için Çizelge 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4’de verilmiştir. Şeftali ve şeftali püre konsantresi matriksi ile hazırlanan standartların cihaza enjeksiyonu sonucu, standartların alıkonma süreleri kullanılan ekstraksiyon metoduna ve pestisit etken maddesine göre farklılık göstermiştir. Ekstraksiyon metodu farklı olsa da aynı etken madde için alıkonma sürelerinin yakın olduğu görülmüştür. Ayrıca aynı etken maddenin aynı metotta şeftali veya şeftali püre konsantresinden hazırlanan standardının cihazdaki alıkonma sürelerinin aynı veya çok yakın olduğu görülmüştür. Korelasyon katsayılarının yakınlığına dayanılarak kalibrasyon eğrilerinin şeftali veya şeftali püre konsantresi süzüntüsü ile hazırlanması arasında fark olmadığı görülmüştür. Metot denemelerinde her metot farklı zamanlarda çalışılmıştır. Ortam sıcaklığı, mobil faz bileşimi, matriks gibi parametrelerin LC-MS/MS cihazında analiz koşullarının değişmesinden dolayı alıkonma sürelerini de etkileyebileceği düşünülmektedir.

**4.1.2. Gerçeklik ve Tekrarlanabilirlik**

Doğruluk, bir ölçüm sonucunun referans (gerçek) değere yakınlığını ifade eder. Doğruluğun kesinlik ve gerçeklik olmak üzere iki bileşeni vardır.

Kesinlik ölçüm sonuçlarının birbirlerine yakınlığının ölçüsüdür ve ölçüm sonuçlarının ortalama değer etrafındaki dağılımını gösterir. Tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik olmak üzere iki bileşeni vardır. Kesinlik standart sapma (SD, s) veya varyasyon katsayısı (Coefficient of variation, CV ( RSD)) ile ifade edilir ve rasgele hatalardan etkilenir. İyi çalışma teknikleri ile küçültülebilir; ancak tamamen elimine edilemez.

Gerçeklik, deney sonuçlarının büyük bir serisinden elde edilen ortalama değer ile kabul edilen bir referans değer arasındaki yakınlık derecesidir. Gerçeklik ölçümü genellikle “toplam sistematik hata (bias)” cinsinden ifade edilir. Gerçeklik kontrolü, referans materyal kullanılarak ya da alternatif bir metot kullanılarak yapılabilir. SANTE/11813/2017 dokümanı geri kazanım değerleri üzerinden gerçeklik kontrolü öngörmektedir (Çetinkaya Açar ve ark., 2018). Çalışmalarda 3 farklı konsantrasyon seviyesinde (20 ppb, 50ppb, 100ppb) ve her bir konsantrasyon seviyesi için ayrı ayrı 6 tekrarlı (spike yapılarak) geri kazanım çalışmalarından elde edilen sonuçlarla gerçeklik kontrolü yapılmıştır. Her konsantrasyon seviyesi için ortalama geri kazanım değeri hesaplanmış ve hesaplanan değerler SANTE/11813/2017 dokümanına göre uygunluğu değerlendirilmiştir.

Tekrarlanabilirlik (repeatability); bağımsız deney sonuçlarının, kısa zaman aralıkları içinde, aynı donanım kullanılarak, aynı deneyi yapan kişi tarafından, aynı laboratuvar, eş değer deney maddeleri üzerinde aynı metot ile elde edildiği şartlar (tekrarlanabilirlik şartları) altındaki kesinliktir (Anon., 2000). SANTE/11813/2017 dokümanına göre, tekrarlanabilirlik kontrolleri RSDr değerleri üzerinden yapılmaktadır ve ilgili RSDr değerlerinin  $\leq$  %20 koşuluna uygunluğu kontrol edilmelidir. Çalışmalarda SANTE/11813/2017 dokümanına uygun olarak 3 farklı konsantrasyonda (20 ppb, 50 ppb, 100 ppb) ve her bir konsantrasyon için ayrı ayrı 6 tekrarlı (spike yapılarak) geri kazanım

çalışmalarından elde edilen sonuçlarla tekrarlanabilirlik kontrolü yapılmıştır. RSDr, 4.1’de verilen çizelgelerde %RSD olarak ifade edilmiştir.

Pestisit analizleri yapan laboratuvarlar için SANTE/11813/2017 nolu “Gıda ve Yemde Pestisit Kalıntıları ve Analizleri için Analitik Kalite Kontrol ve Validasyon Prosedürleri Rehberi” (Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed) temel rehber niteliğindedir. Bu doküman, Avrupa Birliği dahilindeki ülkelerde resmi gıda ve yem analizleri yapan laboratuvarlar için metot validasyonu ve analitik kalite kontrol (AQC) gerekliliklerini açıklamaktadır ve TS EN ISO/EIC 17025 “Deney ve Kalibrasyon Laboratuvarlarının Yeterliliği İçin Genel Şartlar” (General requirements for the competence of testing and calibration laboratories) standardına uyumlu ve tamamlayıcıdır (Çetinkaya Açar ve ark., 2018). SANTE/11813/2017 dokümanında metot performans kabul edilebilir değerlerinin geri kazanım değeri için %70-120 arasında, %RSDr tekrarlanabilirlik değeri için ise  $\leq$  %20 olması gerektiği, bununla birlikte %60-140 genişletilmiş aralığın rutin çoklu kalıntı analizleri için kullanılabileceği belirtilmektedir.

Şeftali ve şeftali püre konsantresinde dört farklı ekstraksiyon metodu ile yapılan geri kazanım çalışmalarından elde edilen ortalama geri kazanım ve %RSD sonuçları Çizelge 4.5, Çizelge 4.6, Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Şeftali ve şeftali püre konsantresinde birinci metot (Luke Metodu) ile yapılan geri kazanım ve %RSD sonuçları

| Matriks                | Geri Kazanım Seviyesi (ppb) | Sonuç         | Acetamiprid | Carbendazim | Chlorpyrifos | Cypermethrin | Malathion | Penconazole |
|------------------------|-----------------------------|---------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-----------|-------------|
| şeftali                | 20                          | Geri kaz. (%) | 86.50       | 159.35      | 54.40        | 110.04       | 71.75     | 73.58       |
|                        |                             | %RSD          | 44.71       | 55.36       | 76.68        | 92.37        | 21.52     | 12.98       |
|                        | 50                          | Geri kaz. (%) | 112.97      | 145.47      | 68.43        | 82.53        | 85.87     | 83.87       |
|                        |                             | %RSD          | 12.93       | 12.92       | 20.31        | 32.17        | 9.19      | 10.93       |
|                        | 100                         | Geri kaz. (%) | 109.82      | 98.63       | 82.27        | 70.48        | 87.12     | 81.75       |
|                        |                             | %RSD          | 9.30        | 37.29       | 9.51         | 46.03        | 9.15      | 6.90        |
| şeftali püre konsantre | 20                          | Geri kaz. (%) | 87.25       | 51.21       | 84.58        | 122.79       | 80.17     | 82.33       |
|                        |                             | %RSD          | 15.86       | 40.44       | 29.92        | 70.94        | 15.25     | 20.65       |
|                        | 50                          | Geri kaz. (%) | 92.20       | 34.69       | 83.53        | 116.23       | 90.20     | 91.70       |
|                        |                             | %RSD          | 17.89       | 69.20       | 15.39        | 33.65        | 4.55      | 1.82        |
|                        | 100                         | Geri kaz. (%) | 89.32       | 85.0        | 80.78        | 107.62       | 86.88     | 89.34       |
|                        |                             | %RSD          | 16.11       | 16.31       | 7.99         | 20.55        | 7.91      | 8.40        |

Birinci metot (Luke metodu) kullanılarak şeftalide ve şeftali püre konsantresinde 20 ppb, 50 ppb ve 100 ppb seviyelerinde geri kazanım çalışması yapılmış ve sonuçları Çizelge 4.5'te verilmiştir. Şeftali ve şeftali püre konsantresinde geri kazanım değerleri, çalışması yapılan 6 pestisit için, 100ppb seviyesinde ise 6 pestisit için de kabul edilebilir düzeyde (%70-120 aralığında) bulunmuştur. RSD değerlerinin hepsinin de %20'nin altında olmadığı, geri kazanım seviyesi 20ppb den 100ppb ye yaklaştıkça standart sapmanın düşmeye başladığı ve geri kazanım çalışmasında standart sapması %20'nin altına düşen pestisit sayısının da arttığı gözlenmiştir. Birinci metotta (Luke metodu)

ekstraksiyon işlemi aşamalarının çok olması nedeniyle olabilecek kayıplar, çözücü (aseton) ve ısıtma işlem aşaması (evaporasyon) gibi faktörlerin tüm pestisitler için her zaman kabul edilebilir sonuçların elde edilmemesine neden olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.6. Şeftali ve şeftali püre konsantresinde ikinci metot (Quechers Metodu) ile yapılan geri kazanım ve %RSD sonuçları

| Matriks                | Geri Kazanım Seviyesi (ppb) | Sonuç        | Acetamiprid | Carbendazim | Chlorpyrifos | Cypermethrin | Malathion | Penconazole |
|------------------------|-----------------------------|--------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-----------|-------------|
|                        |                             |              |             |             |              |              |           |             |
| Şeftali                | 20                          | Geri kaz (%) | 91.33       | 100.58      | 111.42       | 114.75       | 99.42     | 102.50      |
|                        |                             | %RSD         | 3.15        | 6.08        | 14.55        | 16.50        | 5.03      | 11.59       |
|                        | 50                          | Geri kaz (%) | 98.83       | 96.87       | 104.50       | 113.97       | 93.83     | 101.67      |
|                        |                             | %RSD         | 8.02        | 8.98        | 14.26        | 14.58        | 9.61      | 10.66       |
|                        | 100                         | Geri kaz (%) | 100.00      | 86.16       | 108.90       | 117.00       | 93.20     | 105.04      |
|                        |                             | %RSD         | 1.17        | 5.00        | 15.37        | 16.54        | 7.27      | 9.08        |
| Şeftali püre konsantre | 20                          | Geri kaz (%) | 112.83      | 83.02       | 101.58       | 73.03        | 113.75    | 113.42      |
|                        |                             | %RSD         | 12.75       | 14.34       | 15.14        | 12.96        | 2.25      | 5.32        |
|                        | 50                          | Geri kaz (%) | 113.13      | 77.09       | 100.77       | 81.73        | 110.77    | 110.40      |
|                        |                             | %RSD         | 5.03        | 15.02       | 13.17        | 14.64        | 1.76      | 7.77        |
|                        | 100                         | Geri kaz (%) | 115.40      | 75.45       | 107.46       | 93.16        | 120.00    | 111.20      |
|                        |                             | %RSD         | 1.80        | 17.25       | 8.26         | 9.74         | 2.43      | 3.32        |



İkinci metot (Quechers metodu) kullanılarak şeftalide ve şeftali püre konsantresinde 20ppb, 50ppb ve 100ppb seviyelerinde geri kazanım çalışması yapılmış ve sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Quechers metodu (2. Metot) ile şeftali ve şeftali püre konsantresinde 3 konsantrasyon seviyesinde yapılan geri kazanım çalışmasında 6 pestisit için de geri kazanım değerleri %70-120 arasında, RSD değerleri %20'nin altında bulunmuştur. 2. Metotta kullanılan çözücü (asetonitril), işlem aşamasının kısa, kolay, hızlı olması, clean-up aşamasının olması (PSA kullanımı) göze çarpan farklılıklardır. Bu faktörler tüm pestisitler için kabul edilebilir sonuçların elde edilmesinde önemli olabilecek faktörler olarak düşünülmektedir.

Üçüncü metot (Etil asetat metodu) kullanılarak şeftalide ve şeftali püre konsantresinde 20 ppb, 50 ppb ve 100 ppb seviyelerinde geri kazanım çalışması yapılmış ve sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir. Üçüncü metot ile şeftali ve şeftali püre konsantresinde 3 seviyede 6 pestisit ile yapılan geri kazanım çalışma sonuçları genel olarak kabul edilebilir aralıkta (geri kazanım %70-120, RSD <%20) bulunmamıştır. Ferrer ve ark. (2005)'ının biber, brokoli, domates, portakal, limon, elma ve kavunda LC-TOF-MS cihazında linearite, matriks etkisi, korelasyon katsayısı gibi bazı metot parametrelerini belirlemek için kullandıkları ekstraksiyon metodu modifiye edilerek şeftali ve şeftali püre konsantresinde geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Analizler LC-MS/MS cihazında gerçekleştirilmiştir. Analiz edilen örnek miktarı, kullanılan çözücü ve miktarı, santrifüjleme hızı ve süresi, analizde kullanılan cihaz ve pestisitlerin yapısı (polarite vb.), örnek matriksi, çalışılan konsantrasyon seviyesi, analist, kullanılan kimyasallar ve ortam şartları sonuçlar üzerine etkili olabilmektedir.

Çizelge 4.7. Şeftali ve şeftali püre konsantresinde üçüncü metot (Etil Asetat Metodu) ile yapılan geri kazanım ve %RSD sonuçları

| Matriks                | Geri Kazanım Seviyesi(ppb) | Sonuç         | Acetamiprid | Carbendazim | Chlorpyrifos | Cypermethrin | Malathion | Penconazole |
|------------------------|----------------------------|---------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-----------|-------------|
| Şeftali                | 20                         | Geri kaz. (%) | 55.80       | 37.48       | 10.57        | 35.87        | 25.26     | 19.96       |
|                        |                            | %RSD          | 20.58       | 23.02       | 39.11        | 28.23        | 29.92     | 23.68       |
|                        | 50                         | Geri kaz. (%) | 46.57       | 35.50       | 13.87        | 24.69        | 26.43     | 26.22       |
|                        |                            | %RSD          | 15.95       | 17.05       | 35.04        | 32.62        | 29.05     | 36.83       |
|                        | 100                        | Geri kaz. (%) | 48.98       | 41.10       | 11.74        | 12.90        | 23.68     | 25.92       |
|                        |                            | %RSD          | 11.63       | 3.06        | 18.86        | 11.18        | 11.04     | 14.35       |
| Şeftali püre konsantre | 20                         | Geri kaz. (%) | 67.75       | 170.25      | 10.94        | 5.63         | 20.76     | 16.72       |
|                        |                            | %RSD          | 23.57       | 43.98       | 12.47        | 88.24        | 8.12      | 26.34       |
|                        | 50                         | Geri kaz. (%) | 58.53       | 131.50      | 13.80        | 17.16        | 24.06     | 23.36       |
|                        |                            | %RSD          | 17.19       | 24.26       | 28.56        | 50.00        | 14.44     | 12.70       |
|                        | 100                        | Geri kaz. (%) | 48.48       | 81.12       | 11.74        | 13.17        | 20.56     | 21.14       |
|                        |                            | %RSD          | 24.74       | 50.93       | 35.00        | 42.74        | 17.33     | 25.75       |

Dördüncü metot (SPE Metodu) kullanılarak şeftalide ve şeftali püre konsantresinde 20ppb, 50 ppb ve 100ppb seviyelerinde geri kazanım çalışması yapılmış ve sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Dördüncü metot ile şeftali ve şeftali püre konsantresinde 3 konsantrasyon seviyesinde yapılan geri kazanım çalışmasında şeftali ve şeftali püre konsantresinde bulunan geri kazanım sonuçları farklılık göstermektedir. Şeftalide elde edilen geri kazanım sonuçları şeftali

konsantresinde elde edilenlere göre carbendazim için çok düşük, cypermethrin için ise çok yüksek olduğu görülmektedir. 3 konsantrasyon seviyesinde ve 6 pestisit için de %RSD değerlerinin çoğu %20'nin altında olmakla birlikte geri kazanım sonuçlarının %70-120 aralığı dışında olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.8. Şeftali ve şeftali püre konsantresinde dördüncü metot (SPE Metodu) ile yapılan geri kazanım ve %RSD sonuçları

| Matriks                | Geri Kazanım Seviyesi(ppb) | Sonuç         | Acetamiprid | Carbendazim | Chlorpyrifos | Cypermethrin | Malathion | Penconazole |
|------------------------|----------------------------|---------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-----------|-------------|
| şeftali                | 20                         | Geri kaz. (%) | 67.06       | 2.27        | 38.10        | 228.33       | 55.19     | 45.29       |
|                        |                            | %RSD          | 15.27       | 62.12       | 18.31        | 27.60        | 27.04     | 20.83       |
|                        | 50                         | Geri kaz. (%) | 74.67       | 8.52        | 38.04        | 287.25       | 57.36     | 59.25       |
|                        |                            | %RSD          | 14.27       | 54.69       | 21.42        | 14.65        | 21.42     | 12.88       |
|                        | 100                        | Geri kaz. (%) | 62.38       | 5.61        | 48.88        | 204.83       | 58.83     | 61.21       |
|                        |                            | %RSD          | 11.85       | 31.86       | 14.72        | 23.74        | 14.72     | 22.35       |
| şeftali püre konsantre | 20                         | Geri kaz. (%) | 136.88      | 111.40      | 34.08        | 124.15       | 55.33     | 35.65       |
|                        |                            | %RSD          | 4.58        | 33.55       | 15.76        | 30.15        | 18.59     | 16.87       |
|                        | 50                         | Geri kaz. (%) | 92.83       | 82.33       | 33.01        | 77.58        | 53.41     | 52.01       |
|                        |                            | %RSD          | 10.01       | 19.94       | 18.19        | 21.45        | 15.57     | 14.29       |
|                        | 100                        | Geri kaz. (%) | 65.83       | 29.27       | 33.08        | 55.96        | 55.50     | 43.08       |
|                        |                            | %RSD          | 7.09        | 35.38       | 16.83        | 19.80        | 16.35     | 8.83        |

Çizelge 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8 incelendiğinde Birinci Metodun (Luke Metodu) da geri kazanım değerleri uygun olmakla birlikte %RSD değerlerinin hepsinin  $\leq 20$  kriterini sağlamadığı görülmektedir. İkinci metot (Quechers metodu) ile yapılan geri kazanım çalışmalarında tüm pestisitlerin 3 konsantrasyon seviyesinde (20ppb, 50ppb ve 100ppb) hem şeftali hemde şeftali püre konsantresinde yapılan geri kazanım çalışmalarında 6 pestisit (acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos, cypermethrin, malathion, penconazole) için de ortalama geri kazanım değerleri %70-120 aralığında bulunmuştur. %RSD değerleri de %20'nin altında ve oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Quechers metodu (2. metot) ile şeftalide yapılan geri kazanım çalışmasında 20ppb seviyesinde geri kazanım %91.33-111.42 (RSD %3.15-16.50), 50ppb seviyesinde geri kazanım %93.83-113.97 (RSD %8.02-14.58), 100ppb seviyesinde geri kazanım %86.16-117.00 (RSD %1.17-16.54); Şeftali püre konsantresinde yapılan geri kazanım çalışmasında 20ppb seviyesinde geri kazanım %83.02-113.75 (RSD %5.32-15.14), 50ppb seviyesinde geri kazanım %77.09-113.13 (RSD %1.76-15.02), 100ppb seviyesinde geri kazanım %75.45-120.00 (RSD %1.80-17.25) bulunmuştur. %RSD değerlerinin düşük olması metodun tekrarlanabilirliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Analiz sonuçlarının doğruluğu ve güvenilirliği açısından metot tekrarlanabilirliğinin yüksek olması önemlidir. Gerçeklik kontrolü (%geri kazanım) ve tekrarlanabilirlik kontrolü (%RSD) değerlerini, SANTE/11813/2017 dokümanında belirtilen kabul kriterlerini en iyi sağlayan ekstraksiyon metodunun İkinci Metot (Quechers Metodu) olduğu görülmektedir. Ayrıca Quechers ekstraksiyon metodunun hızlı, kolay, ucuz olması da bu metodun kullanımını avantajlı hale getirmektedir. Bu nedenlerden dolayı işletmede üretim ve pilot üretim aşamasındaki örneklerin pestisit analizinde ekstraksiyon metodu olarak Quechers metodunun kullanılmasının uygun olacağı düşünülmüştür.

Pestisitlerin ekstraksiyonu için kullanılan çözücülerin de ekstraksiyon verimliliğini artırmada önemli olduğu ve yapılan geri kazanım çalışmalarında geri kazanım çalışması yapılan tüm pestisitler için 3 konsantrasyon seviyesinde de

Quechers ekstraksiyon metodu ile kabul edilebilir sonuçlar (geri kazanım %70-120, RSD %20'nin altında) elde edildiği için Quechers metodunda çözücü olarak kullanılan asetonitrilin pestisitlerin ekstraksiyonu için güçlü bir çözücü olduğu görülmüştür. Tiryaki (2011) asetonitrillin çok güçlü bir çözme kapasitesine sahip olduğunu belirtmiştir.

Metotlarda şeftali ve şeftali konsantresi kullanılarak yapılan doğrusalılık, gerçeklik ve tekrarlanabilirlik çalışması sonuçlarında dördüncü metot ile yapılan geri kazanım çalışması sonuçlarında şeftali ile şeftali püre konsantresinde carbendazim ve cypermethrin sonuçlarında farklılık görülmüş, ancak diğer metotlar ile yapılan çalışma sonuçlarında şeftali ve şeftali püre konsantresi geri kazanım sonuçları sonuçları uyumlu gitmiştir. Özellikle de Quechers metodu ile hem şeftali hem de şeftali püre konsantresi ile yapılan geri kazanım çalışması sonuçlarında % geri kazanım değerleri ve %RSD değerleri SANTE dökümanı ile uyumlu bulunduğu için matriks etkisini elemine etmek için yapılan matriks uyumlu kalibrasyonlar için çalışmanın bundan sonraki aşamalarında matriks olarak sadece şeftali veya şeftali püre konsantresi kullanılmıştır.

#### 4.1.3. Ölçüm Limiti (LOQ)

Çalışmada, öncelikle en düşük hedef düzey olarak 10 ppb konsantrasyon seviyesi alınmış ve Quechers metodu ile 10 ppb seviyesinde 5 defa geri kazanım çalışması yapılmıştır. Acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos, cypermethrin, malathion ve penconazole için 10 ppb seviyesinde ortalama geri kazanım değerleri sırasıyla %100.10, %75.36, %82.82, %99.60, %86.78 ve %77.98; %RSD değerleri sırasıyla %10.17, %5.72, %5.90, %17.13, %8.81 ve %4.05 bulunmuştur (Çizelge 4.9). LOQ için yapılan 10ppb seviyesinde geri kazanım çalışmasında en yüksek acetamiprid için geri kazanım değeri (%100.10), en düşük carbendazim için geri kazanım değeri (%75.36) elde edilmiştir. 6 pestisit için geri kazanım değerleri %75.36-100.10 arasında, RSD değerleri %4.05-17.13 arasında değişmiştir. Elde edilen geri kazanım değerleri %70-120 arasında ve RSD değerleri %20'nin altında

bulunmuş olup sonuçların SANTE/11813/2017 dökümanına göre uyumlu olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.9. Quechers metodu ile 10 ppb seviyesinde ortalama geri kazanım sonuçları ve %RSD değerleri

| Pestisit Adı        | Geri Kazanım(%) | %RSD  |
|---------------------|-----------------|-------|
| <b>Acetamiprid</b>  | 100.10          | 10.17 |
| <b>Carbendazim</b>  | 75.36           | 5.72  |
| <b>Chlorpyrifos</b> | 82.82           | 5.90  |
| <b>Cypermethrin</b> | 99.60           | 17.13 |
| <b>Malathion</b>    | 86.78           | 8.81  |
| <b>Penconazole</b>  | 77.98           | 4.05  |

Pestisit analizleri için referans alınan SANTE/11813/2017 sayılı dökümanda LOQ değeri, metot performans kriterlerini (%70-120 geri kazanım, ≤ %20 RSD) karşılayan en düşük doğrulanmış spike düzeyi olarak tanımlanmaktadır. Bu çalışmada bu kriterleri karşılayan en düşük spike düzeyi (geri kazanım çalışması seviyesi) 10 ppb olduğu için çalışmada kullanılan tüm pestisitlerin LOQ değeri 10 ppb olarak alınmıştır.

Abdulra'uf ve ark. (2019), Kwara eyaletinde markette satılan domatesteki cypermethrin ve pendimethalin seviyelerini araştırmışlardır. Analizi Quechers metodu ve ultra viole (UV) dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) ile gerçekleştirmişlerdir. Metot validasyonu sırasında korelasyon katsayısını 0.999'dan büyük bulmuşlardır. Ortalama geri kazanımın %2.74-9.03 relatif standart sapma ile %75.6-%111 arasında değiştiğini belirtmişlerdir.

Boes ve ark. (2015), maruldaki 18 pestisit kalıntısının belirlenmesi için Quechers metodunu kullanarak ekstrakte etmişler ve GC-MS ile analiz etmişlerdir. Marul örneklerinde optimum analitik koşulları (geri kazanım, tekrarlanabilirlik, ölçüm limiti (LOQ) ve matriks etkisi) değerlendirilmiştir. Matriks uyumlu

standartların kullanımı ile organoklorlu pestisitler için ortalama geri kazanım %70-120 ve %RSD<15 tespit etmişlerdir.

Algharibeh ve AlFararjeh (2019), Ürdün’de üretilen 158 meyve ve sebze örneklerinde Quechers ekstraksiyon metodu ve LC-MS/MS cihazı ile çoklu kalıntı analiz tekniğini kullanarak pestisit kalıntısını araştırmışlardır. Kalibrasyonlarda matriks uyumlu kalibrasyon kullanmışlar ve metod validasyonu için geri kazanım ve tekrarlanabilirlik çalışmaları yapmışlardır. LOD ve LOQ değerlerini belirlemişler ve 0.01, 0.02 ve 0.1 µg/g düzeyinde salatalık örneğinde geri kazanım deneylerini gerçekleştirmişlerdir. 6 noktalı kalibrasyon eğrisinden doğrusallığı  $R^2 \geq 0.99$ , geri kazanımları 0.01 µg/g düzeyinde %78.7-118.7 (RSD %2.1-17.2 arasında), 0.02 µg/g düzeyinde %70.5-119.3 (RSD %1.3-17.2 arasında), 0.1 µg/g düzeyinde %70-117.8 (RSD %2-6,8 arasında) belirlemişlerdir.

Durmaz ve Tiryaki (2018), Quechers metodu ile “Golden Delicious” ve “Starking Delicious” elma çeşitlerinde chlorpyrifos etken maddenin kalıntı analizi için 0.05, 0.5 ve 5.0 mg/kg seviyelerinde zenginleştirme yaparak validasyon gerçekleştirmiştir. Analizler yapıldıktan sonra LC-MS/MS kullanılarak kromatografik ayırıştırma yapılmışlar ve matriks etkisini elimine etmek için matriksli kalibrasyon kullanmışlardır. Metodun validasyonunu, gerçeğe yakınlık (accuracy), kalibrasyonun doğrusallığı, geri alım, cihaz dedeksiyon limiti, metodun tespit limiti, tekrar edilebilirlik ve kesinlik gibi kriterler ile gerçekleştirilmişlerdir. Golden Delicious örneğinden geri alımı, %8.36-14.03 tekrar edebilirlik değerleri ile, %70.87-112.99 arasında bulmuşlardır (ortalama geri alım %89.32). Starking Delicious elma örneği için ise geri alımı; %1.96-12.88 tekrar edebilirlik değerleri ile %69.08-100.3 arasında bulmuşlardır (ortalama geri alım %79.82). Tüm metodun geri alımını %15.68 relatif standart sapma ile %84.60 olarak bulmuşlar ve tüm bulguların olması gereken geri alım sınırlarına (%70-120) ve tekrar edebilirlik kabul oranı için belirtilen değerlere ( $RSD \leq 20$ ) uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Görüldüğü gibi Quechers ekstraksiyon metodu ile GC-MS, HPLC, LC-MS/MS gibi farklı cihazlarda pestisit analizi ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan matriksler ve çalışılan konsantrasyon seviyeleri, bu çalışmadaki matriks veya konsantrasyon seviyeleri ile aynı veya farklı da olmasına rağmen; Quechers ekstraksiyon metodu kullanılarak yapılan pestisit analizlerinde hem yapılan önceki çalışmalarda hem de bu çalışmada geri kazanım seviyeleri %70-120, %RSD≤% 20 bulunmuştur.

#### 4.2. Şeftali Püre ve Püre Konsantresi Üretimi Aşamasındaki Değişimler

Pestisit kullanımında hasat öncesi işlemler olarak uygulamanın yapıldığı bitki çeşidi, etkili maddenin kimyasal yapısı ve özellikleri, kullanım dozu, etkili maddenin formülasyonu, pestisit uygulama ile hasat arasındaki geçen süre (bekleme süresi) en fazla dikkat edilmesi gereken konulardır (Tiryaki ve ark., 2010). Hasat sonrası işlemler arasında yıkama, kabuk soyma ve depolama pestisit azaltılmasında uygulanabilecek işlemler arasında yer almaktadır (Pazır ve Turan, 2017).

Son yıllarda farklı işleme teknikleri ile pestisit kalıntılarının uzaklaşması üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Çalışmaların çoğu endüstriyel işlemler üzerinde odaklanmış ve ilaçlı faklı meyve sebzelerdeki pestisit kalıntıları üzerine evde çeşitli uygulama yöntemleri (kabuk soyma, yıkama, ıslatma, haşlama/kaynatma)'nin etkisi de araştırılmıştır. Pestisit fiziksel ve kimyasal özelliği, sebzenin tipi, işleme yöntemi, pestisit uygulaması vb. birçok faktör pestisit kalıntısının uzaklaşmasını etkilemektedir. Pestisit suda çözünürlüğü, Oktanol/su partiyon katsayısı pestisit uzaklaşmasında önemli bir faktördür. Oktanol/su partiyon katsayısı,  $K_{ow}$ , iki karışmayan sıvı içinde (oktanol fazındaki konsantrasyon/su fazındaki konsantrasyon) pestisit konsantrasyonudur. Bu yüzden yüksek  $K_{ow}$  değerine sahip pestisitler (oktanol fazında kolayca çözünebilen ve su fazında az çözünen) bitki iç kısımlarına geçer ve yıkama ve suda bekletme işlemi ile kolayca uzaklaştırılmazlar. Başka bir faktör pestisit sistematik ve non-sistematik olmasıdır. Sistematik pestisitler, bitki yapısına alındıktan sonra tüm dokulara (yapraklar, çiçekler, kökler, polen ve nektar gibi) transfer olurlar. Methamidophos gibi yüksek



polar ve sistemik pestisit kalıntıları yıkama ile uzaklaştırılmazlar. Buna karşın captan ve trichlorfon, non-sistemik pestisitler olarak sınıflandırılır ve yıkama ile daha kolay uzaklaşabilirler (Chung, 2018).

Taze üründen işlenmiş ürüne geçen pestisit kalıntısını tarif etmek için işleme faktörü kullanılır. Ortalama işleme faktörü, işlenmiş ürünündeki konsantrasyonun ham tarım ürünündeki konsantrasyona bölünmesi ile hesaplanır. Pestisitlerin azalması pestisitinin sadece sistemik özelliği ile açıklanamaz. Aynı zamanda tarımsal uygulamalar (uygulama zamanı), çözünürlük ve pestisitinin etki şekli çalışılan pestisit için işleme faktöründeki farklılıkları açıklamak için kullanılabilir. Meyve ve sebzelerden çeşitli pestisitlerin uzaklaşma hızı, sıcaklık ve asitlik gibi faktörlerden etkilenir. Öncelikle pestisitinin suda çözünürlüğü su sıcaklığı artarsa artar. Bu yüzden haşlama sebzelerdeki pestisiti azaltmak için etkili bir yoldur. İkincisi, meyve ve sebzeler suda bekletildiklerinde bazı pestisit kalıntıları hidrolize uğrarlar (Chung, 2018). Yüksek su sıcaklığı hidrolizi hızlandırmakta ve bu işlem asiditeden de çok etkilenmektedir (Burchat ve ark., 1998). Üçüncüsü, ozon, permanganat, perklorit gibi ısıtma suyuna eklenen maddeler pestisit ile reaksiyona girer ve pestisitinin uzaklaşmasına neden olmaktadır. Prensipite bütün faktörler pestisit uzaklaşmasına neden olur. Ancak bu sırada pestisit metabolitlerinin oluşumu gerçekleşebilir (Chung, 2018).

Mee Kin ve Guan Huat (2010), suda çözünürlüğün yanı sıra, çoğu pestisitinin buhar fazında dağıldıklarının bilinmesi nedeni ile buhar basıncının da pestisit kalıntısını azaltmak için başka önemli bir faktör olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmalarında, istatistiksel olarak pestisitlerin buhar basıncı ile yıkama işlemi ile uzaklaşan pestisit kalıntıları arasında ilişki bulmuşlardır. Yüksek buhar basınçlı pestisitlerin yıkama işleminden sonra uzaklaşma oranının yüksek olduğunu göstermişlerdir.

Ürünlerde yıkama, kabuk soyma, meyve suyu yapma gibi çeşitli fiziksel işlemlerin kullanımı sırasında işlenmiş gıdanın yapısı içinde ayrışmalar görülmüştür. Bu işlemler yenilebilir kısımlardaki pestisit kalıntılarının azalmasına

neden olabilir. Aynı zamanda lipofilik pestisitler, lipid bakımından zengin dokularda yoğunlaşmaya meyilli olmakta ve böylece sebze yağları gibi kısımlarda artabilmektedirler. Isı ve kimyasalları içeren işlemler buharlaşma, hidroliz veya diğer kimyasal parçalanmaları hızlandırabilir ve bu yüzden kalıntı seviyeleri azalabilir, ancak kurutma işlemleri nem kaybı nedeniyle kalıntı miktarının artmasına neden olabilmektedir (Holland ve ark., 1994).

İşleme yöntemleri, kalıntının uzaklaşmasını etkilemektedir. Kalıntıların uzaklaşmasında yıkama önemlidir. Gıda maddelerinin yıkanma amaçları, gıdayı toz-toprak gibi kaba kirlerinden ayırmak, uygulanacak olan ısıl işlemin etkinliğini arttırmak ve tarım ilaç kalıntılarını gidermektir. Yıkamanın etkinliğinde önemli faktörlerden biri kalıntının yeridir. Sistemik kalıntılar dokularda biriktiğinden az etkilenir ancak yüzeydeki kalıntılar yıkama ile kolayca uzaklaşabilir. Pestisit suda çözünürlüğü önemli bir faktördür. Polar, suda çözünür pestisitler düşük polariteli ortamdan çok kolay uzaklaşabilir. Yıkama sıcaklığı ve tipi de önemli bir faktördür. Sıcak yıkama ve haşlama soğuk yıkamadan daha etkilidir. Evde yıkama ticari yıkama ile karşılaştırıldığında daha az etkilidir. Meyve suyu yapımında ticari işlemede tüm meyve kullanılmaktadır. Meyveden meyve suyuna geçen pestisit kalıntı seviyesi; meyve kabuğu, püresi ve suyu arasında pestisit ayrımına bağlıdır. Püre veya ezme olan ürünlerde, genelde bunlar kabuğu da içerir, lipofilik kalıntılar kalır. Çünkü parathion, folpet, captan ve sentetik pyretröitler gibi yüksek lipofilik pestisitler meyve suyuna çok az geçebilirler ve santrifüjleme, filtrasyon gibi temizlenme aşamalarında kalıntılar çok azalır. Meyve suyu yapımında kalıntının artması su kaybı nedeniyle olabilir. Gıdaları pişirmede kullanılan işlemler ve koşulları değişkendir. Süre, sıcaklık, su kaybı, hava sisteminin açık veya kapalı olması kalıntı seviyesini etkilemede önemlidir. Kalıntıların parçalanma ve buharlaşma hızı pişirme ve pastörizasyondaki ısı ile artar (Holland ve ark., 1994).

Gıdalarda çeşitli teknikler ve uygulanan metotlar yıkama veya temizleme, kabuk soyma, haşlama, meyve suyu yapma, pişirme, öğütme, ekmek yapma,

pastörizasyon, konserve yapımı vb nedenlerle pestisit kalıntı seviyeleri azalır. Bununla birlikte konsantrasyon ve/veya lipit kısma ilgi nedeniyle bazı işlemler kalıntı seviyesinin artmasına neden olur. Bu nedenle çeşitli işlemlerde pestisit kalıntılarının davranışı ve parçalanma hızı hakkında bilgiye ihtiyaç vardır. Farklı gıdalar farklı aşamalardan geçmektedir. Bu aşamalar; ön hazırlık basamakları, ısıt işlemler, diğer üretim basamakları, hasat sonrası işlemler olarak sınıflandırılmıştır. Ön hazırlık basamakları; su ile yıkama, tuz çözeltisi ile yıkama, kimyasallarla yıkama; ısıt işlem basamakları pastörizasyon, pişirme/kaynatma/buharlama, kızartma; diğer üretim basamakları kurutma , nektar/püre, öğütme, ekmek yapımı, meyve ve sebzeleri konserve yapma, süt ürünleri üretimi, yağ ekstraksiyonu,, meyve suyu ve konsantre hale getirme, şarap yapımı, sucuk yapımı; hasat sonrası işlemler paketlenme, soğutma, kesme, depolamayı içermektedir (Bajwa ve Sandhu, 2014).

Pestisitler meyve sebze üretimi sırasında kaliteyi ve verimi korumak için çok sık kullanılır. Sonuç olarak bunların kalıntısı tarım ürünüde mevcuttur ve insanlar ve çevre üzerinde olumsuz etkiye sahiptir. Pestisitler farklı kimyasal gruplara ayrılırlar ve farklı etki şekillerine sahiptirler. Toksik etkileri nedeniyle kanserojenik, mutajenik, nörotoksik ve teratojenik etki gösterebilirler (Jankowska ve ark., 2019). Pestisit uygulamaları gıdalarda kalıntıya neden olur ve bu son yıllarda artan şekilde incelenmektedir (Lozowicka, 2015).

Gıda işleme, meyve ve sebzelerde kimyasal olarak mevcut olan pestisit kalıntı konsantrasyonunu son üründe artırarak veya azaltarak değiştirir (Keikotlhaile ve ark., 2010) ve bu pestisit kalıntılarını elemine etmenin ve insan sağlığı için riski azaltmanın bir yoludur.

JMPR, (Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues=FAO/WHO Pestisit Kalıntıları Ortak Oluşumu) gıdaya işlenen bitki veya bitki ürünlerinde önemli pestisit kalıntıları görüldüğünde, kalıntıların davranışı üzerine verileri değerlendirir. Kalıntı seviyesinin etkisine ve çeşitli işlenmiş ürünlerde kalıntının parçalanmasına bağlı olarak, JMPR (FAO/WHO, 2006) ve Ekonomik İşbirliği ve

Gelişimi Organizasyonu (OECD, 2008) tarafından işleme faktörü düşünülmüş ve hesaplanmıştır.

$$İF = \frac{\text{İşlenmiş üründeki kalıntı seviyesi}}{\text{hammadde veya işlenmemiş üründeki kalıntı seviyesi}}$$

İşlemenin etkinliği işleme faktörü (İF, PF, Processing Factor) ile ifade edilir ve işleme sırasında pestisit kalıntısı değişimini gösteren ana parametredir, her bir pestisit/ürün/işlem için tektir. Sonuç üründeki pestisit kalıntısının azalmasını ( $İF < 1$ ) veya artışını ( $İF > 1$ ) tanımlayan bir indekstir (Jankowska ve ark., 2019).

25.11.2016 tarih ve 29899 sayılı resmi gazetede yayınlanan Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde;

Birinci Bölüm Madde 4’de "İşleme faktörü: İşlenmiş üründeki pestisit kalıntı miktarının o işleme tabi tutulacak üründeki kalıntı miktarına oranını, ifade eder”

Üçüncü Bölüm Madde 8’de “

- 1 Ek-1’de yer alan ürünlerin işlenmesiyle elde edilen ürünlerin MRL’leri değerlendirilirken, uluslararası kabul görmüş metotlara göre yapılmış çalışmalar sonucunda belirlenmiş işleme faktörleri kullanılır. Belirlenmiş işleme faktörleri bir liste halinde uygulama birlikteliğinin sağlanması için “[www.tarim.gov.tr/GKGM](http://www.tarim.gov.tr/GKGM)” resmî internet sitesinde yayımlanır ve burada yayımlanmış işleme faktörleri kullanılır.
- 2 İşleme faktörleri belirlenmemiş ürün ve pestisitler için Bakanlıktan görüş alınır.
- 3 İşleme faktörü, işleme teknolojisine bağlı olarak her üründe, her bir aktif madde için ayrı olarak belirlenir.

4 Birinci fıkrada belirtilen haller dışında, işleme faktörünün belirlenmesine gerek duyulduğunda Bakanlıkça;

- a) İşlenmiş ürünün beslenmedeki önemi ve tüketim miktarı,
- b) İşleme teknolojisine tabi tutulacak ürünlerdeki kalıntı miktarı,
- c) Aktif maddenin veya ilgili metabolitlerinin fiziko-kimyasal özellikleri,
- ç) Ürünün işlenmesi sonucunda toksik metabolitlerin oluşma ihtimali,

dikkate alınır” şeklinde belirtilmektedir.

Gıda, Tarım ve Ormancılık Bakanlığı tarafından 27.12.2016 tarihinde yayınlanarak İşleme Faktörleri (İF ) Veritabanı oluşturulmuştur (Anon., 2016c). Veri tabanı “Uygulama” bölümünde 2. Maddede “İşlenmiş gıda için bulunan analiz sonucu, listedeki işlenmiş ürün ve pestisit için belirlenmiş 'işleme faktörü'ne bölünerek işlenmiş gıdanın elde edildiği Yönetmeliğin Ek-1'indeki 'ürünler' için hesaplanmış pestisit değeri bulunur.” 3.maddede “Ek-1'deki ürün için hesaplanan değer Yönetmeliğin uygulama esaslarına göre değerlendirilir.” ifadesi yer almaktadır. Bu veri tabanında işleme yöntemi, pestisit ve ürüne göre işleme faktörleri verilmiştir. Kurutulmuş, püre halindeki ürünlerde ürünün konsantrasyonundan dolayı işleme faktörünün 1 veya 1'den daha yüksek olduğu görülmektedir.

Meyve ve sebzelerde pestisit kalıntılarının seviyesi üzerine gıda işlemenin etkisinin bilinmesi diette maruz kalınan durumu bilmek, hesaplamak için önemlidir. İşleme sırasında kalıntı konsantrasyonu azaldığında kalıntının insan sağlığı üzerine negatif etkisi de azalmış olacaktır. Ham üründe ve işlenmiş üründe maruz kalınan kalıntı ile tüketicinin maruz kaldığı sağlık riski karşılaştırılması toksikolojik olarak risk durumunu göstermektedir (Ludwicki ve ark., 2011)

Meyve ve sebzelerdeki çok eski araştırmalar, pestisit kalıntı seviyeleri (Lozowicka, 2015) ile ilgili bilimsel tek kaynak olmuştur ki bu kaynaklar bitkisel

kaynaklı gıdalarda ve toksikolojik değerlendirmede pestisit kalıntıları üzerine farklı işlemlerin etkisi ile ilgili çok önemli konulara kapsamlı yaklaşma nedenlerinden biridir. Bu nedenle bu kapsamlı toksikolojik çalışmada amaç 1-su, mekanik ve ısıt işlemlerden sonra seçilmiş meyve ve sebzelerde 24 pestisitün ürün/pestisit/işlem kombinasyonu için işleme faktörlerini hesaplamak, 2-işleme faktörleri üzerine kapsamlı bir veritabanı oluşturmak, 3-akut ve kronik alınan miktar hesaplaması için yaşlı ve çocukların toksikolojik risk durumlarına işleme faktörlerini uygulamaktır (Jankowska ve ark., 2019).

#### **4.2.1. İşletmede Şeftali Püre ve Püre Konsantre Üretimi Aşamalarında Pestisit İçeriğindeki Değişimler**

Mersin ilinde şeftali püre/püre konsantresi üreten fabrikanın hammadde, 1. yıkama, 2. yıkama, seçme-ayıklama, parçalama, palper çıkışında 5 defa ayrı zamanlarda örnekler alınarak pestisit analizleri Quechers metodu ile yapılmış ve LC-MS/MS cihazında 84 adet pestisitün örneklerde varlığı araştırılmıştır. Analizi yapılan şeftali örneklerinde acetamiprid, chlorpyrifos, carbendazim, cypermethrin, malathion, pyridaben, pyriproxyfen pestisit etken maddeleri tespit edilmiştir. Aynı zamanda konsantre örnekler 6 ay süre ile depolanarak (4°C) ayda bir kez olmak üzere pestisit analizleri yapılmıştır. İşletmede şeftali püre üretimi aşamalarındaki pestisit içeriğindeki değişimler Şekil 4.3 ile Şekil 4.9 arasında verilmiş olup 1. üretim, 2. üretim, 3. üretim, 4. üretim, 5. üretim diye belirtilen ifadeler 5 farklı zamanlarda alınan örnekler anlamına gelmektedir. Örnek alma işlemi 2010 yılının Temmuz, Ağustos aylarında gerçekleştirilmiştir.

##### **4.2.1.1. İşletmede Üretim Sırasında Chlorpyrifosdaki Değişimler**

İşletmede şeftali püre üretimi aşamasında Chlorpyrifos miktarındaki değişim Şekil 4.3’de verilmiştir. Beş üretimde de hammaddedeki chlorpyrifos miktarının 3µg/kg’ın altında ve oldukça düşük olduğu görülmektedir. 1. üretimde chlorpyrifos miktarı hammaddeye göre 1. yıkamadan sonra %44.42 (İF=0.55),

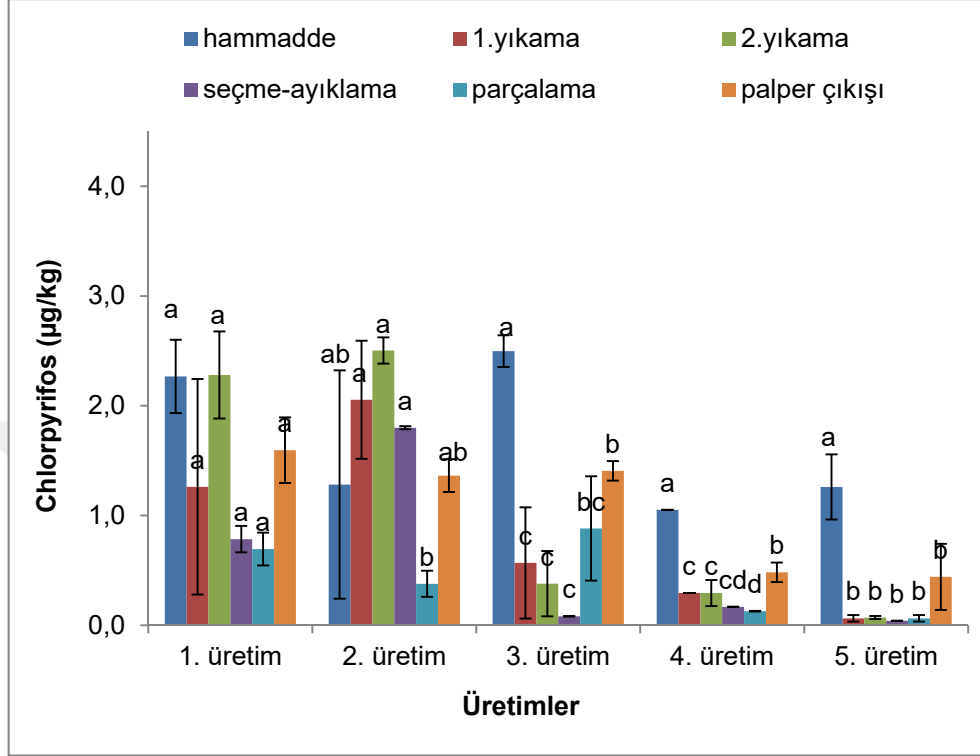
seçme-ayıklamadan sonra %65.42 (İF=0.35), parçalamadan sonra %69.41 (İF=0.31), palper çıkışından sonra %29.73 (İF=0.71) azalmıştır. 2., 3., 4. ve 5. üretimde de azalma ve artmalar görülmekle birlikte palper çıkışından sonra hammaddeye göre azalma görülmekte ancak parçalama işlemi ile kıyaslayınca grafikte bir yükseliş göze çarpmaktadır. Palper çıkışına kadar meyveler rastgele alındığı için her meyvede aynı oranda pestisit olamayacağından bu aşamaya kadar azalma ve yükselişlerin olması normal görülmüştür. Örneklerin heterojenliğinden dolayı örneklerin çoğunu temsil eden miktar genellikle palper çıkışından sonra sağlanmıştır. Aynı zamanda palper çıkışından sonra azalmanın, palper aşamasından önce kabuk ve çekirdek çıkarıldığı için hammaddeye göre pestisit miktarının düşmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Palper çıkışından sonra alınan örneklerde hammaddeye göre, 1. üretimde %29.73 (İF=0.71) azalma, 2. üretimde %6.53 (İF=1.06) artış, 3. üretimde %43.74 (İF=0.57) azalma, 4. üretimde %53.99 (İF=0.46) azalma, 5. üretimde %64.99 (İF=0.35) azalma görülmüştür. İstatistiksel olarak üretimler arasında farklılık görülmüş ve üretimdeki işlem aşamalarının da chlorpyrifos değişimi üzerine etkili olduğu tespit edilmiştir.

Şeftalideki chlorpyrifos miktarının çalışmanın yapıldığı yıl (2010 yılı) göz önüne alındığında Tebliğ No:2009/62 (Anon., 2009)'ye göre Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde belirtilen MRL değerinin (0.2ppm) altında olduğu görülmektedir.

Miyahara ve Saito (1994), soya fasulyelerini 2 kez yıkadıktan sonra chlorpyrifos kalıntısının %80-90 azaldığını belirtmişlerdir.

Ling ve ark. (2011), lahana, sarımsak, domates, salatalık ve patlıcanı 30dk suda bekletme sonrası chlorpyrifos miktarında sırasıyla %0.23, %3.7, %47, %11, %36 azalma görmüşlerdir.

Chai ve Tan (2010), salatalık ve çilekleri 30dk suda ıslatma sonrası chlorpyrifos miktarında %17 azalma bulmuşlardır.



Şekil.4.3. İşletmede şeftali püre üretimi aşamalarında Chlorpyrifos miktarındaki değişim (µg/kg)

❖ İstatistiksel farklılıklar herbir üretim için ayrı ayrı belirtilmiş olup, farklı harfler 0.05 düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir ( $p < 0.05$ ).

Lozowicka ve ark. (2016), çilekleri musluk suyu ile yıkamadan sonra chlorpyrifos azalmasının %68.1 ( $\bar{I}F=0.32$ ) olduğunu, chlorpyrifos non-sistemik bir pestisit olduğu için yalnızca bitki dokuları ile direkt temasta olduğunda etki ederek bitkinin diğer bölümlerine geçemediğini bu yüzden basit işleme yöntemleri ile çok yüksek miktarda olmasa da uzaklaştırılabildiğini belirtmiştir. Chlorpyrifosun yıkama ile azalmasında non-sistemik olması ve meyve dokusunun etkisi olduğu düşünülmüşlerdir. Meyveye yüzeysel etki ettiği için yıkama ile belli kısmı uzaklaştırılabilmektedir.

Marudov ve ark. (1999), şeftali püresi ve nektarindeki chlorpyrifos miktarının pastörizasyon sonrası azalmanın az (%8-10) olduğunu belirtmişlerdir.



Marudov ve ark. (1996), kirazın püreye işlenmesi sırasında başlangıçtaki konsantrasyona göre chlorpyrifostaki azalmanın %22.8-42.4 olduğunu raporlamışlardır. Ayrıca püre ve nektardaki chlorpyrifostaki azalmayı %74.5 ve %81.6 olarak raporlamışlardır.

El-Hadidi ve ark. (1996), elma suyu konsantresinde sülfür, fenvalerate ve chlorpyrifos kalıntılarının artmadığını belirtmiştir.

Zabik ve ark. (2000), elma işlemenin pestisit seviyesini azaltmada etkili olduğunu belirtmişlerdir. Elmalardan dondurulmuş elma dilimleri, elma sosu, elma suyu ve elma suyu konsantresi yapmışlar. Elma suyu yapımında chlorpyrifosun %100, azinphos-methyl'in %97.6, fenvalerate'nin %97.8, methomyl'in %78.1 azaldığını, elma sosu üretiminde tüm 4 pestisit de %95 ve daha fazla azaldığını bulmuşlardır.

Neicheva ve ark. (1993), tetrachlorvinphos, chlorpyrifos, cyhalothrin ve hexythiazox içeren elmaları yıkama, kaynatma, presleme, ısıtma (85-90°C) ve sterilizasyon sonrası püreye işlemişler ve pestisit kalıntı seviyelerinin işleme sırasında yaklaşık %43-91 azaldığını belirtmişlerdir.

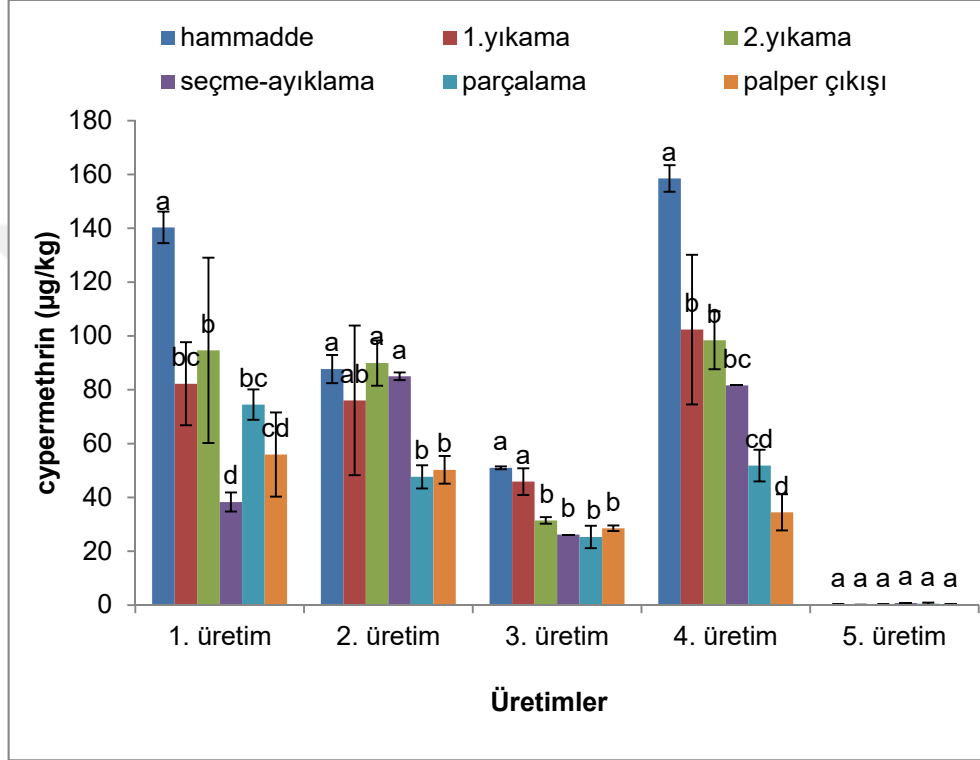
Osman ve ark. (2014), hurmayı 5-60 dak suda beklettiklerinde %37-52, 5-60dk %1 asetik asit içeren su ile yıkadıklarında %81-98, %2 asetik asit içeren su ile yıkadıklarında %87-99, %1 hidrojen peroksit içeren su ile yıkadıklarında %47-78, %2 hidrojen peroksit içeren su ile yıkadıklarında %60-84 chlorpyrifos miktarının azaldığını belirtmişlerdir.

Pugliese ve ark. (2004), nektarinlerdeki chlorpyrifosun yıkama işleminden sonra %26-32 azaldığını tespit etmişlerdir.

Li ve ark. (2015), elmanın işlenmesi sırasında işlem aşamalarındaki işleme faktörlerini (İF) hesaplamışlar. Chlorpyrifos için İF'yi yıkama sonrası 0.79, konsantrasyon sonrası 2.3 hesaplamışlar.

#### 4.2.1.2. İşletmede Üretim Sırasında Cypermethrindeki Değişimler

İşletmede şeftali püre üretimi aşamasında cypermethrin miktarındaki değişim Şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil.4.4. İşletmede şeftali püre üretimi aşamalarında cypermethrin miktarındaki değişim (µg/kg)

- ❖ İstatistiksel farklılıklar her bir üretim için ayrı ayrı belirtilmiş olup, farklı harfler 0.05 düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir ( $p < 0.05$ ).

Hammadde den itibaren cypermethrin miktarında genel bir azalma görülmektedir. Üretimlerde 1. yıkama, 2. yıkama ve seçme-ayıklama aşamasında pestisit davranışında farklılıklar görülmektedir. Ancak parçalama ve palper çıkışı örneklerinde hammaddeye göre genelde azalma göze çarpmaktadır. 1. üretimde cypermethrin miktarı hammaddeye göre 1. yıkamadan sonra %41.40 (İF=0.59), 2. yıkamadan sonra %32.55 (İF=0.68), seçme-ayıklamadan sonra %72.71

(İF=0.28), parçalamadan sonra %46.91 (İF=0.54), palper çıkışından sonra %60.13 (İF=0.40) azalmıştır. 2. üretimde 1. yıkamadan sonra %13.28 (İF=0.87), seçme-ayıklamadan sonra %3.08 (İF=0.97), parçalamadan sonra %45.67 (İF=0.55), palper çıkışından sonra %42.70 (İF=0.58) azalma, 3. üretimde 1. yıkamadan sonra %10.08 (İF=0.90), 2. yıkamadan sonra %38.30, seçme-ayıklamadan sonra %48.61 (İF=0.51), parçalamadan sonra %50.39 (İF=0.50), palper çıkışından sonra %44.02 (İF=0.56) azalma, 4. üretimde 1. yıkamadan sonra %35.43 (İF=0.65), 2. yıkamadan sonra %37.92 (İF=0.62), seçme-ayıklamadan sonra %48.51 (İF=0.51), parçalamadan sonra %67.30 (İF=0.33), palper çıkışından sonra %78.26 (İF=0.22) azalma görülmüştür. 5. üretimde hammadde konsantrasyonu çok düşük ( $<1 \mu\text{g/kg}$ ) olduğu için değerlendirilmemiştir. Her üretim kendi içinde değerlendirildiğinde genel olarak işlem aşamalarının cypermethrin değişimi üzerine istatistiksel olarak etkisi olduğu görülmektedir.

Zhang ve ark. (2007) lahanaları musluk suyu ile yıkadıktan sonra cypermethrin miktarındaki azalmanın %19.1 olduğunu bildirmişler. Ayrıca aynı işlem süresinde aynı çözelti ile yıkamanın organofosforlu, pyrethroid ve fungusit pestisitlerinin uzaklaştırılması üzerine etkisinin organoklorlu pestisitlerden daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Cypermethrin suda çözünürlüğü düşük ve pyrethroid grubu bir pestisittir. Buna rağmen yıkama işlemi aşamasında belli kısmı uzaklaştırılmıştır. Bu da cypermethrinin non-sistemik bir pestisit olması nedeniyle yüzeysel etki etmesi bu nedenle belli kısmının uzaklaştırılabileğini düşündürmektedir. Pestisit uzaklaşma oranında meyve veya sebze dokusu ve yüzeyindeki pestisit konsantrasyonun da etkili olabileceği düşünülmektedir. Yüzeydeki konsantrasyon azaldıkça daha fazla cypermethrin uzaklaşacağı için pestisit uzaklaşma oranının daha yüksek olabileceği tahmin edilmektedir.

Şeftalideki cypermethrin miktarının çalışmanın yapıldığı yıl göz önüne alındığında Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde belirtilen MRL değerinin (2 ppm) altında olduğu görülmektedir.

Kadian ve ark. (2001), domates, bamy ve su kabağı ile çalışmalarında cypermethrin miktarının yıkamadan sonra %5-14, haşlamadan sonra %11-33, salamura çözeltisi ile yıkamadan sonra %6-19, pişirmeden sonra %15-33 azaldığını bulmuşlardır.

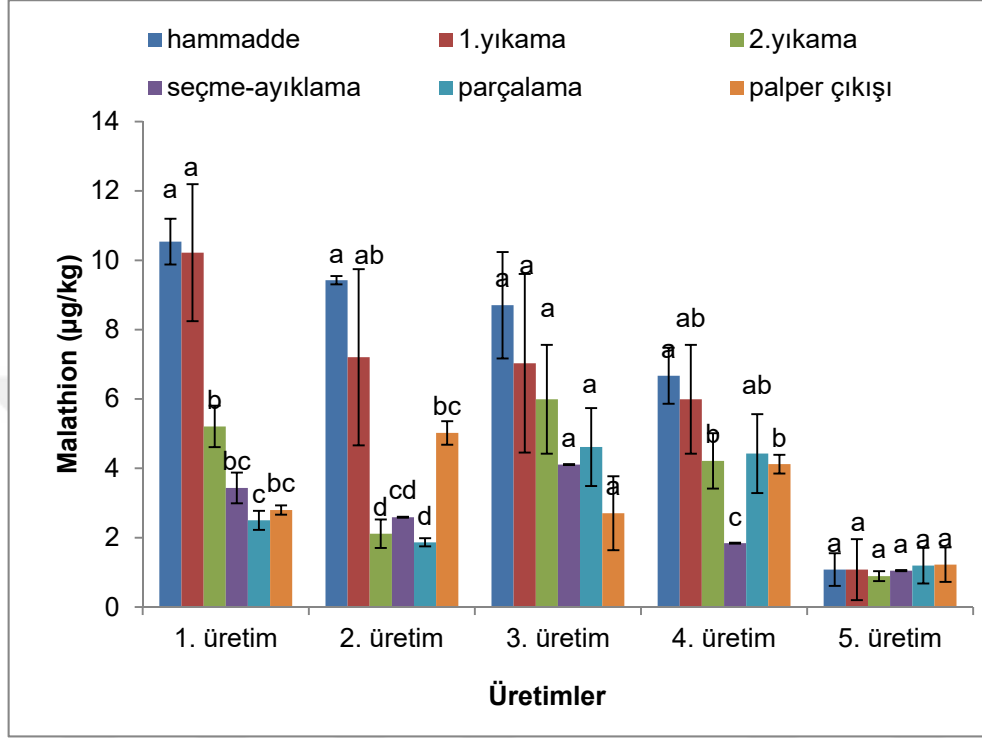
Li ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada elmadan meyve suyu üretimi sırasında yıkamadan sonra  $\beta$ -cypermethrin miktarının %6.2, sterilize meyve suyunda %50.4 azaldığını belirtmişlerdir ve  $\beta$ -cypermethrin'in termal olarak stabil olmadığı görülmüştür.

Awasthi (1993), mangoların yıkanmasından sonra fenvalerate ve cypermethrin seviyesinin sırasıyla %21 ve %27 azaldığını belirtmiştir.

Li ve ark. (2015), elmanın işlenmesi sırasında işlem aşamalarındaki işleme faktörlerini (İF) hesaplamışlar.  $\beta$ -cypermethrin için İF'yi yıkama sonrası 0.94, konsantrasyon sonrası 1.8 hesaplamışlar.

#### 4.2.1.3. İşletmede Üretim Sırasında Malathiondaki Değişimler

İşletmede şeftali püresi üretimi aşamasında malathion miktarındaki değişim Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil.4.5. İşletmede şeftali püre üretimi aşamalarında malathion miktarındaki değişim (µg/kg)

❖ İstatistiksel farklılıklar herbir üretim için ayrı ayrı belirtilmiş olup, farklı harfler 0.05 düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir ( $p < 0.05$ ).

Malathion miktarı hammaddeye göre, 1. üretimde 1. yıkamadan sonra %3.04 (İF=0.97), 2. yıkamadan sonra %50.59 (İF=0.49), seçme ayıklamadan sonra %67.43 (İF=0.33), parçalamadan sonra %76.28 (İF=0.24), palper çıkışından sonra %73.48 (İF=0.27); 2. üretimde 1. yıkamadan sonra %23.53 (İF=0.78), 2. yıkamadan sonra %77.54 (İF=0.22), seçme ayıklamadan sonra %72.51 (İF=0.27), parçalamadan sonra %80.18 (İF=0.20), palper çıkışından sonra %46.71 (İF=0.53); 3. üretimde 1. yıkamadan sonra %19.29 (İF=0.81), 2. yıkamadan sonra %31.23 (İF=0.69), seçme ayıklamadan sonra %52.81 (İF=0.47), parçalamadan sonra %47.01 (İF=0.53), palper çıkışından sonra %68.94 (İF=0.31); 4. üretimde 1. yıkamadan sonra %10.19 (İF=0.90), 2. yıkamadan sonra %36.81 (İF=0.63), seçme

ayıklamadan sonra %72.41 (İF=0.28), parçalamadan sonra %33.66 (İF=0.66), palper çıkışından sonra %38.23 (İF=0.62) azalmıştır. 5. üretimde 1. yıkamadan sonra %0.16 (İF=1), 2. yıkamadan sonra %17.35 (İF=0.93), seçme ayıklamadan sonra %2.80 (İF=0.97) azalmış, parçalamadan sonra %10.64 (İF=1.10), palper çıkışından sonra %13.26 (İF=1.13) artmıştır. Grafiğe göre bazı dalgalanmalar olsa da genel olarak palper çıkışından alınan örnek sonucuna kadar malathion miktarında hammadde den itibaren bir azalma görülmektedir. Şeftalideki malathion miktarındaki azalmanın malathionun non sistemik bir pestisit olması suda çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle malathionun ortamdaki uzaklaşmasının kolay olabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 5. üretim dışındaki üretimlere bakıldığında üretim aşamalarının malathion değişimi üzerine önemli bir etkisi olduğu görülmektedir ( $p<0.05$ ). 5. üretim ile diğer dört üretim arasında pestisit davranışının farklılık göstermesinde hammadde de ki malathion miktarının önemli olabileceği düşünülmektedir..

Şeftalideki malathion miktarının Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde belirtilen MRL değerinin altında (0.5 ppm) olduğu görülmektedir.

Smith ve ark. (1955), marulun 30 sn yıkanması sonucu malathion miktarının %89 azaldığını bulmuşlardır.

Nath ve ark. (1975), bamyanın 30 sn yıkanması sonucu malathion miktarının %79-89 azaldığını bulmuşlardır. Bamya 10dk açıkta ve buharda pişirme ile malathion miktarı %86.82 ve %75.97 azalmıştır.

Wallis ve ark. (1957), bamyanın 1dk yıkanması sonucu malathion miktarının yaklaşık %100 azaldığını bulmuşlardır.

Pugliese ve ark. (2004), nektarinlerdeki malathionun yıkama işleminden sonra %8-11 azaldığını tespit etmiş ve Goh (1995), maruldaki malathionun yıkamadan sonra %30 azaldığını bulmuştur.

Farrow ve ark. (1969), domateslerin yıkanması ile malathionun %95 azaldığını; Ritchey (1982), yıkamadan sonra malathion miktarının yeşil fasulyede %96, ıspanakta %39 azaldığını bulmuşlardır.

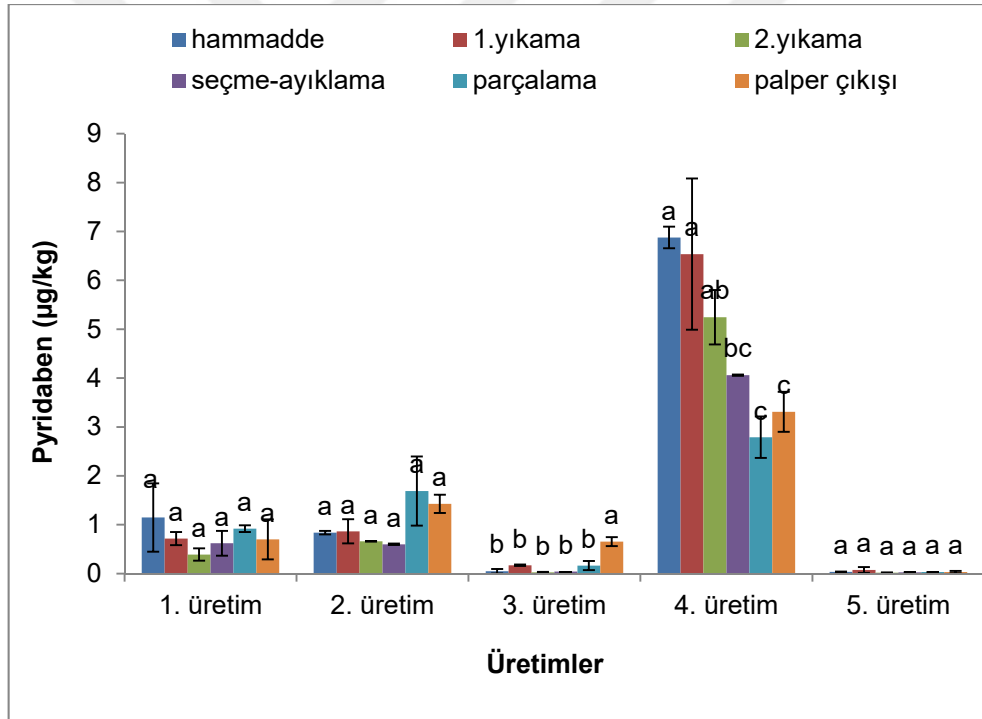
Wallis ve ark. (1957), Maydonozda yıkama sonrası malathionun %92 azaldığını belirtmişlerdir.

Elkins ve ark.(1968), yeşil fasulyeleri soğuk su ile yıkadıktan sonra malathion kalıntısının %96 azaldığını belirtmişlerdir.

Miyahara ve Saito (1994), soya fasulyelerini 2 kez yıkadıktan sonra malathion kalıntısının %80-90 azaldığını belirtmişlerdir.

#### 4.2.1.4. İşletmede Üretim Sırasında Pyridabendeki Değişimler

İşletmede Şeftali püre üretimi aşamasında pyridaben miktarındaki değişim Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil.4.6. İşletmede şeftali püre üretimi aşamalarında pyridaben miktarındaki değişim (µg/kg)

❖ İstatistiksel farklılıklar herbir üretim için ayrı ayrı belirtilmiş olup, farklı harfler 0.05 düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir ( $p < 0.05$ )

2. üretim, 3. üretim ve 5. üretimde hammaddedeki pyridaben  $<1 \mu\text{g/kg}$ , 1. üretimde hammadde miktarı  $1-2 \mu\text{g/kg}$  arasında, 4. üretimde hammadde miktarı  $6.88 \mu\text{g/kg}$  olduğu için sadece 4. üretimdeki işlem basamaklarının pyridaben açısından değerlendirmesi yapılmıştır. 4. Üretimde pyridaben miktarında 1. yıkamadan sonra %5 ( $\text{İF}=0.95$ ), 2. yıkamadan sonra %23.75 ( $\text{İF}=0.77$ ), seçme-ayıklamadan sonra %40.99 ( $\text{İF}=0.59$ ), parçalamadan sonra %59.45 ( $\text{İF}=0.41$ ), palper çıkışından sonra %51.89 ( $\text{İF}=0.48$ ) azalma görülmüştür. İstatistiksel olarak işlem basamaklarının pyridaben miktarı üzerine etkisinin önemli olduğu görülmüştür. Pyridaben suda çözünürlüğü ( $0.022 \text{ mg/L}$ ) bazı pestisitlere göre (örnek acetamiprid  $2950 \text{ mg/L}$ ) çok yüksek bir pestisit değildir. Çizelge 3.9'da etki şeklinin non-sistemik olduğu ancak uzun süre kalıcı etki gösterdiği belirtilmiştir. Bu nedenle meyve yüzeyinden yıkama ile zor uzaklaştığı düşünüldüğünden şeftaliden yıkama işleminden sonra azalma oranı düşük bulunmuştur.

Şeftalideki pyridaben miktarının Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde belirtilen MRL değerinin ( $0.020 \text{ ppm}$ ) altında olduğu görülmektedir.

Valverde ve ark. (2002), biberleri yıkama sonrası pyridabende önemli bir azalma olmadığını bildirmişlerdir.

Boulaid ve ark. (2005), pyridaben için yıkama işlemi faktörünü  $0.9 \pm 0.3$ , kabuk soyma işleme faktörünü  $0.3 \pm 0.2$ , pişirme işlem faktörünü  $2.1 \pm 0.8$  bulmuşlardır.

Aguilera ve ark. (2014), yeşil fasulyede pyridaben için yıkama işleme faktörünün  $0.32$ , kaynatma işleme faktörünün  $0.50-0.72$  arasında olduğunu bulmuşlardır.

Kovacova ve ark. (2014), bebek gıdası üretiminde kullanılan elma püresinin endüstriyel üretimi sırasında pyridaben için üretim faktörünü hammaddeye göre hesaplandığında sterilizasyondan önce  $0.37$ , son üründe  $0.34$  ve ezmede  $2.7$  hesaplamışlardır.

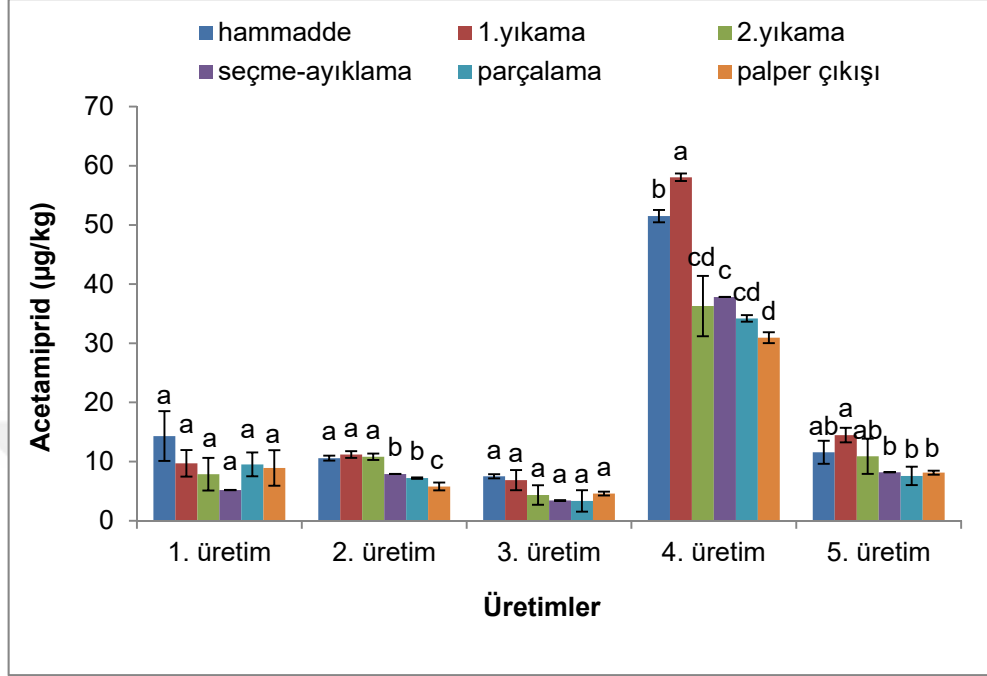


Yalap Tuna (2011), çalışmasında çiftçilerin ilaçların etiket/kullanma talimatlarını okuma ve uyma oranları yüksek olmasına rağmen bu talimatları tam olarak okumadıkları ya da talimatları tam olarak uygulamadıklarının söylenebileceğini belirtmiştir. Ayrıca çalışmasında çiftçilerin %73.0'ünün her zaman ve genellikle kullanma talimatını okuduklarını saptamıştır.

Tunçdemir (2016), çalışmasında çiftçilerin %54.7'si pestisiti her zaman, %37.0'ı bazen reçetesine göre hazırladığını, %8.3'ü ise reçetesine göre hazırlamadığını belirtmiştir. Araştırmasına katılan çiftçilerin %5.8'i pestisit kullanımı ile ilgili eğitim almış olduğu saptamıştır. Araştırmadaki çiftçilerin %20.3'ü nadiren, %26.6'sı bazen, %25.8'i sıklıkla ve %18.2'si ise her zaman olmak üzere etiket/kullanma talimatını okudukları belirlemiştir. Araştırma kapsamına giren çiftçilerin %54.7'si her zaman, %37.0'ı ise bazen reçetesine göre hazırladığını ifade etmiştir. Kiraz ve ark. (2012)'nin çalışmasında çiftçilerin %51.2'sinin pestisiti reçetesine göre hazırladıkları saptanmıştır. Cevizci ve ark. (2012), çalışmasında çiftçilerin %70.9'unun önerilen dozu her zaman uyguladığını belirtmiştir.

#### 4.2.1.5. İşletmede Üretim Sırasında Acetamipriddeki Değişimler

İşletmede şeftali püre üretimi aşamasında acetamiprid miktarındaki değişim Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil.4.7. İşletmede şeftali püre üretimi aşamalarında acetamiprid miktarındaki değişim (µg/kg)

❖ İstatistiksel farklılıklar herbir üretim için ayrı ayrı belirtilmiş olup, farklı harfler 0.05 düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir ( $p < 0.05$ ).

Hammaddedeki acetamiprid miktarı her üretimde farklı olmakla birlikte her üretim için ortaya çıkan grafikler benzerdir. Acetamiprid miktarı hammaddeye göre 1. üretimde 1. yıkamadan sonra %32.15 (İF=0.68), 2. yıkamadan sonra %45.06 (İF=0.55), seçme ayıklamadan sonra %63.73 (İF=0.37), parçalamadan sonra %33.43 (İF=0.67), palper çıkışından sonra %37.73 (İF=0.63), 2. üretimde seçme ayıklamadan sonra %25.33 (İF=0.75), parçalamadan sonra %31.90 (İF=0.68), palper çıkışından sonra %45.32 (İF=0.55), 3. üretimde 1. yıkamadan sonra %8.51 (İF=0.91), 2. yıkamadan sonra %42.12 (İF=0.58), seçme ayıklamadan sonra %54.40 (İF=0.56), parçalamadan sonra %55.45 (İF=0.54), palper çıkışından sonra %38.81 (İF=0.61), 4. üretimde 2. yıkamadan sonra %29.51 (İF=0.70), seçme ayıklamadan sonra %26.55 (İF=0.73), parçalamadan sonra %33.58 (İF=0.66), palper çıkışından sonra %39.89 (İF=0.60), 5. üretimde 2. yıkamadan sonra %5.86

(İF=0.94), seçme ayıklamadan sonra %29.21 (İF=0.71), parçalamadan sonra %34.50 (İF=0.65), palper çıkışından sonra %29.79 (İF=0.60) azalmıştır. Sonuçlardan görüldüğü üzere 1. ve 3. üretim aşamaları arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli görülmesi de diğer üretimlerde acetamiprid değişimi üzerinde aşamalar arasındaki farklar önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Acetamiprid sistemik bir pestisit olmasından dolayı dokulardan ayırmanın zor olması ancak acetamipridin suda çözünürlüğü yüksek (2950mg/L) olmasından dolayı ortamdaki uzaklaşmasında etkili olabileceği düşünülmüştür.

Łozowicka ve ark. (2016), çilekleri musluk suyu ile yıkamanın acetamiprid konsantrasyonunu %50 civarında azalttığını belirtmişlerdir. Süre 5 dakika artırıldığında acetamiprid miktarının %56.5 azaldığını belirtmişler ve elde edilen sonuçlar ile pestisitlerin fizikokimyasal özellikleri (suda çözünürlükleri, oktanol-su ayırım katsayısı ve İF değerleri) arasında ilişki olabileceğini belirtmişlerdir. Acetamipridin suda çözünürlüğü yüksek olması nedeniyle 2. yıkamadan sonra acetamiprid miktarındaki azalma pestisitinin suda çözünürlüğü ile ilişkilendirilebilir. Acetamiprid suda çözünürlüğü yüksek ve sistemik bir pestisit olmasına rağmen yıkama aşamasında meyve içindeki dokular yıkama işlemine maruz kalmadığı ve yine de meyve yüzeyindeki acetamiprid miktarı önemli olduğu için suda çözünürlüğü yüksek de olsa uzaklaşma miktarında yüzeydeki pestisit konsantrasyonunun önemli olduğu düşünülmektedir. Holland ve ark.(1994), polar, suda çözünür pestisitlerin düşük polar ortamdaki kolayca uzaklaşabildiğini bildirmişlerdir.

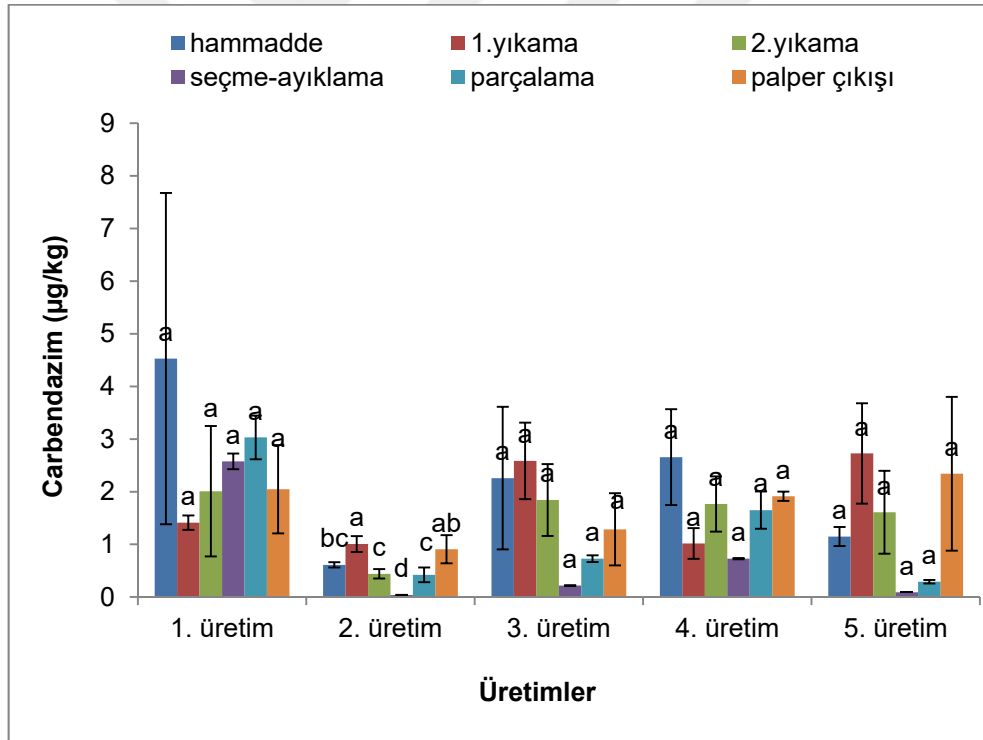
Şeftalideki acetamiprid miktarı 4. üretim dışında düşük düzeyde olduğu görülmektedir. Bu farklılıkların şeftalinin tedarik edildiği mevki farkından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Şeftalideki acetamiprid miktarının çalışmanın yapıldığı yıl (2010 yılı) göz önüne alındığında 3. üretim dışında diğer üretimlerde 2009 yılı tebliğe (Tebliğ no: 2009/62) göre MRL değerinin (0.010ppm) üzerinde, 25.11.2016 tarih ve 29899 sayılı resmi gazetede yayınlanan Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde EK-2 (Ülkemizde Kullanımına İzin Verilen Pestisitlerin Kabul Edilebilir En Yüksek Kalıntı Limitleri)’de belirtilen MRL değerinin (0.8ppm) ise altında olduğu görülmektedir.

Li ve ark. (2015), çalışmalarında acetamipridin termal olarak kararlı olduğunu belirtmişlerdir. Yang ve ark. (2012) yeşilbiberin, yıkanması ile acetamiprid kalıntısının uzaklaştığını, pişirilmesi ile acetamiprid kalıntısının arttığını bulmuşlardır.

Li ve ark. (2015), elmanın işlenmesi sırasında işlem aşamalarındaki işleme faktörlerini (İF) hesaplamışlar. Acetamiprid için İF'yi yıkama sonrası 0.34, konsantrasyon sonrası 4.8 hesaplamışlar.

#### 4.2.1.6. İşletmede Üretim Sırasında Carbendazimdeki Değişimler

İşletmede şeftali püre üretimi aşamasında carbendazim miktarındaki değişim Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil.4.8. İşletmede şeftali püre üretimi aşamalarında carbendazim miktarındaki değişim (µg/kg)

❖ İstatistiksel farklılıklar herbir üretim için ayrı ayrı belirtilmiş olup, farklı harfler 0.05 düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir ( $p < 0.05$ ).

Carbendazim miktarı hammaddeye göre; 1. üretimde 1. yıkamadan sonra %68.80 (İF=0.31), 2. yıkamadan sonra %55.66 (İF=0.44), seçme ayıklamadan sonra %43.13 (İF=0.57), parçalamadan sonra %33.07 (İF=0.67), palper çıkışından sonra %54.80 (İF=0.45) azalmıştır. Carbendazim sistemik bir pestisit ve sistemik pestisitleri ortamdan uzaklaştırmanın zor olduğu çalışmalarda (Chung, 2018; Holland ve ark., 1994) bildirilmektedir. Diğer üretimlerde (2., 3., 4., 5. üretim) hammadde aşamasında şeftalideki carbendazim miktarının düşük olması ve örneklerin rastgele seçilmesinden dolayı her aşamada azalmalar ve artmalar görülmekte ve her üretimde artma ve azalma gözlenmektedir. Bu nedenle carbendazimin işletmede şeftali püre konsantresi üretimi aşamasında davranışı ile ilgili genel bir sonuç çıkarılamamıştır. Tespit edilen carbendazim miktarlarına göre değerlendirildiğinde üretim aşamalarının carbendazim değişimi üzerine istatistiksel olarak önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Hammadde aşamasında şeftalideki carbendazim miktarının yüksek olduğu durumlarda aynı sonuçların elde edilip edilmeyeceği bilinmemektedir.

Kong ve ark.(2012b), elma parçalarında yaptıkları çalışmada yıkamadan sonra pestisit miktarında azalmanın en yüksek olduğu pestisitlerden birinin carbendazim olduğunu belirtmişler ve bunun nedenini carbendazimin suda çözünürlüğünün yüksek olması ile ilişkilendirmişlerdir.

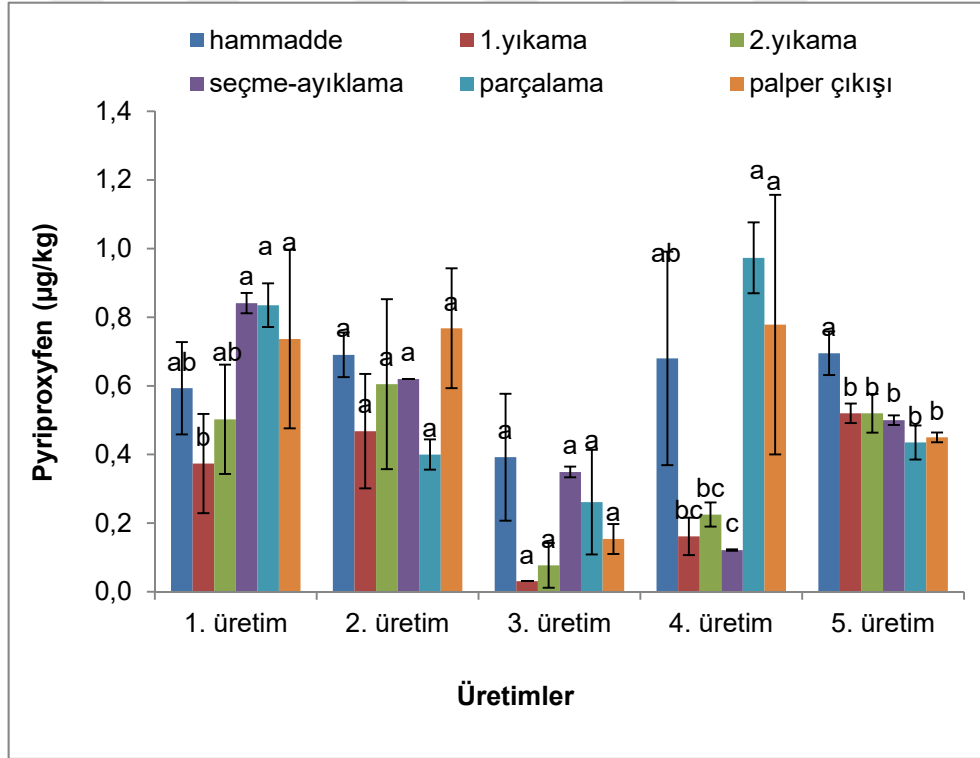
Şeftalideki carbendazim miktarının çalışmanın yapıldığı yıl göz önüne alındığında Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde belirtilen MRL değerinin (0.2 ppm) altında olduğu görülmektedir.

Li ve ark. (2015), elmanın işlenmesi sırasında işlem aşamalarındaki işleme faktörlerini (İF) hesaplamışlar. Carbendazim için İF'yi yıkama sonrası 0.53, konsantrasyon sonrası 1.7 hesaplamışlardır.

#### 4.2.1.7. İşletmede Üretim Sırasında Pyriproxyfendeki Değişimler

İşletmede şeftali püre üretimi aşamalarında pyriproxyfen miktarındaki değişim Şekil 4.9'da verilmiştir. İşlem aşamalarında pyriproxyfen çok düşük (0.39-

0.70 µg/kg) miktarlarda tespit edilmiştir. Şeftalide pyriproxyfen miktarı çok düşük olmakla birlikte az da olsa yıkama sonrası bir düşüş gözlenmiştir. Şeftalide her üretimde hammaddedeki pyriproxyfen miktarının düşük olması ve hammadde, 1. yıkama, 2. yıkama ve seçme-ayıklama aşamasından alınan örneklerin heterojenliği nedeniyle 3. ve 4. üretim grafiğinde dalgalanmalar görülmekte, 1., 2. ve 5. üretim grafiklerine göre ise işlem aşamalarının pyriproxyfen değişimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Ancak üretim aşamalarında hammaddedeki pyriproxyfen miktarının düşük olması nedeniyle daha yüksek konsantrasyonlar için aynı sonucun elde edilip edilmeyeceği bilinmemektedir.



Şekil.4.9. İşletmede şeftali püre üretimi aşamalarında pyriproxyfen miktarındaki değişim (µg/kg)

❖ İstatistiksel farklılıklar her bir üretim için ayrı ayrı belirtilmiş olup, farklı harfler 0.05 düzeyinde önemli olduğunu göstermektedir ( $p < 0.05$ )

Şeftalideki pyriproxyfen miktarının Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde belirtilen MRL değerinin (0.050 ppm) altında olduğu görülmektedir.

İşletmede şeftali püresi üretim aşamalarında chlorpyrifos, cypermethrin, acetamiprid, carbendazim, malathion, pyridaben ve pyriproxyfen etken maddeleri tespit edilmiştir. Bilindiği gibi pestisitler içinde etki şekillerine göre sistemik ve non-sistemik etkili pestisitler bulunmaktadır. İşletmeden alınan örneklerde tespit edilen pestisitlerin bazılarının sistemik bazılarının non-sistemik olduğu 3.2.10'da verilen çizelgelerde görülmektedir. Non-sistemik pestisitlerin miktarının 1. yıkamadan sonra %0.16-44.42, 2. yıkamadan sonra %17.35-77.54, seçme-ayıklamadan sonra %2.80-72.71, parçalamadan sonra %33.66-80.18, palper çıkışından sonra %6.53-78.26 arasında azaldığı görülmüştür. Sistemik pestisitlerin miktarının 1. yıkamadan sonra %8.51-68.80, 2. yıkamadan sonra %5.86-55.66, seçme-ayıklamadan sonra %25.33-63.73, parçalamadan sonra %31.90-55.45, palper çıkışından sonra %29.79-45.32 arasında azaldığı belirlenmiştir. Görüldüğü gibi işlem aşamalarında sistemik pestisitlerdeki azalmaların non-sistemik pestisitlere göre daha az olduğu görülmektedir. Sistemik pestisitler meyvenin iç dokularına yayıldığı için sistemik pestisitleri ortamdan uzaklaştırmak daha zor olmaktadır.

İşletmeden şeftali püresi üretim aşamalarından 5 defa örnek alınmıştır. Her örnek almada (üretimde) tespit edilen her pestisit için üretim aşamalarındaki azalma miktarları ve işleme faktörleri, ilgili pestisitlerin değerlendirildiği bölümlerde verilmiştir. Görüldüğü üzere işlem aşamalarındaki değişimler, tespit edilen her pestisite göre değişmekle birlikte, aynı pestisit için üretimler arasında bile aynı aşamalarındaki değişimler arasında farklılıklar görülmektedir. Bu durumun görülmesinde bazı faktörlerin etkili olabileceği düşünülmektedir. Bunlar şunlardır: 1- Her üretim kendi içinde değerlendirildiğinde her üretimde hammaddenin pestisit içeriği farklıdır. Bu nedenle konsantrasyona göre azalma miktarları değişebilmektedir. 2- Her pestisit fiziksel ve kimyasal özellikleri ve bu nedenle

her işlemdeki davranışı değişebilmektedir. 3- Pestisitlerin sistemik veya non-sistemik olması işlem aşamalarındaki davranışını etkilemektedir. 4- Şeftalilerin toplandığı bahçeler küçük bahçeler olduğu için üretime gelen şeftalilerin olduğu kamyonunda farklı bahçelerden toplanan şeftaliler bulunmakta, bu durumda farklı ilaçlarla ilaçlanmış, çeşitleri farklı, ilaçlama zamanı hasat zamanı farklı, büyüklükleri farklı şeftaliler bir arada bulunmaktadır. 5- Şeftalilerin çeşitlerinin farklı olması da işlem aşamalarında farklı davranışlara neden olabilecektir. 6- Üretimin hammaddeden son ürüne kadar tüm aşamalarında; hammadde aşamasında (hammadde örnekleri üretim boyunca belli aralıklarla alınmasına rağmen) alınan örnekler ile aynı özellikte şeftalilerin üretimin diğer aşamalarına dahil olup olmadığı bilinmemektedir. Bu nedenle hammadde içeriğinden farklı içerikte şeftaliler de diğer üretim aşamalarına dahil olup örnek olarak alınabilmekte bu durum da standart sapmanın artmasına, yıkama ve seçme-ayıklama aşamasında farklı davranışların görülmesine neden olmaktadır. 7- Üretimlerde tespit edilen her pestisit her üretimdeki miktarının farklı olduğu görülmektedir. Bunun da üretime katılan tüm şeftalilerin toplandığı mevki ve bahçelerin farklı olmasından, üretim tarihinin farklı olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. 8-Şeftaliler ilaçlandıktan sonra bekleme süresi, ilaçlamada kullanılan doz hasat edilen ürünlerdeki pestisit miktarını etkilemektedir. Ayrıca şeftalilerin toplandığı yöre, mevkinin farklılığı, o yörede o ilacın kullanılma durumu da şeftalideki miktar üzerine etkilidir. Ayrıca şeftalilerin erkenci, geçici gibi çeşitleri olması nedeniyle ilaçlama dönemlerinin farklı olması da üretime gelen şeftalilerin pestisit miktarı üzerine belirleyici olmaktadır.

#### 4.2.2. İşletmeden Alınan Şeftali Püre Konsantresi Örneklerinin Depolanması

İşletmeden alınan konsantre örnekleri 6 ay süre ile buzdolabında (4°C) depolanarak ayda bir kez olmak üzere pestisit analizleri Quechers metodu ile yapılmıştır. Her ay 5 üretimin pestisit analiz sonucundan ortalama pestisit miktarı hesaplanmıştır. Dolumdan (0. ay) itibaren 6 aylık depolama süresi boyunca her ay için bulunan ortalama pestisit miktarları Çizelge 4.10'da verilmiş ve konsantre örneklerin pestisit miktarındaki değişim takip edilmiştir.



Çizelge 4.10. İşletmeden alınan şeftali püre konsantresi örneklerinin depolanması sırasında pestisitlerin değişimi (µg/kg)

| Pestisit Adı | 0.ay                    | 1.ay                    | 2.ay                    | 3.ay                    | 4.ay                    | 5.ay                    | 6.ay                    |
|--------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Acetamiprid  | 20.88±0.28 <sup>a</sup> | 19.90±2.14 <sup>a</sup> | 19.23±2.45 <sup>a</sup> | 21.12±3.83 <sup>a</sup> | 18.94±2.19 <sup>a</sup> | 19.08±2.39 <sup>a</sup> | 19.66±2.68 <sup>a</sup> |
| Carbendazim  | 5.69±1.52 <sup>a</sup>  | 5.93±0.83 <sup>a</sup>  | 6.85±0.74 <sup>a</sup>  | 6.62±0.46 <sup>a</sup>  | 6.16±0.02 <sup>a</sup>  | 6.31±1.41 <sup>a</sup>  | 6.39±0.56 <sup>a</sup>  |
| Chlorpyrifos | 2.14±1.20 <sup>a</sup>  | 2.39±0.95 <sup>a</sup>  | 2.15±0.40 <sup>a</sup>  | 2.48±0.24 <sup>a</sup>  | 2.26±0.80 <sup>a</sup>  | 2.47±0.58 <sup>a</sup>  | 2.40±0.26 <sup>a</sup>  |
| Cypermethrin | 59.07±1.76 <sup>a</sup> | 57.28±3.25 <sup>a</sup> | 59.77±5.25 <sup>a</sup> | 55.80±4.80 <sup>a</sup> | 61.55±6.26 <sup>a</sup> | 52.33±2.27 <sup>a</sup> | 54.80±6.71 <sup>a</sup> |
| Malathion    | 6.26±5.11 <sup>a</sup>  | 7.33±0.69 <sup>a</sup>  | 7.83±4.26 <sup>a</sup>  | 6.88±0.08 <sup>a</sup>  | 6.28±2.69 <sup>a</sup>  | 5.62±3.92 <sup>a</sup>  | 5.73±1.15 <sup>a</sup>  |
| Pyridaben    | 2.83±2.58 <sup>a</sup>  | 1.83±0.32 <sup>a</sup>  | 2.15±1.19 <sup>a</sup>  | 1.84±0.40 <sup>a</sup>  | 2.14±0.99 <sup>a</sup>  | 1.99±0.56 <sup>a</sup>  | 2.03±0.13 <sup>a</sup>  |
| Pyriproxyfen | 1.03±0.21 <sup>a</sup>  | 1.06±0.18 <sup>a</sup>  | 0.94±0.06 <sup>a</sup>  | 0.94±0.06 <sup>a</sup>  | 0.90±0.02 <sup>a</sup>  | 0.93±0.04 <sup>a</sup>  | 0.96±0.06 <sup>a</sup>  |

İstatistiksel değerlendirmede, depolama süresince her bir pestisit için tespit edilen farklılıklar aynı satırda farklı harfler ile gösterilmiştir (p<0.05).

İşletmeden alınan şeftali püre konsantresi örneklerinin depolanması sırasında pestisitlerin değişimi Çizelge 4.10'da verilmiştir. İşletmede şeftali püre konsantresi üretimi sırasında evaporasyon aşamasından sonra ortamdan suyun uzaklaşması nedeniyle evaporasyon sonrası aseptik dolum yapılan örneklerde pestisit miktarlarında artış gözlenmiştir. Depolama sırasında pestisit miktarındaki değişimler ve işleme faktörleri (İF) değerleri belirlenirken değerlendirmeler 0. aydaki pestisit miktarındaki konsantrasyona göre yapılmıştır. O. ayda konsantre örnekteki acetamiprid konsantrasyonu 20.88 µg/kg'dır. Acetamiprid konsantrasyonu 1. ayda %4.69 (İF=0.95), 2. ayda %7.90 (İF=0.92) azalmış, 3. ayda %1.13 (İF=1.01) artmış, 4. ayda %9.28 (İF=0.91), 5. ayda %8.60 (İF=0.92), 6. ayda %5.86 (İF=0.94) azalmıştır. Carbendazim konsantrasyonu 0. ayda 5.69 µg/kg iken 6. ay sonunda %12.30 (İF=1.12) artış gözlenmiştir. Depolamanın 2. ayında carbendazim konsantrasyonu 6.85 µg/kg'dır. 2. aydaki konsantrasyona göre değerlendirildiğinde 3. ayda %3.35, 4. ayda %10.09, 5. ayda %7.83, 6. ayda %6.71 azalma olmuştur. Chlorpyridos 0. aydaki konsantrasyonu 2.14 µg/kg'dır ve 6. ay sonunda konsantrasyon %12.14 (İF=1.12) artmış görünmektedir. Chlorpyrifos miktarında her ay dalgalanmalar görülmektedir. Carbendazim ve chlorpyrifos 0. aydaki konsantrasyonu düşük olduğu için ekstraksiyon, analist ve cihazdan gelen hatalardan dolayı bu sapmalar görülebilir. Cypermethrin 0. aydaki konsantrasyonu 59.07 µg/kg ve 6. ay sonunda konsantrasyonu %7.22 (İF=0.93) azalmıştır. Malathion 0. aydaki konsantrasyonu 6.26 µg/kg ve 6. ay sonunda konsantrasyonu %8.47 (İF=0.92) azalmıştır. Pyridaben 0. aydaki konsantrasyonu 2.83 µg/kg ve 6. ay sonunda konsantrasyonu %28.26 (İF=0.72) azalmıştır. Pyriproxyfen 0. aydaki konsantrasyonu 1.03 µg/kg ve 6. ay sonunda konsantrasyonu %6.79 (İF=0.94) azalmıştır. Depolama sırasında değişimi incelenen tüm pestisitler için istatistiksel olarak bakıldığında depolama süresinin pestisit miktarındaki değişim üzerine önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

Yüksek nem içeren işlenmemiş gıdalar kısa süre için soğutucu veya buzdolabında (0-5°C), uzun süre için derin dondurucuda [(-10)- (-20)°C] tutulurlar.

Soğukta veya derin dondurucuda depolanan tüm gıdalar üzerine pestisit ile ilgili çalışmalar kalıntıların stabil olduğunu veya çok yavaş bozulduğunu göstermiştir. Kivi meyve si ile yapılan çalışmada 0-1°C’de 3 ay depolama sonunda chlorpyrifos, diazinon, permethrin, phosmet, primiphos methyl, iprodione veya vinclozolin kalıntısındaki düşüşün %20’den daha az olduğunu bulmuşlardır. Depolama sıcaklığı az stabil veya uucu bileşenler için önemlidir. Örneğin karbamat kalıntıları thiodicarb -10°C’de stabildir ama 4.5°C’de kayıp vardır. Yüksek uçucu dichlorvos kivi veya kuşkonmaz 1°C’de tutulduğunda hızla parçalanmıştır (Holland ve ark., 1994).

Chavarri ve ark. (2005) kalıntı üzerine ticari işlem etkisini araştırmak için domates, biber, kuşkonmaz, ıspanak ve şeftali örneklerini 3 insektisit (acephate, chlorpyrifos ve cypermetrin), 3 etilen bisdithiokarbamat fungusiti (mancozeb, maneb, propineb) ve tetrametildithiokarbamat fungusiti thirama maruz bırakarak yaptıkları çalışmalarında ürettikleri konserveleri 1,3,6,12 ve 24 ay süre ile oda sıcaklığında depolamışlar. Depolama süresince kalıntıların tamamen azaldığını, biberde chlorpyrifosun %61’inin kaldığını, acephate’in ise şeftalide dayanıklılık göstererek 2 yıl depolama sonunda %11’inin hala mevcut olduğunu bulmuşlardır.

Sonchieu ve ark. (2008), domatesteki maneb kalıntısının atmosferik ortamda depolama sonunda %56-72 azaldığını bildirmişlerdir.

Zhang ve ark.(2007) lahanadaki pestisit kalıntıları üzerine 12, 24 ve 48 saat soğutmanın etkisini araştırmışlar, kontamine lahanaları 48 saat 4°C’de depoladıklarında pestisit miktarında önemli bir azalma görmemişlerdir. 48 saat sonunda soğutma ile chlorpyrifos, *p,p*-DDT, cypermethrin ve chlorothalonil sırasıyla %3.4, %2.6, %3.1 ve %3.6 azalmıştır. Elde edilen sonuçlar lahanadaki pestisit kalıntısı seviyesinin artan depolama süresi ile azalmadığını açıkça göstermiştir. Ancak bu sonuçlar Abou-Arab (1999)’ın bulduğu sonuçlarla uyumsuz olmaktadır. Abou-Arab (1999) yaptığı çalışmada ilaçlı domatesleri -10°C’de 1, 3, 6 ve 12 gün depolamış ve dondurucuda depolama süresinin artmasıyla domateslerdeki pestisit kalıntısının seviyesinin azaldığını bulmuştur. Burada farklı

işlem süresi ve sıcaklığın belki de farklı sebzelerin tepkisinin bu zıt sonuçlara neden olabileceği belirtilmektedir.

Liang ve ark. (2012) ilaçlı salatalıkları 4°C de ve oda sıcaklığında (25°C) karanlıkta 12, 24, 48 saat depoladıktan sonra organofosforlu pestisit (trichlorfon, dimethoate, dichlorvos, fenitrothion ve chlorpyrifos) kalıntılarını analiz etmişlerdir. 4°C’de 48 saat depolama sonunda trichlorfon, dimethoate, dichlorvos, fenitrothion ve chlorpyrifos pestisitlerindeki azalmanın sırasıyla %60.9, %80.4, %83.3, %66.7 ve %70.4 olduğunu; 25°C’ de 48 saat depolama sonunda bu pestisitlerdeki azalmanın da sırasıyla %90.2, % 82.6, 97.6, % 88.9 ve %71.6 olduğunu bulmuşlardır. Depolama sıcaklığındaki artışın chlorpyrifos ve dimethoate dışındaki pestisitlerin azalması üzerinde büyük etkiye sahip olduğunu, çalışmalarında deplamanın pestisit azalmasını etkilediğini ve depolama sıcaklığı ve süresinin artması ile pestisit azalmasının (özellikle trichlorfon için) arttığını belirtmişlerdir.

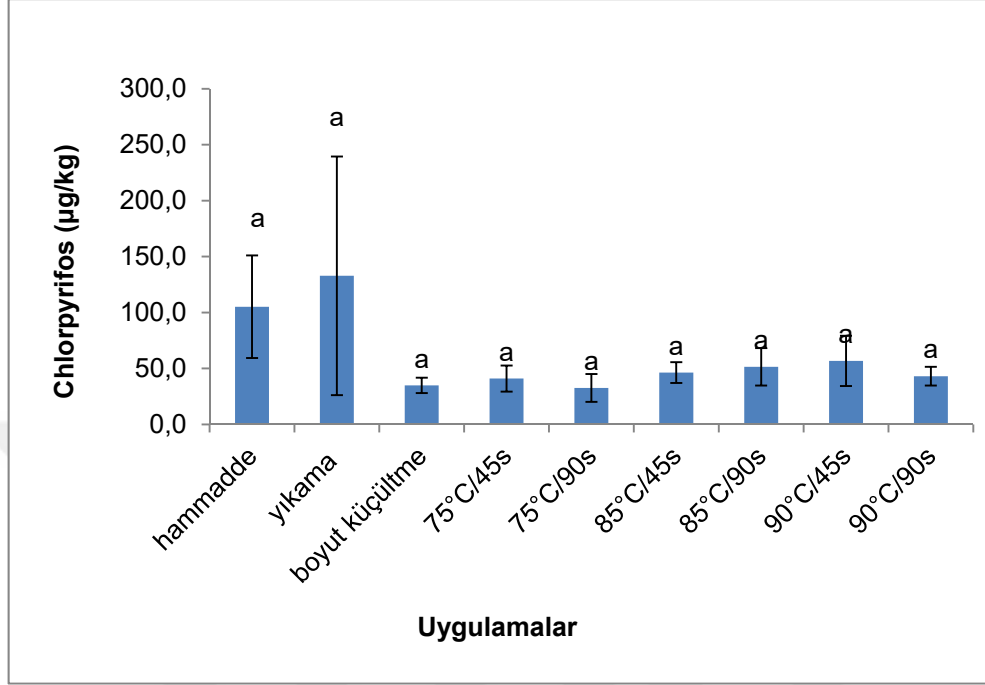
Kontou ve ark. (2004) domates karışımında maneb kalıntıları üzerine 5°C’de depolamanın etkisini araştırmışlar ve 6 haftaya kadar soğukta depolama sırasında maneb kaybının önemsiz olduğunu bildirmişlerdir.

#### **4.2.3. Laboratuvarda Şeftali Püre Üretimi Aşamalarında Pestisit İçeriğindeki Değişimler**

Şeftaliler püre üretim aşamasından önce materyal metotta açıklandığı gibi altı pestisiti (chlorpyrifos (etil), penconazole, cypermethrin, acetamiprid, carbendazim, malathion) içeren zirai ilaçlarla ilaçlanmıştır. Daha sonra bu pestisitli şeftaliler kullanılarak üretim gerçekleştirilmiştir. Üretim aşamalarından örnek alınarak değişimler incelenmiştir. Farklı uygulamalar olarak seçilen ısıl işlem sıcaklığı ve süresinin (75°C’de 45s, 75°C’de 90s, 85°C’de 45s, 85°C’de 90s, 90°C’de 45s, 90°C’de 90s) pestisit miktarları üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Aynı zamanda belirtilen ısıl işlem uygulanan örnekler laboratuvar koşullarında kısmi evaporasyon ile konsantre hale getirilerek 6 ay süre ile depolanarak (4°C) ayda bir kez bildirilen pestisitlerin miktarlarındaki değişimler belirlenmiştir.

**4.2.3.1. Laboratuvarı Şeftali Püresi Üretimi Sırasında Chlorpyrifosdaki Değişimler**

Laboratuvarı şeftalinin püreye işleme aşamalarında chlorpyrifos kalıntı miktarındaki değişim Şekil 4.10'da verilmiştir. Grafiğe göre hammaddede  $105.18 \pm 45.83 \mu\text{g/kg}$  olan chlorpyrifos miktarı, yıkama işlemi sonrasında  $132.83 \pm 106.66 \mu\text{g/kg}$ , boyut küçültme aşamasından sonra ise  $34.93 \pm 6.91 \mu\text{g/kg}$  bulunmuştur. Boyut küçültme aşamasından sonra olan azalma yaklaşık %66.79 ( $\text{İF}=0.34$ ) olmasına rağmen üretim aşamasındaki değişimler önemli bulunmamıştır. Uygulanan ısı işlemlerin etkisi hammaddeye göre karşılaştırıldığında  $75^\circ\text{C}$ 'de 45 s'de bu pestisitın azalma oranı yaklaşık %61.01 ( $\text{İF}=0.39$ ),  $75^\circ\text{C}$ 'de 90 s'de %69.02 ( $\text{İF}=0.31$ ),  $85^\circ\text{C}$ 'de 45 s'de %55.92 ( $\text{İF}=0.44$ ),  $85^\circ\text{C}$ 'de 90 s'de %50.99 ( $\text{İF}=0.49$ ),  $90^\circ\text{C}$ 'de 45 s'de, %46.02 ( $\text{İF}=0.54$ ),  $90^\circ\text{C}$ 'de 90 s'de %59.03 ( $\text{İF}=0.41$ ) oranında olmuştur. Grafikten de görüldüğü gibi hammaddeye göre azalma en az  $90^\circ\text{C}$ 'de 45s, en fazla  $75^\circ\text{C}$ 'de 90s'de yapılan uygulamada olmuştur. İstatistiksel olarak bakıldığında uygulanan sıcaklık ve sürenin chlorpyrifos değişimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.



Şekil.4.10. Laboratuvarda şeftali püresi üretim aşamasında chlorpyrifos miktarındaki değişim (µg/kg)

- ❖ İstatistiksel değerlendirmede, uygulamalar arasındaki farklılıklar farklı harfler ile gösterilmiştir ( $p < 0.05$ ).

Pestisit uygulamasının yapıldığı ağaçta zirai ilacın her meyveye aynı oranda ulaşması zordur. Ağaç yapraklarından dolayı bazı meyveler ağacın iç kısmında bazı meyveler ağacın dış kısmında yer almaktadır. İlacın hiç ulaşmadığı meyveler de olabilir. Ağaçtan meyveler rastgele toplandığı için rastgele yapılan örneklemelerde meyvelerdeki kalıntı miktarı farklı çıkabileceği için hammadde ve yıkama aşamasında standart sapmaların büyük olması olağandır. Boyut küçültme aşamasından sonra farkedilir bir azalma (%66.79) olması ve standart sapmanın küçük olması bu aşamada homojenizasyonun sağlanmış olmasından dolayıdır. Chlorpyrifos kontakt etkili bir pestisit olduğu için meyvedeki miktarına bağlı olarak hızlı parçalanmış, uzaklaşmış veya palperden geçirme aşamasında kabuk gibi kısımlar ayrıldığı için püre kısmına geçen miktar azalmış olabilir. Hammadde

olarak alınan örneklerde çok farklı aralıklarda chlorpyrifos tespit edildiği için yıkamanın etkisi tam belirlenememiştir. Ayrıca farklı ısı işlem uygulamalarında sırasında farklı sıcaklık ve sürenin pestisit azalması üzerine istatistiksel olarak önemli bir etkisi bulunmamıştır.

Zhang ve ark. (2007), lahanada musluk suyu ve farklı yıkama çözeltileri ile yıkamada pestisit miktarındaki değişimi araştırmışlardır. Araştırdıkları pestisit etken maddelerinden chlorpyrifos, p,p-DDT, cypermethrin ve chlorothalonil miktarındaki azalmaya (%15.2-19.1) bakıldığında en az etkinin musluk suyu ile yıkamada olduğunu tespit etmişlerdir. Zhang ve ark. (2007), lahanaları %10'luk asetik asit ile yıkama ile chlorpyrifos miktarında %79.8, %10'luk sodyum klorit çözeltisi ile yıkama ile %67.2, musluk suyu ile yıkama ile %17.6 kayıp olduğunu tespit etmişlerdir. 5dak suda ıslatma sonucu %10, 10dak suda ıslatma sonucu %14, 20dak suda ıslatma sonucu %17 azalma olduğunu belirtmişlerdir.

Zhang ve ark. (2007), lahanaların 100°C'de 5 dakika kavurulması sonucu chlorpyrifos miktarında %86.6 azalma görmüşlerdir. Kavurma işleminin diğer işlemlerden daha çok etki yaptığını özellikle organofosforlu ve pyrethroid pestisitleri üzerine kavurmanın daha etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Liang ve ark. (2012), salatalığı musluk suyu ile 20 dak yıkama sonunda trichlorfon, dimethoate, diclorvos, fenitrothion ve chlorpyrifos miktarındaki azalmayı sırasıyla %53.7, %32.6, %52.4, %26.7 ve %62.9 olarak bulmuşlar ve bu azalmanın önemli olduğunu belirtmişlerdir. Deterjanlı su ile yıkama sonrası organofosforlu pestisitlerde %31-98.8 azalma görmüşlerdir. Ultrasonik temizleme sonrası ise pestisitler %49.8-84.4 azalmıştır.

Lozowicka ve Jankowska (2016) musluk suyu ile yıkama ile brokolideki  $\alpha$ -cypermethrin, azoxystrobin, boscalid, chlorpyrifos, iprodione,  $\lambda$ -cyhalothrin ve pyraclostrobin kalıntılarının sırasıyla %38, %41, %24, %24, %46, %6, %23 azaldığını bulmuşlardır. Ayrıca musluk suyu ile ozonlu su ile yıkamayı karşılaştırdıklarında domatesten cyprodinil ve pyraclostrobin ve brokoliden  $\alpha$ -

cypermethrin, azoxystrobin, boscalid, chlorpyrifos,  $\lambda$ -cyhalothrin ve pyraclostrobin etken maddelerinin çok büyük bir azalma gösterdiğini raporlamışlardır.

Lee (2001), kırmızı biberi 5 dak suda sallayarak yada ultrasonik banyoda beklettikten sonra chlorpyrifos ve fenitrothion kalıntı miktarının %30-40 arasında düşüş gösterdiğini belirtmişlerdir.

Miyahara ve Saito (1994), ilaçlamadan sonra soya fasulyelerinin yüzeyinde dichlorvos, malathion, chlorpyrifos ve captanın mikropartiküller olarak kaldığını ve suda mekanik karıştırma ile bunların %80-90'ının niçin kolayca uzaklaştırıldığını açıklamışlardır.

Pugliese ve ark. (2004), nektarinlerde methidathion, iprodione, malathion, myclobutanil, parathion-methyl, chlorpyrifos, fenamirol and pirimicarb kalıntılarında su ile yıkamadan sonra %8-34 arasında bir düşüş olduğunu, chlorpyrifosun nektarinleri yıkama sonrası %26-32 azaldığını bulmuşlardır.

Chandra ve ark. (2014), chlorpyrifos miktarının biberleri 5 dak yıkama sonrası %25-29, 5dak sıcak su ile yıkama sonrası %36-38 azaldığını, karnibaharları 5dak yıkama sonrası %25-26, 5dak sıcak su ile yıkama sonrası %24-38 azaldığını belirtmişlerdir.

Krol ve ark. (2000), içinde 2 adet şeftali 1 adet nektarinin de olduğu 98 adet meyve sebze örneğinde 12 adet pestisit azalması üzerine yıkamanın etkisini araştırmışlar araştırılan 12 pestisitten 9 pestisit yıkama ile azaldığını sadece vinclozolin, bifenthrin ve chlorpyrifos'un azalmadığını belirtmişlerdir.

Sung ve ark. (2012), çin lahanalarında yıkama sonrası chlorpyrifosun %32 azaldığını bulmuşlardır.

Łozowicka ve ark. (2016), çilekleri musluk suyu ile yıkamadan sonra bupirimate, pirimicarb, tetraconazole, deltamethrin, pyraclostrobin,  $\lambda$ -cyhalothrin, folpet, boscalid, iprodione, trifloxystrobin, fludioxonil, cyprodinil,  $\alpha$ -cypermethrin, fenhexamid, acetamiprid ve chlorpyrifos miktarındaki azalmanın %19.8-68.1 (bupirimate %19.8 ( $\bar{I}F=0.80$ ), Chlorpyrifos %68.1( $\bar{I}F=0.32$ )) arasında olduğunu bulmuşlardır. 5dak ozonlu su ile yıkama sonunda pestisit kalıntısı tetraconazole



için %36.1 (İF=0.64), chlorpyrifos için %75.1(İF=0.25) azalmıştır. Klorlu su ile yıkamada en yüksek azalma da chlorpyrifos için gözlenmiştir. Chlorpyrifos non-sistemik bir pestisitir yalnızca bitki dokuları ile direkt temasta olduğunda etki eder ve bitkinin diğer bölümlerine geçmez. Bu yüzden basit işleme yöntemleri ile çok yüksek miktarda olmasa da uzaklaştırılabilir. Buna karşın bupirimate, tetraconazole gibi sistemik olanlar bitkinin en uç dokularına kadar geçtiği için bunların uzaklaştırılması çok zordur. Ultrasonik temizleme ile ise chlorpyrifos %79.1 azalmıştır. Ultrasonik temizlemenin etkinliği çalışılan bileşenlerin etki şekline de bağlıdır.  $\alpha$ -cypermethrin ve chlorpyrifos gibi non-sistemik pestisitler sistemik pestisitlerle karşılaştırıldığında ultrasonikleme (ultrasonikasyon) ile kolayca uzaklaştırılmıştır.

Li ve ark. (2015), elmadan meyve suyu üretimi sırasında ilk basamak olan yıkamadan sonra chlorpyrifos,  $\beta$ -cypermethrin, tebuconazole, acetamiprid ve carbendazim miktarları sırasıyla %21.3, %6.2, %11.9, %66.2 ve %47.3 oranında azalmıştır. Yıkama carbendazim ve acetamiprid kalıntılarında çok yüksek miktarda azalma görülürken beta-cypermethrin kalıntısında çok az azalma olmuştur. Bu sonuçlar pestisitlerin suda çözünürlükleri ve yüksek oktanol/su ayırım katsayısı ile ilişkilendirilmiştir. Ek olarak pestisitlerin yıkama yöntemi ve fizikokimyasal özellikleri ve ürün kabuğu da pestisitlerin ayrılmasını etkilediği belirtilmiştir.

Li ve ark.(2015), elmalar dörde bölünüp posası uzaklaştırıp meyve suyu yapmıştır. Sıkılmış meyve suyunda kalıntı, kalıntının sadece %17.4-32.7 kadardır (Acetamiprid hariç, bunun meyve suyuna çoğu yayılmıştır). Burada, Meyve suyuna işlendikten sonra beta cypermethrin, chlorpyrifos, tebuconazole ve carbendazimdeki azalmanın elma posasının uzaklaştırılması ile ilgili olabileceği belirtilmiştir. Meyve suyunda pestisit azalmasının, pestisit suda çözünürlüğü ile ilgili olduğunu göstermişlerdir. Pestisit suda çözünürlüğü azalırken meyve suyundan azalma miktarı artmıştır. Burchat ve ark. (1998) da daha önce farklı meyve ve sebzelerde pestisitlerin seviyeleri üzerine evde işlemenin etkisi üzerine yaptıkları çalışmalarında benzer sonucu elde etmişlerdir. Bununla birlikte Li, Jiao

ve ark. (2012) ve Li, Qu ve ark. (2012) başka meyve suyu çalışmalarında pestisit azalmasının suda çözünürlükten bağımsız olduğunu belirtmişlerdir.

Li ve ark.(2015), enzimatik işleme beta-cypermethrin, chlorpyrifos, tebuconazole, acetamiprid, ve carbendazim seviyesinde sırasıyla %31.9, %7.3, %45.4, %11.5 ve %68.6 azalma tespit etmişlerdir. Sterilize meyve suyunda chlorpyrifos %65.6 azaldığını bulmuşlardır.

Marudov ve ark.(1999) şeftali püresinde chlorpyrifos azalması üzerine pastörizasyonun çok düşük (%8-10) bir etkisinin olduğunu raporlamışlardır.

Randhawa ve ark.(2007), chlorpyrifos ve parçalanma ürünlerinin patlıcan, domates, bamyas, ıspanak, karnabahar ve patatesin yıkanmasından sonra önemli azalma gösterdiğini kaydetmişlerdir. 30s yıkamadan sonra chlorpyrifos kalıntısının karnabaharda %27, domateste %25, patateste %24, patlıcanda %18 olduğunu belirtmişlerdir. Chlorpyrifos kalıntısının azalması üzerine pişirmenin etkisinin çok yüksek bulunduğunu ve bu oranların patateste %59.6, ıspanakta %48.1, patlıcanda %28 ve karnabaharda %12 olduğunu açıklamışlardır.

Samriti ve ark. (2011), yıkama ile bamyadaki chlorpyrifos kalıntısının %13.04-34.10 arasında azaldığını belirtmişlerdir.

Chavarri ve ark. (2005), kuşkonmazdaki chlorpyrifos miktarında yıkamadan sonra %24, kabuk soymadan sonra %60-73 düşüş olduğunu tespit etmişlerdir. Kuşkonmazda haşlamadan sonra %10 azalma, pişirmeden sonra ek olarak %20 azalma bulmuşlardır. Biberleri pişirdikten sonra chlorpyrifos miktarının başlangıca göre %39 azaldığını belirtmişlerdir. Domateste ise chlorpyrifos kalıntısının haşlamadan sonra yaklaşık %20 düştüğünü, pişirmeden sonra ise kalıntı kalmadığını bulmuşlardır. Rani ve ark.(2013) bu verileri doğrulamışlar, domateste chlorpyrifos kalıntısının kaynatmadan sonra yaklaşık %28 azaldığını raporlamışlardır. Odun ateşinde kızartma (közlenme) sırasında ise biberlerde chlorpyrifos %67 azalırken, kuşkonmaz ve enginar da tamamen uzaklaşmıştır. Biberlerin 100 °C’de 4dak közlenmesinden sonra sırasıyla

Methamidophos, parathion, pirimiphos, chlorpyrifos, ethion and triazophos %70.4, %55.4, %38.1, %39.0, %26.3 ve %30.5 azalmıştır (Figueiredo ve ark., 2015).

Meyveler incelendiğinde; Nagayama (1996) çileklerde pişirmeden sonra organofosforlu pestisitlerin kalıntı miktarının önemli miktarda azaldığını, Lozowicka ve Jankowska (2016) ile Lozowicka ve ark. (2016) 5 dak kaynatma işleminden sonra çilek ve siyah frenk üzümündeki acetamiprid, boscalid, bupirimate, chlorpyrifos, cyprodinil, fenhexamid, fludioxonil, folpet, iprodione, pirimicarb, pyraclostrobin, tetraconazole ve trifloxystrobinin yüksek miktarda (%34-93) azalma gösterdiğini bulmuşlardır.

Püre yapma ve meyve nektarı üretimi pestisit konsantrasyonunda azalmalara neden olabilir. Neicheva ve ark. (1993), elmayı püreye işleme sırasında (yıkama+kaynatma+presleme+85-90°C'ye ısıtma+sterilizasyon) tetrachlorvinphos, chlorpyrifos, cyhalothrin ve hexythiazox kalıntı seviyesinde %43-91 arasında bir azalma olduğunu bulmuşlardır. Marudov ve ark. (1999), kiraz püresi ve nektar üretimi sırasında vinclozolin ve chlorpyrifos kalıntı seviyesinin sırasıyla %80.9 ve %87.1 ile %74.5 ve %81.6 azaldığını belirtmişlerdir.

5 dak kaynatma sırasında brokolide  $\alpha$ -cypermethrin, azoxystrobin, boscalid, chlorpyrifos, iprodione,  $\lambda$ -cyhalothrin ve pyraclostrobin sırasıyla %34, %81, %69, %43, %87, %34 ve %52 azalmıştır. Aynı işlemde domateste ise azoxystrobin, boscalid, cyprodinil, fludioxonil ve pyraclostrobin %82, %97, %86, %69 ve %75 azalmıştır (Lozowicka ve Jankowska, 2016).

Lee (2001) güneşte veya sıcak havada kurutma ile kırmızı biberden chlorpyrifos ve fenitrothion kalıntısının %20-30 azaldığını raporlamışlardır.

Kızartma ve fırında pişirme tekniklerinin de sebzelerdeki pestisit azalması için etkili olduğu ispatlanmıştır. Bunun için chlorpyrifos, p,p- DDT, cypermethrin ve chlorothalonil 100°C'de 5 dak kızartma ile lahanadan etkili bir şekilde %86.6, %67.5, %84.7 ve %84.8 uzaklaşmıştır (Zhang ve ark., 2007).

Zabik ve ark. (2000), tek etkili elma suyu üretimi sırasında azinophos-methyl, chlorpyrifos, fenvalerate ve methomyl'in %97.6, %100, %97.8 ve %78.1

azalırken, elma sosu üretiminde ise hepsinin de %95'in üstünde bir azalma gösterdiğini açıklamışlardır.

Ticari elma suyu üretimi sırasında ana işlem basamakları olan yıkama, ezme, sterilizasyon ve enzimatik muamele aşamaları  $\beta$ -cypermethrin, chlorpyrifos, tebuconazole, acetamiprid and carbendazim miktarında %85-95 azalmaya neden olmuştur (Li ve ark., 2015). Kirazlarda kontamine meyvelerin meyve suyuna işlenmesi sonucunda chlorpyrifos miktarında yaklaşık %90 azalma görülmüştür (Hadzhikinova ve ark., 2006).

Lee ve Chun (2003), lahana yapraklarının suyunu elde ettikten sonra uzaklaştırma oranının chlorpyrifos, diazinon, dichlorvos, dimethoate, EPN, profenofos, cypermethrin, deltamethrin, endosulfan ve fenvalerate için sırasıyla %45.1, %41.1, %4.4, %25.1, %58.3, %51.5, %68.9, %59.9, %35.8 ve %53.4 olduğunu belirtmişlerdir.

Ruediger ve ark. (2005), *Oenococcus oeni* kullanarak kırmızı şarap malolaktik fermentasyonu chlorpyrifos, dicofol, chlorothalonil ve procymidone konsantrasyonlarında sırasıyla %70, %40, %35 ve %25 önemli azalmalarla sonuçlanmıştır. Gonzalez-Rodriguez ve ark. (2009), kırmızı şarap üretimi sonunda alkolik fermentasyon (*Saccharomyces cerevisiae* ile) ve malolaktik fermentasyon (*O. oeni* ile) tebuconazole miktarını %86 azaltmıştır.

Kimçi fermentasyonu sırasında chlorpyrifos hızla (%83.3) parçalanır ve chlorpyrifosu parçalayan laktik asit bakterileri *Leuconostoc mesenteroides*, *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus plantarum* and *Lactobacillus sakei* olarak bilinmektedir (Cho ve ark., 2009). Bu fermentasyon işleminde pestisit parçalanmasından organofosforuz hidrolaz enziminin sorumlu olduğu bilinmektedir (Islam ve ark., 2010).

Jankowska ve ark. (2019), çilekleri klorlu su ile yıkadıktan sonra chlorpyrifos %68 (İF=0.32) azalmıştır. Ozonlu su ile brokolileri yıkama sonrası azalma %54 (İF=0.46), çileklerdeki azalma %75 (İF=0.25) dır.

Chandra ve ark. (2015), kullanılan evde işleme prosesleri arasında su, %2 NaCl, %1 NaHCO<sub>3</sub>, %0.5 asetik asit ve suda kaynatma ile chlorpyrifos kalıntısının patlıcanda sırasıyla %29.5-32.5, %62.5-65.6, %59.8-61.8, %65.6-67.3 ve % 98.5-99.2; bamyada %24.5-29.1, %68.0-69.4, %62.0-64.8, %65.6-69.8 ve %97.9-98.9 azaldığını bildirmişlerdir.

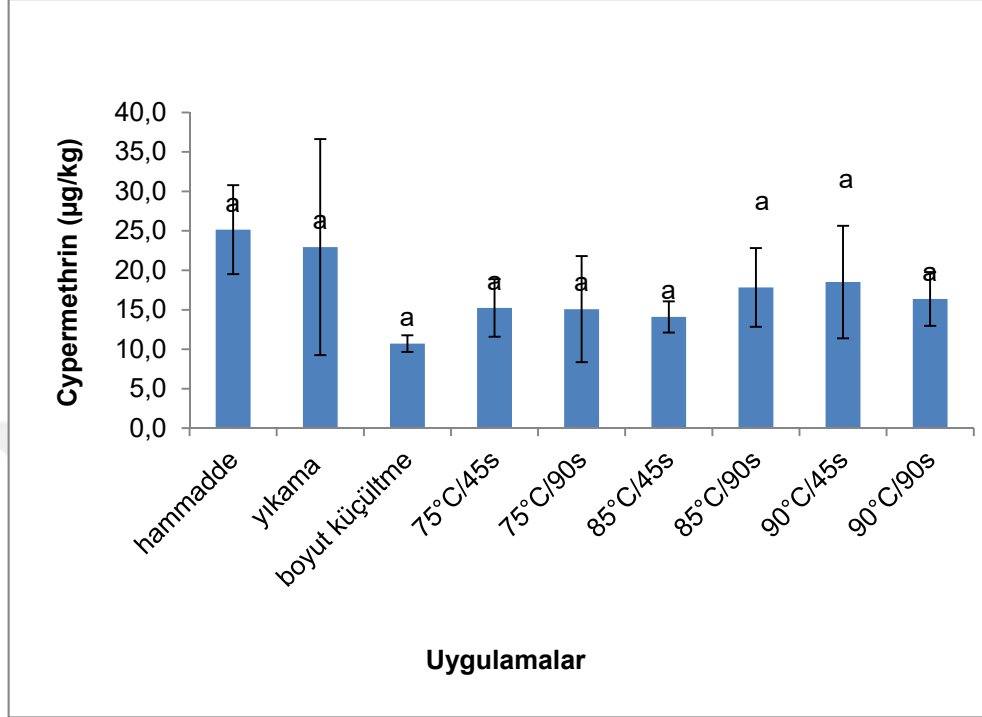
Figueiredo ve ark. (2015), *Capsicum annuum*'u 15dak pişirdikten sonra chlorpyrifos miktarında %36.6, 45dak sonra %39.0, 60dak sonra %39 azalma olduğunu göstermişlerdir.

Kong ve ark. (2012b), elma parçalarında yaptıkları çalışmada yıkama işleminden sonra chlorpyrifos miktarında %17-21 kayıp olduğunu bulmuşlardır. Elma suyunda carbendazim miktarındaki azalmanın %15-36 arasında olduğu belirtmiştir. Bu sonuçlar Holland ve ark. (1994)'ın yaptığı çalışmayı desteklemektedir. Holland ve ark. (1994) çalışmalarında sentetik pyretridler gibi yüksek lipofilik pestisitler meyve suyu içine az transfer olurlar diye belirtmişlerdir. Bu durumda pestisitler elma konsantresine daha yoğun durumda bulunabilirler. Pestisitlerin suda çözünürlüğü de meyve suyuna işlemede önemli bir faktördür (Bajwa ve Sandhu, 2014). Burchat ve ark. (1998) yüksek suda çözünürlüğü olan pestisitlerin meyve suyu yapılmış havuç, domates ve çileklerde çok yüksek miktarda bulunduğunu belirtmiştir.

#### 4.2.3.2. Laboratuvarda Şeftali Püresi Üretimi Sırasında Cypermethrindeki Değişimler

Laboratuvarda şeftalinin püreye işleme aşamalarında cypermethrin pestisit kalıntı miktarındaki değişim Şekil 4.11'de verilmiştir. Grafiğe göre hammaddede  $25.15 \pm 5.65$  µg/kg olan cypermethrin miktarı, yıkama işlemi sonrasında  $22.94 \pm 13.69$  µg/kg, boyut küçültme aşamasından sonra ise  $10.72 \pm 1.06$  µg/kg bulunmuştur. Yıkamadan sonra şeftalilerdeki cypermethrin miktarı %8.79 (İF=0.91), boyut küçültme aşamasından sonra ise %57.40 (İF=0.43) azalmıştır. Üretim aşamalarındaki işlemlerin cypermethrin miktarın değişimi üzerine önemli bir

etkisinin olmadığı bulunmuştur. Uygulanan ısı işlemlerin etkisi hammaddeye göre karşılaştırıldığında 75°C'de 45s'de bu pestisit azalma oranı yaklaşık %39.40 ( $\dot{I}F=0.61$ ), 75°C'de 90s'de %40.05 ( $\dot{I}F=0.60$ ), 85°C'de 45s'de %43.98 ( $\dot{I}F=0.56$ ), 85°C'de 90s'de %29.11 ( $\dot{I}F=0.71$ ), 90°C'de 45s'de, %26.40 ( $\dot{I}F=0.74$ ), 90°C'de 90s'de %34.92 ( $\dot{I}F=0.65$ ) oranında olmuştur. Grafikten de görüldüğü gibi en fazla azalma boyut küçültme aşamasından sonra olmuştur. Hammaddeye göre azalma ise en az 90°C/45s, en fazla 85°C/45s'de yapılan uygulamada olmuştur. İstatistiksel olarak bakıldığında uygulanan sıcaklık ve sürenin cypermethrin miktarındaki değişim üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Ancak ısı işlemin şiddet ve süresinin fazla olduğu örneklerde daha fazla cypermethrin kalıntısı olduğu şekilden de anlaşılmaktadır. Akyıldız ve ark. (2014) üzümde farklı meyve su oranı kullanarak meyveyi suya daldırma sırasında su sıcaklığı ve işlem süresinin etkisini araştırdıkları çalışmalarında 30°C'ye kadar su sıcaklığının, yüksek sıcaklıktan daha fazla chlorpyrifos uzaklaştırdığını belirtmişlerdir. Bunun nedenini chlorpyrifosun kontakt etkili bir pestisit olması ve artan su sıcaklığı ile meyve dışındaki mumsu tabakanın zarar görmesi ve/veya kabuğun gözenek çapını genişlemesi sonucu yüksek sıcaklıkta pestisit meyve dokusuna geçişi ile açıklanabileceğini belirtmişlerdir. Cypermethrin de kontakt etkili bir pestisit olduğu için aynı durumun şeftalideki cypermethrin değişimi için de söz konusu olabileceği düşünülmektedir. Abou-Arab (1999), domates meyvelerinin kabuğunun çok ince ve mumsu tabaka ile çevrili olduğunu ve pestisitlerin meyveye kolayca geçebileceğini ve pulp kısmında birikebileceğini belirtmiştir. Cabras ve ark. (1998), su içinde bileşiklerin çözünürlüğünün arttığını ve mumsu tabakanın yüksek sıcaklıkta (85°C) sıvılaştığını belirtmişlerdir.



Şekil.4.11. Laboratuvarda şeftali püresi üretim aşamasında cypermethrin miktarındaki değişim (µg/kg)

❖ İstatistiksel değerlendirmede, uygulamalar arasındaki farklılıklar farklı harfler ile gösterilmiştir ( $p < 0.05$ ).

Zhang ve ark. (2007), lahanaları %10'luk asetik asit ile yıkama ile cypermethrin miktarında %74,0, %10'luk sodyum klorit çözeltisi ile yıkama ile %73,3, musluk suyu ile yıkama ile %19,1 kayıp olduğunu tespit etmişlerdir. Lahanaları 5 dak suda beklettikten sonra %12, 10 dak beklettikten sonra %17, 20 dak beklettikten sonra %19 kayıp olduğunu belirtmişlerdir. Lahanaların 100°C'de 5 dak kavurulması sonucu cypermethrin miktarında %84,7 azalma görmüşlerdir.

Holland ve ark. (1994) yıkama ile patlıcandan cypermethrin %50-60 oranında uzaklaştığını belirtmişlerdir.

Li ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada elmadan meyve suyu üretimi sırasında yıkamadan sonra  $\beta$ -cypermethrin miktarının %6,2, sterilize meyve suyunda %50,4 azaldığını belirtmişlerdir. Pestisit kalıntıları üzerine sterilizasyonun

etkisi işlem koşulları ve pestisitlerin fizikokimyasal özellikleri ile ilgilidir (Li, Jiao ve ark. ,2012; Li, Qiu ve ark., 2012). 3 tip sterilizasyon (UHT, pastörizasyon, kabuk soyma) karşılaştırıldığında chlorpyrifos ve  $\beta$ -cypermethrin'in termal olarak stabil olmadığı görülmüştür. Sterilizasyon sırasında bu iki pestisit parçalanmıştır. Diğer 3 pestisit (tebuconazole, acetamiprid ve carbendazim) termal olarak stabildir. Bunların konsantrasyonu çok az azalmıştır. Ticari elma suyu işleme sırasında kısa süreli sterilizasyon işleminin termal kararlı pestisitlerin seviyelerini azaltmak için yeterli olmadığı görülmüştür. Sterilize meyve suyunda  $\beta$ -cypermethrin %50.4 azalmıştır.

Chandra ve ark. (2015), kullanılan evde işleme prosesleri arasında su, %2 NaCl, %1 NaHCO<sub>3</sub>, %0.5 asetik asit ve suda kaynatma ile cypermethrin kalıntısı patlıcanda sırasıyla %29.5- 32.5, %60.04-62.9, %61.9-62.8, %67.9-68.5 ve %90.1- 92.1; bamyada %27.2-29.3, %64.9- 67.4, %62.8-65.8, %65.2-69.4 ve %89.2- 92.2 azalmıştır.

Kong ve ark. (2012b), elma parçalarında yaptıkları çalışmada yıkama işleminden sonra  $\beta$ -cypermethrin miktarında %7 kayıp olduğunu bulmuşlardır. Elma suyunda  $\beta$ -cypermethrin kalıntı seviyesi %81-84 azalmıştır. Kabuk soyma ve çekirdek çıkarmadan sonra azalma %11-23 arasında belirtilmiştir.

Łozowicka ve Jankowska (2016), çileklerle yaptıkları çalışmalarında pestisit kalıntılarını ultrasonik temizleme ile çok etkili bir şekilde uzaklaştırmışlardır. Pestisit konsantrasyonu bu işlemle çok değişmiştir. 5 dak sonunda ultrasonik temizleme ile alpha-cypermethrin %91.2 azalmıştır. Kaynatma en yüksek su sıcaklığı kullanılarak gıdayı pişirme yöntemidir. 5 dak kaynatma çalışılan tüm pestisitler için çok büyük azalmalara neden olmuştur. Bu işlemle pyraclostrobin en yüksek azalmayı (%92.9, İF=0.07), cyprodinil en düşük azalmayı (%42.8, İF=0.57) göstermiştir. Sonuçlar, ısıl işlemle pyretroid sınıfından 3 pestisit (alpha-cypermethrin (İF=1.02, 1.66 ve 1.76), deltamethrin (İF=1.03, 1.16 ve 1.32) ve lambda-cyhalothrin (İF=1.19, 1.38 ve 1.70) konsantrasyonunun arttığını ve işleme faktörünün 12'nin üstünde olduğunu göstermiştir. Isıl işlemde elde

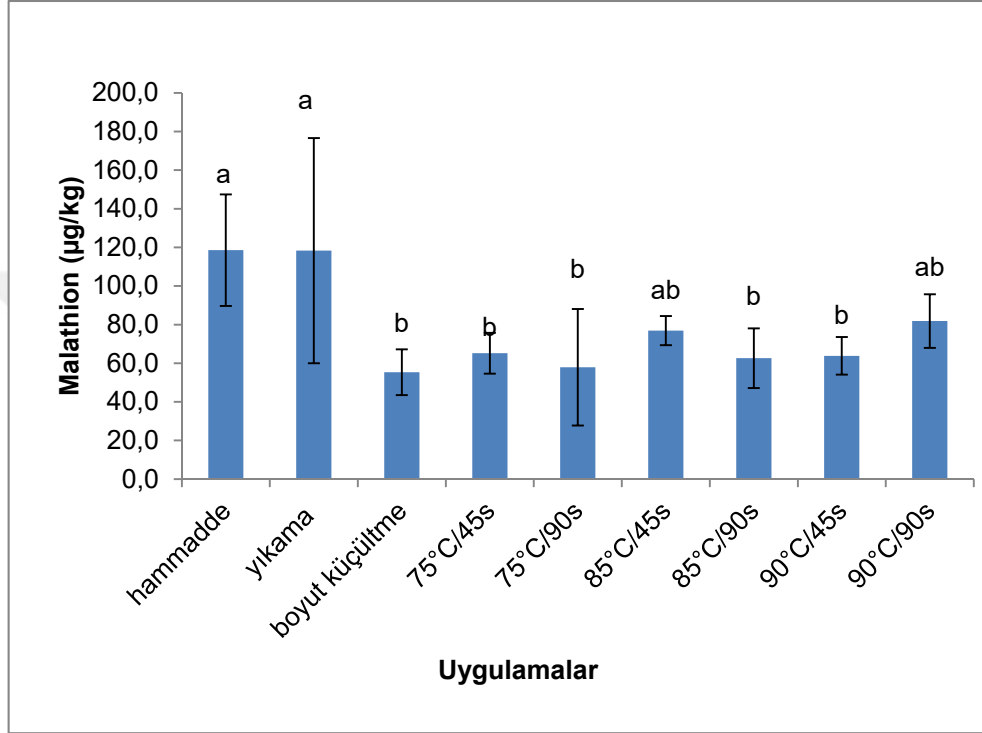


edilen sonuçlardan, Pyretroid sınıfından 3 pestisit (alpha-cypermethrin, deltamethrin ve lambda-cyhalothrin) konsantrasyonunun arttığını göstermiştir. Bu sonuçların kaynatma sırasında çileklerden suyun evapore olmasından dolayı pestisitlerin konsantre olduğu için olabileceği belirtilmiştir (Amvrazi, 2011). Rasmussen ve ark. (2003), kaynatma ile elmalarda pestisit kaitısının azalmadığını bulmuşlardır. Azalmalar pestisitlerin suda çözünürlüğü ile açıklanabilmiştir (Pirimicarb  $S_w = 3100\text{mg/L}$ , Acetamiprid  $S_w = 2950\text{mg/L}$ , Alpha-cypermethrin  $S_w = 0.004\text{mg/L}$ , deltamethrin  $S_w = 0.0002\text{mg/L}$ , lambda-cyhalothrin  $S_w = 0.005\text{mg/L}$ ). Sonuçlara göre azalmanın kaynama noktası ile de ilgili olabileceği belirtilmiş, Alpha-cypermethrin, deltamethrin, lambda-cyhalothrin gibi kaynama noktası yüksek bileşenler düşük kaynama noktalı olanlara (acetamiprid veya pirimicarb) göre daha az azalmıştır.

#### 4.2.3.3. Laboratuvarda Şeftali Püresi Üretimi Sırasında Malathiondaki Değişimler

Laboratuvarda şeftalinin püreye işleme aşamalarında malathion pestisit kalıntı miktarındaki değişim Şekil 4.12’de verilmiştir. Grafiğe göre hammadde 118.56±28.90 µg/kg olan malathion miktarı, yıkama işlemi sonrasında 118.30±58.33 µg/kg, boyut küçültme aşamasından sonra ise 55.35±11.85µg/kg bulunmuştur. Yıkamadan sonra şeftalilerdeki malathion miktarı %0.22 (İF=1), boyut küçültme aşamasından sonra ise %53.31 (İF=0.47) azalmıştır. Uygulanan ısı işlemlerin etkisi hammaddeye göre karşılaştırıldığında 75°C’de 45s’de bu pestisit azalma oranı yaklaşık %45.02 (İF=0.55), 75°C’de 9 s’de %51.16 (İF=0.49), 85°C’de 45s’de %35.14 (İF=0.65), 85°C’de 9 s’de %47.20 (İF=0.53), 90°C’de 45s’de %46.16 (İF=0.54), 90°C’de 90s’de %30.98 (İF=0.69) oranında olmuştur. Grafikten de görüldüğü gibi en fazla azalma boyut küçültme ve 75°C’de 90s uygulamasında görülmüştür. En az azalma ise 85°C’de 45s ve 90°C’de 90s uygulamasında olmuştur. Hammadde ve yıkamanın aynı, 85°C’de 45s ve 90°C’de 90s uygulamasının aynı ve bunların dışındaki uygulamaların aynı ölçüde etkisi

olmakla birlikte uygulamaların istatistiksel olarak malathion miktarındaki değişim üzerine etkisinin önemli olduğu görülmüştür ( $p<0.05$ ).



Şekil.4.12. Laboratuvarda şeftali püresi üretim aşamasında malathion miktarındaki değişim (µg/kg)

❖ İstatistiksel değerlendirmede, uygulamalar arasındaki farklılıklar farklı harfler ile gösterilmiştir ( $p<0.05$ ).

Han ve ark. (2016), sorgum distile ispiroto üretimi sırasında suda ıslatma ile malathion kalıntısının %32 azaldığını ispatlamışlardır. Buharlama işlemi ile malathion kalıntısı %83 azalmıştır. Genelde, tahıldan likör yapımı sırasında suda ıslatma ve buharlama işlemi birlikte uygulandığında, dichlorvos, fenitrothion, pirimiphos-methyl, malathion ve deltamethrin sırayla %100, %84, %67, % 89 ve %59 azalmıştır. Isı ile ilgili evaporasyon, hidroliz veya ısıl bozunmayı artırdığı ve

böylece pestisit kaybına neden olduğu doğrulanmıştır (Dordevic ve ark., 2013; Han ve ark., 2013a, Han ve ark., 2013b; Randhawa ve ark., 2007).

Krol ve ark.(2000) pestisit içeren meyve sebze örneklerini musluk suyu ile yıkamışlar. Ancak malathion miktarında da net bir azalma görmemişlerdir. Malathionun 20°C’de suda çözünürlüğünü 130mg/L, chlorpyrifosun 20°C’de suda çözünürlüğünü 2mg/L olarak ifade etmişler ancak her iki pestisitinde miktarında musluk suyu altında yıkama ile bir azalma görmemişler ve pestisitlerin yıkanabilirliğini suda çözünürlükleri ile ilişkilendirememişlerdir.

El-Hoshy (1997), 62.8°C’de 0.5saat pastörizasyonla malathion miktarında %51.94 azalma olduğunu belirtmiştir.

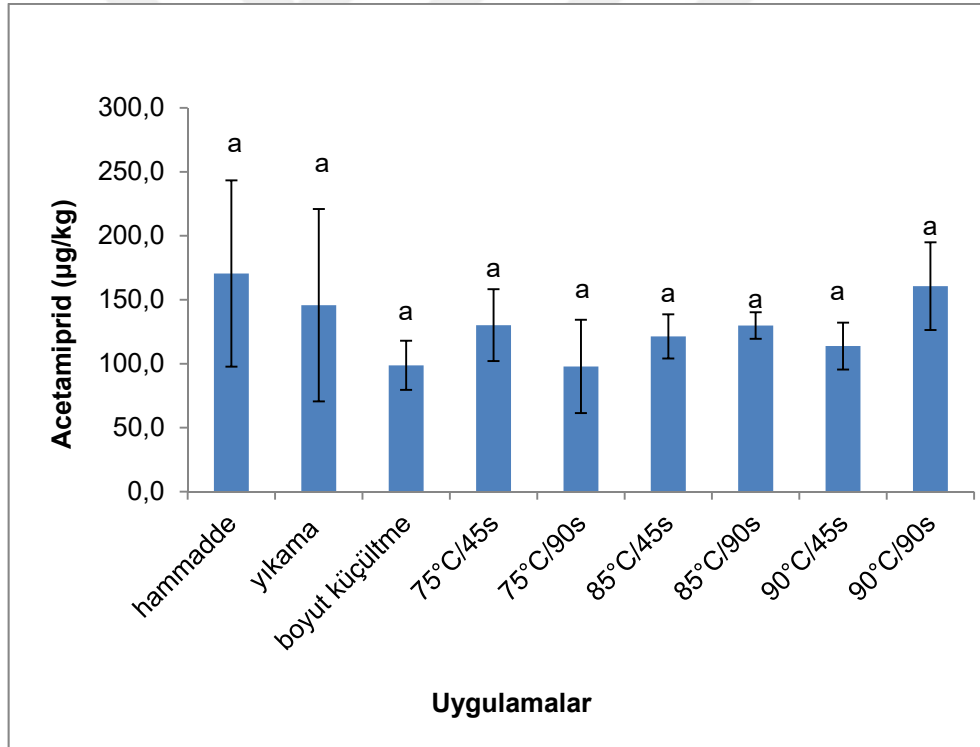
Lee (2001) musluk suyu altında yıkama ile biberlerdeki malathion kalıntısının %67-78 uzaklaştığını belirtmiştir.

Nath ve ark. (1975), bamyanın 10 dak açıkta pişirilmesinden sonra malathion miktarında %86.82, buharda pişirilmesinden sonra %75.97 azalma olduğunu tespit etmişlerdir.

#### **4.2.3.4. Laboratuvarı Şeftali Püresi Üretimi Sırasında Acetamipriddeki Değişimler**

Laboratuvarı şeftalinin püreye işleme aşamalarında acetamiprid pestisit kalıntı miktarındaki değişim Şekil 4.13’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere hammadde 170.50 ± 72.86 µg/kg olan acetamiprid miktarı, yıkama işlemi sonrasında 145.80±75.20 µg/kg, boyut küçültme aşamasından sonra ise 98.73±19.24µg/kg bulunmuştur. Yıkamadan sonra şeftalilereki acetamiprid miktarı %14.49 (İF=0.85), boyut küçültme aşamasından sonra ise %42.09 (İF=0.58) azalmıştır. Üretim aşamalarındaki işlemlerin acetamiprid miktarın değişimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı bulunmuştur. Uygulanan ısı işlemlerin etkisi hammaddeye göre karşılaştırıldığında 75°C’de 45s’de bu pestisitın azalma oranı yaklaşık %23.66 (İF=0.77), 75°C’de 90s’de %42.60 (İF=0.58), 85°C’de 45s’de %28.83 (İF=0.72), 85°C’de 90s’de %23.85 (İF=0.77), 90°C’de 45s’de, %33.26

(İF=0.67), 90°C’de 90s’de %5.77 (İF=0.94) oranında olmuştur. Grafikten de görüldüğü gibi en fazla azalma boyut küçültme ve ısıtma işlemi olarak 75°C’de 90s uygulamasında görülmüştür. Romeh ve Hendawi (2013), patlıcandaki acetamidridin kaynatma ile %56, öğütme ile %99, kızartma ile %46.24 ve yıkama ile %24.73 uzaklaştığını tespit etmişlerdir. Buradan anlaşılacağı gibi boyut küçültme, öğütme işlemleri acetamidrid miktarının azalmasında etkili bir işlem olarak görülmektedir. Bunun nedeni pulperden geçirme sırasında kabuk kısmının tutulması kalıntının azalmasında etkili olmuş olabilir. Genel olarak bakıldığında uygulanan sıcaklık ve sürenin acetamidrid miktarındaki değişim üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.



Şekil.4.13. Laboratuvarda şeftali püresi üretim aşamasında acetamidrid miktarındaki değişim (µg/kg)

❖ İstatistiksel değerlendirmede, uygulamalar arasındaki farklılıklar farklı harfler ile gösterilmiştir ( $p < 0.05$ ).

Łozowicka ve Jankowska (2016), çilekleri musluk suyu ile yıkamanın 3 insektisit ve 2 fungusit konsantrasyonunu %50 civarında önemli derecede azalttığını belirtmişlerdir. Süre 5 dak artırıldığında acetamiprid, alpha-cypermethrin, chlorpyrifos, cyprodinil ve fenhexamid sırasıyla %56.5, 53.4, 68.1, 54.1, ve 57.2 azalmıştır. Sonuçlardan analiz ile çalışılan pestisitlerin fizikokimyasal özellikleri (suda çözünürlükleri, oktanol-su ayırım katsayısı ve İF değerleri) arasında ilişki olabileceği işaret edilmektedir. Polar, suda çözünebilir pestisitler düşük polar ortamdan kolayca uzaklaşabilir (Holland ve ark., 1994). Birçok çalışmada düşük oktanol su ayırım katsayılı pestisitlerin de yıkama ile kolayca uzaklaştırılabileceği raporlanmıştır (Kong ve ark., 2012b; Zhao ve ark., 2014). Bu çalışmada düşük oktanol-su ayırım katsayılı  $\log P=0.8$  ve yüksek suda çözünürlüklü, 2950mg/L, acetamiprid için  $\text{IF}=0.43$ , buna karşın deltametrin ( $\log P=4.6$ ,  $S_w=0.0002\text{mg/L}$ ) için  $\text{IF}=0.73$  hesaplanmıştır. Yukarıda da açıklandığı gibi  $\log P$  ve çözünürlük azalmayı etkileyen anahtar faktörlerdir. Bazı durumlarda yıkamanın etkinliği üzerine suda yüksek çözünürlük bir etki göstermeyip kalıntının uzaklaşması etken maddenin bitki materyalini yerine de bağlı olduğu belirtilmiştir. Bu yüzden bupirimate ve pirimicarb (sistemik etkili) gibi pestisitler yüksek suda çözünürlüklerine rağmen çileklerin içi kısımlarına az da olsa geçmiştir ve bunların işleme faktörleri sırasıyla  $\text{IF}=0.80$  ve  $\text{IF}=0.79$  olarak hesaplanmıştır.

Herbir bileşenin moleküler ağırlığı yüzde azalmayı etkileyebilmektedir. Ozonlu su ile yıkama düşük molekül kütleli ( $M \leq 343.21\text{g/mol}$ ) boscalid veya acetamiprid (her ikisi için  $\text{IF}=0.37$ ) gibi pestisitlerin uzaklaştırılmasında, tatraconazole ( $M=372.15\text{g/mol}$ ) ve trifloxystrobin ( $M=408.37\text{g/mol}$ ) ile karşılaştırıldığında (sırasıyla  $\text{IF}=0.64$  ve  $\text{IF}=0.56$ ) çok etkilidir (Łozowicka ve ark, 2016).

Li ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada elmadan meyve suyu üretimi sırasında yıkamadan sonra acetamiprid miktarının %66.2, sterilize meyve suyunda %13.5 azaldığını belirtmişlerdir.

Hanafi ve ark. (2016), çalışmalarında bamyadan acetamiprid kalıntısının suda yıkama ile %48 uzaklaştığını bulmuşlardır. Acetamiprid sistemik bir pestisit ve suda çözünürlüğü 2950mg/L'dir. Acetmipridin sistemik özellikleri kalıntının meyvenin içi kısımlarına iyice geçişine neden olmuş ve bu yüzden acetamiprid kalıntısının çoğu yıkama ile uzaklaşmamıştır. Acetamiprid 3 dak suda kaynatma ve kimyasal çözeltide kaynatma ile sırasıyla %75 ve %71 azalmıştır. Ancak pestisit kalıntıları buharlama işleminden sonra artmıştır. Buharlama işleminde meyveler su ile temasta değil bu nedenle yıkamanın etkisi görülmemiştir. Keikotilhaile ve ark. (2010) and Yang ve ark. (2012) pestisit kalıntılarının ısıl işleminden sonra artabileceğini belirtmişler. Hem buharlama hem kaynatma işlemlerinde işleme maruz kalma süresi pestisit kalıntısının azalmasında önemli bir etkiye sahip olmamıştır. Pişirme işlemi ile acetamiprid (yüksek sistemik ve suda çözünür) kalıntısı %90'a kadar uzaklaşmıştır.

Yang ve ark. (2012) yeşil biberin, yıkanması ile acetamiprid kalıntısının uzaklaştığını, pişirilmesi ile acetamiprid kalıntısının arttığını bulmuşlardır.

Bonnechere ve ark. (2012), kavunda kabuk soymadan sonra acetamiprid pestisit kalıntısının %90 civarında azaldığını tespit etmişlerdir.

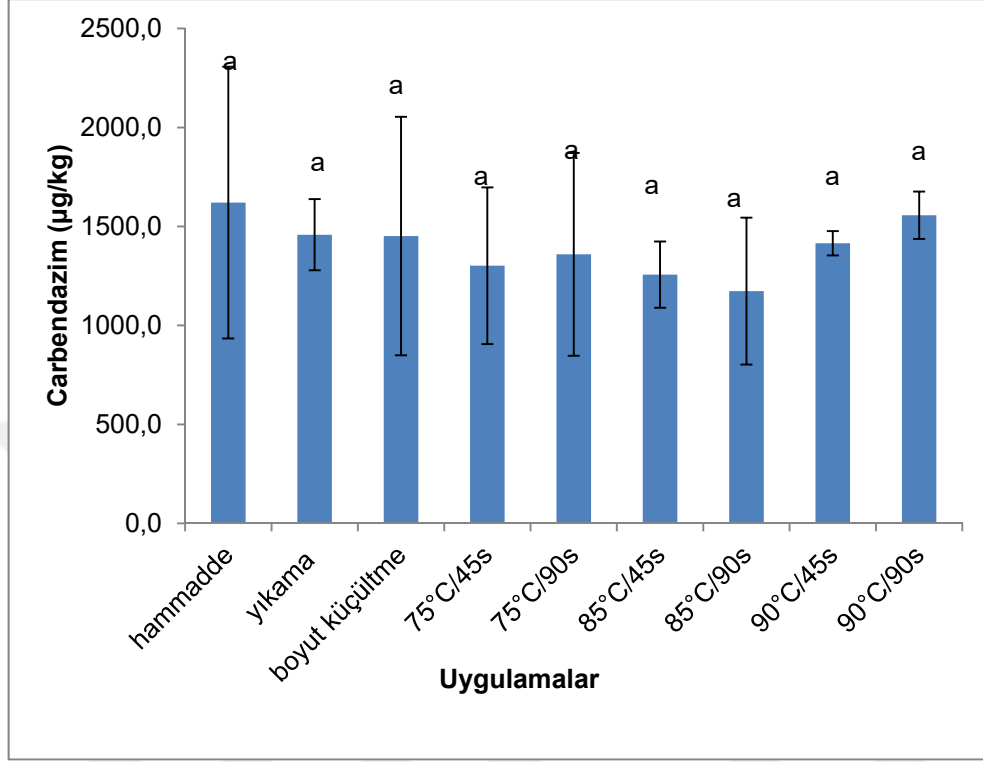
Kong ve ark. (2012b), elma parçalarında yaptıkları çalışmada yıkama işleminden sonra acetamiprid miktarında %42-67 kayıp olduğunu bulmuşlardır.

Jankowska ve ark. (2019), çilekleri klorlu su ile yıkadıktan sonra, acetamiprid (düşük oktanol-su kaysayısı  $\log P=0.8$ ; yüksek suda çözünürlük, 2950mg/L; kontakt etki) %50'nin üstünde azalmıştır ( $\text{İF}=0.43$ ). Ozonlu su ile yıkayınca yaklaşık %60 uzaklaşmıştır ( $\text{İF}=0.37$ ).

Kovacova ve ark. (2014), Elma püresinin evde hazırlanması sırasında en az azalma görülen pestisitlerden biri acetamiprid olup işleme faktörünün 0.84 olduğunu hesaplamışlardır. Endüstriyel elma püresi işlemede ise hammaddeye göre hesaplanan işleme faktörü acetamiprid için starilizasyon öncesi 0.36, son üründe 0.37; ezmede ise 1.32 bulunmuştur.

**4.2.3.5. Laboratuvarda Şeftali Püresi Üretimi Sırasında Carbendazimdeki Değişimler**

Laboratuvarda şeftalinin püreye işleme aşamalarında carbendazim pestisit kalıntı miktarındaki değişim Şekil 4.14’de verilmiştir. Grafiğe göre hammaddede  $1620.70 \pm 686.58 \mu\text{g/kg}$  olan carbendazim miktarı, yıkama işlemi sonrasında  $1458.30 \pm 179.61 \mu\text{g/kg}$ , boyut küçültme aşamasından sonra ise  $1451.50 \pm 602.35 \mu\text{g/kg}$  bulunmuştur. Yıkamadan sonra şeftalilereki carbendazim miktarı %10.02 (İF=0.90), boyut küçültme aşamasından sonra ise %10.44 (İF=0.89) azalmıştır. Üretim aşamalarındaki işlemlerin carbendazim miktarının değişimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı bulunmuştur. Uygulanan ısı işlemlerin etkisi hammaddeye göre karşılaştırıldığında 75°C’de 45s’de bu pestisit azalma oranı yaklaşık %19.69 (İF=0.81), 75°C’de 90s’de %16.14 (İF=0.84), 85°C’de 45s’de %22.46 (İF=0.78), 85°C’de 90s’de %27.61 (İF=0.73), 90°C’de 45s’de, %12.69 (İF=0.88), 90°C’de 90s’de %3.95 (İF=0.96) oranında olmuştur. Grafikten de görüldüğü gibi en fazla azalma 85°C’de 90s uygulamasında görülmüştür. Ancak tüm aşamalardaki azalma oranları %3.95-27.61 arasında kalmıştır. Diğer pestisitler kadar büyük bir azalma olmamıştır. Bu durum carbendazimin sistemik bir pestisit olması nedeniyle dokulardan onu ayırmanın zor olması yada hammaddedeki carbendazim miktarlarının diğer pestisitlere göre çok daha yüksek olmasıyla ilişkilendirilebilir. Ancak istatistiksel olarak ele alındığında uygulanan sıcaklık ve sürenin carbendazim miktarındaki değişim üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.



Şekil.4.14. Laboratuvarda şeftali püresi üretim aşamasında carbendazim miktarındaki değişim (µg/kg)

❖ İstatistiksel değerlendirmede, uygulamalar arasındaki farklılıklar farklı harfler ile gösterilmiştir ( $p < 0.05$ ).

Li ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada elmadan meyve suyu üretimi sırasında yıkamadan sonra carbendazim miktarının %47.3, sterilize meyve suyunda %21.0 azaldığını belirtmişlerdir.

Bonnechere ve ark. (2012), kavunda kabuk soymadan sonra carbendazim kalıntısının %50 civarında azaldığını tespit etmişlerdir.

Kong ve ark. (2012b), elma parçalarında yaptıkları çalışmada yıkama işleminden sonra carbendazim miktarında %50 kayıp olduğunu bulmuşlardır. Yıkama işleminden sonra en kayıp  $\beta$ -cypermethrin için olduğunu belirtmişlerdir. En yüksek kayıp acetamiprid ve carbendazim miktarında olduğunu belirtmişler, bunu da onların suda çözünürlüklerinin (suda çözünürlükleri 20°C'de, carbendazim



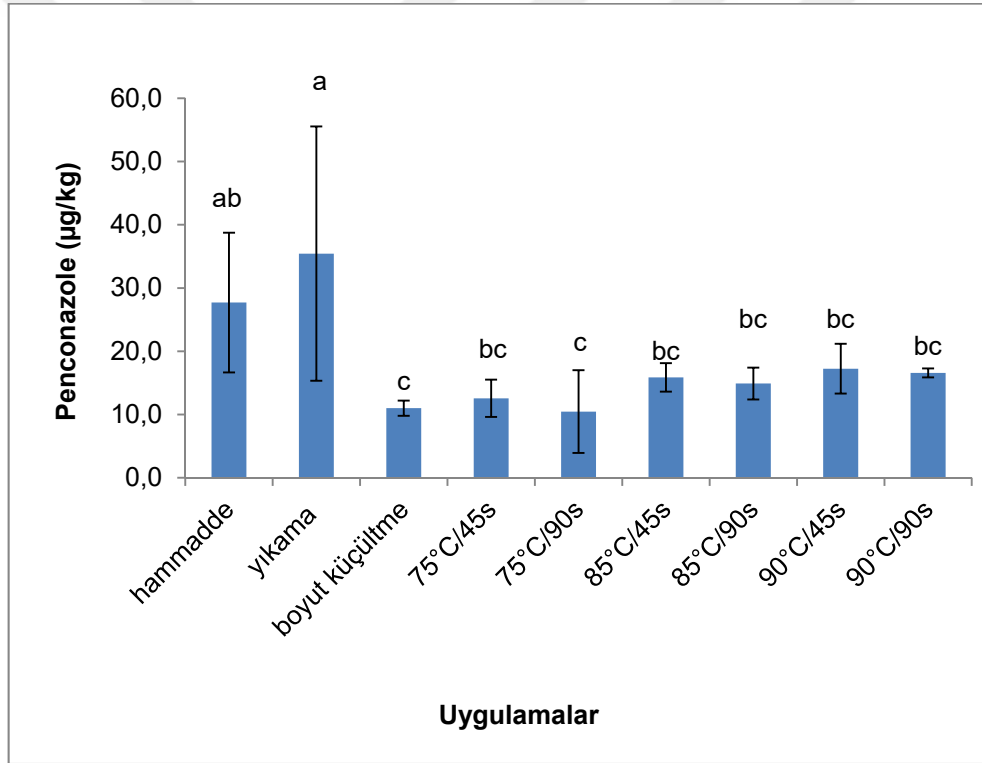
8mg/L, acetamiprid 2950mg/L) yüksek olmasına bağlamışlardır. Yıkamadan sonra uzaklaşan pestisit miktarını suda çözünürlük ile ilişkilendirilemediği çalışmalar da mevcuttur (Krol ve ark., 2000). Kabuk soyma ve çekirdek çıkarma işleminden sonra ise chlorpyrifos, acetamiprid ve carbendazim kalıntıları %52 den fazla azalmıştır. Elmaları yıkama sonrası carbendazim %47-50 azalmıştır. Elma suyunda carbendazim miktarındaki azalmanın %15-36 arasında olduğu belirtilmiştir.

Liu ve ark. (2014), domatesleri yıkadıktan sonra carbendazim miktarının %13 azaldığını belirtmişlerdir.

#### **4.2.3.6. Laboratuvarda Şeftali Püresi Üretimi Sırasında Penconazoledeki Değişimler**

Laboratuvarda şeftalinin püreye işleme aşamalarında penconazole pestisit kalıntı miktarındaki değişim Şekil 4.15’de verilmiştir. Grafiğe göre hammaddede  $27.70 \pm 11.05$  µg/kg olan penconazole miktarı, yıkama işlemi sonrasında  $35.43 \pm 20.10$  µg/kg, boyut küçültme aşamasından sonra ise  $11.00 \pm 1.19$  µg/kg bulunmuştur. Boyut küçültme aşamasından sonra penconazole miktarı %60.28 (İF=0.40) azalmıştır. Uygulanan ısı işlemlerin etkisi hammaddeye göre karşılaştırıldığında 75°C’de 45 sn’de bu pestisit azalma oranı yaklaşık %54.63 (İF=0.55), 75°C’de 90s’de %62.24 (İF=0.38), 85°C’de 45s’de %42.72 (İF=0.58), 85°C’de 90s’de %46.21 (İF=0.54), 90°C’de 45s’de %37.73 (İF=0.63), 90°C’de 90s’de %40.13 (İF=0.60) oranında olmuştur. Grafikten de görüldüğü gibi en fazla azalma boyut küçültme ve 75°C’de 90s uygulamasında görülmüştür. Uygulamaların istatistiksel olarak penconazole miktarındaki değişim üzerine etkisinin önemli olduğu görülmüştür ( $p < 0.05$ ). Düşük ısı işlem sıcaklıklarındaki pestisit kalıntı miktarı yüksek sıcaklık uygulamalarından daha az olmuştur. Cypermethrine benzer durum penconazole için de söz konusu olmuştur. Cypermethrin kontakt etkili bir pestisit iken penconazole sistemik etkili bir pestisit olduğu görülmektedir. Bu benzerliğin ancak bu iki pestisit fizikokimyasal özellikleri ile açıklanabileceği düşünülmektedir. Cypermethrin ve penconazole için

sırasıyla, suda çözünürlük değerleri (mg/L, 20°C’de) 0.009 ve 73 iken oktanol-su ayrılma katsayıları  $\log K_{ow}$  (pH 7’de ve 20°C’de) 5.55 ve 3.72 olarak verilmiştir. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça pestisit kaybı azalmıştır. Penconazolün sistemik bir pestisit olması nedeni ile zor uzaklaşması, ısıtma işlem sıcaklığı ile su kaybı olması nedeniyle pestisit konsantrasyonunun artabileceği düşünülmektedir. Aynı ısıtma işlem sıcaklığında süre arttıkça pestisit azalması artmıştır. Bu da işlem süresi uzadıkça pestisit parçalanmasının gerçekleşmesi sonucu pestisit miktarının azalabileceğini düşündürmektedir.



Şekil.4.15. Laboratuvarda şeftali püresi üretim aşamasında penconazole miktarındaki değişim (µg/kg)

❖ İstatistiksel değerlendirmede, uygulamalar arasındaki farklılıklar farklı harfler ile gösterilmiştir ( $p < 0.05$ ).

Batta ve ark. (2005), çalışmalarında yıkamadan sonra penconazole'ün yok olmadığını, ancak Nasr ve ark. (2003) kaynatılmış yapraklarda kalıntı miktarının azaldığını saptamışlardır.

Kovacova ve ark. (2014), bebek gıdası üretiminde kullanılan elma püresinin endüstriyel üretimi sırasında penconazole için üretim faktörünü hammaddeye göre hesaplandığında sterilizasyondan önce 0.48, son üründe 0.47 ve ezmede 4.71 hesaplamışlardır.

Laboratuvarda şeftali püresi üretimi sırasında palper işleminden (boyut küçültme) sonra chlorpyrifos %66.79 (İF=0.34), cypermethrin %57.40 (İF=0.43), malathion %53.31 (İF=0.47), acetamiprid %42.09 (İF=0.58), carbendazim %10.44 (İF=0.89), penconazole %60.28 (İF=0.40) azalmıştır. Boyut küçültme (palper) aşamasından sonra non-sistemik pestisitlerin miktarı %53.31-66.79, sistemik pestisitlerin miktarı %10.44-60.28 arasında azalmıştır. Buradan da sistemik pestisitlerin non-sistemik pestisitlere nazaran daha az azaldığı tespit edilmiştir. Hem işletmede şeftali püresi üretim aşamasından alınan örneklerde hem de laboratuvarda şeftali püresi üretim aşamasından alınan örneklerde benzer sonuçlar elde edilmiştir.

#### **4.2.4. Laboratuvarda Üretilen Şeftali Püre Konsantre Örneklerinin Depolanması Sırasında Pestisit İçeriklerindeki Değişimler**

Laboratuvarda üretilen şeftali pürelerinin evaporasyon aşamasından alınan konsantre örnekleri 6 ay süre ile buzdolabında (4°C) depolanarak ayda bir kez olmak üzere pestisit analizleri Quechers metodu ile yapılmıştır. Altı farklı sıcaklık-süre uygulaması 3 tekerrürlü yapılmış ve elde edilen şeftali püreleri laboratuvar şartlarında döner vakumlu evaporatörde 55°C'de evaporasyona tabi tutulmuştur. Elde edilen örnekler buzdolabı şartlarında saklanmış ve altı ay boyunca ayda bir kez kalıntı pestisit analizleri yapılmıştır. Laboratuvarda şeftali püre konsantresi üretimi sırasında evaporasyon aşamasından sonra ortamdan suyun uzaklaşması nedeniyle pestisit miktarlarında artış gözlenmiştir.

Çizelge 4.11’de depolama süresince chlorpyrifostaki değişim incelendiğinde uygulamalara göre 75°C’de 45s ve 90s ısıtma işlemi uygulandıktan sonra konsantre edilip buzdolabı koşullarında saklanan örneklerde artış ve azalışlar olmuştur. Ancak istatistiksel değerlendirmede artış ve azalışlar arasındaki farklılıklar önemli bulunmamıştır. 85 ve 90°C ısıtma işlemi uygulanan örneklerin depolanmaları sürecinde istatistiksel olarak önemli bulunmasa da azalmalar olmuştur. Bu uygulamalarda azalma ilk aylarda daha fazla olmuş ve sonraki aylarda azalmalar benzer şekilde devam etmiştir (bazı artış ve azalışların da olduğu tespit edilmiştir). Uygulamalar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ( $p < 0.05$ ). En yüksek chlorpyrifos içeriği 85°C de 90s ısıtma işlemi uygulandıktan sonra konsantre edilen örnekler olurken onu, 85°C de 45s ısıtma işlemi uygulandıktan sonra konsantre edilmiş örnekler takip etmiştir. En düşük chlorpyrifos içeriği 75°C de 90s ısıtma işlemi uygulandıktan sonra konsantre halde depolanan örneklerde bulunmuştur. Buradaki konsantrasyonları farklı ısıtma işlemi sonrası konsantrasyonlar ve evaporasyon işlemi belirleyici olmuştur. Pestisit düşük sıcaklıkta daha çok parçalanmış olması Akyıldız ve ark. (2014) da belirttiği üzere chlorpyrifosun kontakt etkili bir pestisit olmasına karşın yüksek sıcaklıkta meyve yüzeyindeki mumsu tabakanın çözünerek meyvenin iç dokusuna geçmesi sonucu pestisit uzaklaştırmanın zorlaşmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Neicheva ve ark. (1993), tetrachlorvinphos, chlorpyrifos, cyhalothrin ve hexythiazox içeren elmalardan üretilen elma pürelerini 12ay  $20 \pm 5^\circ\text{C}$  ve  $4 \pm 1^\circ\text{C}$ ’de depoladıklarında pestisit kalıntıları sırasıyla %36-85 ve %20-70 azalmıştır.

Pestisitlerin kalıcılığı genellikle yarı ömrü (half-life,  $DT_{50}$ ) ile tanımlanır. Bu da orijinal pestisit miktarının yarısına kadar inmesi için gerekli olan süre olarak tanımlanır (Anon., 2015d). Yarılanma ömrünün uzun olması maddenin doğada daha uzun süre kalabilmesi anlamına geldiğinden hareket potansiyelinin yüksek olması demektir. Toprağın nemi, sıcaklık, mevcut oksijen, mikrobiyal nüfus, toprak pH’ı, fotodegradasyon ve diğer faktörler maddenin yarılanma ömrünün değişmesine sebep olabilmektedir (Güvensoy, 2000). Yarılanma ömrü ( $t_{1/2}$ )

başlangıç konsantrasyonunun yarıya düştüğü ( $C/C_0 = 0.5$ ; C: Herhangi bir zamandaki konsantrasyon,  $C_0$ : Başlangıç konsantrasyonu) zaman olarak tanımlanmaktadır (Sağlam, 2008).

OECD (2002) ise yarılanma ömrü (half-life,  $t_{0.5}$ ) bir test maddesinin %50'sinin dönüşmesi için gereken süre şeklinde tanımlamıştır. Burada dönüşüm 1.dereceden kinetik ile ifade edilir ve konsantrasyondan bağımsızdır.  $DT_{50}$  (yok olma süresi 50) bir test maddesinin konsantrasyonunun %50'ye düşmesi için geçen süre olarak tanımlanmış ve bu ifadenin yarılanma ömründen farklı olduğu ve burada dönüşümün 1. dereceden kinetik olmadığı belirtilmiştir. Anon.(2014),  $DT_{50}$ 'nin hesaplanması 1. dereceden kinetik ile yapıldığında  $DT_{50}$ 'nin yarılanma ömrü olarak da kabul edilebileceğini belirtmiştir.

Chlorpyrifos için topraktaki davranış hızı çalışmaları sonucunda hidrolitik stabilite ( $DT_{50}$ ) 72dak ( $pH \leq 7$ ,  $25^\circ C$ ) ve 16 dak ( $pH 9$ ,  $25^\circ C$ ), sudaki fotostabilite ( $DT_{50}$ ) 39.9 gün (doğal gün ışığında doğal nehir suyunda) ve 29.6 gün ( $pH 7$ 'de ve gün ışığında), laboratuvar çalışmalarında  $DT_{50lab}(25^\circ C, \text{aerobik})=11-141$ gün ( $n=11$ ),  $DT_{50lab}(20^\circ C, \text{aerobik}):43-111$  gün ( $n= 4$ , ortalama  $DT_{50} =74$  gün),  $DT_{50lab}(10^\circ C, \text{aerobik})=80$ gün,  $DT_{50lab}(20^\circ C, \text{anaerobik})=39$ gün ( $n=1$ , 11gün olan aerobik  $DT_{50}$  ile benzer koşullar altında), biyolojik bozunma için yapılan çalışmada  $DT_{50}$  (su) 9-21 gün,  $DT_{50}$  (tüm sistem) 22-51 gün, fotolitik bozunması için yapılan çalışmada havada direkt fotoliz 1-2.6 gün verilmiştir. Görüldüğü gibi pestisitlerin parçalanma hızı bulunduğu ortam koşullarına, sıcaklığa göre değişmektedir.

Yüksek  $K_{OW}$  değerine sahip ve yarılanma ömrü uzun pestisitler, hayvanların da yağ dokularında birikim yaparak gıda zincirine dâhil olurlar ve besin zinciri ile biyoakümülyasyonları insan sağlığına daha riskli olur (Ötleş ve Evcil, 2008).

Cengiz (2015) çalışmasında domatesi ısıtma işlemi maruz bırakmış chlorpyrifosun ısıtma işlemi sırasında değişimini araştırmıştır. Pestisit eklenmiş domatesleri farklı zaman aralıklarında (10, 20, 40 ve 60 dak )  $60^\circ C$ ,  $75^\circ C$  ve  $90^\circ C$

sıcaklık kullanarak ısıtıl işlem uygulamıştır. Chlorpyrifos etilin en yüksek 90°C’de 60dak sıcaklık uygulaması sonucu %55.8 azaldığını bulmuştur. Bozunma hızlarını 1. dereceden kinetik modeli ile değerlendirmiştir. Kinetik parametrelerden aktivasyon enerjilerini ( $E_a$ ), sıcaklık katsayılarını, yarılanma ömrünü ( $DT_{50}$ ) ve  $DT_{90}$  (chlorpyrifos etilin başlangıç değerinin %90’ının azalması için geçen süre) değerini hesaplamıştır. Chlorpyrifos etilin sıcaklık ile bozunma hızlarını hesaplaması sonucunda 60°C’deki  $DT_{50}$ =103.59dak,  $DT_{90}$ =344.13dak; 75°C’deki  $DT_{50}$ =82.37dak,  $DT_{90}$ =273.63dak; 90°C’deki  $DT_{50}$ =65.58dak,  $DT_{90}$ =217.84dak bulmuştur. Ortam veya işlem sıcaklık arttıkça pestisit yarılanma ömrünün azaldığı görülmektedir.

Zhang ve ark. (2012) pirinç tarlasında pirinç bitkileri, su ve topraktan chlorpyrifosun bozunması için yarılanma ömrünü sırasıyla 4.28gün, 0.58gün ve 1.35gün olarak raporlamışlardır. Pestisit bulunduğ ortama göre yarılanma ömrünün değiştiği, yüksek  $K_{OW}$  değerine sahip ve polar olmayan ortamlardan daha zor uzaklaştığı bu nedenle yarılanma ömrünün daha fazla olacağı düşünülmektedir.

Fantke ve ark. (2014), açık alanda 20°C’de bitkilere uygulanan 333 aktif maddenin parçalanması için yarılanma ömrünü hesaplamışlar, yarılanma ömürlerini 0.2gün (pyrethrinler) ile 31gün (dalapon) arasında değiştiğini belirtmişler ve chlorpyrifos için yarılanma ömrünü 4.01 gün bulmuşlardır. Ayrıca yarılanma ömrünü hesaplamak için model eşitlikteki pestisit sınıfı, bitki çeşidi, atmosfer koşullarında ve soğukta depolama koşullarındaki bazı katsayıları hesaplamışlardır.

Mansour ve ark. (2018) %48 oranında chlorpyrifos ve %97 oranında chlorpyrifos içeren iki zirai ilaç formülasyonunu 0°C, 54°C ve 72°C de depolayarak depolama koşullarındaki stabilitesini araştırmışlar. Yüksek sıcaklıkta, direkt güneş ışığı altında depolama ve UV-ışınları altında depolamanın chlorpyrifos stabilitesi üzerine düşük sıcaklıkta ve karanlıkta depolamadan daha çok etkili faktörler olduğunu çünkü sıcaklık derecesi veya güneş ışığı ve UV-ışını yoğunluğu, depolama süresi ve pestisit bozunma hızı arasında pozitif bir ilişki

olduğunu bu yüzden pestisit parçalanması üzerine 72°C gibi yüksek sıcaklıkta depolama 54°C'den çok daha etkili olurken, pestisitler düşük sıcaklıkta depolandığında stabilitenin çok yüksek olacağını belirtmişlerdir. En iyi depolama stabilitesinin pestisitlerin UV-ışınlarına maruz kalmadan güneşli yerden çok karanlıkta depolandığında gerçekleşebileceğini belirtmişlerdir.

Mansour ve ark. (2018) çalışmalarında belirttiğine göre düşük sıcaklıkta ve karanlıkta depolama pestisitlerin stabilitesini artırmakta dolayısıyla yarılanma ömrünün uzatmaktadır. Zhang ve ark. (2012) çalışma sonuçlarına göre ise pestisit bulduğu ortam yani meyvenin de yarılanma ömrünü etkilediği görülmektedir. Pestisitlerin meyvede bulunduğu depolama sırasında davranışı ile ilgili çok fazla literatür bulunmamaktadır. Bu durumda farklı ısı işlem görmüş şeftali pürelerinin buzdolabında depolanması sırasında depolama süresi boyunca çok az değişim olması ve depolama süresinin chlorpyrifos değişimi üzerine istatistiksel olarak etkisinin olmaması pestisit düşük sıcaklıktaki stabilitesinin yüksek olması nedeni ile olduğu düşünülmektedir.

Lu ve ark. (2014) sera koşullarında Çin Hardalı, marul, kereviz, kuşkonmaz, marul, patlıcan, biberde yaptıkları çalışmada tüm dünyada yaygın olarak kullanılan bir insektisit olan Chlorpyrifosun kalıntı kinetiğini (hareket tutumu) belirlemek istemişlerdir. Çalışmada, yapraktan Chlorpyrifos uygulamasından 21 gün sonra yapılan ilk hasatta ürünlerin yenilebilir kısımlarındaki kalıntı miktarını patlıcanda 0.01 mg/kg, biberde 0.01 mg/kg, marulda 0.56 mg/kg, çin hardalında 0.97 mg/kg, 14 kuşkonmazda 1.47 mg/kg, kerevizde 3.50 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Chlorpyrifos'un yarılanma ömrünü ise 7.79 (toprak), 2.64 (Biber), 3.90 (kuşkonmaz), 3.92 (marul), 5.81 (çin hardalı), 3.00 (patlıcan) 5.45 (kereviz) gün olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda Chlorpyrifos'un topraktaki ve seçilen altı bitkideki dağılımının farklı olması Chlorpyrifos bozunma sürecinde seçilen bitkilerin yaprak karakteristiklerine son derece bağlı olduğunu bildirmişlerdir.

Çizelge 4.11. Laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantre örneklerinin depolanması sırasında chlorpyrifos içeriğindeki değişimi

| Uygulama        | 0.ay                     | 1.ay                     | 2.ay                     | 3.ay                     | 4.ay                     | 5.ay                     | 6.ay                     |
|-----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <b>75°C/45s</b> | 56.10±4.11 <sup>a</sup>  | 44.47±19.30 <sup>a</sup> | 37.47±17.33 <sup>a</sup> | 56.20±18.77 <sup>a</sup> | 50.74±19.30 <sup>a</sup> | 50.23±2.25 <sup>a</sup>  | 53.74±9.53 <sup>a</sup>  |
| <b>75°C/90s</b> | 41.53±14.03 <sup>a</sup> | 28.43±5.51 <sup>a</sup>  | 27.53±8.31 <sup>a</sup>  | 45.63±13.40 <sup>a</sup> | 40.47±19.30 <sup>a</sup> | 41.97±6.37 <sup>a</sup>  | 45.61±11.47 <sup>a</sup> |
| <b>85°C/45s</b> | 75.60±8.42 <sup>a</sup>  | 55.08±20.49 <sup>a</sup> | 58.70±8.82 <sup>a</sup>  | 69.30±23.83 <sup>a</sup> | 71.13±19.30 <sup>a</sup> | 53.80±14.61 <sup>a</sup> | 59.90±17.90 <sup>a</sup> |
| <b>85°C/90s</b> | 97.90±11.49 <sup>a</sup> | 92.68±12.49 <sup>a</sup> | 83.15±13.17 <sup>a</sup> | 76.10±12.26 <sup>a</sup> | 76.07±19.30 <sup>a</sup> | 76.63±10.38 <sup>a</sup> | 82.50±17.50 <sup>a</sup> |
| <b>90°C/45s</b> | 70.45±16.42 <sup>a</sup> | 57.68±18.01 <sup>a</sup> | 59.40±14.46 <sup>a</sup> | 60.20±20.83 <sup>a</sup> | 58.67±19.30 <sup>a</sup> | 72.27±21.12 <sup>a</sup> | 41.90±7.75 <sup>a</sup>  |
| <b>90°C/90s</b> | 73.98±22.96 <sup>a</sup> | 44.30±8.07 <sup>a</sup>  | 52.28±3.19 <sup>a</sup>  | 51.40±14.05 <sup>a</sup> | 50.07±19.30 <sup>a</sup> | 46.07±7.71 <sup>a</sup>  | 49.37±3.30 <sup>a</sup>  |

İstatistiksel değerlendirmede depolama sırasında meydana gelen değişimler arasındaki farklılıklar aynı satırda farklı harfler ile gösterilmiştir (p<0.05).



Laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantrelerinde cypermethrinin depolama süresince değişimi Çizelge 4.12’de verilmiştir. 75°C’de 45s ve 90s ve 85°C de 90s ısıtma işlemi uygulanan örneklerde 3 aydan itibaren artışlar olurken diğer örneklerde azalmalar olmuştur. Depolama sırasında bildirilen artış ve azalışlar olurken istatistiksel olarak farklılıklar önemli bulunmamıştır. Uygulamalar arasında yapılan istatistiksel değerlendirmede uygulamalar birbirinden farklı bulunmuş olup, en yüksek cypermethrin içeriği 85°C de 90s, en düşük 90°C de 45s ısıtma işlemi uygulanarak depolanan örneklerde bulunmuştur ( $p<0.05$ ).

Zhang ve ark. (2007), kontamine lahanaları 48 saat 4°C’de depoladıklarında önemli bir azalma görmemişler cypermethrin için azalma miktarının %3.1 olduğunu belirtmişlerdir.

Gupta ve ark. (2011), domateste ve toprakta cypermethrin, chlorpyrifos ve profenofos pestisitleri, iki farklı insektisit karışım formülasyonu olan Romet 44 EC (profenofos % 40 + cypermethrin % 5) ve Action 505 EC (chlorpyrifos % 50 + cypermethrin % 5)’ den tavsiye edilen miktarda ( $0.8 - 1 \text{ L saat}^{-1}$ ) ve iki kat dozajla ( $1.6 - 2 \text{ L saat}^{-1}$ ) kullanılarak araştırmayı yürütmüştür. Yarılma değerleri birinci dereceden yayılma kinetiğinden hesaplanmıştır. Romet 44 EC çalışmasında, meyvede cypermethrin kalıntısı 2–3.6 günlük yarılma ömrüyle dağılırken, profenofos kalıntısı 2.2–5.4 günlük yarılma ömrü ile dağılmıştır. Action 505 EC çalışmasında, chlorpyrifos ve cypermethrin kalıntıları meyveden sırayla 2.9–3.3 ve 2.5 –4.8 günlük yarılma zamanlarıyla dağılmıştır.

Fantke ve ark. (2014), açık alanda 20°C’de bitkilere uygulanan pestisit uygulaması sonucunda cypermethrin için yarılma ömrünü 4.24gün bulmuşlardır.

Cypermethrin için toprakta aerobik ortamda bozunumu için  $DT_{50}$  22.1 gün, laboratuvar ortamında 20°C’de  $DT_{50}$  22.1 gün, laboratuvar ortamında 20°C’de  $DT_{90}$  117.7 gün, su-sediment ortamında  $DT_{50}$  17 gün, yalnızca su fazında  $DT_{50}$  3gün verilmiştir (Anon., 2019c).

Çizelge 4.12. Laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantre örneklerinin depolanması sırasında cypemethrin içeriğindeki değişimi

| Uygulama        | 0.ay                    | 1.ay                    | 2.ay                    | 3.ay                     | 4.ay                    | 5.ay                    | 6.ay                    |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>75°C/45s</b> | 20.37±6.14 <sup>a</sup> | 19.90±5.73 <sup>a</sup> | 19.00±3.69 <sup>a</sup> | 20.40±11.16 <sup>a</sup> | 21.73±2.87 <sup>a</sup> | 21.47±1.69 <sup>a</sup> | 23.63±2.14 <sup>a</sup> |
| <b>75°C/90s</b> | 20.46±8.73 <sup>a</sup> | 18.19±7.01 <sup>a</sup> | 16.82±4.31 <sup>a</sup> | 16.19±7.47 <sup>a</sup>  | 21.30±5.67 <sup>a</sup> | 18.22±1.71 <sup>a</sup> | 22.20±3.74 <sup>a</sup> |
| <b>85°C/45s</b> | 23.05±5.90 <sup>a</sup> | 19.65±2.40 <sup>a</sup> | 19.48±1.78 <sup>a</sup> | 25.20±8.77 <sup>a</sup>  | 21.00±1.40 <sup>a</sup> | 17.23±2.29 <sup>a</sup> | 17.57±2.38 <sup>a</sup> |
| <b>85°C/90s</b> | 20.42±5.62 <sup>a</sup> | 19.48±1.31 <sup>a</sup> | 20.12±2.54 <sup>a</sup> | 26.10±8.18 <sup>a</sup>  | 24.43±2.10 <sup>a</sup> | 22.17±5.18 <sup>a</sup> | 25.67±6.36 <sup>a</sup> |
| <b>90°C/45s</b> | 23.27±5.02 <sup>a</sup> | 19.22±1.44 <sup>a</sup> | 14.70±3.20 <sup>a</sup> | 16.20±3.76 <sup>a</sup>  | 16.00±3.01 <sup>a</sup> | 15.07±2.25 <sup>a</sup> | 17.27±2.12 <sup>a</sup> |
| <b>90°C/90s</b> | 20.40±2.05 <sup>a</sup> | 18.99±3.43 <sup>a</sup> | 18.10±4.12 <sup>a</sup> | 24.70±7.85 <sup>a</sup>  | 26.80±1.87 <sup>a</sup> | 21.37±7.38 <sup>a</sup> | 20.91±1.86 <sup>a</sup> |

İstatistiksel değerdendirmede depolama sırasında meydana gelen değışimler arasındaki farklılıklar aynı satırda farklı harfler ile gösterilmiştir (p<0.05).

Çizelge 4.13’de depolama süresince malathiondaki değişim incelendiğinde depolama sırasında azalmalar olmuştur. 75°C’de 45s ve 85°C’de 90s ısıtma işlemi uygulananlarda 4 aydan itibaren önemli azalmalar olmakla birlikte, 85°C’de 45s ve 90°C’de 45s ısıtma işlemi uygulananlarda 5 aydan itibaren önemli azalmalar olduğu tespit edilmiştir ( $p<0.05$ ). Depolama sırasında diğer örneklerde de azalmalar olduğu görülmektedir ancak istatistiksel olarak farklar önemli bulunmamıştır. Uygulamalar arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak incelendiğinde farklar önemsiz olarak değerlendirilmiştir.

Liang ve ark. (2012) ilaçlı salatalıkları 4°C de 48 saat depolama sonunda trichlorfon, dimethoate, dichlorvos, fenitrothion ve chlorpyrifos pestisitlerindeki azalmanın sırasıyla %60.9, %80.4, %83.3, %66.7 ve %70.4 olduğunu; 25°C’ de 48 saat depolama sonunda bu pestisitlerdeki azalmanın da sırasıyla %90.2, % 82.6, 97.6, % 88.9 ve %71.6 olduğunu bulmuşlardır. Görüldüğü gibi ortam sıcaklığı pestisit parçalanmasını hızlandırmıştır. Çalışılan pestisitlerin organofosforlu pestisit olduğu görülmektedir. Malathion da organofosforlu bir pestisit olduğu için Çizelge 4.15’de görüldüğü üzere benzer durum malathionun depolanması sırasında da gözlenmiştir. Pestisit hızla azalması malathionun kontakt etkili olması nedeniyle çabuk parçalandığı ayrıca erime noktasının da çok düşük (-20°C) olmasının parçalanmayı hızlandırdığını düşündürmektedir. Fantke ve ark. (2014), açık alanda 20°C’de bitkilere uygulanan pestisit uygulaması sonucunda malathion için yarılanma ömrünü 2.48 gün bulmuşlardır.

Malathion için toprakta aerobik ortamda bozunumu için  $DT_{50}$  0.17gün, laboratuvar ortamında 20°C’de  $DT_{50}$  0.17 gün, laboratuvar ortamında 20°C’de  $DT_{90}$  0.63 gün, su-sediment fazında  $DT_{50}$  0.4gün yalnızca su fazında  $DT_{50}$  0.4gün verilmiştir (Anon., 2019c).

Malathionun yarılanma ömrünün düşük olması nedeniyle hızlı bir parçalanma olması normal görünmektedir. Bu durum çalışma sonuçlarımızla örtüşmektedir. Çizelge 4.13 incelendiğinde malathion 4°C’de de hızlı parçalandığı görülmektedir.

Çizelge 4.13. Laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantre örneklerinin depolanması sırasında malathion içeriğindeki değişimi

| Uygulama        | 0.ay                     | 1.ay                      | 2.ay                      | 3.ay                      | 4.ay                      | 5.ay                     | 6.ay                     |
|-----------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <b>75°C/45s</b> | 59.18±7.55 <sup>a</sup>  | 43.53±11.92 <sup>ab</sup> | 44.98±12.59 <sup>ab</sup> | 43.37±10.91 <sup>ab</sup> | 33.20±1.04 <sup>b</sup>   | 31.27±13.95 <sup>b</sup> | 27.20±7.63 <sup>b</sup>  |
| <b>75°C/90s</b> | 59.62±31.55 <sup>a</sup> | 61.33±40.20 <sup>a</sup>  | 68.94±23.04 <sup>a</sup>  | 47.40±12.66 <sup>a</sup>  | 36.63±28.55 <sup>a</sup>  | 34.85±31.12 <sup>a</sup> | 14.40±4.69 <sup>a</sup>  |
| <b>85°C/45s</b> | 76.12±10.98 <sup>a</sup> | 73.10±7.90 <sup>a</sup>   | 74.85±41.06 <sup>a</sup>  | 59.75±1.06 <sup>ab</sup>  | 46.00±25.08 <sup>ab</sup> | 25.00±18.00 <sup>b</sup> | 14.00±1.00 <sup>b</sup>  |
| <b>85°C/90s</b> | 53.63±14.22 <sup>a</sup> | 58.52±12.16 <sup>a</sup>  | 57.72±3.68 <sup>a</sup>   | 53.33±2.08 <sup>a</sup>   | 26.57±10.60 <sup>b</sup>  | 16.93±4.91 <sup>b</sup>  | 17.05±1.05 <sup>b</sup>  |
| <b>90°C/45s</b> | 58.50±20.40 <sup>a</sup> | 66.00±12.56 <sup>a</sup>  | 55.38±13.92 <sup>a</sup>  | 56.70±2.45 <sup>a</sup>   | 57.13±23.76 <sup>a</sup>  | 22.04±14.03 <sup>b</sup> | 20.06±7.76 <sup>b</sup>  |
| <b>90°C/90s</b> | 46.15±10.24 <sup>a</sup> | 52.65±8.45 <sup>a</sup>   | 36.05±4.81 <sup>a</sup>   | 31.27±20.86 <sup>a</sup>  | 25.17±21.02 <sup>a</sup>  | 28.53±11.74 <sup>a</sup> | 21.38±15.91 <sup>a</sup> |

İstatistiksel değerlendirmede depolama sırasında meydana gelen değişimler arasındaki farklılıklar aynı satırda farklı harfler ile gösterilmiştir (p<0.05).

Çizelge 4.14’de depolama süresince acetamiprideki değişim incelendiğinde depolama sırasında artış ve azalışlar olmakla birlikte 6.ayda tüm uygulamalarda azalma olmuştur. Depolama sırasındaki uygulamalara göre 85°C’de 90s ısıtma işlemi uygulandıktan sonra konsantre edilip buzdolabı koşullarında saklanan örneklerde azalmalar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Ancak diğer uygulamalarda depolama sırasındaki değişimler arasındaki farklılıklar istatistiksel değerlendirmede önemsiz bulunmuştur. Uygulamalar arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak incelendiğinde 90°C’de 90s ısıtma işlemi uygulandıktan sonra konsantre edilen örneklerde en yüksek miktarda acetamiprid saptanmıştır. Bunu 85°C’de 90s ısıtma işlemi uygulanan örnekler takip etmiştir. En düşük acetamiprid içeriği 75°C de 90s ısıtma işlemi uygulandıktan sonra konsantre olarak depolanan örneklerde bulunmuştur.

Hala ve ark. (2016), %25 acetamiprid içeren ilaç formülasyonunu 54°C’de depolanması sırasında farklı zaman aralıklarında (0, 7, 14, 21gün) depolama stabilitesini ve bozunumunu incelemişler ve 7gün sonunda %0.30, 14gün sonra %1.2 ve 21 gün sonra %4.97 kayıp olduğunu, acetamipridin çok düşük bir parçalanma hızı gösterdiğini, acetamipridin de bu grupta olduğu çoğu neonikotinoidlerin suda çözündüklerini ve çevrede yavaş parçalandıklarını bu yüzden gelişirken bitkileri koruyabildiklerini belirtmişlerdir.

Fantke ve ark. (2014), açık alanda 20°C’de bitkilere uygulanan pestisit uygulaması sonucunda acetamiprid için yarılanma ömrünü 5.69gün bulmuşlardır. Bu çalışmaya göre sistemik pestisitlerin yarılanma ömrü daha uzun olmaktadır.

Acetamiprid için toprakta aerobik ortamda bozunumu için  $DT_{50}$  1.6gün, laboratuvar ortamında 20°C’de  $DT_{50}$  1.6 gün, laboratuvar ortamında 20°C’de  $DT_{90}$  8.8 gün, yalnızca su fazında  $DT_{50}$  4.7gün verilmiştir (Anon., 2019c)

Çizelge 4.14. Laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantre örneklerinin depolanması sırasında acetamiprid içeriğindeki değışimi

| Uygulama        | 0.ay                     | 1.ay                     | 2.ay                    | 3.ay                     | 4.ay                     | 5.ay                    | 6.ay                     |
|-----------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| <b>75°C/45s</b> | 175.0±45.5 <sup>a</sup>  | 155.3±38.7 <sup>a</sup>  | 177.0±46.5 <sup>a</sup> | 194.7±48.2 <sup>a</sup>  | 187.3±46.9 <sup>a</sup>  | 167.0±21.5 <sup>a</sup> | 159.0±21.8 <sup>a</sup>  |
| <b>75°C/90s</b> | 164.4±97.1 <sup>a</sup>  | 124.0±97.5 <sup>a</sup>  | 128.4±79.8 <sup>a</sup> | 156.7±103.5 <sup>a</sup> | 163.7±92.1 <sup>a</sup>  | 144.0±44.0 <sup>a</sup> | 136.1±71.8 <sup>a</sup>  |
| <b>85°C/45s</b> | 180.0±23.1 <sup>a</sup>  | 156.7±11.01              | 179.0±13.1 <sup>a</sup> | 167.3±34.1 <sup>a</sup>  | 172.7±26.5 <sup>a</sup>  | 157.5±38.5 <sup>a</sup> | 131.7±63.01 <sup>a</sup> |
| <b>85°C/90s</b> | 191.3±9.0 <sup>abc</sup> | 169.3±9.07 <sup>bc</sup> | 214.0±11.3 <sup>a</sup> | 202.3±3.8 <sup>ab</sup>  | 189.0±5.3 <sup>abc</sup> | 162.3±34.9 <sup>c</sup> | 165.3±32.1 <sup>c</sup>  |
| <b>90°C/45s</b> | 160.7±22.3 <sup>a</sup>  | 169.7±28.4 <sup>a</sup>  | 183.0±22.3 <sup>a</sup> | 180.0±41.7 <sup>a</sup>  | 186.3±27.1 <sup>a</sup>  | 166.3±14.8 <sup>a</sup> | 158.7±51.2 <sup>a</sup>  |
| <b>90°C/90s</b> | 243.3±66.0 <sup>a</sup>  | 227.7±57.9 <sup>a</sup>  | 250.0±63.5 <sup>a</sup> | 234.7±60.4 <sup>a</sup>  | 203.3±30.5 <sup>a</sup>  | 159.3±91.5 <sup>a</sup> | 141.5±39.5 <sup>a</sup>  |

İstatistiksel değeriendirilmede depolama sırasında meydana gelen değışimler arasındaki farklılıklar aynı satırda farklı harfler ile gösterilmiştir (p<0.05).

Laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantrelerinde carbendazim depolama süresince değişimi Çizelge 4.15’de verilmiştir. Carbendazim içeriğinde depolama süresince tüm uygulamalarda azalmalar olmuştur. Depolama sırasındaki azalmalarda istatistiksel olarak farklı bulunanlar 85°C’de 45s, 85°C’de 90s ve 90°C’de 90s ısıtma işlemi uygulanan örneklerde olmuştur ( $p<0.05$ ). Uygulamalar arasında yapılan istatistiksel değerlendirmede uygulamalar birbirinden farklı bulunmamıştır.

Fantke ve ark. (2014), açık alanda 20°C’de bitkilere uygulanan pestisit uygulaması sonucunda carbendazim için yarılanma ömrünü 5.79 gün bulmuşlardır.

Carbendazim için toprakta aerobik ortamda bozunumu için  $DT_{50}$  40gün, laboratuvar ortamında 20°C’de  $DT_{50}$  34.3 gün, laboratuvar ortamında 20°C’de  $DT_{90}$  132.5 gün, su-sediment fazında  $DT_{50}$  33.7gün yalnızca su fazında  $DT_{50}$  7.9gün verilmiştir (Anon., 2019c). Su fazı dışındaki ortamdaki diğer parçacıklar pestisit parçalanmasını geciktirmektedir.

Çizelge 4.15’de depolamanın 4. ayından sonra carbendazim miktarı azalmaktadır. Bu azalmaların net olarak görülmesi şeftali ağaçlarına ilaçların uygulanması sonrası bekleme sürelerinin farklılık göstermesi nedeniyle konsantre şeftali püresindeki carbendazim konsantrasyonunun diğer pestisitlere göre yüksek olması nedeniyle azalmanın daha çok olmasından olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.15. Laboratuvarda üretilen şeffali püre konsantre örneklerinin depolanması sırasında carbendazim içeriğindeki değişimi

| Uygulama        | 0.ay                       | 1.ay                      | 2.ay                       | 3.ay                       | 4.ay                       | 5.ay                        | 6.ay                      |
|-----------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| <b>75°C/45s</b> | 1915.0±750.9 <sup>a</sup>  | 1728.3±703.9 <sup>a</sup> | 1973.3±683.1 <sup>a</sup>  | 2170.0±410.1 <sup>a</sup>  | 1536.7±585.9 <sup>a</sup>  | 1139.3±528.2 <sup>a</sup>   | 1300.0±373.2 <sup>a</sup> |
| <b>75°C/90s</b> | 2090.0±693.3 <sup>a</sup>  | 1871.7±964.4 <sup>a</sup> | 1795.0±595.3 <sup>a</sup>  | 1950.0±449.8 <sup>a</sup>  | 1716.7±566.9 <sup>a</sup>  | 1067.0±505.2 <sup>a</sup>   | 1140.0±130.0 <sup>a</sup> |
| <b>85°C/45s</b> | 1808.3±258.0 <sup>a</sup>  | 1668.3±213.6 <sup>a</sup> | 1786.7±329.3 <sup>a</sup>  | 1805.3±453.1 <sup>a</sup>  | 1336.7±260.8 <sup>ab</sup> | 1068.0±513.7 <sup>bc</sup>  | 791.0±101.0 <sup>c</sup>  |
| <b>85°C/90s</b> | 1875.0±104.0 <sup>b</sup>  | 1793.3±25.7 <sup>b</sup>  | 2073.3±57.9 <sup>ab</sup>  | 2320.0±60.8 <sup>a</sup>   | 1311.3±318.5 <sup>c</sup>  | 992.3±469.2 <sup>c</sup>    | 1113.0±190.5 <sup>c</sup> |
| <b>90°C/45s</b> | 1796.7±145.5 <sup>a</sup>  | 2045.0±91.2 <sup>a</sup>  | 1705.0±383.11              | 1900.0±495.7 <sup>a</sup>  | 1560.0±170.9 <sup>a</sup>  | 1440.0±682.6 <sup>a</sup>   | 1486.7±364.6 <sup>a</sup> |
| <b>90°C/90s</b> | 1968.3±230.1 <sup>ab</sup> | 2085.0±218.6 <sup>a</sup> | 1718.3±389.0 <sup>ab</sup> | 1913.3±641.3 <sup>ab</sup> | 1370.7±122.4 <sup>bc</sup> | 1406.7±712.1 <sup>abc</sup> | 799.0±291.0 <sup>c</sup>  |

İstatistiksel değerdendirme depolama sırasında meydana gelen değışimler arasındaki farklılıklar aynı satırda farklı harfler ile gösterilmiştir (p<0.05).



Laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantrelerinde penconazolün depolama süresince değişimi Çizelge 4.16'da verilmiştir. Penconazole içeriğinde depolama süresince tüm uygulamalarda azalmalar olmuştur ancak 90°C'de 90s örnekleri hariç istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. Bu uygulamada farklar önemli bulursa da yorumlanabilir bir sonuç olarak düşünülmemiştir. Genel olarak 6. aydaki azalma daha fazla olmuştur. Uygulamalar arasında yapılan istatistiksel değerlendirmede de uygulamalar arasındaki farklar önemli bulunmamıştır.

Fantke ve ark. (2014), açık alanda 20°C'de bitkilere uygulanan pestisit uygulaması sonucunda penconazole için yarılanma ömrünü 8.06 gün bulmuşlardır. Penconazole için toprakta aerobik ortamda bozunumu için  $DT_{50}$  117gün, laboratuvar ortamında 20°C'de  $DT_{50}$  117 gün, laboratuvar ortamında 20°C'de  $DT_{90}$  0.63 gün, su-sediment fazında  $DT_{50}$  853gün yalnızca su fazında  $DT_{50}$  2gün verilmiştir (Anon., 2019c).

Penconazole için yarılanma ömrü çalışmada kullanılan diğer pestisitlere göre çok yüksek olduğu görülmektedir. Yarılanma ömrünün yüksek olması penconazolün uzun sürede parçalandığını göstermektedir. Penconazole erime noktası yüksek (60.3°C) ve sistemik bir pestisittir bu nedenle onu bulunduğu ortamdan uzaklaştırmak zordur. Bu durum da parçalanmasını ve miktarının azalmasını geciktirmektedir. 6. ayda azalmaya başlaması, ortam sıcaklığı, şeftali dokusu ve ortamdaki konsantrasyonuna bağlı olarak görülmüş olabilir.

Çizelge 4.16. Laboratuvarda üretilen şeffali püre konsantre örneklerinin depolanması sırasında penconazole içeriğindeki değişimi

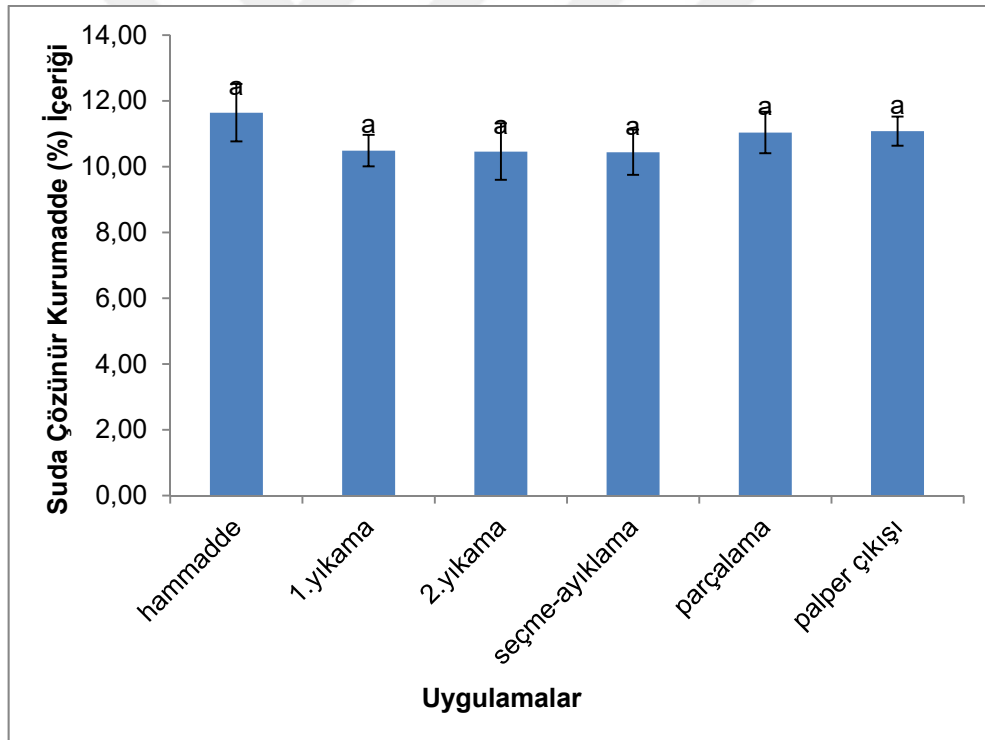
| Uygulama        | 0.ay                     | 1.ay                    | 2.ay                     | 3.ay                    | 4.ay                    | 5.ay                     | 6.ay                    |
|-----------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| <b>75°C/45s</b> | 17.38±3.41 <sup>a</sup>  | 14.90±2.72 <sup>a</sup> | 14.15±1.86 <sup>a</sup>  | 17.33±3.79 <sup>a</sup> | 19.53±5.31 <sup>a</sup> | 18.90±2.76 <sup>a</sup>  | 12.93±1.80 <sup>a</sup> |
| <b>75°C/90s</b> | 16.69±7.68 <sup>a</sup>  | 13.52±4.91 <sup>a</sup> | 14.63±3.09 <sup>a</sup>  | 16.63±4.79 <sup>a</sup> | 17.33±8.70 <sup>a</sup> | 17.03±5.35 <sup>a</sup>  | 9.07±1.17 <sup>a</sup>  |
| <b>85°C/45s</b> | 17.97±4.67 <sup>a</sup>  | 15.45±1.10 <sup>a</sup> | 16.48±3.18 <sup>a</sup>  | 15.45±6.86 <sup>a</sup> | 16.75±7.03 <sup>a</sup> | 15.67±3.60 <sup>a</sup>  | 10.83±1.31 <sup>a</sup> |
| <b>85°C/90s</b> | 18.97±6.32 <sup>a</sup>  | 17.51±1.14 <sup>a</sup> | 17.42±2.74 <sup>a</sup>  | 15.80±4.22 <sup>a</sup> | 16.31±7.82 <sup>a</sup> | 18.33±1.31 <sup>a</sup>  | 15.47±0.85 <sup>a</sup> |
| <b>90°C/45s</b> | 17.83±3.91 <sup>a</sup>  | 15.31±4.46 <sup>a</sup> | 15.74±3.27 <sup>a</sup>  | 17.63±0.90 <sup>a</sup> | 21.97±6.33 <sup>a</sup> | 18.70±0.89 <sup>a</sup>  | 11.75±5.70 <sup>a</sup> |
| <b>90°C/90s</b> | 20.13±0.72 <sup>ab</sup> | 17.82±2.04 <sup>b</sup> | 20.88±0.10 <sup>ab</sup> | 17.23±2.75 <sup>b</sup> | 22.77±4.57 <sup>a</sup> | 19.57±1.76 <sup>ab</sup> | 11.93±0.60 <sup>c</sup> |

İstatistiksel değerlendirmede depolama sırasında meydana gelen değişimler arasındaki farklılıklar aynı satırda farklı harfler ile gösterilmiştir (p<0.05).

### 4.3. Kimyasal Analizler

#### 4.3.1. Suda Çözünür Kurumadde İçeriği

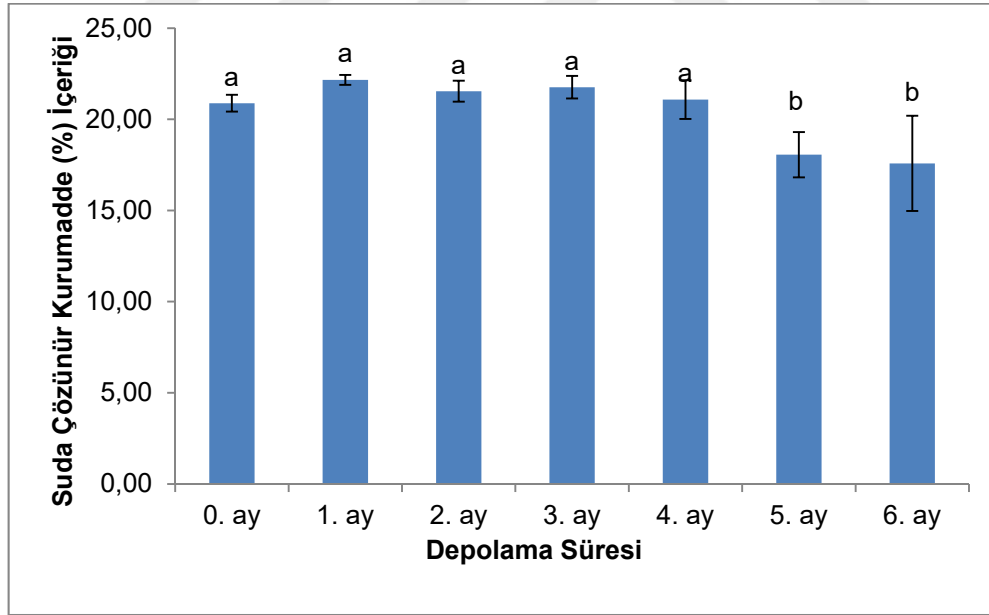
İşletmeden şeftali püresi üretimi aşamalarından 5 defa alınan örneklerin ortalama suda çözünür kurumadde içerikleri (%) Şekil 4.16’da verilmiştir. Üretim sırasında örneklerin suda çözünür kurumadde içerikleri hammaddenin %11.64, 1. yıkama sonrası %10.49, 2. yıkama sonrası %10.46, seçme-ayıklama sonrası %10.44, parçalama sonrası %11.04, palper çıkışı sonrası %11.08 olarak bulunmuş ve örneklerin suda çözünür kurumadde içerikleri %10.44-11.64 arasında değişmiştir. İşlem aşamalarında suda çözünür kurumadde içeriğinde istatistiksel olarak bir fark görülmemiştir.



Şekil.4.16. İşletmede şeftali püre üretimi aşamalarında alınan örneklerin suda çözünür kurumadde içerikleri (%)

❖ İstatistiksel değerlendirmede uygulamalar arasındaki farklılıklar farklı harfler ile gösterilmiştir ( $p < 0.05$ ).

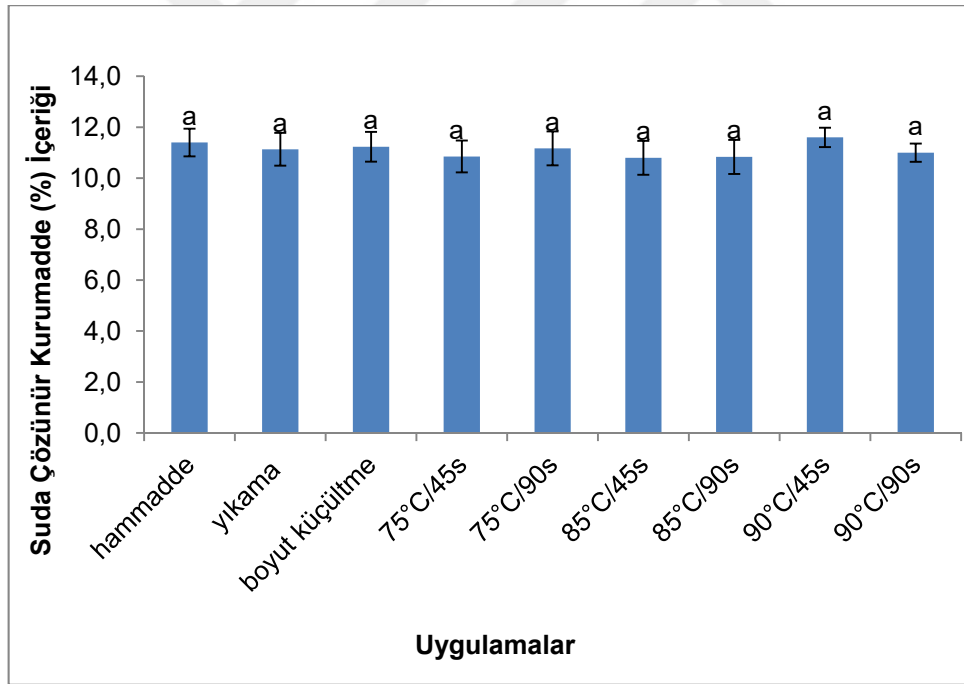
İşletmeden üretim sırasında alınan 5 şeftali püre konsantresi örneğinin depolanması sırasında ortalama suda çözünür kurumadde içerikleri Şekil 4.17’de verilmiştir. Örneklerin suda çözünür kurumadde içeriği konsantrasyon aşaması sonrası yani depolamanın 0. ayında %20.88, depolamadan 1 ay sonra %22.16, 2 ay sonra %21.54, 3 ay sonra %21.76, 4 ay sonra %21.08, 5 ay sonra %18.06, 6 ay sonra %17.58 olarak bulunmuştur. 4 ay boyunca buzdolabı sıcaklığında depolama süresinin suda çözünür kurumadde içeriğini istatistiksel olarak etkilemediği, 5. ve 6. aylarda etkilediği görülmüştür. 5. ve 6. aylarda örnekler fermentasyon ile bozulmaya başlamış ve küflenmeler görülmüş ancak pestisitlerdeki değişimin incelenmesi çalışmanın amacı olduğu için analizlere devam edilmiştir. Fermentasyonun başlaması nedeniyle suda çözünür kurumadde içeriği 0. aydaki değere göre 5. ayda %13.50, 6. ayda %15.80 azalarak düşmüştür. Suda çözünür kurumadde içeriğindeki değişim istatistiksel olarak da önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ).



Şekil.4.17. İşletmeden alınan şeftali püre konsantresi örneklerinin depolanması sırasında suda çözünür kurumadde içerikleri (%)

- ❖ İstatistiksel değerlendirmede depolama sırasında meydana gelen değişimler arasındaki farklılıklar farklı harfler ile gösterilmiştir ( $p<0.05$ ).

Laboratuvarda üretilen şeftali püre üretimi aşamalarından alınan örneklerin ortalama suda çözünür kurumadde içerikleri (%) Şekil 4.18’de verilmiştir. Örneklerin suda çözünür kurumadde içeriği hammaddenin %11.4, yıkama sonrası %11.1, boyut küçültme (palper) sonrası %11.2, 75°C/45s (75°C’de 45s ısıtma işlem uygulaması) uygulamasından sonra %10.8, 75°C/90s (75°C’de 90s ısıtma işlem uygulaması) uygulamasından sonra %11.2, 85°C/45s (85°C’de 45s ısıtma işlem uygulaması) uygulamasından sonra %10.8, 85°C/90s (85°C’de 90s ısıtma işlem uygulaması) uygulamasından sonra %10.8, 90°C/45s (90°C’de 45s ısıtma işlem uygulaması) uygulamasından sonra %11.6, 90°C/90s (90°C’de 90s ısıtma işlem uygulaması) uygulamasından sonra %11.0 bulunmuş ve örneklerin suda çözünür kurumadde içerikleri %10.8-11.6 arasında değişmiştir. İşlem aşamalarında suda çözünür kurumadde içeriğinde istatistiksel olarak bir fark görülmemiştir.



Şekil.4.18. Laboratuvarda şeftali püre üretimi aşamalarından alınan örneklerin suda çözünür kurumadde içerikleri (%)

❖ İstatistiksel değerlendirmede uygulamalar arasındaki farklılıklar farklı harfler ile gösterilmiştir ( $p < 0.05$ ).

Laboratuvarda her bir ısıtım işlem uygulamasından 3 tekrerrör olarak üretilen şeftali püre konsantrelerinin depolanması sırasında ortalama suda çözünür kurumadde içerikleri (%) Çizelge 4.17’de verilmiştir. Şeftali püreleri 75°C/45s ısıtım işlem uygulamasından sonra %16.77, 75°C/90s ısıtım işlem uygulamasından sonra %18.57, 85°C/45s ısıtım işlem uygulamasından sonra %17.03, 85°C/90s ısıtım işlem uygulamasından sonra %17.03, 90°C/45s ısıtım işlem uygulamasından sonra %16.70, 90°C/90s ısıtım işlem uygulamasından sonra %17.80 suda çözünür kurumadde içeriğine kadar konsantre edilebilmiştir. Isıtım işlem görmüş şeftali püre konsantre örneklerinin buzdolabında 6 ay depolanması sırasında suda çözünür kurumadde içerikleri; 75°C/45s ısıtım işlem uygulaması görmüş şeftali püre konsantrelerinin %15.90-16.77, 75°C/90s ısıtım işlem uygulaması görmüş şeftali püre konsantrelerinin %17.87-18.70, 85°C/45s ısıtım işlem uygulaması görmüş şeftali püre konsantrelerinin %13.53-17.67, 85°C/90s ısıtım işlem uygulaması görmüş şeftali püre konsantrelerinin %13.20-17.63, 90°C/45s ısıtım işlem uygulaması görmüş şeftali püre konsantrelerinin %14.47-18.03, 90°C/90s ısıtım işlem uygulaması görmüş şeftali püre konsantrelerinin %14.40-17.80 arasında değişmiştir. 5. ve 6. aylarda suda çözünür kurumadde içeriği azalmıştır. 5. ve 6. ay örneklerinde fermentasyonun başlaması ile küflenme görülmüş ve buna istinaden suda çözülebilir kurumadde içeriklerinde düşme görülmüştür. Son aylarda küflenme görülse de esas amacımızın pestisit miktarındaki değişimi gözlemlemek olduğu için pestisit analizleri ile birlikte kimyasal analizlere de devam edilmiştir. İstatistiksel olarak 90°C/90s uygulaması dışında diğer ısıtım işlemlerden sonra şeftali püre konsantrelerinin depolanması sırasında çözünür kurumadde miktarının depolama süresinden etkilenmediği görülmüştür. 90°C/90s uygulaması konsantresinin çözünür kurumadde içeriği üzerine, depolama süresinin etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ( $p<0.05$ ). Bu örnekte bozulmanın nedeni bir bulaşı sonucu daha erken başladığı düşünülmüştür. 5. ve 6. aylarda örneklerde yavaş yavaş küflenme başlaması nedeniyle suda çözülebilir kurumadde içeriğinin etkilendiği düşünülmektedir.

Çizelge 4.17. Laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantresi örneklerinin depolanması sırasında suda çözünür kurumadde içerikleri (%)

| Uygulama | 0.ay                    | 1.ay                     | 2.ay                     | 3.ay                    | 4.ay                     | 5.ay                     | 6.ay                    |
|----------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 75°C/45s | 16.77±1.10 <sup>a</sup> | 16.53±0.29 <sup>a</sup>  | 16.03±1.21 <sup>a</sup>  | 16.53±0.58 <sup>a</sup> | 15.93±1.14 <sup>a</sup>  | 15.90±0.70 <sup>a</sup>  | 16.43±1.17 <sup>a</sup> |
| 75°C/90s | 18.57±0.85 <sup>a</sup> | 18.40±1.67 <sup>a</sup>  | 17.97±1.23 <sup>a</sup>  | 18.70±1.41 <sup>a</sup> | 17.87±1.24 <sup>a</sup>  | 18.43±0.32 <sup>a</sup>  | 17.93±0.64 <sup>a</sup> |
| 85°C/45s | 17.03±0.71 <sup>a</sup> | 17.67±0.38 <sup>a</sup>  | 16.37±1.50 <sup>a</sup>  | 16.67±3.23 <sup>a</sup> | 16.90±0.20 <sup>a</sup>  | 14.93±2.028 <sup>a</sup> | 13.53±1.15 <sup>a</sup> |
| 85°C/90s | 17.03±0.67 <sup>a</sup> | 17.17±0.49 <sup>a</sup>  | 17.10±1.04 <sup>a</sup>  | 17.63±1.50 <sup>a</sup> | 16.30±1.30 <sup>ab</sup> | 15.03±0.91 <sup>b</sup>  | 13.20±0.00 <sup>b</sup> |
| 90°C/45s | 16.70±2.12 <sup>a</sup> | 18.00±0.69 <sup>a</sup>  | 17.57±2.10 <sup>a</sup>  | 17.30±1.92 <sup>a</sup> | 18.03±1.99 <sup>a</sup>  | 17.10±3.65 <sup>a</sup>  | 14.47±2.06 <sup>a</sup> |
| 90°C/90s | 17.80±1.01 <sup>a</sup> | 17.37±0.75 <sup>ab</sup> | 15.77±0.51 <sup>bc</sup> | 15.40±1.06 <sup>c</sup> | 15.63±1.01 <sup>c</sup>  | 14.43±0.29 <sup>c</sup>  | 14.40±1.37 <sup>c</sup> |

İstatistiksel değerlendirmede depolama sırasında meydana gelen değişimler arasındaki farklılıklar aynı satırda farklı harfler ile gösterilmiştir (p<0.05).

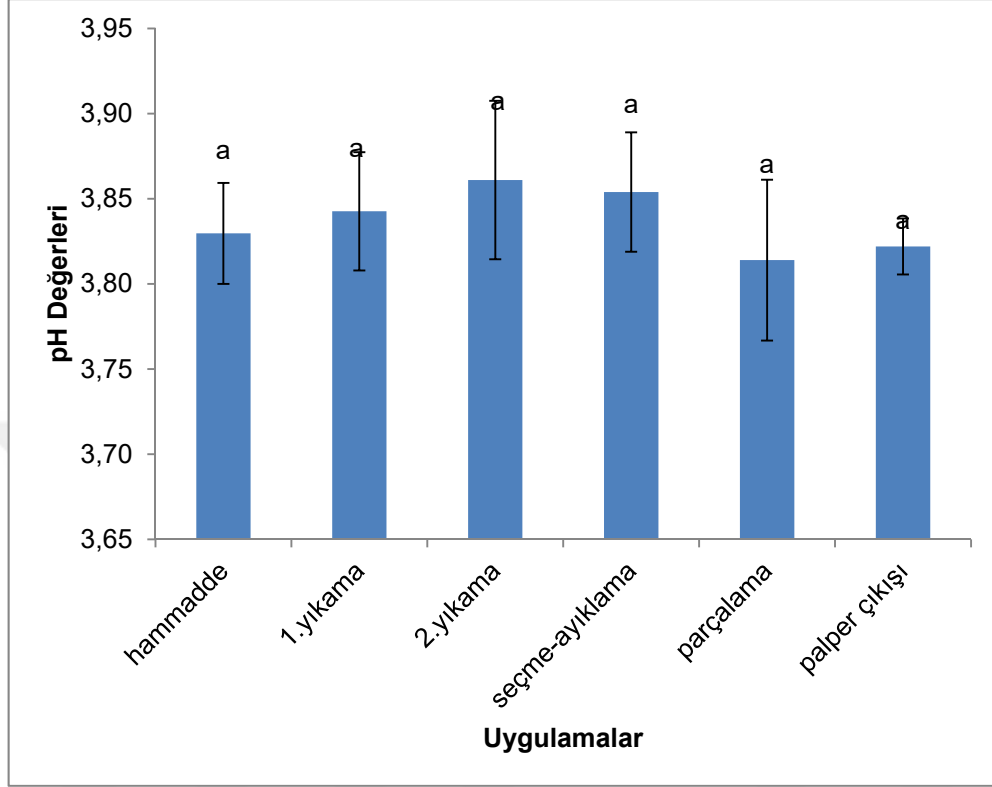
Gür ve Pırlak (2011), farklı çeşit şeftalilerin suda çözünür kurumadde düzeyini %10.68-16.60 arasında belirlemişlerdir. İkinci ve Bolat (2016), GAP Bölgesindeki bazı şeftalilerin (11 çeşit) bazı özelliklerini belirlemişler ve SÇKM içeriklerini %14.10-19.5 arasında bulmuşlardır. Altay (2016), çalışmasında araştırmanın 1. yılında şeftalilerin SÇKM içeriğini %9.5-17.5, 2.yılında %8.9-15.2 bulmuştur. Küçük (2015), araştırdıkları şeftalilerin SÇKM içeriğini %5.50-13.30 olarak belirlemişlerdir. Mert (2012 ), şeftali püre konsantresi üretiminin değişik aşamalarında aldığı örneklerde briks değerini meyvede 10.6, mayşede 9.2, palperden sonraki aşamada 10.1, evaporasyondan sonra 20.9, dolum esnasında 20.6 olarak bulmuştur. Yılmaz (2004), tüysüz beyaz şeftali tiplerinin SÇKM içeriklerinin %8.5-14.40 arasında değiştiğini ve ortalama %12.07 olduğunu belirtmiştir. Bakır ve ark. (2007), Adana, Mersin'in merkez ve 4 farklı bölgesinden şeftalilerin toplam çözünebilir katı madde miktarlarını(°brix) Adana'da 9.33-12.47, mersin ve diğer bölgelerinde 9.78-11.43 arasında bulmuşlardır.

İşletmeden şeftali püre konsantresi üretimi aşamalarından alınan örneklerin ortalama suda çözünür kurumadde içerikleri ( %10.44-11.64) ile laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantresi üretimi aşamalarından alınan örneklerin ortalama suda çözünür kurumadde içerikleri (%10.8-11.6)'nin birbirine ve yapılan çalışmalarda verilen değerlere yakın olduğu görülmektedir.

#### 4.3.2. pH Değerleri

İşletmeden şeftali püre üretimi aşamalarından 5 tekerrürlü olarak alınan örneklerin ortalama pH değerleri Şekil 4.19'da verilmiştir. Örneklerin pH değeri hammaddede 3.83, 1. yıkama sonrası 3.84, 2. yıkama sonrası 3.86, seçme-ayıklama sonrası 3.85, parçalama sonrası 3.81, palper çıkışı sonrası 3.82 olarak bulunmuş ve örneklerin pH değerleri 3.81-3.86 arasında değişmiştir. İşlem aşamalarında pH değerlerinde istatistiksel olarak bir fark görülmemiştir.

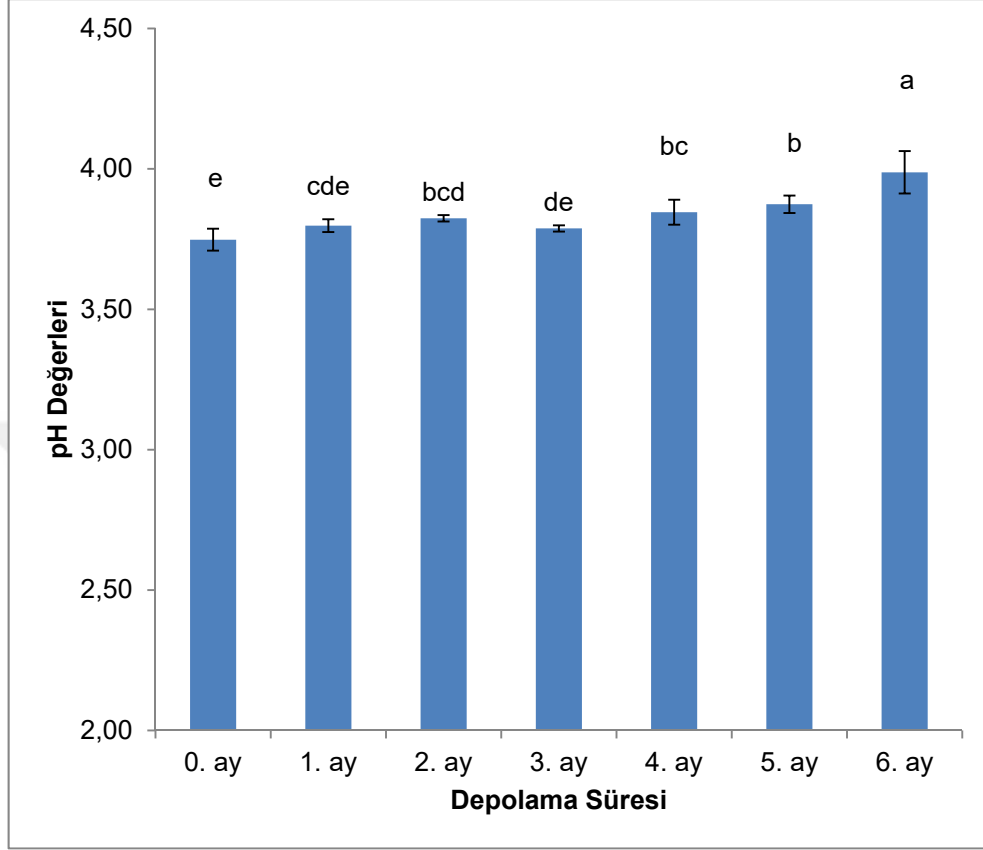




Şekil.4.19. İşletmede şeftali püre üretimi aşamasından alınan örneklerin pH değerleri

❖ İstatistiksel değerlendirmede uygulamalar arasındaki farklılıklar farklı harfler ile gösterilmiştir ( $p < 0.05$ ).

İşletmeden alınan 5 şeftali püre konsantresi örneğinin depolanması sırasında pH değerleri Şekil 4.20’de verilmiştir. Örneklerin pH değeri depolamanın 0. ayında 3.75, depolamadan 1 ay sonra 3.80, 2 ay sonra 3.82, 3 ay sonra 3.79, 4 ay sonra 3.85, 5 ay sonra 3.87, 6 ay sonra 3.99 olarak hesaplanmış ve depolama boyunca pH değerleri 3.75-3.99 arasında değişmiştir. İstatistiksel olarak bakıldığında depolama süresinin pH değerlerinin değişimi üzerine etkili olduğu görülmüştür ( $p < 0.05$ ).

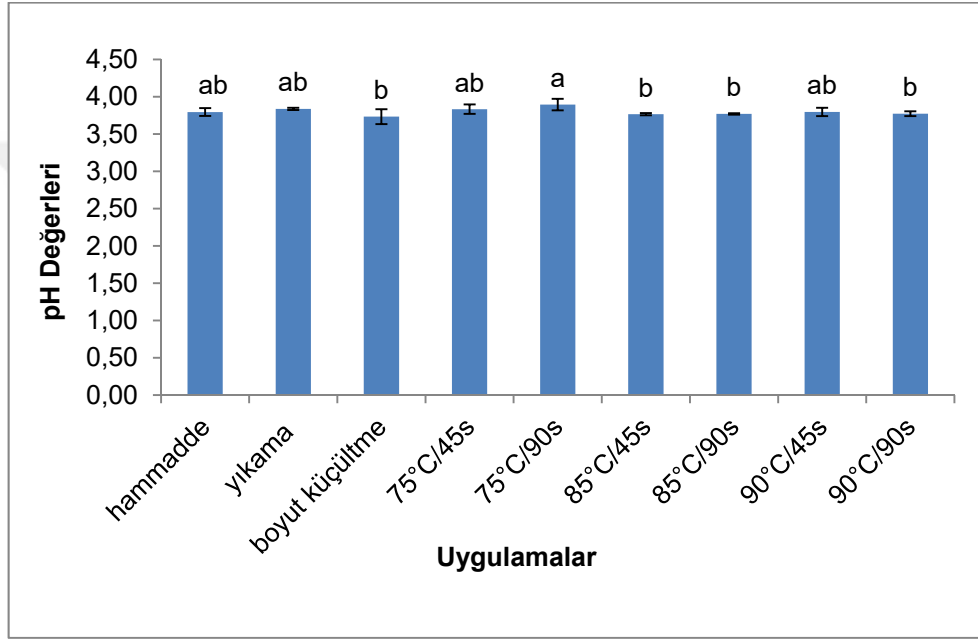


Şekil.4.20. İşletmeden alınan şeftali püre konsantresi örneklerinin depolanması sırasında pH değerleri

❖ İstatistiksel değerlendirmede depolama sırasında meydana gelen değişimler arasındaki farklılıklar farklı harfler ile gösterilmiştir ( $p < 0.05$ ).

Laboratuvarda şeftali püre üretimi aşamalarından alınan örneklerin ortalama pH değerleri Şekil 4.21’de verilmiştir. Örneklerin pH değeri hammaddenin 3.80, yıkama sonrası 3.84, boyut küçültme (palper) sonrası 3.73, 75°C/45s (75°C’de 45s ısıtma işlemi uygulaması) uygulamasından sonra 3.83, 75°C/90s (75°C’de 90s ısıtma işlemi uygulaması) uygulamasından sonra 3.90, 85°C/45s (85°C’de 45s ısıtma işlemi uygulaması) uygulamasından sonra 3.77, 85°C/90s (85°C’de 90s ısıtma işlemi uygulaması) uygulamasından sonra 3.77, 90°C/45s (90°C’de 45s ısıtma işlemi uygulaması) uygulamasından sonra 3.80,

90°C/90s (90°C’de 90s ısıtım işlem uygulaması) uygulamasından sonra 3.77 bulunmuş ve örneklerin pH değerleri 3.77-3.90 arasında değişmiştir. İstatistiksel olarak değerlendirildiğinde pH üzerinde uygulamaların etkisi istatistiksel olarak önemli ( $p<0.05$ ) görülse de yorumlanabilir bir farklılık olarak değerlendirilememiştir.



Şekil.4.21. Laboratuvarıda şeftali püre üretimi aşamalarından alınan örneklerin pH değerleri

❖ İstatistiksel değerlendirmede uygulamalar arasındaki farklılıklar farklı harfler ile gösterilmiştir ( $p<0.05$ ).

Laboratuvarıda üretilen şeftali püre konsantrelerinin depolanması sırasında ortalama pH değerleri Çizelge 4. 18’de verilmiştir. Şeftali püre konsantrelerinin pH değerleri 75°C/45s ısıtım işlem uygulamasından sonra 3.75, 75°C/90s ısıtım işlem uygulamasından sonra 3.67, 85°C/45s ısıtım işlem uygulamasından sonra 3.75, 85°C/90s ısıtım işlem uygulamasından sonra 3.75, 90°C/45s ısıtım işlem uygulamasından sonra 3.71, 90°C/90s ısıtım işlem uygulamasından sonra 3.73 olarak belirlenmiştir. Isıtım işlem görmüş şeftali püre konsantre örneklerinin buzdolabında 6

ay depolanması sırasında pH değerleri; 75°C/45s ısıtma işlem uygulaması görmüş şeftali püre konsantrelerinin 3.65-3.77, 75°C/90s ısıtma işlem uygulaması görmüş şeftali püre konsantrelerinin 3.60-3.71, 85°C/45s ısıtma işlem uygulaması görmüş şeftali püre konsantrelerinin 3.60-3.78, 85°C/90s ısıtma işlem uygulaması görmüş şeftali püre konsantrelerinin 3.54-3.76, 90°C/45s ısıtma işlem uygulaması görmüş şeftali püre konsantrelerinin 3.67-3.94, 90°C/90s ısıtma işlem uygulaması görmüş şeftali püre konsantrelerinin 3.67-3.87 arasında değişmiştir. 75°C/45s, 85°C/90s ve 90°C/90s konsantre örneklerinin depolanması sırasında pH değişimi üzerine istatistiki olarak depolama süresinin bir etkisinin olmadığı görülmüştür. 75°C/90s, 85°C/45s ve 90°C/45s örneklerinde depolama süresinin pH değişimi üzerine etkili olduğu görülmüştür ( $p < 0.05$ ). pH ölçümü sırasında analist hatası, cihazın okuma süresi bekleme, ortam sıcaklığı sonucu etkileyebileceğinden, pH aralığının dar olmasından dolayı çok az ortalama değerden sapma istatistiki farklılık olarak göze çarpabilir.

Gür ve Pırlak (2011), farklı çeşit şeftalilerin pH değerlerini araştırmışlar ve 3.4-4.1 arasında belirlemişlerdir. Yalçınkaya ve ark. (2012), şeftali silajlarının pH düzeyini 3.84 bulmuşlardır. Küçük (2015), araştırdıkları şeftalilerin pH içeriğini 3.84-4.80 olarak belirlemişlerdir. Mert (2012), şeftali püre konsantresi üretiminin değişik aşamalarında aldığı örneklerde pH değerini meyvede 3.1, mayşede 3.32, palperden sonraki aşamada 3.27, evaporasyondan sonra 3.35, dolum esnasında 3.38 olarak bulmuştur. Bakır ve ark. (2007), Adana, Mersin'in merkez ve 4 farklı bölgesinden şeftalilerin pH değerlerini Adana'da 3.57-3.79, Mersin ve diğer bölgelerinde 3.55-3.88 arasında bulmuşlar.

İşletmeden şeftali püre konsantresi üretimi aşamalarından alınan örneklerin ortalama pH değerleri (3.81-3.86) ile laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantresi üretimi aşamalarından alınan örneklerin ortalama pH değerleri (3.77-3.90)'nin yapılan çalışmalarda elde edilen değerlere, özellikle de Bakır ve ark. (2007) Mersin ve diğer bölgelerinden şeftalilerde elde ettikleri pH değerlerine, yakın olduğu görülmektedir.

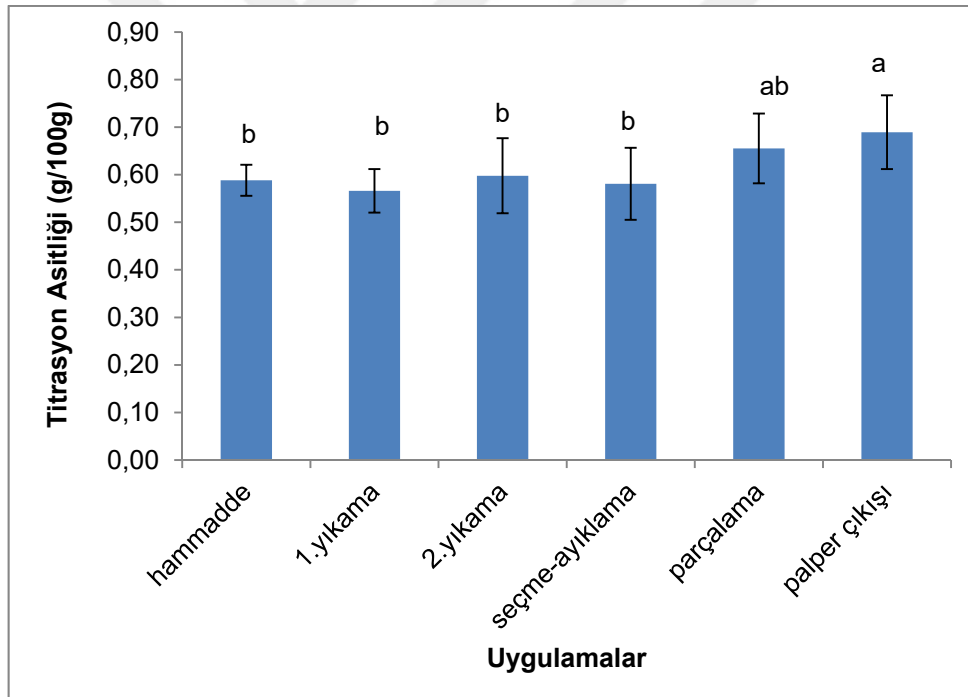
Çizelge 4.18. Laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantresi örneklerinin depolanması sırasında pH değerleri

| Uygulama        | 0.ay                    | 1.ay                   | 2.ay                    | 3.ay                    | 4.ay                   | 5.ay                   | 6.ay                   |
|-----------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| <b>75°C/45s</b> | 3.75±0.02 <sup>a</sup>  | 3.68±0.02 <sup>a</sup> | 3.70±0.03 <sup>a</sup>  | 3.66±0.07 <sup>a</sup>  | 3.77±0.01 <sup>a</sup> | 3.65±0.21 <sup>a</sup> | 3.71±0.06 <sup>a</sup> |
| <b>75°C/90s</b> | 3.67±0.02 <sup>ab</sup> | 3.60±0.04 <sup>b</sup> | 3.64±0.02 <sup>ab</sup> | 3.61±0.04 <sup>b</sup>  | 3.69±0.02 <sup>a</sup> | 3.71±0.02 <sup>a</sup> | 3.68±0.08 <sup>a</sup> |
| <b>85°C/45s</b> | 3.75±0.02 <sup>b</sup>  | 3.68±0.04 <sup>b</sup> | 3.74±0.06 <sup>ab</sup> | 3.75±0.04 <sup>ab</sup> | 3.78±0.02 <sup>a</sup> | 3.77±0.05 <sup>a</sup> | 3.60±0.00 <sup>c</sup> |
| <b>85°C/90s</b> | 3.75±0.01 <sup>a</sup>  | 3.69±0.01 <sup>a</sup> | 3.76±0.01 <sup>a</sup>  | 3.73±0.03 <sup>a</sup>  | 3.65±0.21 <sup>a</sup> | 3.54±0.41 <sup>a</sup> | 3.67±0.12 <sup>a</sup> |
| <b>90°C/45s</b> | 3.71±0.01 <sup>b</sup>  | 3.70±0.00 <sup>b</sup> | 3.94±0.20 <sup>a</sup>  | 3.80±0.05 <sup>ab</sup> | 3.72±0.06 <sup>b</sup> | 3.76±0.06 <sup>b</sup> | 3.67±0.08 <sup>b</sup> |
| <b>90°C/90s</b> | 3.73±0.02 <sup>a</sup>  | 3.72±0.02 <sup>a</sup> | 3.84±0.14 <sup>a</sup>  | 3.76±0.12 <sup>a</sup>  | 3.87±0.15 <sup>a</sup> | 3.72±0.08 <sup>a</sup> | 3.67±0.40 <sup>a</sup> |

İstatistiksel değerlendirmede depolama sırasında meydana gelen değişimler arasındaki farklılıklar aynı satırda farklı harfler ile gösterilmiştir (p<0.05).

#### 4.3.3. Titrasyon Asitliği İçeriği

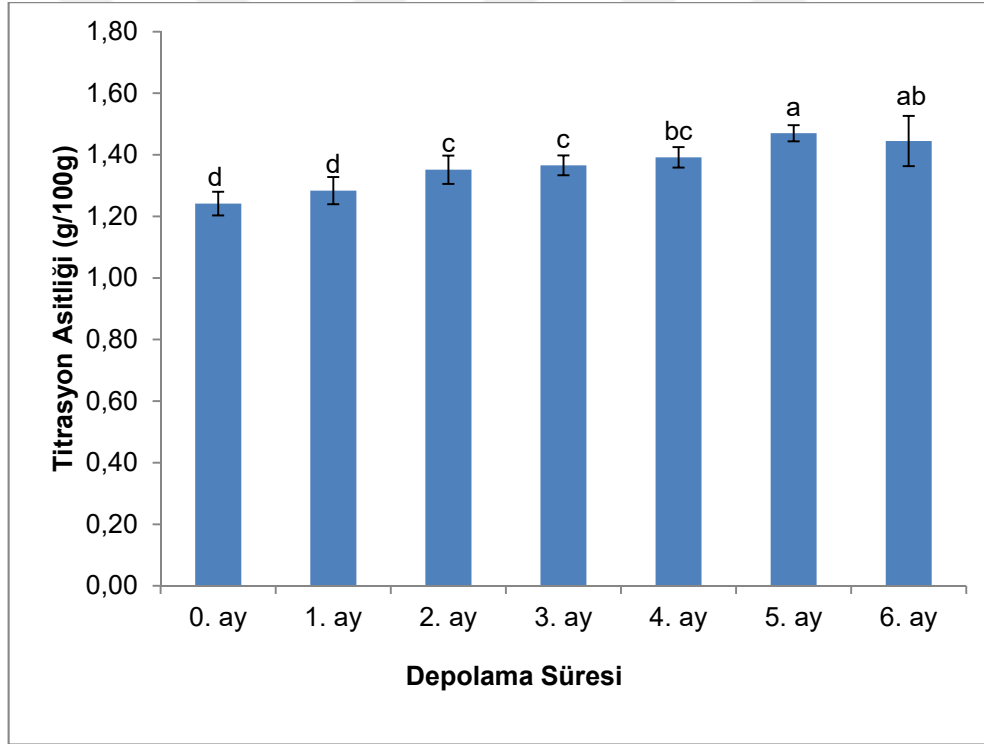
İşletmeden şeftali püresi üretimi aşamalarından 5 defa alınan örneklerin ortalama titrasyon asitliği değerleri (g/100g) sitrik asit cinsinden hesaplanarak Şekil 4.22’de verilmiştir. Örneklerin titrasyon asitliği (g/100g, sitrik asit cinsinden) hammaddede 0.59, 1. yıkama sonrası 0.57, 2. yıkama sonrası 0.60, seçme-ayıklama sonrası 0.58, parçalama sonrası 0.66, palper çıkışı sonrası 0.69 olarak bulunmuş ve örneklerin titrasyon asitliği 0.57-0.69 arasında değişmiştir. İşlem aşamalarından parçalama aşaması dışında titrasyon asitliği değerleri arasında istatistiksel olarak bir fark görülmemiş ancak asitlik miktarı uygulamalar sırasında artış göstermiştir ( $p<0.05$ ).



Şekil.4.22. İşletmede şeftali püre üretimi aşamasından alınan örneklerin titrasyon asitliği(g/100g)

❖ İstatistiksel değerlendirmede uygulamalar arasındaki farklılıklar farklı harfler ile gösterilmiştir ( $p<0.05$ ).

İşletmeden alınan şeftali püre konsantresi örneklerinin depolanması sırasında ortalama titrasyon asitliği değerleri Şekil 4.23’de verilmiştir. Örneklerin titrasyon asitliği (g/100g, sitrik asit cinsinden) depolamanın 0. ayında 1.24, depolamadan 1 ay sonra 1.28, 2 ay sonra 1.35, 3 ay sonra 1.37, 4 ay sonra 1.39, 5 ay sonra 1.47, 6 ay sonra 1.44 olarak hesaplanmış ve depolama boyunca titrasyon asitliği 1.24-1.47 arasında değişmiştir. İstatistiksel olarak bakıldığında depolama süresinin titrasyon asitliği değerlerinin değişimi üzerine etkili olduğu görülmüştür ( $p<0.05$ ). İstatistiksel olarak bu farklılığın; Son aylarda fermentasyon olduğu düşünüldüğünden, asitlik artışı doğal görülmüştür.

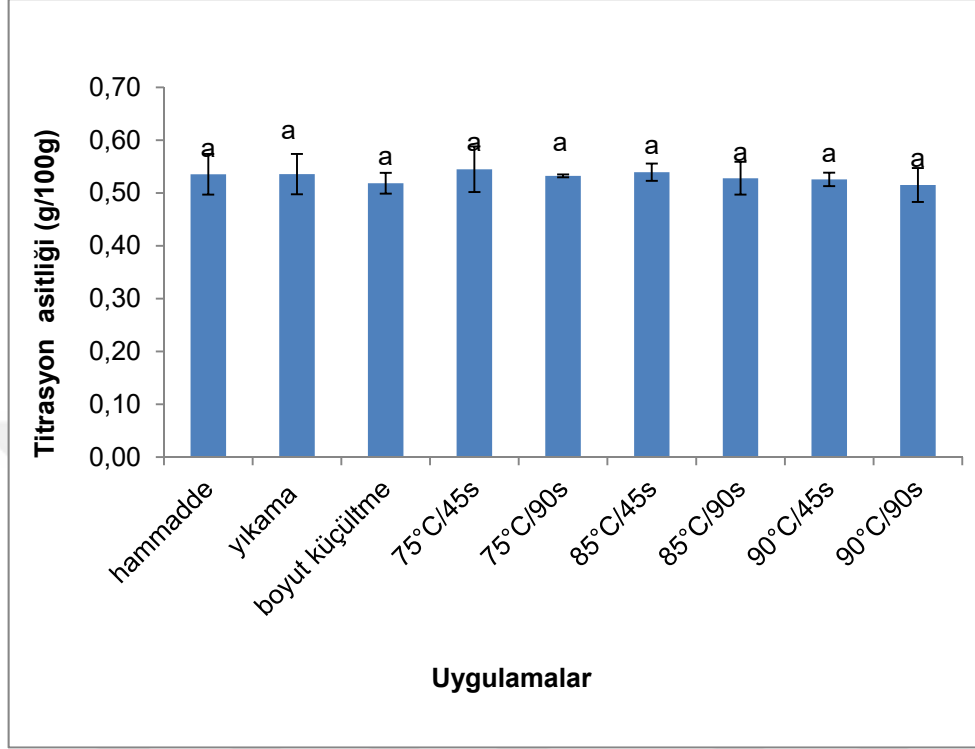


Şekil.4.23. İşletmeden alınan şeftali püre konsantresi örneklerinin depolanması sırasında titrasyon asitliği(g/100g)

- ❖ İstatistiksel değerlendirmede depolama sırasında meydana gelen değişimler arasındaki farklılıklar farklı harfler ile gösterilmiştir ( $p<0.05$ ).

Laboratuvarda üretilen şeftali püre üretimi aşamalarından alınan örneklerin ortalama titrasyon asitliği değerleri Şekil 4.24’de verilmiştir. Örneklerin titrasyon asitliği (g/100g, sitrik asit cinsinden) hammaddenin 0.54, yıkama sonrası 0.54, boyut küçültme (palper) sonrası 0.52, 75°C/45s (75°C’de 45s ısıtma işlemi uygulaması) uygulamasından sonra 0.54, 75°C/90s (75°C’de 90s ısıtma işlemi uygulaması) uygulamasından sonra 0.53, 85°C/45s (85°C’de 45s ısıtma işlemi uygulaması) uygulamasından sonra 0.54, 85°C/90s (85°C’de 90s ısıtma işlemi uygulaması) uygulamasından sonra 0.53, 90°C/45s (90°C’de 45s ısıtma işlemi uygulaması) uygulamasından sonra 0.53, 90°C/90s (90°C’de 90s ısıtma işlemi uygulaması) uygulamasından sonra 0.52 bulunmuş ve örneklerin titrasyon asitliği 0.52-0.54 arasında değişmiştir. İstatistiksel olarak değerlendirildiğinde laboratuvarda şeftali püresi üretim aşamalarının uygulanan ısıtma işlemlerin titrasyon asitliği üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.





Şekil.4.24. Laboratuvarda şeftali püre üretimi aşamalarından alınan örneklerin titrasyon asitliği(g/100g)

❖ İstatistiksel değerlendirmede uygulamalar arasındaki farklılıklar farklı harfler ile gösterilmiştir ( $p<0.05$ ).

Laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantrelerinin depolanması sırasında ortalama titrasyon asitliği değerleri (g/100g) Çizelge 4. 19'da verilmiştir. Şeftali püre konsantrelerinin titrasyon asitliği değerleri (g/100g, sitrik asit cinsinden) 75°C/45s ısıtma işlem uygulamasından sonra %0.80, 75°C/90s ısıtma işlem uygulamasından sonra %0.89, 85°C/45s ısıtma işlem uygulamasından sonra %0.83, 85°C/90s ısıtma işlem uygulamasından sonra %0.86, 90°C/45s ısıtma işlem uygulamasından sonra %0.79, 90°C/90s ısıtma işlem uygulamasından sonra %0.78 olarak belirlenmiştir. Isıtma işlem görmüş şeftali püre konsantre örneklerinin buzdolabında 6 ay depolanması sırasında titrasyon asitliği değerleri; 75°C/45s ısıtma işlem uygulaması görmüş şeftali püre konsantrelerinin %0.72-0.91, 75°C/90s ısıtma

işlem uygulaması görmüş şeftali püre konsantrelerinin %0.85-0.91, 85°C/45s ısıtma işlem uygulaması görmüş şeftali püre konsantrelerinin %0.75-0.94, 85°C/90s ısıtma işlem uygulaması görmüş şeftali püre konsantrelerinin %0.78-0.93, 90°C/45s ısıtma işlem uygulaması görmüş şeftali püre konsantrelerinin %0.77-0.94, 90°C/90s ısıtma işlem uygulaması görmüş şeftali püre konsantrelerinin %0.75-0.85 arasında değişmiştir. 75°C/90s, 85°C/45s, 90°C/45s ve 90°C/90s örneklerinin depolanması sırasında depolama süresinin titrasyon asitliği değerleri üzerine istatistiki olarak bir etkisinin olmadığı görülmüştür. 75°C/45s ve 85°C/90s örneklerinde ise depolama süresi titrasyon asitliği üzerine etkili olmuştur ( $p<0.05$ ).

İkinci ve Bolat (2016), GAP Bölgesindeki bazı şeftalilerin (11 çeşit) performanslarını belirlemişler ve titre edilebilir asit içeriklerini %0.46-1.04 arasında bulmuşlardır. Altay (2016), çalışmasında araştırmanın 1. yılında şeftalilerin titrasyon asitliği değerini 0.3-1.2g/100g, 2.yılında 0.7-1.4g/100g bulmuştur. Mert (2012 ), şeftali püre konsantresi üretiminin değişik aşamalarında aldığı örneklerde yaptığı asitlik analizi sonucunda asitlik değerini sitrik asit cinsinden meyvede %0.72, mayşede %0.70, palperden sonraki aşamada 0.89, evaporasyondan sonra %1.3, dolum esnasında %1.27 olarak bulmuştur. Yılmaz (2004), tüysüz beyaz şeftali tiplerinin toplam asitlik değerinin sitrik asit cinsinden %0.37-0.48 arasında olduğunu belirtmiştir. Bakır ve ark. (2007), Adana, Mersin'in merkez ve 4 farklı bölgesinden şeftalilerin toplam toplam titre edilebilir asitlik miktarlarını (sitrik asit cinsinden, meq/mL) Adana'da 0.50-0.72, Mersin ve diğer bölgelerinde 0.47-0.78 arasında bulmuşlar.

İşletmeden şeftali püre konsantresi üretimi aşamalarından alınan örneklerin ortalama titrasyon asitliği (g/100g, sitrik asit cinsinden) değerleri (0.57-0.69) ile laboratuvarıda üretilen şeftali püre konsantresi üretimi aşamalarından alınan örneklerin ortalama titrasyon asitliği değerleri (0.52-0.54)'nin yapılan çalışmalarda elde edilen değerlere, özellikle de Bakır ve ark. (2007) Mersin ve diğer bölgelerinden şeftalilerde elde ettikleri titrasyon asitliği değerlerine, yakın olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.19. Laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantresi örneklerinin depolanması sırasında titrasyon asitliği değerleri (Sitrik asit cinsinden, %)

| Uygulama        | 0.ay                     | 1.ay                    | 2.ay                   | 3.ay                     | 4.ay                     | 5.ay                    | 6.ay                    |
|-----------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>75°C/45s</b> | 0.80±0.04 <sup>abc</sup> | 0.74±0.04 <sup>bc</sup> | 0.72±0.09 <sup>c</sup> | 0.80±0.03 <sup>abc</sup> | 0.82±0.08 <sup>abc</sup> | 0.85±0.01 <sup>ab</sup> | 0.91±0.07 <sup>a</sup>  |
| <b>75°C/90s</b> | 0.89±0.05 <sup>a</sup>   | 0.86±0.10 <sup>a</sup>  | 0.85±0.06 <sup>a</sup> | 0.91±0.09 <sup>a</sup>   | 0.91±0.05 <sup>a</sup>   | 0.88±0.08 <sup>a</sup>  | 0.90±0.08 <sup>a</sup>  |
| <b>85°C/45s</b> | 0.83±0.05 <sup>a</sup>   | 0.81±0.05 <sup>a</sup>  | 0.75±0.04 <sup>a</sup> | 0.82±0.16 <sup>a</sup>   | 0.87±0.04 <sup>a</sup>   | 0.90±0.07 <sup>a</sup>  | 0.94±0.03 <sup>a</sup>  |
| <b>85°C/90s</b> | 0.86±0.02 <sup>ab</sup>  | 0.78±0.02 <sup>c</sup>  | 0.78±0.04 <sup>c</sup> | 0.85±0.02 <sup>bc</sup>  | 0.86±0.02 <sup>ab</sup>  | 0.93±0.06 <sup>a</sup>  | 0.86±0.07 <sup>ab</sup> |
| <b>90°C/45s</b> | 0.79±0.04 <sup>a</sup>   | 0.86±0.08 <sup>a</sup>  | 0.77±0.09 <sup>a</sup> | 0.83±0.07 <sup>a</sup>   | 0.94±0.01 <sup>a</sup>   | 0.91±0.04 <sup>a</sup>  | 0.94±0.12 <sup>a</sup>  |
| <b>90°C/90s</b> | 0.78±0.03 <sup>a</sup>   | 0.78±0.11 <sup>a</sup>  | 0.75±0.09 <sup>a</sup> | 0.85±0.07 <sup>a</sup>   | 0.82±0.20 <sup>a</sup>   | 0.84±0.14 <sup>a</sup>  | 0.81±0.09 <sup>a</sup>  |

İstatistiksel değerlendirmede depolama sırasında meydana gelen değişimler arasındaki farklılıklar aynı satırda farklı harfler ile gösterilmiştir (p<0.05).

**5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Çalışmadan elde edilen bulgulara göre;

1- Pestisit analizleri için ekstraksiyon metodunun belirlenmesi;

Şeftali püre/püre konsantresi üretimi aşamasında pestisit miktarındaki değişimin incelenmesi için öncelikle pestisit ekstraksiyonu için kullanılacak ekstraksiyon metodunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla daha önce literatürde yapılan çalışmalardan faydalanılarak 4 tane ekstraksiyon metodu belirlenmiş ve bu metotlar kullanılarak şeftali ve şeftali püre konsantresinde bazı metot performans kriterlerinin (doğrusallık, matriks etkisi, gerçeklik ve tekrarlanabilirlik) belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır.

Doğrusallık, matriks etkisi çalışmalarında; matriks uyumlu kalibrasyon eğrisi hazırlanan pestisitlerin en düşük korelasyon katsayısı dördüncü metotta en yüksek korelasyon katsayısı ikinci metot olan Quechers Metodu sonuçlarından elde edilmiş olup 2. Metot (Quechers Metodu) için tüm pestisitlerin korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) iki matriks (şeftali ve şeftali püre konsantresi) için de  $\geq 0.9955$  bulunmuştur.

Gerçeklik ve tekrarlanabilirlik çalışmalarında; Birinci Metodun (Luke Metodu) geri kazanım değerleri uygun olmakla birlikte %RSD değerlerinin hepsinin  $\leq 20\%$  kriterini sağlamadığı görülmüştür. İkinci metot (Quechers metodu) ile yapılan geri kazanım çalışmalarında tüm pestisitlerin 3 konsantrasyon seviyesinde (20ppb, 50ppb ve 100ppb) hem şeftali hem de şeftali püre konsantresinde yapılan geri kazanım çalışmalarında 6 pestisit (acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos, cypermethrin, malathion, penconazole) için de ortalama geri kazanım değerleri %70-120 aralığında bulunmuştur. %RSD değerleri de %20'nin altında ve oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Gerçeklik kontrolü (%geri kazanım) ve tekrarlanabilirlik kontrolü (%RSD) değerlerinin Sante/11813/2017 dokümanında belirtilen kabul kriterlerini en iyi sağlayan

ekstraksiyon metodunun ikinci metot (Quechers Metodu) olduğu bulunmuştur. Bu nedenle işletmede üretim ve pilot üretim aşamasındaki örneklerin pestisit analizinde ekstraksiyon metodu olarak Quechers metodunun kullanılmasının uygun olacağı düşünülmüştür.

Ölçüm limiti (LOQ) çalışmasında;

En düşük hedef düzey olarak alınan 10 ppb konsantrasyon seviyesinde Quechers metodu ile yapılan geri kazanım değerleri acetamiprid, carbendazim, chlorpyrifos, cypermethrin, malathion ve penconazole için %70-120 arasında ve RSD değerleri %20'nin altında bulunmuş olup sonuçların SANTE/11813/2017 dokümanına göre uyumlu olduğu görülmüştür. Pestisit analizleri için referans alınan SANTE/11813/2017 sayılı dokümanda LOQ değeri, metot performans kriterlerini (%70-120 geri kazanım,  $\leq$  %20 RSD) karşılayan en düşük doğrulanmış spike düzeyi olarak tanımlanmaktadır. Bu çalışmada bu kriterleri karşılayan en düşük spike düzeyi (geri kazanım çalışması seviyesi) 10 ppb olduğu için çalışmada kullanılan tüm pestisitlerin LOQ değeri 10 ppb olarak belirlenmiştir.

- 2- İşletmede şeftali püre ve püre konsantre üretimi aşamalarında pestisit içeriğindeki değişimler;

Chlorpyrifos miktarında genel olarak artma ve azalmalar görülmektedir. Cypermethrin miktarı 1. yıkamadan palper çıkışına kadar olan aşamalarda %3.08 ( $\bar{I}F=0.97$ ) ile %78.26 ( $\bar{I}F=0.22$ ) arasında azalmıştır. Malathion miktarı işlem aşamalarında %0.16 ( $\bar{I}F=1$ ) ile %80.18 ( $\bar{I}F=0.20$ ) arasında azalmıştır. 5. üretim dışındaki üretimlerde üretim aşamalarının malathion değişimi üzerine önemli bir etkisi olduğu görülmektedir. Pyridaben miktarı da tek üretime (4. üretim) göre değerlendirilmiş ve işlem aşamalarında %5 ( $\bar{I}F=0.95$ ) ile %59.45 ( $\bar{I}F=0.41$ ) arasında azalmıştır. Acetamiprid miktarı işlem aşamalarında %5.86 ( $\bar{I}F=0.94$ ) ile %63.73 ( $\bar{I}F=0.37$ ) arasında azalmıştır. Carbendazim miktarında genel olarak artma ve azalmalar görülmektedir. 1. üretime göre yapılan değerlendirmede carbendazim

miktarı işlem aşamalarında %33.07 (İF=0.67) ile %68.80 (İF=0.31) arasında azalmıştır. İşlem aşamalarında pyriproxyfen çok düşük miktarlarda tespit edilmiştir. 3. ve 4. üretim grafiğinde dalgalanmalar görülmekte, 1., 2. ve 5. üretim grafiklerine göre ise işlem aşamalarının pyriproxyfen değişimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

İşletmede şeftali püresi üretimi sırasında üretimlerden alınan örneklerde; şeftalide tespit edilen chlorpyrifos, cypermethrin, carbendazim, malathion, pyridaben, pyriproxyfen miktarının, çalışmanın yapıldığı yıl (2010 yılı) göz önüne alındığında, 2009 yılı tebliğe (Tebliğ no: 2009/62) göre Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliğinde belirtilen MRL değerinin altında olduğu, acetamiprid miktarının ise MRL değerinin üzerinde olduğu görülmüştür.

İşletmeden alınan örneklerde tespit edilen pestisitlerden; non-sistemik pestisitlerin miktarının 1. yıkamadan sonra %0.16-44.42, 2. yıkamadan sonra %17.35-77.54, seçme-ayıklamadan sonra %2.80-72.71, parçalamadan sonra %33.66-80.18, palper çıkışından sonra %6.53-78.26 arasında azaldığı görülmüştür. Sistemik pestisitlerin miktarının 1. yıkamadan sonra %8.51-68.80, 2. yıkamadan sonra %5.86-55.66, seçme-ayıklamadan sonra %25.33-63.73, parçalamadan sonra %31.90-55.45, palper çıkışından sonra %29.79-45.32 arasında azaldığı belirlenmiştir.

- 3- İşletmeden alınan konsantre örneklerinin 6 ay süre ile depolanması (4°C) sırasında pestisit değişimi;

Depolama sırasında pestisit miktarındaki değişimler ve işleme faktörleri (İF) değerleri belirlenirken değerlendirmeler 0. aydaki konsantrasyona göre yapılmıştır. Depolama sırasında değişimi incelenen tüm pestisitler için istatistiksel olarak bakıldığında depolama süresinin pestisit miktarındaki değişim üzerine önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir

- 4- Laboratuvarda şeftali püre üretimi aşamalarında pestisit içeriğindeki değişimler;

Chlorpyrifos miktarı, palper işleminden sonra %66.79 (İF=0.34) oranında azalma olmasına rağmen üretim aşamasındaki değişimler önemli bulunmamıştır. Hammaddeye göre azalma en az 90°C'de 45s, en fazla 75°C'de 90s'de yapılan uygulamada olmuştur. Yıkamadan sonra şeftalilerdeki cypermethrin miktarı %8.79 (İF=0.91), boyut küçültme (palper) aşamasından sonra ise %57.40 (İF=0.43) azalmıştır. Hammaddeye göre azalma en az 90°C/45s, en fazla 85°C/45s'de yapılan uygulamada olmuştur. Uygulanan sıcaklık ve sürenin chlorpyrifos ve cypermethrin miktarındaki değişim üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Yıkamadan sonra şeftalilerdeki malathion miktarı %0.22 (İF=1), boyut küçültme aşamasından sonra ise %53.31 (İF=0.47) azalmıştır. Uygulanan ısı işlemlerin etkisi hammaddeye göre karşılaştırıldığında en fazla azalma boyut küçültme ve 75°C'de 90s uygulamasında görülmüştür. En az azalma ise 85°C'de 45s ve 90°C'de 90s uygulamasında olmuştur.

Yıkamadan sonra şeftalilerdeki acetamiprid miktarı %14.49 (İF=0.85), boyut küçültme aşamasından sonra ise %42.09 (İF=0.58) azalmıştır. En fazla azalma boyut küçültme ve ısı işlem olarak 75°C'de 90s uygulamasında görülmüştür. Carbendazim miktarı, yıkamadan sonra şeftalilerdeki carbendazim miktarı %10.02 (İF=0.90), boyut küçültme aşamasından sonra ise %10.44 (İF=0.89) azalmıştır. En fazla azalma 85°C'de 90s uygulamasında görülmüştür. Üretim aşamalarındaki işlemlerin, uygulanan sıcaklık ve sürenin acetamiprid ve carbendazim miktarındaki değişim üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Boyut küçültme aşamasından sonra penconazole miktarı %60.28 (İF=0.40) azalmıştır. Uygulanan ısı işlemlerin etkisi hammaddeye göre karşılaştırıldığında en fazla azalma boyut küçültme ve 75°C'de 90s uygulamasında olmuştur.

Uygulamaların istatistiksel olarak penconazole miktarındaki değişim üzerine etkisinin önemli olduğu görülmüştür.

Isıl işlem uygulamasında 6 pestisitten 4'ünde (chlorpyrifos, acetamiprid, malathion ve penconazole) en fazla azalma 75°C/90s uygulamasında olmuştur.

Boyut küçültme (palper) aşamasından sonra non-sistemik pestisitlerin miktarı %53.31-66.79, sistemik pestisitlerin miktarı %10.44-60.28 arasında azalmıştır. Buradan da sistemik pestisitlerin non-sistemik pestisitlere nazaran daha az azaldığı tespit edilmiştir. Hem işletmede şeftali püresi üretim aşamasından alınan örneklerde hem de laboratuvar da şeftali püresi üretim aşamasından alınan örneklerde benzer sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, sistemik pestisitleri ortamdaki uzaklaştırmanın non-sistemik pestisitlere göre daha zor olduğunu göstermiştir.

- 5- Laboratuvar da üretilen şeftali püre konsantre örneklerinin 6 ay süre depolanması (4°C) sırasında pestisit içeriğindeki değişimler;

Depolama sürecinde acetamiprideki değişim incelendiğinde depolama sırasında artış ve azalışlar olmakla birlikte 6.ayda tüm uygulamalarda azalma olmuştur. Depolama sırasındaki uygulamalara göre 85°C'de 90s ısı işlem uygulandıktan sonra konsantre edilip buzdolabı koşullarında saklanan örneklerde azalmalar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Ancak diğer uygulamalarda depolama sırasındaki değişimler arasındaki farklılıklar istatistiksel değerlendirmede önemsiz bulunmuştur. Depolama sürecinde pestisit miktarlarında artış ve azalış olmakla birlikte chlorpyrifos, cypermethrin, malathion, carbendazim, penconazole miktarındaki değişim üzerine 4°C'de depolama süresinin istatistiksel olarak önemli olmadığı belirlenmiştir.

Hem işletmeden alınan konsantre örnekler hem de laboratuvar da üretimden alınan konsantre örneklerin buzdolabında 6 ay süre ile saklanması sırasında genel



olarak 4°C'de depolama süresinin pestisit değişimi üzerine etkisinin önemsiz olduğu bulunmuştur.

- 6- İşletmede ve laboratuvarda şeftali püre konsantresi üretim aşamalarından alınan örneklerin bazı kimyasal analizleri belirlenmiştir.

-İşletmeden şeftali püre üretimi sırasında örneklerin suda çözünür kurumadde içerikleri %10.44-11.64 arasında değişmiştir. İşlem aşamalarında suda çözünür kurumadde içeriğinde istatistiksel olarak bir fark görülmemiştir. İşletmeden üretim sırasında alınan 5 şeftali püre konsantre örneklerinin ortalama suda çözünür kurumadde içeriği konsantrasyon aşaması sonrası %20.88 iken, 5. ve 6. ay sonunda buzdolabı sıcaklığında depolama sonunda örnekler fermentasyon ile bozulmaya başlamış ve küflenmeler görülmüş ancak pestisitlerdeki değişimin incelenmesi çalışmanın amacı olduğu için analizlere devam edilmiştir. Fermentasyonun başlaması nedeniyle suda çözünür kurumadde içeriği 0. aydaki değere göre 5. ayda %13.50, 6. ayda %15.80 azalarak düşmüştür.

Laboratuvarda üretilen şeftali püre üretimi sırasında örneklerin suda çözünür kurumadde içerikleri %10.8-11.6 arasında değişmiştir. İşlem aşamalarında suda çözünür kurumadde içeriğinde istatistiksel olarak bir fark görülmemiştir. Laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantrelerinin depolanmaları öncesinde %16.77 ile %18.57, 6 ay depolanması sonrasında %13.20-18.70 arasında değişmiştir. 5. ve 6. aylarda suda çözünür kurumadde içeriği azalmıştır. 5. ve 6. ay örneklerinde fermentasyonun başlaması ile küflenme görülmüş ve buna istinaden suda çözülebilir kurumadde içeriklerinde düşme görülmüştür.

-İşletmeden şeftali püre üretimi aşamalarından alınan örneklerin pH değerleri 3.81-3.86 arasında değişmiştir. İşletmeden alınan şeftali püre konsantresi örneklerinin depolama boyunca pH değerleri 3.75-3.99 arasında değişmiştir. İstatistiksel olarak bakıldığında depolama süresinin pH değerlerinin değişimi

üzerine etkili olduğu görülmüştür. Laboratuvarda üretilen şeftali püre üretimi aşamalarından alınan örneklerin ortalama pH değerleri 3.77-3.90 arasında değişmiştir. Laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantrelerinin 4°C'de depolanmaları sırasında 75°C/90s, 85°C/45s ve 90°C/45s örneklerinde depolama süresinin pH değişimi üzerine etkili olduğu görülmüştür.

-İşletmeden şeftali püre üretimi aşamalarından alınan örneklerin ortalama titrasyon asitliği değerleri 0.57 g/100g ile 0.69 g/100g arasında değişmiştir. İşletmeden alınan şeftali püre konsantresi örneklerinin depolama boyunca titrasyon asitliği 1.24-1.47 g/100g arasında değişmiştir. İstatistiksel olarak bakıldığında depolama süresinin titrasyon asitliği değerlerinin değişimi üzerine etkili olduğu görülmüştür.

Laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantresi üretimi aşamalarından alınan örneklerin ortalama titrasyon asitliği değerleri 0.52 g/100 g ile 0.54 g/100g arasında değişmiştir. İstatistiksel olarak değerlendirildiğinde laboratuvarda şeftali püresi üretim aşamalarının uygulanan ısı işlemlerin titrasyon asitliği üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Laboratuvarda üretilen şeftali püre konsantrelerinin depolanması sırasında, 75°C/45s ve 85°C/90s ısı işlem uygulanan örneklerin titrasyon asitliği değerlerinde değişim görülmüştür.

Elde edilen bulguların ışığında;

Quechers metodunun son yıllarda en çok kullanılan metot olduğu görülmekte ve bizim çalışmalarımız da Quechers metodunun metot performans kriterlerinin şeftali ve şeftali püre konsantresi için en uygun metot olduğunu göstermiştir.

İşletmeden alınan örneklerde şeftali püre konsantresi aşamalarında, pestisit ve işlem aşamasına göre farklılık göstermekle birlikte, genel olarak pestisit miktarının azaldığı görülmüştür. Laboratuvarda şeftali püresi üretim aşamalarında da genel olarak pestisit miktarında azalma görülmüştür. Seçilen ısı işlem sıcaklığı ve süresinin etkisi belirgin bir farklılık sunmamakla birlikte seçilen sıcaklıkta sürenin uzatılmasının daha etkili olduğu görülmüştür. Gıdaların tüketilmesi öncesinde çeşitli aşamalardan geçirilmesi ile pestisitlerde azalmalar olmuştur. En

fazla azalma palper aşamasından sonra (kabuk kısmının uzaklaştırılmasıyla) ve ısıt işlemlerde kendini göstermiştir. Azalmalar etken pestisite göre farklılıklar göstermiştir. Ancak ısıt işlemlerle azalma sırasında etken pestisitte hangi parçalanma ürünlerinin oluştuğunun incelenmesi gelecek araştırmaların konusu olabilir.

Şeftali püre konsantre örneklerde pestisit miktarının arttığı gözlenmiştir. Püre konsantreler nektar olarak tüketilmekte ve nektar hazırlanması sırasında nektarda kullanılan püre miktarı TSE ‘de %50’dir. Bu nedenle nihai üründe oran tekrar düşecektir. Ancak bebek maması üretimi konusunda şeftali püre üretiminde hammaddenin seçiminde çok dikkatli olunması gereklidir.

Önceki yıllarda pestisit ile ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında genellikle laboratuvar ortamında yapılan çalışmaları içermektedir. Bu nedenle üretim sırasında özellikle de işletmede üretim sırasında pestisit azaltılması yönünde çalışmalar artırılmalıdır. Bu aşamada işletmelerin desteği de önem kazanmaktadır. Çalışmamızda üretim aşamalarında pestisit değişimi incelenirken işleme faktörleri de belirlenmiştir. Bu veriler bundan sonraki çalışmalar için rehber olabilecektir.

Ülkemizde pestisit kalıntıları ile ilgili tüketici bilincinin gün geçtikçe arttığı ve tüketicilerin pestisit kalıntısı olmayan güvenilir gıda talep ettikleri bilinmektedir. Tarım sektörünün rekabet edilebilirliğini ve gıda üretimini tehlikeye atmadan pestisit kullanımının ve risklerinin azaltılması gerekmektedir. Zirai ilaç kullanımı (ruhsatlı bitki koruma ürünlerinin etiket bilgilerine göre, uygun zamanda, tavsiye dozunda, uygun alet ve ekipmanla kullanılması, ilaçlama ile hasat arasındaki geçmesi gereken süreye uyulması) ile ilgili konularda çiftçilerin bilgilendirilmesi, eğitilmesi yönünde çalışmaların artırılması, pestisit kullanımını ve risklerini azaltmak için sağlık yönünden daha zararsız alternatif ilaçlama/zirai mücadele yöntemlerinin araştırılıp hızlandırılması, biyolojik ve biyoteknik mücadele ile ilgili araştırmalara öncelik verilmesi gerekmektedir. Böylece ülkemizde taze meyve ve sebze ihracatında ve iç tüketimde yaşanan kalıntı sorununun çözülmesi, tabiatın doğal florasının korunması ve daha yaşanabilir bir çevrenin olması mümkün olabilecektir.

## KAYNAKLAR

- Abdulra'uf, L.B., Adeyemo, F.A., Atanda, F. B., Lawal, A. R., 2019. Detection of Pendimethalin and Cypermethrin Residues in Locally Produced Tomato Using Quechers-HPLC Analysis. *Nigerian Journal of Basic and Applied Science*, 27(1): 34-40.
- Abou-Arab, A. A. K., 1999. Behaviour of Pesticides in Tomatoes during Commercial and Home Preparation. *Food Chemistry*, 65: 509-514.
- Acar, J., Gökmen, V., 1994. Domateste Gaz Kromatografik Yöntemle 2,4-Diklorofenoksiasetik asit (2,4-D) Tayini Üzerinde Araştırmalar. *Gıda*, 19(5): 333-337.
- Aguilera, A., Valverde, A., Camacho, F., Boulaid, M., Garcia-Fuentes, L., 2014. Household processing factors of acrinathrin, fipronil, kresoxim-methyl and pyridaben residues in green beans. *Food Control*, 35: 146-152.
- Ağar, S., Toros, S., 1990. Pestisitlerin Bitki Bünyesine Girişi ve Değişimleri, *Türk Entomol. Derg.*, 14 (2): 119-126.
- Akyıldız, A., Ağçam, E., Gürkan, S., Çetinkaya, B., Karaca, E., Benli, H., 2014. Effect of Rinsing on Residue Level of Chlorpyrifos Ethyl, Acetamiprid and Penconazole in Grapes. *Tarım Bilimleri Dergisi (Journal of Agricultural Sciences)*, 20: 112-119.
- Albareda-Sirvent, M., Merkoçi, A., Alegret, S., 2001. Pesticide Determination in Tap Water and Samples Using Disposable Amperometric biosensors Made Using Thick-Film Technology. *Analytica Chimica Acta*, 442: 35-44.
- Alder, L., Greulich, K., Kempe, G., Vieth, B., 2006. Residue Analysis of 500 High Priority Pesticides: Better by GC-MS or LC-MS/MS? *Mass Spectrometry Reviews*, 25:838-865.
- Algharibeh, G. R. ve AlFararjeh, M. S., 2019. Pesticide Residues in Fruits and Vegetables in Jordan Using Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. *Food Additives&Contaminants:Part B*, 12 (1): 65-73.

- Altay, K. 2016. Iğdır Ekolojik Koşullarında Yetiştirilen Bazı Şeftali Genotiplerinin Fenolojik, Pomolojik ve Kimyasal Özelliklerinin Tespiti. Yüksek Lisans Tezi, Iğdır Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Iğdır, 60 s.
- Amvrazi, E.G., 2011. Fate Of Pesticide Residues on Raw Agricultural Crops After Postharvest Storage And Food Processing To Edible Portions. Pesticides - Formulations, Effects, Fate.  
<http://www.intechopen.com/books/pesticidesformulations-effectsfate/fate-of-pesticide-residues-on-raw-agricultural-cropsafter-postharvest-storage-and-food-processing-t>. Accessed 2 Dec 2014.
- Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D., Schenck, F.J., 2003. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce. Journal of AOAC International, 86 (2): 412-431.
- Andreu, V., Pico, Y., 2004. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. TrAC, 23(10-11):772-789.
- Anonymous, 2000. TS 5822-1 (ISO 5725-1) “Ölçme Metotlarının ve Sonuçlarının Doğruluğu (Gerçeklik ve Kesinlik)-Bölüm 1 Genel Prensipler ve Tarifler (Accuracy (trueness and precision) of measurements methods and results – Part 1: General principles and definitions). 20 s., Ankara.
- Anonymous, 2002. Bitki Koruma Ürünleri. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü, 336s.
- Anonymous, 2006. Tarım İlacı Nedir?, İzmir Ticaret Odası Sektörel Ar&Ge Bülten.
- Anonymous, 2007. Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi Bildiriler Kitabı, s. 60
- Anonymous, 2008. Ziraî Mücadele Teknik Talimatları. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü, Cilt 4.

- Anonymous, 2009. Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği, <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2009/12/20091231M6-1.htm>
- Anonymous, 2010. Akdeniz İhracatçı Birlikleri Genel Sekreterliği Yaş Meyve Sebze İhracatçıları Birliği Değerlendirme Raporu Türkiye Geneli (2008 /2009 Ocak-Aralık Dönemi) [www.yma.org.tr](http://www.yma.org.tr) (Erişim tarihi:03.05.2018)
- Anonymous, 2011a. Türkiye İstatistik Kurumu, Bitkisel Üretim İstatistikleri. <http://www.tuik.gov.tr> (Erişim tarihi: 12.04.2018)
- Anonymous, 2011b. Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği, <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2011/12/20111229M3-1.htm>
- Anonymous, 2014. Guidance of EFSA, EFSA Guidance Document for evaluating laboratory and field dissipation studies to obtain DegT50 values of active substances of plant protection products and transformation products of these active substances in soil. EFSA Journal 2014,12(5):3662
- Anonymous, 2015a. Bitki Koruma Ürünleri ve Pestisit Kalıntıları. T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Bitki Sağlığı Araştırmaları Daire Başkanlığı, Ankara, 187s.
- Anonymous, 2015b. Ülkemizde Ziraî Mücadele Girdilerinin Değerlendirilmesi. T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Ziraî mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Ankara, 83s.
- Anonymous, 2015c. Türkiye İstatistik Kurumu Verileri. Bitkisel Üretim İstatistikleri. Tarımsal İlaç Kullanımı. [www.tuik.gov.tr/preTablo.do.alt\\_id=1001](http://www.tuik.gov.tr/preTablo.do.alt_id=1001) (Erişim tarihi:08.09.2015).
- Anonymous, 2015d. Ordu'da Gıda Güvenliği, Yıl 9, Sayı 26 Temmuz-Aralık, Syf :8, 54 s.

- Anonymous, 2016a. T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Gıda Kontrol Genel Müdürlüğü Şeftali-Nektarin Hastalık ve Zararlıları ile Mücadele, Ankara,78s.
- Anonymous, 2016b. Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği <https://kms.kaysis.gov.tr/Home/Detay/43765> (Erişim Tarihi:12.01.2020)
- Anonymous, 2016c. Pestisitlerin Kalıntı Limitlerinin Değerlendirilmesinde Kullanılacak İşleme Faktörleri Veritabanı, T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, [https://www.tarimorman.gov.tr/Konu/1757/Pestisit\\_Kalinti\\_Limit\\_Degerlendirme\\_Isleme\\_Faktor](https://www.tarimorman.gov.tr/Konu/1757/Pestisit_Kalinti_Limit_Degerlendirme_Isleme_Faktor) (Erişim tarihi:31.10.2019)
- Anonymous, 2017. Akdeniz İhracatçı Birlikleri Genel Sekreterliği Yaş Meyve Sebze Sektörü Türkiye Geneli Değerlendirme Raporu (2016 /2017 Ocak-Ağustos Dönemi) [www.ymis.org.tr](http://www.ymis.org.tr) (Erişim tarihi:03.05.2018)
- Anonymous, 2018a. Meyve Suyu Endüstrisi Derneği (MEYED) Türkiye Meyve Suyu v.b. Ürünler Sanayi Raporu 2011. [www.meyed.org.tr](http://www.meyed.org.tr) (Erişim tarihi: 11.04.2018)
- Anonymous, 2018b. Türkiye Cumhuriyeti Ekonomi Bakanlığı Meyve Suyu Sektörü Raporu 2012. [www.meyed.org.tr](http://www.meyed.org.tr) (Erişim tarihi:11.04.2018)
- Anonymous, 2018c. Meyve Suyu Endüstrisi Derneği (MEYED) [www.meyed.org.tr](http://www.meyed.org.tr) (Erişim tarihi:03.05.2018)
- Anonymous, 2018d. Kimyasal ve Fiziksel Analizlerde Metot Validasyonu/Verifikasyonu Rehberi, T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Ankara, 77s.
- Anonymous, 2019a. <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/glossary/pt/> (erişim 07.11.2019).
- Anonymous, 2019b, [https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/DB\\_Gida\\_Isletmeleri/kod\\_eks\\_alimentarius\\_komisyonu.pdf](https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/DB_Gida_Isletmeleri/kod_eks_alimentarius_komisyonu.pdf) (Erişim tarihi:07.11.2019).

- Anonymous, 2019c. PPDB: Pesticide Properties Database  
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/search.htm> (Erişim tarihi:30.12.2019)
- Anonymous, 2019d. bku.tarim.gov.tr
- Araoud M., Douki W., Rhim A., Najjar M. F., Gazzah N. 2007. Multiresidue analysis of pesticides in pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 42(2):179-187.
- Atakan, E, 2008. Adana ilinde bazı ılıman iklim meyvelerinde iki thrips (Thysanoptera) türünün populasyon değişimleri ve zararı üzerinde araştırmalar. *Türkiye Entomoloji Dergisi*, 32 (4): 255-271.
- Awasthi, M. D., 1993. Decontamination of Insecticide Residues On Mango By Washing And Peeling. *Journal of Food Science and Technoloy*, 30:132–133.
- Aysal, P., Ambrus, A., Lehotay, S.J., Cannavan, A., 2007. Validation of an efficient method for the determination of pesticide residues in fruits and vegetables using ethyl acetate for extraction. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 42: 481-490.
- Bajwa, U., Sandhu, K.S, 2014. Effect Of Handling And Processing On Pesticide Residues In Food – A Review. *Journal of Food Science and Technoloy*, 51(2): 201–220.
- Bakır, E., Turker, N., İstanbullu, O., 2007, Chemical Composition Of Peaches Used For Commercial Juice Production in Turkey: Sugars, Organic Acids And Amino Acids, *Gıda*, 32(1): 15-23.
- Balinova, A. M., Mladenova, R. I., Shtereva, D. D., 2006. Effects of Processing on Pesticide Residues in Peaches Intended for Baby Food. *Food Additives and Contaminants*, 23(9): 895-901.
- Banerjee, K., Oulkar, D. P., Dasgupta, S., Patil, S. B., Patil, S. H., Savant, R., Adsule, P. G., 2007. Validation and uncertainty analysis of a multi-residue method for pesticides in grapes using ethyl acetate extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1173: 98-109.



- Banerjee, K., Oulkar, D. P., Patil, S. B., Jadhav, M. R., Dasgupta, S., Patil, S. H., Bal, S., Adsule, P. G., 2009. Multiresidue Determination and Uncertainty Analysis of 87 Pesticides in Mango by Liquid Chromatography-Tandem Mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57: 4068-4078.
- Batta, Y., Zatar, N., Sama'neh, S., 2005. Quantitative determination of chlorpyrifos and penconazole residues in grapes using gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Food Technology*, 3(3): 284-289.
- Bayram, S.E., Elmacı, Ö. L., Özden, N., 2016. İzmir İli Güney Hattı Şeftali (*Prunus persica* L. ) Bahçelerinin Beslenme Durumlarının İncelenmesi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 13(04):27-35.
- Bekbölet, M., 1990. Pestisit Kalıntı Analiz Yöntemlerinin Değerlendirilmesi. *Gıda*, 15(1): 45-50.
- Bekbölet, M., Delen, N., Özbek, T., 1991. Sera Domateslerinde Bazı Fungisidlerin Kalıntı Düzeyleri Üzerinde Araştırmalar. *Gıda*, 16(5): 341-344.
- Belmonte Valles, N., Retamal, M., Martinez-Uroz, M. A., Mezcuca, M., Fernandez-Alba, A. R., de Kok, A., 2012. Determination of chlorothalonil in difficult-to-analyse vegetable matrices using various multiresidue methods. *Analyst*, 137:2513-2520.
- Birinci, A., Er, K., 2006. Bursa İli Karacabey İlçesinde Organik ve Konvansiyonel Şeftali Üretiminin Ekonomik Açıdan Mukayesesi ve Pazarlaması Üzerine Bir Araştırma. *Tarım Ekonomisi Dergisi*, 12(1): 19-30.
- Boes, E., Rosmalina, R.T., Ridwan, Y. S., Nugraha, W. C., Yusiasih, R., 2015. Development of Validated Method Using QuEChERS Technique for Organochlorine Pesticide Residues in Vegetable. *Procedia Chemistry*, 16, 229-236.
- Bolat, B. ve Tiryaki, O., 2019. Determination of some pesticide residues in conventional-grown and IPM-grown tomato by using QuEChERS Method. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 54 (2), 112-117.

- Bonnechere, A., Hanot, V., Bragard, C., Bedoret, T., Loco, J. 2012. Effect of household and industrial processing on the levels of pesticide residues and degradation products in melons. *Food Additives and Contaminants*, 29(7): 1058-1066.
- Boulaid, M., Aguilera, A., Camacho, F., Soussi, M. and Valverde, A., 2005. Effect of household processing and unit-to-unit variability of pyrifenoxy, pyridaben, and tralomethrin residues in tomatoes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53:4054-4058.
- Burak, M., Ergun, M.E. ve Pezikoglu, F., 2002. Avrupa Birliği Ülkelerinde Sert Çekirdekli Meyve Türleri Tarımı ve Yakın Gelecekte Beklenen Gelişmeler, Atatürk Bahçe Kùltürleri Merkez Arastırma Enstitüsü, Yalova.
- Burchat, C. S., Ripley, B. D., Leishman, P. D., Ritcey, G. M., Kakuda, Y., Stephenson, G. R., 1998. The Distribution of Nine Pesticides Between The Juice And Pulp of Carrots And Tomatoes After Home Processing. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 15: 61-71.
- Cabras, P., Angioni, A., Garau, V. L., Pirisi, F. M., Brandolini, V., Cabitza, F. and Cubeddu, M. 1998. Pesticide Residues in Prune Processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46 (9): 3772-3774.
- Cajka, T., Sandy, C., Bachanova, V., Drabova, L., Kalachova, K., Pulkrabova, J. and Hajslova, J. 2012. Streamlining sample preparation and gas chromatography-tandem mass spectrometry analysis of multiple pesticide residues in tea. *Analytica Chimica Acta*, 743: 51– 60.
- Canlıhoş E., N. Öztürk 2003. Mersin ili şeftali bahçelerinde entegre mücadele uygulamaları ve eğitim çalışmaları. Türkiye IV.Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi Bildirileri, 8-12 Eylül, Antalya, 539-541.
- Casida, J.E. ve Durkin, K.A., 2013. Neuroactive insecticides: targets, selectivity, resistance, and secondary effects. *Annual Review of Entomology*, 58: 99– 117.

- Cemeroğlu, B., 2004. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi, Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları. 1. Cilt, 2. Baskı, No:35. Ankara, 670s.
- Cemeroğlu, B., 2007. Gıda Analizleri, Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, No:34. Ankara, 535s.
- Cengiz, M. F., Catal, M., Erler, F., Bilgin, K., 2015. The effects of heat treatment on the degradation of the organophosphate pesticide chlorpyrifos-ethyl in tomato homogenate. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*, 7 (4): 537-544.
- Cevizci, S., Babaoğlu, Ü. T., Bakar, C., 2012. Çanakkale Evreşe Beldesi Yülüce Köyünde Çiftçilerin Tarım İlaçlarını Kullanımı. I. Tarım Sağlığı ve Güvenliği Sempozyumu, 6-7 Nisan 2012, Şanlıurfa.
- Chai, M. K. and Tan, G. H., 2010. Headspace solid-phase microextraction for the evaluation of pesticide residue contents in cucumber and strawberry after washing treatment. *Food Chemistry*, 123:760-764.
- Chandra, S., Kumar, M. Mahindrakar, A. N.. and Shinde, L. P., 2014. Effect of washing on residues of chlorpyrifos and monocrotophos in vegetables. *International Journal of Advanced Research* 2:744-750.
- Chandra, S., Kumar, M., Mahindrakar, A.N., Shinde, L. P., 2015. Effects of Household Processing on reduction of Pesticide Residues in Bringal and Okra. *IJAPBC*, 4(1): 98-102.
- Chavarri, M., J., Herrera, A., Arino, A., 2004. Pesticide Residues in Field-Sprayed and Processed Fruits and Vegetables. *Journal of The Science of Food and Agriculture*, 84, 1253-1259.
- Chavarri, M., J., Herrera, A., Arino, A., 2005. The Decrease in Pesticides in Fruit and Vegetables During Commercial Processing. *International Journal of Food Science and Technology*, 40, 205-211.

- Chen, H., Pan, M., Pan, R., Zhang, M., liu, X., Lu, C., 2015. Transfer Rates of 19 Typical Pesticides and the Relationship with Their Physicochemical Property. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63: 723-730.
- Cheng, Z., Dong, F., Xu, J., Liu, X., Wu, X., Chen, Z., Pan, X., Gan, J., Zheng, Y., 2017. Simultaneous Determination Of Organophosphorus Pesticides in Fruits And Vegetables Using Atmospheric Pressure Gas Chromatography Quadrupole-Time-Of-Flight Mass Spectrometry. *Food Chemistry*, 231: 365-373.
- Cho, K. M., Math, R. K., Islam, S. A., Lim, W. J., Hong, S. Y., Kim, J. M., Yun, M. G., Cho, C. C., Yun, H. D., 2009. Biodegradation Of Chlorpyrifos By Lactic Acid Bacteria During Kimchi Fermentation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57: 1882-1889.
- Chung, S.W.C., 2018. How Effective are common Household Preparations on removing Pesticide Residues from Fruit and .vegetables? A Review. *J. Sci. Food Agric.*, 98: 2857-2870.
- Cinti, S., De-Cristofaro, A., Vigilante, G. 1993. The defence of peach: control of the principle insects and mites. *Terra-e-Sole*, 48: 608, 215-219.
- Ciscato, C. H. P., Gebera, A.B., Barbosa, C. M., Souza, G. S., Hamada, N., Silva, D. L., 2012. Pesticide Residues Evaluation in Pulp, Juice and Nectar of Fruits, *Environment and Pollution*. 1(2): 39-44.
- Cravedi, P. 2000. Integrated peach production in Italy: Objectives and criteria. *Pflanzenschutz Nachrichten Bayer*, 53(2-3): 177-197.
- Cremlyn, R.J., 1991, *Agrochemicals, Preparation and Mode of Action*, John Wiley & Sons Ltd. Baffins Lane, Chichester West Sussex PO 19 1 UD, England. 396s.
- Cuci, Y. 2005. Güneş Işığı, Sıcaklık ve Mikroorganizmaların Bazı Pestisitler Üzerine Etkilerinin Araştırılması. *Fırat Ü. Fen Bilimleri Ens. Doktora Tezi*, 162s.

- Çetinkaya Açar, Ö., 2005. Pestisit Analizleri Eğitim Notu, T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı, Ankara, 31s.
- Çetinkaya Açar, Ö., Avcı, A., Kırış, S., Metin, Ö.ve Diler F. 2010. Pestisit Analizlerine Genel Bakış. Ugrl Dergisi (Journal of NFRL), 1 (1): 37-41.
- Çetinkaya Açar, Ö.ve Diler, F., 2018. Pestisit Analizleri İçin Metot Validasyonu ve Ölçüm Belirsizliği Hesaplanması Açıklamalı Uygulama Rehberi, T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı, Ankara, 57s.
- Dağ, S. S., Ayka., V.T., Gündüz, A., Kantarcı, M., Şişman, N., 2000. Türkiye’de tarım ilaçları endüstrisi ve geleceği. Türkiye Ziraat Mühendisliği V. Teknik Kongresi, Ankara, Cilt 2, 933 – 958.
- Danis, T., Sakkas, V., Stratis, I., Albanis, T. A., 2002. Pesticide Multiresidue Analysis in Fresh and Canned Peaches Using Solid Phase Extraction and Gas Chromatography Techniques. Bull. Environmental Contamination and Toxicology, 69: 674-681.
- De Waard, M.A., Georgopoulos, S.G., Hollomon, D.W., Ishii, H., Leroux, P., Ragsdale, N.N., and Schwinn, F.J., 1993. Chemical Control of Plant Diseases: Problem and Prospects. Annual Review Phytopathology, 31:403-421.
- Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C., Burçak, A., 2005. Türkiye’de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalışı sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongresi, 3-7 Ocak 2005, Ankara, Cilt 2. 629-248.
- Demirören, S., 1992. Şeftali Yetiştiriciliği. Atatürk Bahçe Kùltürleri Merkez Araştırma Enstitüsü, Yalova. 16s.
- Deveci, L., 1967. Şeftali Ziraatı. Türkiye Ziraatçılar Cemiyeti Yayınları. No:7 İzmit. 192 s

- Dordevic, T. M., Siler-Marinkovic, S. S., Durovic, R. D., Dimitrijevic-Brankovic, S. I., Umiljendic, J. S. G., 2013. Stability of the pyrethroid pesticide bifenthrin in milled wheat during thermal processing, yeast and lactic acid fermentation, and storage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93(13): 3377–3383.
- Durmaz, A. ve Tiryaki, O., 2018. Elmalarda Chlorpyrifos'un QuEChERS Analiz Yöntemi İle Metot Validasyonu. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4(2): 33-45.
- Elgueta, S., Moyano, S., Sepulveda, P., Quiroz, C., Correa, A., 2017. Pesticide Residues in Leafy Vegetables and Human Risk Assesment in North Central Agricultural Areas of Chile, *Food Additives & Contaminants : Part B*, 10 (2) : 105-112.
- El-Hadidi, F., Zabik, M. J., Cash, J. N., Siddiq, M., Wandan, E. N., Jones, A. L., 1996. Pesticide residues in fresh and processed apple product. *Conference Proceedings United States of America, Institute of Food Technologists, 1996 Annual Meeting. Dep. of Food Sci. & Human Nutr., Michigan State Univ., East Lansing, MI 48824, USA*
- El-Hoshy, S. M. 1997. Insecticide residues in milk and influence of heat treatments and bacterial fermentation as safe guard against these pollutants. *Assiut Vet Med J.*, 37: 141–155.
- Elkins, E. R., Lamb, F. C. and Cook, R. W., 1968. Removal of DDT, Malathion, and Carbaryl from Green Beans by Commercial and Home Preparative Procedures. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 16:962-966.
- Engindeniz, S., Çukur, F., 2003. İzmir İli Kemalpaşa İlçesinde Şeftali Üretiminin Teknik ve Ekonomik Analizi Üzerine Bir Araştırma, *Ege Üniv. Ziraat Fak. Derg.*, 40(2): 65-72.

- Ergüden T.M., Demir, T. ve Zümreoğlu, A. 1999. Ege Bölgesi'nde şeftali bahçelerinde entegre mücadele araştırma, uygulama ve eğitim projesi (Sonuç raporu). T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü, Bornova Zirai Mücadele Araştırma Enstitüsü, İzmir.
- Erkiliç, L. B. 1995. Doğu Akdeniz Bölgesi şeftali ağaçlarında zararlı Dut kabuklubiti, *Pseudaulacaspis pentagona* (Targ-Tozz) (Hom.: Diaspididae)'nin yayılışı, biyolojisi ve doğal düşmanları üzerinde araştırmalar. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 149 s.
- Ersoy, N., Tatlı, Ö., Özcan, S., Evcil, E., Coşkun, L. Ş., Erdoğan, E., 2011. Sert Çekirdekli ve Sert Kabuklu Meyve Türlerinde Bazı Pestisit Kalıntıları, Selçuk Üniversitesi Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 25 (1): 75-83.
- EURL-FV 2013. Validation data of five selected pesticides using QuEChERS by liquid chromatography tandem mass spectrometry. [https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file//Validation\\_5\\_new\\_compounds%20\(1\).pdf](https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file//Validation_5_new_compounds%20(1).pdf) (Erişim tarihi: 17.01.2020)
- Evcil, E. 2009. Ege Bölgesinde İhraç Edilen Bazı Sebze ve Meyvelerin Pestisit Düzeylerinin İncelenmesi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, 188s.
- FAO, 2016. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (Erişim tarihi: 03.05.2018)
- Fantke, P., Gillespie, B. W., Juraske, R., Joliet, O., 2014. Estimating Half-Lives for Pesticide Dissipation from Plants, Environmental Science and Technology, 48:8588-8602.
- Farrow, R. P., Elkins, E. R., Rose, W. W., Lamb, F. C., Ralls, J. W. and Mercer, W. A., 1969. Canning operations that reduce insecticide levels in prepared foods and in solid food wastes, Residue Rev, 29:73-87.
- Fernandez, M. S., 1973. Observations on *Anarsia lineatella* Zell. Estacion de Avisos Agrícolas, Saragossa, Spain. Boletín-Informativo-de-Plagas, Review of Applied Entomology, 1974, 62 (103): 91-93.

- Ferrer, I., Garcia-Reyes, J. F., Mezcu, M., Thurman, E.T., Fernandez-Alba, A. R., 2005. Multiresidue Pesticide Analysis in Fruits and Vegetables by Liquid Chromatography-Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1082: 81-90.
- Ferrer, I., Thurman, E.M., 2007. Multi-residue method for the Analysis of 101 Pesticides and Their Degradates in Food and Water Samples by Liquid Chromatography/Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1175: 24-37.
- Figueiredo, V., Miranda, J.A., Colares, L., Carvalho, J.L.V., Castro, I., Carvalho, L.M.J., 2015. Organophosphate pesticides residues in cooked *Capsicum annuum*, *Chemical Engineering Transactions*, 44: 241-246.
- Fu, L., Liu, X., Hu, J., Zhao, X., Wang, H., Wang, X., 2009. Application of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for the Analysis of Triazophos and Carbaryl Pesticides in Water and Fruit Juice Samples. *Analytica Chimica Acta*, 632: 289-295.
- Goh, K. S., 1995. Removal of malathion residues from lettuce for medfly eradication project.
- Gonzalez-Rodriguez, R.M., Cancho-Grande, B., Torrado- Agrasar, A., Simal-Gandara, J., Mazaira-Perez, J., 2009. Evolution of tebuconazole residues through the winemaking process of Mencia grapes, *Food Chemistry*, 117: 529-537.
- Goto, T., Ito, Y., Oka, H., Saito, I., Matsumoto, H., Sugiyama, H., Ohkibo, C., Nakazawa, H., Nagase, H., 2005. The High Throughput analysis of N-Methyl Carbamate Pesticides in Wine and Juice by Electrospray Ionization Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry with Direct Sample Injection into a Short Column. *Analytica Chimica Acta*, 531: 79-86.
- Gökmen, V., Acar, J., 1994. Domateslerde Yüksek Performans Likit Kromatografisi (HPLC) İle Kalıntı 2,4-diklorofenoksiasetik Asit (2,4-D) Tayini. *Gıda*, 19(3): 201-209.



- Guardio-Rubio, M., Ruiz-Medina, A., Molina-Diaz, A., Ayora-Canada, M. J., 2006. Influence of Harvesting Method and Washing on the Presence of Pesticide Residues in Olives and Olive Oil. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54: 8538-8544.
- Guardio-Rubio, M., Ruiz-Medina, A., Molina-Diaz, A., Ayora-Canada, M. J., 2008. Pesticide Residues in Washing Water of Olive Oil Mills: Effect on Olive Washing Efficiency and Decontamination Proposal. Journal of The Science of Food and Agriculture, 88: 2467-2473.
- Gupta, S., Gajbhiye, V.T., Sharma, R.K., Gupta, R.K., 2011. Dissipation of cypermethrin, chlorpyrifos, and profenofos in tomato fruits and soil following application of pre-mix formulation, Environmental Monitoring and Assessment, 174: 337-345.
- Günaydın, T., Efe, E. 1997. Marmara Bölgesi şeftali bahçelerinde zararlı ve yararlı türlerin tespit edilmesi. Atatürk Bahçe Kùltürleri Merkez Araştırma Enstitüsü, Bilimsel Araştırma ve İncelemeler, Yayın no: 106 s.
- Güncan, A. ve Yoldaş, Z. 2011. İzmir ili şeftali ağaçlarında Dut kabuklubiti, *Pseudaulacaspis pentagona* (Targioni-Tozzetti) (Hemiptera: Diaspididae)'nın yayılış alanları ve bulaşma oranları. Türkiye IV. Bitki Koruma Kongresi Bildiri Özetleri, 28-30 Haziran 2011, Kahramanmaraş, 190 s.
- Gündüz, M., Koç, D., 2001. Türkiye'de Organik Tarım Ürünleri İhracatının Dünü, Bugünü ve Geleceği, Türkiye II. Ekolojik Tarım Sempozyumu, Antalya.
- Gür, İ., Pırlak, L., 2011. Eğirdir ekolojik Şartlarında Yetiştirilen Bazı Şeftali Çeşitlerinin Fenolojik ve Pomolojik Özelliklerinin Tespiti, Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Derim Dergisi, 28(2): 27-41
- Gürkan S. 1982. Marmara Bölgesi'nde şeftalilerde zararlı olan Dut kabuklubiti (*Pseudaulacaspis pentagona* (Targ-Tozz.)'nin biyo-ekolojisi üzerinde araştırmalar. Bitki Koruma Bülteni, 22 (4): 179-197.

- Güvensoy, G., 2000. Fate of Pesticides on Soil and Their Impact on Water Environment, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Hadzhikinova, M., Prokopov, T., Taneva, D. , 2006. Decontaminating effect in the processing of contaminated with pesticides cherries, *Khranitelno vkusova Promishlenost*, 12: 24-27.
- Hajslova, J., 1999, Pesticides. Environmental Contaminants in Food. Moffat, C.F., Whittle, K.J.(eds.), Sheffield Academic Press, pp 215- 272.
- Haktanır, K., Arcak, S. 1998, A.Ü.Z.F. Çevre Kirliliği Ders Kitabı (457), yayın no:1503
- Hala, M.I., Hanan, S.T. and Naglaa, K.Y. 2016. Effect of Storage on The Stability and Biological Effectiveness of Some Insecticides, *Journal of Biological Chemistry and Environmental Sciences*, 11(2): 265-282.
- Han, Y., Li, W., Dong, F., Xu, J., Liu, X., Li, Y., Kong, Z., et al., 2013a. The behavior of chlorpyrifos and its metabolite 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in tomatoes during home canning. *Food Control*, 31(2): 560–565.
- Han, Y., Xu, J., Dong, F., Li, W., Liu, X., Li, Y., Kong, Z., et al., 2013b. The fate of spirotetramat and its metabolite spirotetramat-enol in apple samples during apple cider processing. *Food Control*, 34(2): 283–290.
- Han, Y., Huang, B., Liu, S., Zou, N., Yang, J., Zhong, Z., Zhang, X., Song, L., Qin, Y., Pan, C. 2016. Residue levels of five grain-storage-use insecticides during the production process of sorghum distilled spirits. *Food Chemistry*, 206, 12-17.
- Hanafi, A., Elsheshetawy, H. E., Faied, S. F. 2016. Reduction of Pesticides Residues on Okra Fruits by Different Processing Treatments, *Journal of Consumer Protection and Food Safety*, 11 : 337-343.
- Hanson, J.D., Hendrickson, J., Archer, D., 2008. Challenges for Maintaining Sustainable Agricultural Systems in The United States. *Renewable Agriculture and Food Systems*, 23 : 325-334.

- Hantaş, C., Günaydın, T., Çetin, G., Ağı, Y., Efe, E., Moltay, İ. Nogay, A. ve Ufuk, S. 2001. Marmara Bölgesi Şeftali Bahçelerinde Entegre Mücadele Çalışmaları. I. Sert Çekirdekli Meyveler Sempozyumu sf. 273-280, 25-28 Eylül, Yalova.
- Hantaş, C., Çetin, G., 2006. Marmara Bölgesi Şeftali Bahçelerinde Zararlı Doğu meyve güvesi (*Cydia molesta* Busck) (Lepidoptera: Tortricidae)'ne Karşı Bazı Biyopestisitlerin Etkinliklerinin Araştırılması, Bitki Koruma Bülteni, 46(1-4): 25-24.
- Hassal, K.A., 1990, The Biochemistry and Uses of Pesticides, Macmillian Press Ltd., Secen Edt., 536s.
- Hazır, A., Ulusoy, M. R., 2008. Doğu Akdeniz Bölgesi Şeftali ve Nektarinlerde Zararlı Türler ile Parazitoit ve Predatörlerin Saptanması, Önemli Zararlıların Popülasyon Gelişmesi ve Mücadelede Kullanılan Bazı Pestisitlerin *Chilocorus bipustulatus* L. (Coleoptera: Coccinellidae)'a Etkisi. Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitki Koruma Anabilim Dalı, Adana, 145 s.
- Hazır, A., Ulusoy, M. R., 2009. Adana ve Mersin İlleri Şeftali ve Nektarin Bahçelerinde Şeftali Güvesi [*Anarsia lineatella* Zell. (Lepidoptera:Gelechiidae)]'nin Ergin Popülasyon Değişimi, Bitki Koruma Bülteni, 49(2): 45-54.
- Hazır A., Ulusoy, M.R. 2011. Adana ve Mersin İlleri nektarin bahçelerinde saptanan Thysanoptera türleri ve zarar oranı üzerine araştırmalar. Türkiye Entomoloji Dergisi, 35 (1): 133-144
- Hazır, A., Ulusoy, M.R., 2012. Adana ve Mersin İlleri Şeftali ve Nektarin Alanlarında Saptanan Zararlılar ile Predatör ve Parazidot Türler, Türkiye Biyolojik Mücadele Dergisi, 3 (2):157-168.
- Hogendoorn E, van Zoonen, P. 2000. Recent and future developments of liquid chromatography in pesticide trace analysis, Journal of Chromatography A, 892: 435-453.

- Holland, P. T., Hamilton, D., Ohlin, B., Skidmore, M. W., 1994. Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products. *Pure and Applied Chemistry*, 66: 335–356.
- Hussain, S., Masud, T., Ahad, K., 2002. Determination of Pesticides Residues in Selected Varieties of Mango. *Pakistan Journal of Nutrition*, 1(1): 41-42.
- Islam, S.M.A., Math, R.K., Kim, J.M., Cho, J. J., Yun, H. D., Lim, W.J., Hong, S.Y., Cho, K. M., 2010. Organophosphorus hydrolase (OpdB) of *Lactobacillus brevis* WCP902 from Kimchi is able to degrade organophosphorus pesticides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58 (9): 5380-5386.
- İkinci, A. ve Bolat, İ., 2016. VII. Bazı Şeftali Çeşitlerinin Güneydoğu Anadolu Koşullarındaki Performanslarının İncelenmesi, *Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi, Bahce*, 45: 893-898.
- Jankowska, M., Lozowicka, B., Kaczynski, P., 2019. Comprehensive toxicological study over 160 processing factors of pesticides in selected fruit and vegetables after water, mechanical and thermal processing treatments and their application to human health risk assessment, *Science of the Total Environment*, 652: 1156-1167.
- Jeschke, P. and Nauen, R. 2008. Review Neonicotinoids – from zero to hero in insecticide chemistry. *Pest Management Science* 64:1084–1098.
- Jeschke, P., Nauen, R., Schindler, M. ve Elbert, A., 2011. Overview of the status and global strategy for neonicotinoids, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59: 2897–2908.
- Kadian, S., Kumar, R., Grewal, R. B., Srivastava, S. P., 2001. Effect of household processing on cypermethrin residues in some commonly used vegetables, *Pestology*, 25:10–13
- Kaşka, N., 2001. Sert Çekirdekli Meyvelerde Üretim Hedefleri Üzerine Öneriler. 1. Sert Çekirdekli Meyveler Sempozyumu Bildiriler Kitabı. Yalova. 10–11 s.

- Kaushik, G., Satya, S., Naik, S. N., 2009. Food processing a tool to pesticide residue Dissipation-A review. Food Research International, 42, 26-40.
- Keikotlhaile, B.M., Spanoghe, P., Steurbaut, W., 2010. Effects of food processing on pesticide residues in fruits and vegetables: a meta-analysis approach, Food Chem. Toxicol., 48: 1-6.
- Kılıç, M. ve Aykaç, M.K. 1989. Karadeniz Bölgesi şeftali bahçelerindeki zararlılarla mücadelenin yönetimi üzerinde araştırmalar. Bitki Koruma Bülteni, 29 (3-4): 211-241.
- Kılıç M., Çakır, O., Ergüden, T. M., Demir, T., Zeki, C., Erkılıç, L., Günaydın, T. ve Zümreoğlu, A. 2001. Şeftali bahçelerinde entegre mücadele teknik talimatı. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Araş. Genel Müdürlüğü, Bitki Sağlığı Araştırmaları Daire Başkanlığı, Ankara.
- Kırış, S. Çetinkaya Açar, Ö. and Diler, F., 2013. Method validation and measurement uncertainty estimation of pesticide residues in tomatoes using QUECHERS extraction method by GC-MS/MS. 8th MGPR International Symposium of Pesticides in Food and The Environment in Mediterranean Countries Books of Abstract, p. 75. September, 12-14, Ürgüp, Nevşehir.
- Kıroğlu, H. 1981. Karadeniz Bölgesi şeftali ağaçlarında zararlı kabuklu bitlerden *Pseudaulacaspis pentagona* Targ.'ın morfoloji, biyoekoloji ve savaş metotları üzerinde araştırmalar. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Zirai Mücadele ve Zirai Karantina Genel Müdürlüğü Diyarbakır Bölge Mücadele Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Araştırma Eserleri serisi, no: 2.
- Kısakürek, Ö. R., 1976. Güney Anadolu Bölgesinde taş çekirdekli meyve ağaçlarında zarar yapan Şeftali filizgüvesi (*Anarsia lineatella* Zell.)'nin biyo-ekolojisi ve mücadelesi üzerinde araştırmalar. T. C. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Zirai Mücadele ve Zirai Karantina Genel Müdürlüğü, Adana Bölge Zirai Mücadele Araştırma Enstitüsü Yayınları, Araştırma Eserleri Serisi, No : 43.

- Kiraz, E. D. E., Filiz, E., Serter, E., 2012. Karakaya Ş. Tarım İşgücünde Pestisit Etkilenimi Aydın farkındalık çalışması. I. Tarım Sağlığı ve Güvenliği Sempozyumu, 6-7 Nisan 2012, Şanlıurfa.
- Kocourek, F., J. Berankova and I. Hrdy, 1996. Flight patterns of the peach twig borer, *Anarsia lineatella* Zell. (Lep.:Gelechiidae) in Central Europe as observed using pheromone traps. Review of Agricultural Entomology, vol.: 84 (10), 1170.
- Kong, Z. Q., Dong, F. S., Xu, J., Liu, X. G., Li, J., Li, Y. B., 2012a. Degradation of acephate and its metabolite methamidophos in rice during processing and storage. Food Control, 23: 149–153.
- Kong, Z., Shan, W., Dong, F., Liu, X., Xu, J., Li, M., et al., 2012b. Effect of home processing on the distribution and reduction of pesticide residues in apples, Food Additives & Contaminants: Part A, 29: 1280-1287.
- Kontou, S., Tsiipi, D., Tzia, C., 2004. Stability of the dithiocarbamate pesticide maneb in tomato homogenates during cold storage and thermal processing, Food Additives and Contaminants, 21(11): 1083-1089.
- Kovacova, J., Kocourek, V., Kohoutkova, J., Lansky, M., Hajslova, J., 2014. Production of apple-based baby food: changes in pesticide residues, Food Additives&Contaminants: Part A, 31(6): 1089-1099.
- Kovancı, B. ve Kılınçer, N., 1984. Bursa ili'nde Şeftali güvesi (*Anarsia lineatella* Zell.) erginlerinin yakalanmasında cinsel çekici feromonun (Atralin) kullanılma olanakları. Uludağ Üni. Zir. Fak.Derg (3): 1-6.
- Kovganko, N.V. , Kashkan Zh. N., 2004. Advances in the synthesis of neonicotinoids, Russian Journal of Organic Chemistry, 40(12): 1709-1726.
- Kreiter, P. ve Dijoux, L. 1998. White peach scale in peach orchard. A control example in the maritime Alps. Phytoma, 50: 501: 36-40.
- Krol, W.J., Arsenault, T.L., Pylypiw Jr., H.M., Mattina, M. J. I., 2000. Reduction of Pesticide Residues on Produce by Rinsing, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48 : 4666-4670.

- Kruve, A., Künnapas, A., Herodes, K., Leito, I., 2008. Matrix Effects in Pesticide Multi-Residue Analysis by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1187: 58-66.
- Kumari, B., 2008. Effects of Household Processing on Reduction of Pesticide Residues in Vegetables. *ARPN Journal of Agricultural and Biological Science*, 3(4): 46-51.
- Küçük, O. 2015. Bazı Şeftali (*Prunus persica L.*) Çeşitlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, 85s.
- Lee, M.G., 2001. Reduction of chlorpyrifos and fenitrothion residues in red pepper peel by washing and drying, *Food Science and Biotechnology*, 10: 429-437.
- Lee, M.G., Chun, M.W. , 2003. Leaching of pesticide residues during juicing of kale crop, *Food Science and Biotechnology*, 12: 603-606.
- Lehotay, S. J., Mastovska, K., Lightfield, A.R., 2005. Use of Buffering and Other Means to Improve Results of Problematic Pesticides in a Fast and Easy Method for Residue Analysis os Fruits and Vegetables. *Journal of AOAC International*, 88(2): 615-629.
- Lehotay, S. J., 2007. Determination of Pesticides Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate: Collabrotive Study, *Journal of AOAC International*, 90 (2): 485-520.
- Lentza-Rizos, C., Avramides, E. J., Kokkinaki, K., 2006. Residues of Azoxystrobin From Grapes to Raisins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 138-141.
- Li, Y., Jiao, B., Zhao, Q., Wang, C., Gong, Y., Zhang, Y., Chen, C., 2012. Effect Of Commercial Processing On Peticide Residues in Orange Products, *Eur Food Res Tchnol*, 234: 449-456.
- Li, J., Qiu, H., Cai, Y., Li, S. ,2012. Export situation of Chinese apple products, restrict element and countermeasure analysis, *World Agriculture*, 5: 73-78.

- Li, M., Liu, Y., Fan, B., Lu, J., He, Y., Kong, Z., Zhu, Y., Jian, Q., Wang, F., 2015. A chemometric processing-factor-based approach to the determination of the fates of five pesticides during apple processing, *LWT - Food Science and Technology*, 63 (2): 1102-1109.
- Li, Z., Nie, J., Yan, Z., Cheng, Y., Lan, F., Huang, Y., Chen, Q., Zhao, X., Li, A. 2018. A Monitoring Survey and Dietary Risk Assessment for Pesticide Residues on Peaches in China. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 97 : 152-162.
- Liang, Y., Wang, W., Shen, Y., Liu, Y., Liu, X.J., 2012. Effects of home preparation on organophosphorus pesticide residues in raw cucumber, *Food Chemistry*, 133: 636-640.
- Liapis, K.S., Milliadis, G.E., Aplada-Sarlis, P., 1995. Dicofol Residues on Field Sprayed Apricots and in Apricot Juice, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 54 : 579-583.
- Ling, Y., Wang, H., Yong, W., Zhang, F., Sun, L., Yang, M. L., Wu, Y. N., Chu, X. G., 2011. The Effect of Washing and Cooking on Chlorpyrifos and its Toxic Metabolites in Vegetables, *Food Control*, 22: 54-58.
- Liu, N., Dong, F. S., Liu, X. G., Xu, J., Li, Y. B., Han, Y. T., Zhu, Y. L., Cheng, Y. P., Tao, Y. and Zhang, Y. Q., 2014. Effect of household canning on the distribution and reduction of thiophanate-methyl and its metabolite carbendazim residues in tomato, *Food Control*, 43:115-120.
- Lopez-Fernandez, O., Rial-Otero, R., Simal-Gandara, J., 2013. Factors governing the removal of mancozeb residues from lettuces with washing solutions, *Food Control*, 34: 530-538.
- Lozano, A., Kiedrowska, B., Scholten, J., Kroon, M., Kok, A., Fernandez-Alba, A. 2016. Miniaturisation and Optimisation of the Dutch mini-Luke extraction Method for implementation in the routine multi-residue analysis of pesticides in fruits and vegetables. *Food Chemistry*, 192: 668-681.



- Łozowicka, B., 2015. Health risk for children and adults consuming apples with pesticide residues. *Science of the Total Environment*, 502: 184–198.
- Łozowicka, B., Jankowska, M., Hrynko, I., Kaczynski, P., 2016. Removal of 16 pesticide residues from strawberries by washing with tap and ozone water, ultrasonic cleaning and boiling, *Environmental Monitoring and Assessment*, 188:51.
- Łozowicka, B., Jankowska, M., 2016. Comparison of the effects of water and thermal processing on pesticide removal in selected fruits and vegetables, *Journal of Elementology*, 21: 99-111.
- Lu, M. X., Jiang, W. W., Wang, J. L., Jian, Q., Shen, Y., Liu, X. J., Yu, X. Y., 2014. Persistence and Dissipation of Chlorpyrifos in Brassica Chinensis, Lettuce, Celery, Asparagus Lettuce, Eggplant and Pepper in a Greenhouse, *PLos ONE*, 9(6):e10056.
- Ludwicki, J.K., Czaja, K., Góralczyk, K., Stuciński, P., 2011. Probabilistic and Deterministic Risk Assessment in Food Safety. Ludwicki, Warsaw (in Polish).
- Luke, M.A., Froberg, J. A., Doose, G. M., Masumoto, T., 1981. Improved Multiresidue Gas Chromatographic Determination of Organophosphorus, Organonitrogen and Organohalogen Pesticides in Produce, Using Flame Photometric and Electolytic Conductivity Dedectors. *Journal of AOAC*, 64 (5): 1187-1195.
- Mansour, H. A. B., El-Dars, F. M. S. E., Radwan, O. A., 2018. Influence of Different Storage Conditions on The Stability of Chlorpyrifos in Formulation and Technical Pesticides. *Journal of Biological Chemistry and Environmental Sciences*, 13(1): 1-20.
- Marudov, G., Radeva, S., Pietrowska, E., Nikolov, I., 1999. Influence of processing peaches into puree and nectar on contents of pesticides residues, *Fluessiges-Obst*, 66: 171-172.

- Marudov ,G., Pietrowska, E., Radeva, S. I., 1996. Influence of cherry processing into puree and clear juice on pesticides residues, *Fluessiges-Obst* 63(7): 399–401.
- Matsuda,K., D. Buckingham, S., Kleier, D., J. Rauh, J., Grauso, M. and B. Sattelle, D. 2001. Neonicotinoids: insecticides acting on insect nicotinic acetylcholine receptors. *Trends in Pharmacological Sciences*, 22(11): 573-580.
- Mee Kin, C., Guan Huat, T., 2010. Headspace solid-phase microextraction for the evaluation of pesticide residue contents in cucumber and strawberry after washing treatment, *Food Chemisty*, 123:760-764.
- Mert, A., 2012. Vişne Suyu Konsantresi İle Şeftali Ve Kayısı Püre Konsantrelerinin Üretim Aşamalarında Uygulanan İşlemlerin Bileşimleri Üzerine Etkilerinin İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 100s.
- Miyahara, M., Saito, Y. ,1994. Effect of the processing steps in tofu production on pesticide residues, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42: 369-373.
- Moreno, J. L. F., Frenich, A.G., Bolanos, P. P., Vidal, J. L. M., 2008. Multiresidue Method for The Analysis of More Than 140 Pesticide Residues in Fruits and Vegetables by Gas Chromatography Coupled to Triple Quadrupole Mass Spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 43: 1235-1254.
- Nagayama, T., 1996. Behaviour of residual organophosphorus pesticides in food stuffs during leaching or cooking. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44: 2388-2393.
- Nasr, I. N., Ahmed, N. S., Al-Maz, M. M., 2003. Effect Of Boiling And Some Environmental Factors On Residues Behaviour Of Penconazole Fungicide On Vine Leaves. *Annals of Agricultural Science (Cairo)* 48: 365-372.

- Nath, G., Jat, R. N., Srivastava, B. P. 1975. Effect of washing, cooking and dehydration on the removal of some Insecticides from Okra (*Abelmoschus esculentus* Moench.). *J Food Sci Technol.*, 12: 127–130.
- Neicheva, A., Ludneva, D., Karageorgiev, D., 1993. Pesticide residues in apple purees for infants, *Khranitelna Promishlenost*, 42: 14-16.
- Niessen, W. M., Manini, P., Andreoli, R., 2006. Matrix effects in quantitative pesticide analysis using liquid chromatography-mass spectrometry. *Mass Spectrom Rev*, 25(6): 881-899.
- Niyaz, Ö.C., Demirbaş, N., 2011. Türkiye Yaş Meyve Üretim ve İhracatının Son On Yıllık Döneminin Değerlendirilmesi, *Tarım Ekonomisi Dergisi*, 17(1) : 37-45.
- Nortes-Mendez, R., Robles-Molina, J., Lopez-Blanco, R., Vass, A., Molina-Diaz, A., Garcia- Reyes, J. F., 2016. Determination of polar pesticides in olive oil and olives by hydrophilic interaction liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry and high resolution mass spectrometry. *Talanta*, 158:222-228.
- OECD/OCDE, 2002. OECD Guideline For The Testing Of Chemicals Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil, 307.
- Oliva, J., Navarro, S., Barba, A., Navarro, G., 1999. Determination of chlorpyrifos, penconazole, fenarimol, vinclozolin and metalaxyl in grapes, must and wine by on-line microextraction and gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 833:43-51.
- Osman, K. A., Al-Humaid, A. I., Al-Redhaiman, K. N. and El-Mergawi, R A., 2014. Safety methods for chlorpyrifos removal from date fruits and its relation with sugars, phenolics and antioxidant capacity of fruits, *J Food Sci Technol.*, 51:1762-1772.
- Öğüt, S., Küçüköner, E., 2008. Isparta ve Çevresinde Tarımsal Üretimde Kullanılan Önemli Tarım İlaçları (Pestisitler). Türkiye 10. Gıda Kongresi, 1095-1098, Erzurum.

- Ötleş, S. ve Evcil, E., 2008. Gıdaların İşlenmesi ve Depolanması Sırasında Pestisitlerde Meydana Gelen Değişimler. 1. Gıda Bilimi ve Teknolojisi, 9(41): 20-29.
- Özbek, S., 1978. Özel Meyvecilik. Çukurova Üniv. Ziraat Fak. Yayınları: 128, Ders Kitabı:11, Adana. 182 s.
- Özel, E. ve Tiryaki, O., 2019. Determination of imidachloprid and indoxacarb residues in apple and it's processed products ( Elma ve işlenmiş ürünlerinde imidacloprid ve indoxacarb kalıntılarının belirlenmesi), Bitki Koruma Bülteni, 59 (2): 23-32.
- Öztekin, L., Başoğlu, F., 2007. Şeftali Nektarı İşleme Teknolojisi Basamaklarında Diazinon Kalıntısı Saptanması. Gıda, 32(2): 75-80.
- Öztürk, S. 1990. Tarım İlaçları, Hasad Yayıncılık, İstanbul, 523 s.
- Öztürk, S. 1997. Tarım İlaçları, Ak Basımevi, Beyoğlu-İstanbul, 551 sayfa.
- Pappas, C., Kyriakidis, N.V., Athanasopoulos, P. E., 2003. Effects of Storage Conditions and Fruit Processing on the Degradation of Parathion Methyl on Apples and Lemons. Food Additives and Contaminants, 20(4): 375-379.
- Paradjikovic, N., Hrlec, G. and Horvat, D., 2004. Residues of vinclozolin and Procymidone after treatment of greenhouse grown lettuce, tomato and cucumber, Acta Agriculturae. Scandinavica, Section B, 54: 241-248.
- Parveen, Z., Khuhro, M. I., Rafiq, N., Kausar, N., 2004. Evaluation of Multiple Pesticide Residues in Apple and Citrus Fruits. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 73: 312-318.
- Paya, P., Oliva, J., A. Camara, M., Barba, A., 2007. Dissipation of fenoxycarb and Pyriproxyfenin Fresh and Canned Peach , Journal of Environmental Science and Health Part B, 42: 767-773.
- Pazır, F., Turan, F. 2017. Meyve ve Sebzelerde Karşılaşılabilen Bazı Pestisit Kalıntılarının Uzaklaştırılmasında Kullanılan Çeşitli yöntemler, Journal of Food and Health Science, 3 (3): 109-116.

- Pazzirota, T., Martin, L., Mezcua, M., Ferrer, C., Fernandez-Alba, A. R., 2013. Processing factor for a selected group of pesticides in a wine-making process: distribution of pesticides during grape processing, *Food Additives & Contaminants: Part A*, 30 (10): 1752-1760.
- Pose-Juan, E., Cancho-Grande, B., Rial-Otero, R., Simal-Gandara, J., 2006. The Dissipation Rates of Cyprodinil, Fludioxonil, Procymidone and Vinclozoline During Storage of Grape Juice, *Food Control*, 17: 1012-1017.
- Prodhan, M. D. H., Papadakis, E. N., Mourkidou, E. P., 2015. Analysis of pesticide residues in melon using QuEChERS extraction and liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 95 (13): 1219-1229.
- Pugliese, P., Molto, J.C., Damiani, P., Marin, R., Cossignani, L., Manes, J., 2004. Gas chromatographic evaluation of pesticide residue contents in nectarines after nontoxic washing treatments. *Journal of Chromatography-A*, 1050: 185-191.
- Radisic, M., Grujic, S., Vasiljevic, T., Lausevic, M., 2009. Determination of Selected Pesticides in Fruit Juices by Matrix Solid-Phase Dispersion and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Food Chemistry*, 113: 712-719.
- Radwan, M. A., Abu-Elamayem, M. M., Shiboob, M. H., Abdel-Aal, A., 2005. Residual Behaviour of Profenofos on Some Field-Grown Vegetables and Its Removal Using Various Washing Solutions and Household Processing. *Food and Chemical Toxicology*, 43: 553-557.
- Ragsdale, N. N., 1994. Fungicides. *Enclopedia of Agricultural Science*, 2: 445-453.
- Rajski, L., Lozano, A., Belmonte-Valles, N., Ucles, A., Ucles, S., Mezcua, M., Fernandez-Alba, A. R., 2013. Comparison Of Three Multiresidue Methods To Analyse Pesticides in Green Tea with Liquid and Gas Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. *Analyst*, 138: 921-931.

- Randhawa, M.A., Muhammad Anjum, F., Ahmed, A., Saqib Randhawa, M., 2007. Field incurred chlorpyrifos and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol residues in fresh and processed vegetables. *Food Chemistry*, 103: 1016-1023.
- Rani, M., Saini, S., Kumari, B., 2013. Persistence and effect of processing on chlorpyrifos residues in tomato (*Lycopersicon esculantum* Mill.). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 95: 247-252.
- Rasmussen, R. R., Poulsen, M. E., Hansen, H. C. B., 2003. Distribution of multiple pesticide residues in apple segments after home processing. *Food Additives & Contaminants*, 20: 1044–1063.
- Ravelo-Perez, L. M., Hernandez-Borges, J., Rodriguez-Delgado, M. A., 2008. Multi-walled Carbon Nanotubes as Efficient solid-phase Extraction Materials of Organophosphorus Pesticides from Apple, Grape, Orange and Pineapple Fruit Juices. *Journal of Chromatography A*, 1211: 33-42.
- Ritchey, S. J., 1982. The effects of processing upon pesticide residues in foods. *Handbook of Nutritive Values of Processed Foods: Food for human use*: 608-614.
- Romeh, A. A., Hendawi, M. Y., 2013. Effect of Processing on Acetamiprid Residues in Eggplant Fruits, *Solanum melongea* L., *African Journal of Agricultural Research*, 8(18) : 2033-2037.
- Romeo-Gonzalez, R., Frenich, A. G., Vidal, J. L. M., 2008. Multiresidue Method for Fast Determination of Pesticides in Fruit Juices by Ultra Performance Liquid Chromatography Coupled to Tandem Mass Spectrometry. *Talanta*, 76: 211-225.
- Saldamlı, İ., 1998. Gıda Kimyası. Hacettepe Ü. Yayınları, Ankara, 527s.
- Samriti, Chauhan, R., Kumari, B., 2011. Persistence and Effect of Processing on Reduction of Chlorpyrifos Residues in Okra Fruits, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 87: 198-201.

- Ruediger, G.A., Pardo, K.H., Sas, A.N., Godden, P.W., Pollnitz, A.P., 2005. Fate of pesticides during the winemaking process in relation to malolactic fermentation, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 3023-3026.
- Sağlam, H., 2008. Melen Havzasında Pestisit Uygulamaları ve Pestisitlerin Biyolojik Bozunma, Yüzeysel Akış ve Sızma Yüzdelерinin Tahmini, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 167s.
- SANTE, 2017. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed (SANTE/11813/2017).  
[https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_2017-11813.pdf](https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf).
- Smith, F. F., Giang, P. and Taylor, E. A., 1955. Reduction of malathion residues on vegetables by washing, *Journal of Economic Entomology*, 48:209-210.
- Sonchieu, J., Mbofung, C.M., Kamga, C., 2008. Effect of Storage, Peeling and Washing on Residues of Maneb (ethylene-bis-dithiocarbamates) on Tomatoes (*Lycopersicon esculenta*, Var. Roma VF). *Toxicological and Environmental Chemistry*, 90(1): 23-29.
- Souza, D. F., Souza, E. L., Borges, E. M., 2016. Determination of Pesticides in Grape Juices by QuEChERS and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 27(9): 1626-1635.
- Stachniuk, A., Szmagara, A., Czeckzo, R., Fornal, E., 2017. LC-MS/MS determination of pesticide residues in fruits and vegetables, *Journal of Environmental Science And Health, Part B*, 52 (7): 446-457.
- Sung, J. M., Park, J. K., Lim, J. H. and Jeong, J. W., 2012. Removal Effects of Microorganism and Pesticide Residues on Chinese Cabbages by Electrolyzed Water Washing. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 44:628-633.

- Sungur, Ş. ve Tunur, Ç., 2012. Investigation of Pesticide Residues in Vegetables and Fruits Grown in Various Regions of Hatay, Turkey, Food Additives and Contaminants: Part B, 5 (4): 265-267.
- Suntio, L.R., Shiu, W.Y., Mackay, D., Seiber, J.N., Glotfelty, D., 1998, Critical Review of Henry's Law Constants for Pesticides, Review of Environmental Contamination and Toxicology, 103: 1- 59.
- Şahan, Y., Çelik, G., Güçer, Ş., 2008. Meyvelerde Kullanılan Klorlu Pestisitlerin Gaz Kromatografisi İle Belirlenmesi. Türkiye 10.Gıda Kongresi, 273-274, Erzurum.
- Şeker, M., Kaçan, A., Gür, E., Ekinci, N., Gündoğdu, M.A., 2013. Çanakkale Ekolojik Koşullarında Yetiştirilen Şeftali ve Nektarin Çeşitlerinde Aromatik Bileşiklerin incelenmesi, Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi, 6 (1): 62-67.
- Şen, K., Cabaroğlu, T., 2006. Şaraplarda Kullanılan Bazı Durultma Maddelerinin Özellikleri ve Pestisitler Üzerine Etkileri. Türkiye 10.Gıda Kongresi, 311-314, Erzurum.
- Tadeo, J. L., Sanchez-Brunete, C., 2003. Analysis of Pesticide Residues in Fruit juices by Matrix-Solid Phase Dispersion and Gas Chromatographic Determination. Chromatographia, 57: 793-798.
- Tadeo, J. L., 2008. Analysis of Pesticides in Food and Environmental Samples. CRC Press, USA, 367 p.
- Tağa, Ö., Bilgin, B., 2008. Ege ve Akdeniz Bölgelerinde Yetiştirilen Narenciye Ürünlerindeki Pestisit Kalıntı Düzeylerinin Belirlenmesi. Türkiye 10.Gıda Kongresi, 265-268, Erzurum.
- Tatlı, Ö., 2006. Ege Bölgesine Özgü Bazı Yaş Meyve, Sebze ve Kurutulmuş Gıda Ürünlerinde Pestisit Kalıntı Düzeyleri Tespiti. Çukurova Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, 121s.



- Tiryaki, O., Baysoy, D., Seçer, E., Aydın, G., 2008. Testing the stability of pesticides during sample processing for the chlorpyrifos and malathion residue analysis in cucumber, including matrix effects, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 80 (1): 38-43.
- Tiryaki, O., Canhilal, R., Horuz, S., 2010. Tarım İlaçları Kullanımı ve Riskleri, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 26(2): 154-169
- Tiryaki, O., 2011. Pestisit Kalıntı Analizlerinde Kalite kontrol (QC) ve Kalite Güvencesi (QA). Nobel Yayın Dağıtım, 1. Basım, Ankara, 196s.
- Tiryaki, O. 2016. Validation of QuEChERS method for the determination of some pesticide residues in two apple varieties, Journal Of Environmental Science And Health, Part B, 51 (10): 722-729.
- Tomse, S., Cravedi, P., Zezlina, I., Mazzoni, E. and Milevoj, L., 2004. Dynamics of appearing *Cydia molesta* and *Anarsia lineatella* in peach orchards in Slovenia. Bulletin OILB/SROP, Vol.:27, No:5, 49-53 p.
- Topuz, S., Özhan, G., Alpertunga, B., 2005. Simultaneous Determination of Various Pesticides in Fruit Juices by HPLC-DAD. Food Control, 16: 87-92.
- Tunçdemir, A. 2016. Adıyaman İl Merkezinde Çiftçilerin Güvenli Pestisit Kullanımı İle İlgili Bilgi, Tutum, Uygulamaları Ve Eğitimin Etkisi. İnönü Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi, 139s.
- Turabi, M.S., 2007. Bitki Koruma Ürünlerinin Ruhsatlandırılması. Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi, TMMOB Zir. Müh Odası ve TMMOB Kimya Müh Odası, Bildiriler Kitabı, s: 50-61.
- TÜİK, 2014. Türkiye İstatistik Kurumu Bitkisel Üretim İstatistikleri. [www.tuik.gov.tr](http://www.tuik.gov.tr) (Erişim Tarihi: 26.08.2014).
- TÜİK, 2018. Tarımsal Fiyat İstatistikleri, Sanayi Ürün İstatistikleri <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=110&locale=tr> (Erişim tarihi: 12.04.2018)

- Türköz Bakırcı, G. 2010. Meyve ve Sebzelerdeki Pestisit Kalıntılarının LC/MS/MS, ve GC [çoklu-dedektörlere ( $\mu$ -ECD, MSD, Dual-FPD) sahip gaz kromatografisi] İle Eş-Zamanlı Tayini İçin Hızlı, Ucuz, Kolay, Güvenli, Etkili, Kesin (HUKGEK) Sonuç Veren Ekstraksiyon ve Analiz Yönteminin Geliştirilmesi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi, 555s.
- Türköz Bakırcı, G., Yaman Acay, D. B., Bakırcı, F., Ötleş, S., 2014. Pesticide Residues in Fruits and Vegetables from the Aegean Region, Turkey, Food Chemistry, 160: 379-392.
- Türköz, G., Hışıl, Y., 2008, Pestisit Kalıntılarının Analizlerinde Son Gelişmeler, Dünya Gıda, 5: 76-79.
- Viggiani, G. 1989. The integrated control of peach scale insect. Informatore-Agrario., 45 (26): 61 - 65.
- Valverde, A., Aguilera, A., Rodriguez, M., Boulaid, M. and Soussi-El Begrani, M., 2002. Pesticide residue levels in peppers grown in a greenhouse after multiple applications of pyridaben and tralomethrin. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50:7303-7307.
- Villaverde, J. J., Sevilla-Moran, B., Lopez-Goti, C., Alonso-Prados, J. L., Sandin-Espana, P., 2016. Trends in analysis of pesticide residues to fulfill the European Regulation (EC) No. 1107/2009. TrAC, 80:568-580.
- Wallis, R. K., Smith, F. F., Wheeler, H. G. and Gaylor, E. A., 1957. Malathion residues on vegetable, berry and tobacco crops. Journal of Economic Entomology 50:362-364.
- Wang, J.H., Zhang, Y. B., Wang, X.L., 2006. Determination of Multiclass Pesticide Residues in Apple Juice by Gas Chromatography-Mass Spectrometry with Large-Volume Injection. Journal of Separation Science, 29: 2330-2337.

- Xiao, Q., Hu, B., Yu, C., Xia, L., Jiang, Z., 2006. Optimization of a Single-Drop Microextraction Procedure for the Determination of Organophosphorus Pesticides in Water and Fruit Juice with Gas Chromatography-flame Photometric Detection. *Talanta*, 69: 848-855.
- Yalap Tuna, R. 2011. Çiftçilerin Pestisitleri Saklama Kosulları ve Güvenli Kullanımı Konusunda Bilgi, Tutum ve Davranışları. Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi, 92s.
- Yalçinkaya, M.Y., Baytok, E., Yörük, M.A., 2012. Değişik Meyve Posası Silajlarının Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri, Erciyes Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 9(2): 95-106.
- Yaman, M., 1995. Bursa İlinde Şeftali güvesi *Anarsia lineatella* Zell. (Lep.:Gelechiidae)'nin Biyolojisi Üzerinde Araştırmalar. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitki Koruma Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 84 s.
- Yang, A., Park, J-H., El-Aty, A. M. A., Choi,J-H., Oh, J-H., Do, J-A., Kwon, K., Shim, K-H., Choi, O-J., Shim, J-H., 2012. Synergistic Effect of Washing and Cooking on the Removal of Multi-classes of Pesticides from Various Food Samples, *Food Control*, 28: 99-105.
- Yavuz, O., Aksoy, A., 2016. Pestisit Analizlerinde Kullanılan Metotlar, Türkiye Klinikleri Journal of Veterinary Sciences Pharmacology and Toxicology, 2 (2): 89-100.
- Yılmaz, A., 2004. Tüysüz Beyaz Şeftali Tiplerinin Önemli Şeftali Ve Nektarin Çeşitleriyle Morfolojik Ve Genetik Özellikler Bakımından Karşılaştırılması, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 53s.
- Yiğit, N., Bayhan Öktem, A., Aksu, P., 2008. Gıdalarda Pestisit Kalıntı Analizlerinde Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi (HPLC)'nin Kullanımı. Türkiye 10.Gıda Kongresi, 1079-1082, Erzurum.

- Yiğit, N., Öktem, A. B., Yentür, G., 2012. Bazı Meyve ve Sebzelerde Pestisit Kalıntılarının Analizinde Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi (HPLC) İle Çoklu Kalıntı Analiz Metodunun Geliştirilmesi, Bitki Koruma Bülteni, 52(4): 375-394.
- Zabik, M.J., El-Hadidi, M.F.A., Cash, J.N., Zabik, M.E., Jones, A.L., 2000. Reduction of azinphos-methyl, chlorpyrifos, esfenvalerate and methomyl residues in processed apples. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48: 4199-4203.
- Zhang, Z.Y., Liu, X.J., Hong, X.Y. , 2007. Effects of home preparation on pesticide residues in cabbage. Food Control, 18: 1484-1487.
- Zhang, X., Shen, Y., Yu, X.Y. and Liu, X.J., 2012. Dissipation of chlorpyrifos and residue analysis in rice, soil and water under paddy field conditions, Ecotoxicology and Environmental Safety, 78: 276-280.
- Zhao, E., Han, L., Jiang, S., Wang, Q., Zhou, Z., 2006. Application of a Single-Drop Microextraction for the Analysis of Organophosphorus Pesticides in Juice. Journal of Chromatography A, 1114: 269-273.
- Zhao, L., Ge, J., Liu, F., Jiang, N., 2014. Effects of storage and processing on residue levels of chlorpyrifos in soybeans, Food Chemistry, 150: 182–186.
- Zioris, I. V., Lambropoulou, D. A., Danis, T. G., T. Karagiozoglou, D. T., Albanis, T. A., 2009. Assessment of Pesticide Residues in Fresh Peach Samples Produced Under Integrated Crop Management in An Agricultural Region of Northern Greece. Food Additives and Contaminants, 26(9): 1256-1264.



## ÖZGEÇMİŞ

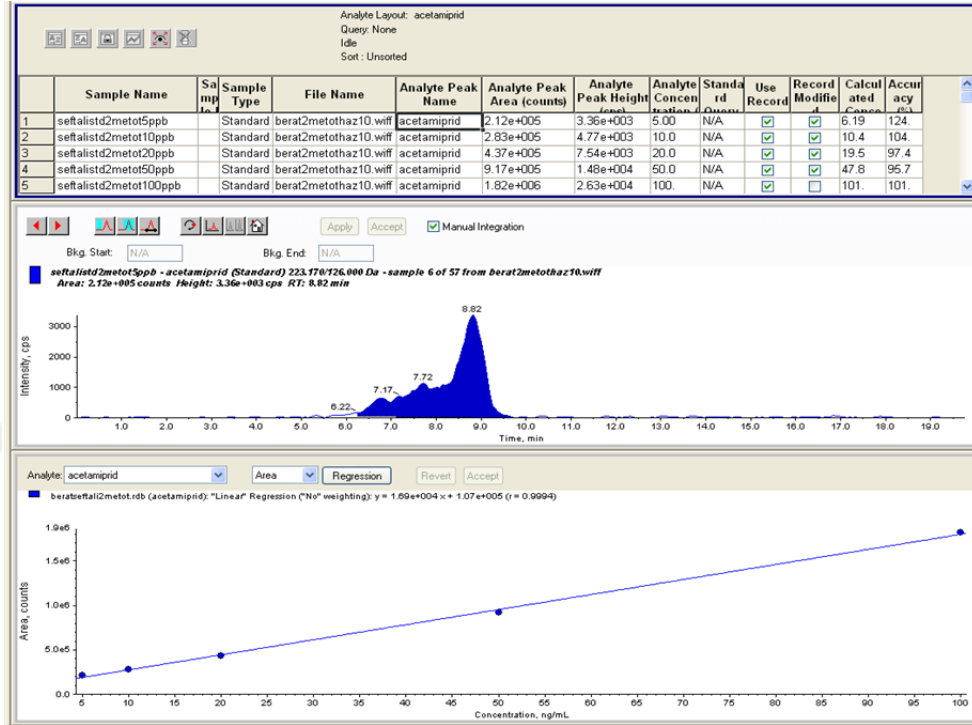
1977 yılında Mersin’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Mersin’deki okullarda tamamladı. 1994 yılında Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 1998 yılında mezun oldu. Aynı yıl Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı ve 2001 yılında tamamladı. 1999-2002 yılları arasında Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalıştı. Aynı yıl Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Mersin İl Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü’nde gıda mühendisi olarak göreve başladı. 2008 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında doktora öğrenimine başladı. Halen Mersin Gıda Kontrol Laboratuvarı Müdürlüğü’ndeki görevine devam etmektedir. Evli ve 2 çocuk annesidir.



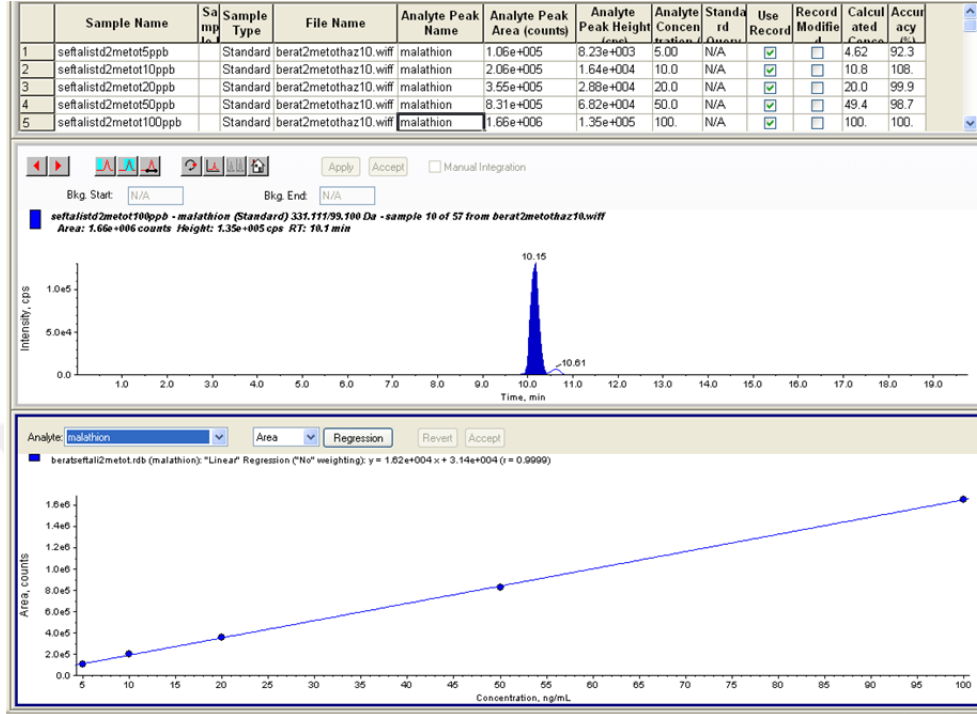
# **EKLER**



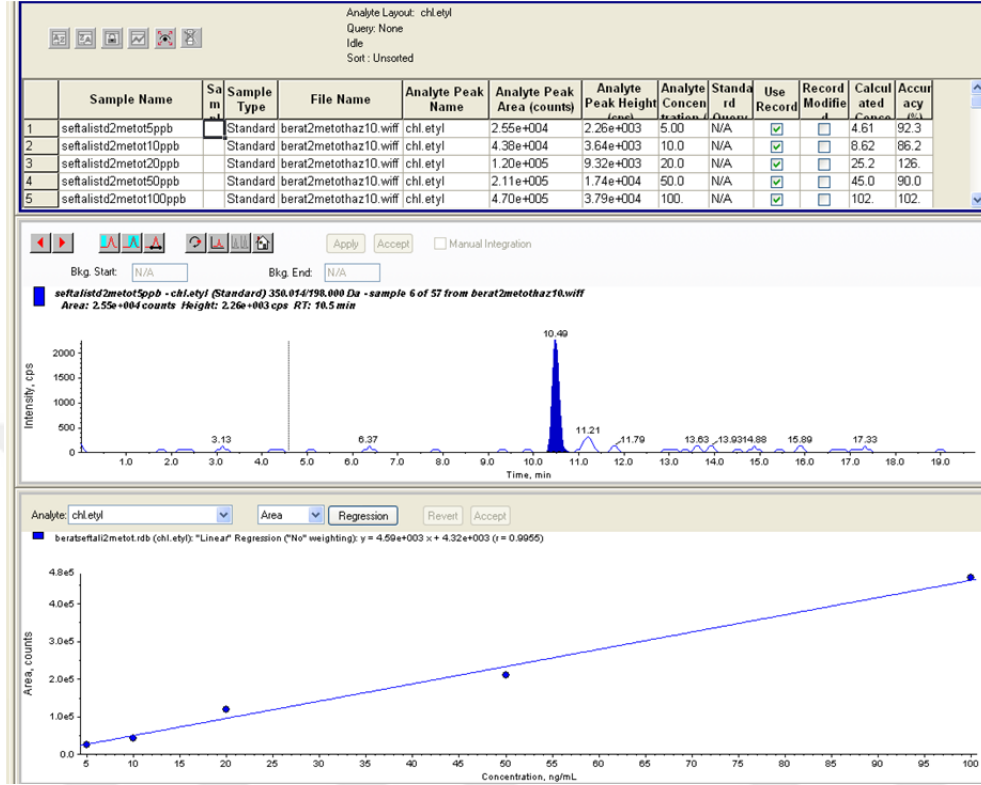




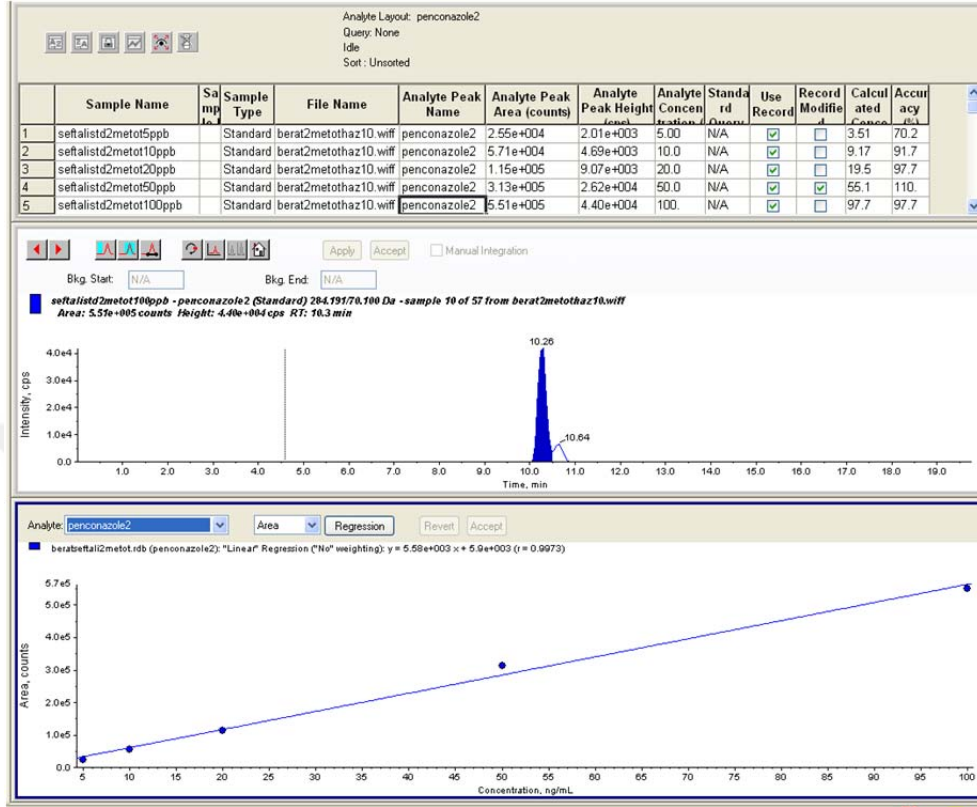
EK-1. Şeftalide Quechers Metodu (2.metot) ile geri kazanım çalışmasında Acetaminiprid kalibrasyonu ve Acetaminiprid piki



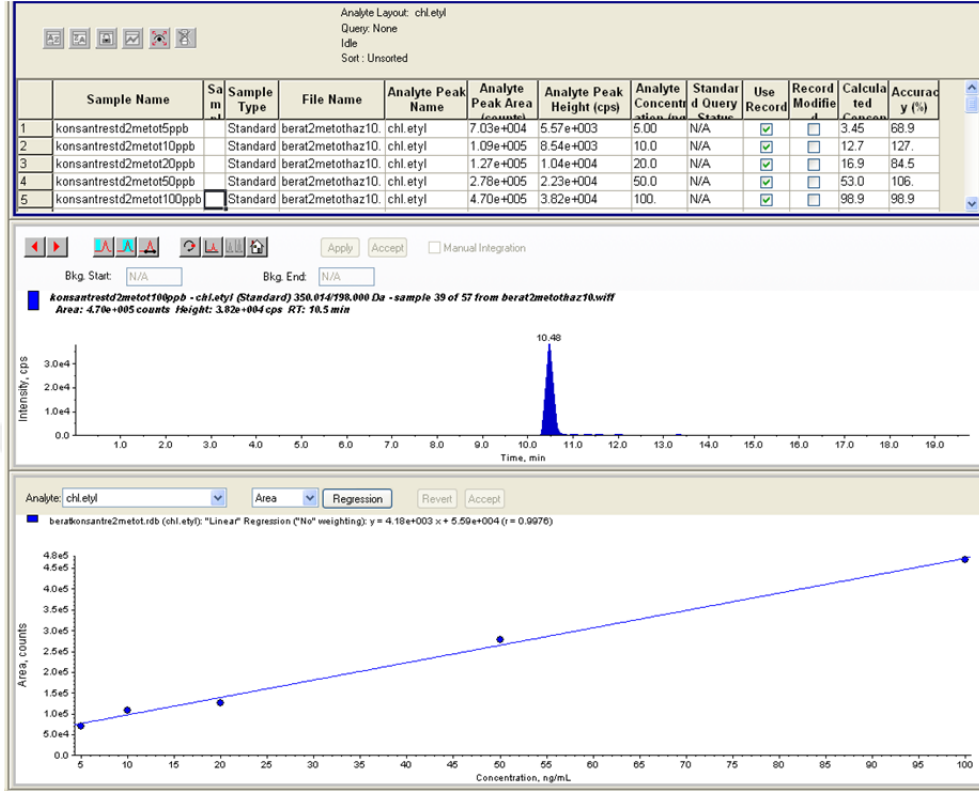
EK-2. Şeftalide Quechers Metodu (2.metot) ile geri kazanım çalışmasında Malathion kalibrasyonu ve Malathion piki



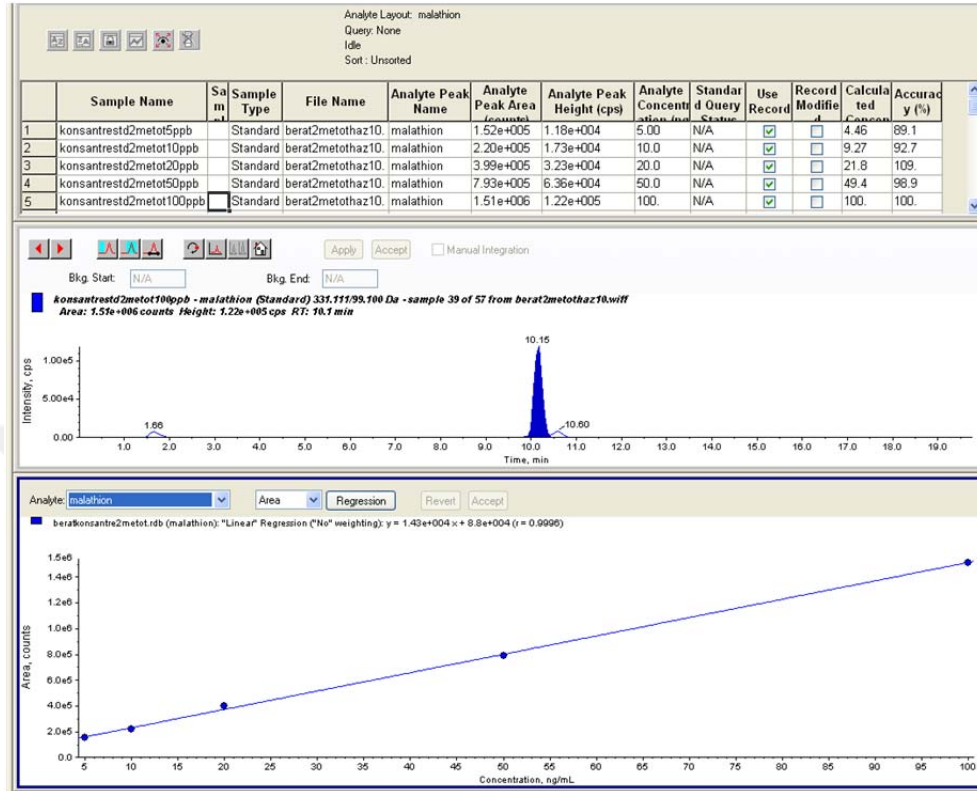
EK-3. Şeftalide Quechers Metodu (2.metot) ile geri kazanım çalışmasında Chlorpyrifos kalibrasyonu ve Chlorpyrifos piki



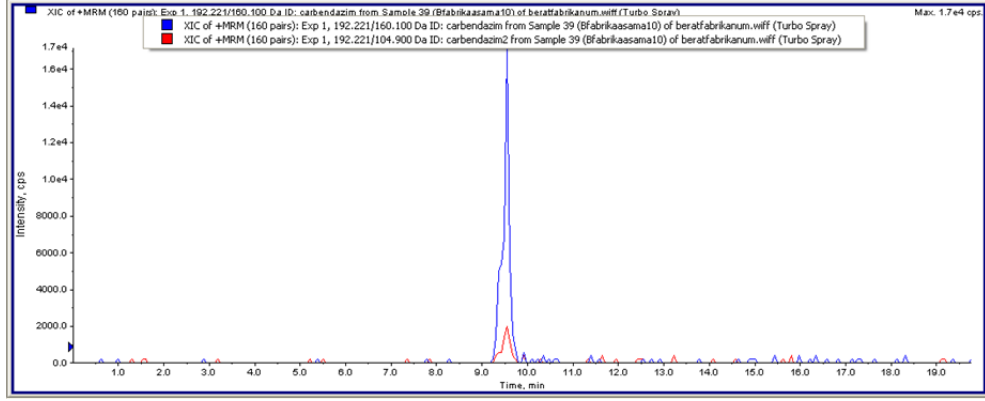
EK-4. Şeftalide Quechers Metodu (2.metot) ile geri kazanım çalışmasında Penconazole kalibrasyonu ve Penconazole piki



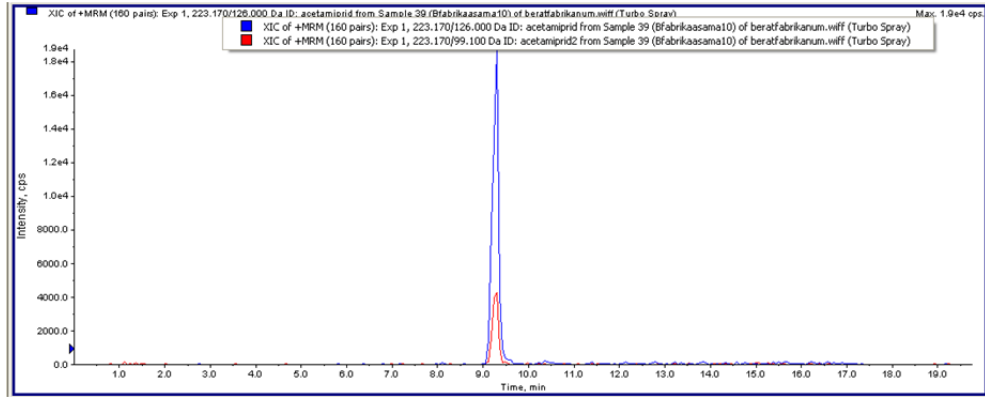
EK-5. Şeftali püre konsantrede Quechers Metodu (2.metot) ile geri kazanım çalışmasında Chlorpyrifos kalibrasyonu ve Chlorpyrifos piki



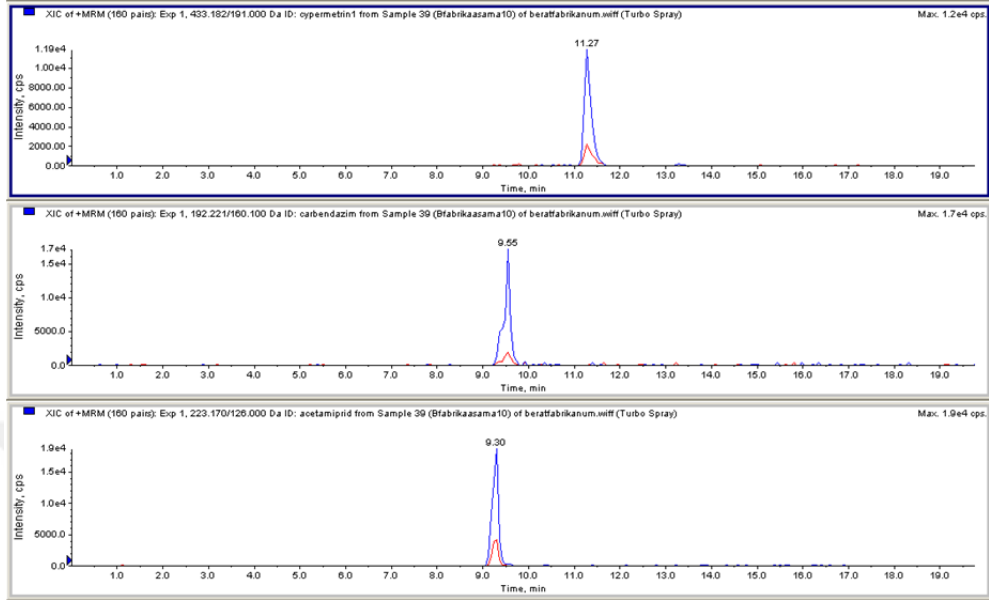
EK-6. Şeftali püre konsantrede Quechers Metodu (2.metot) ile geri kazanım çalışmasında Malathion kalibrasyonu ve Malathion piki



EK -7. İşletmede (fabrikada) üretim sırasında konsantrasyon aşamasından alınan örnekteki Car bendazim kromatogramı

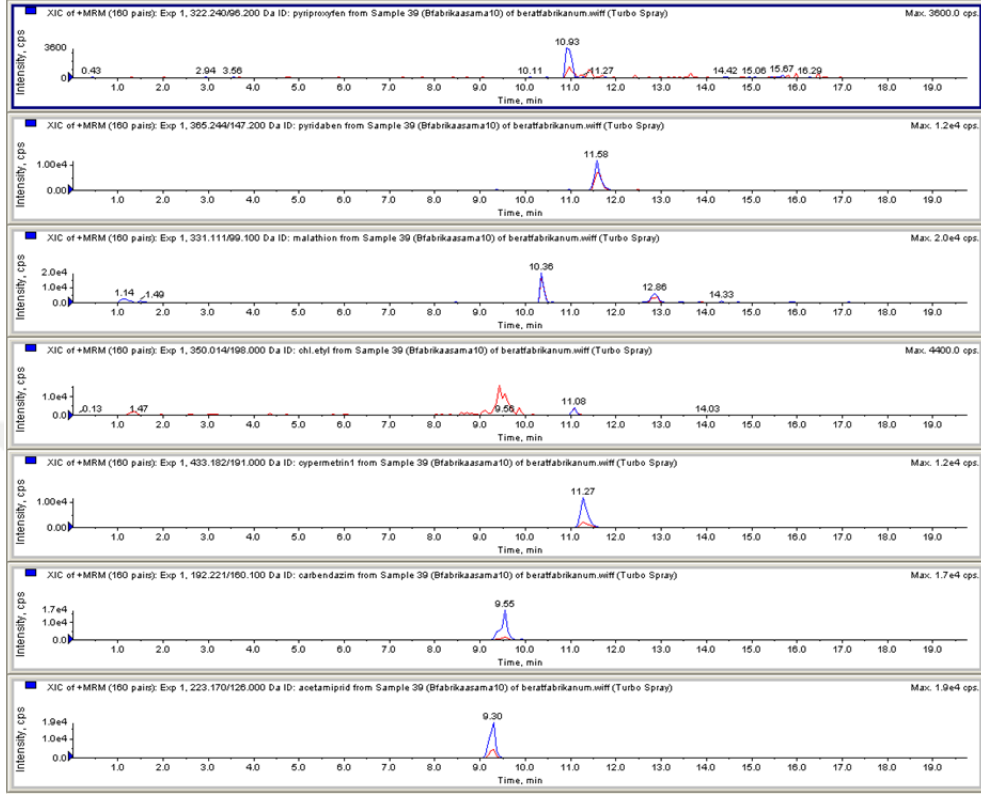


EK-8. İşletmede (fabrikada) üretim sırasında konsantrasyon aşamasından alınan örnekteki Acetamidiprid kromatogramı

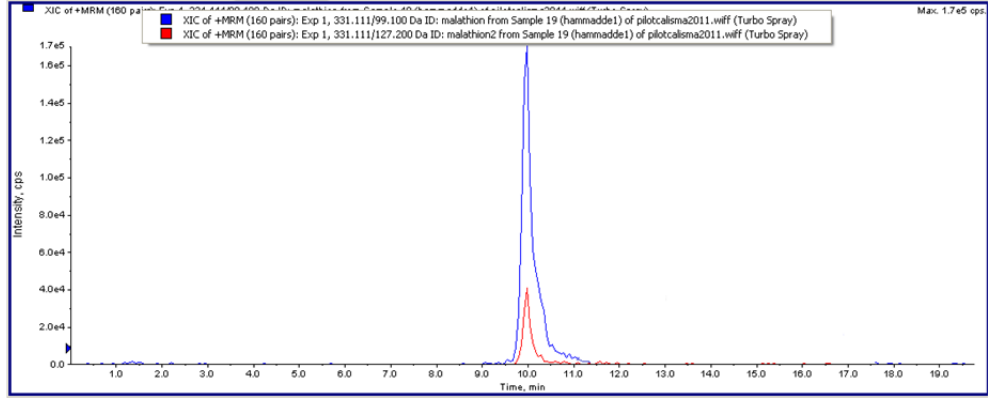


EK -9. İşletmede (fabrikada) üretim sırasında konsantrasyon aşamasından alınan örnekteki Acetamiprid, Carbendazim ve Cypermethrin kromatogramı

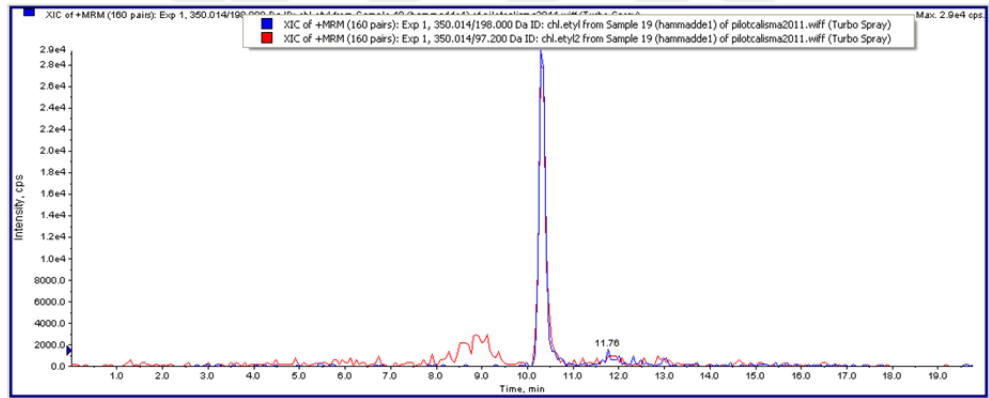




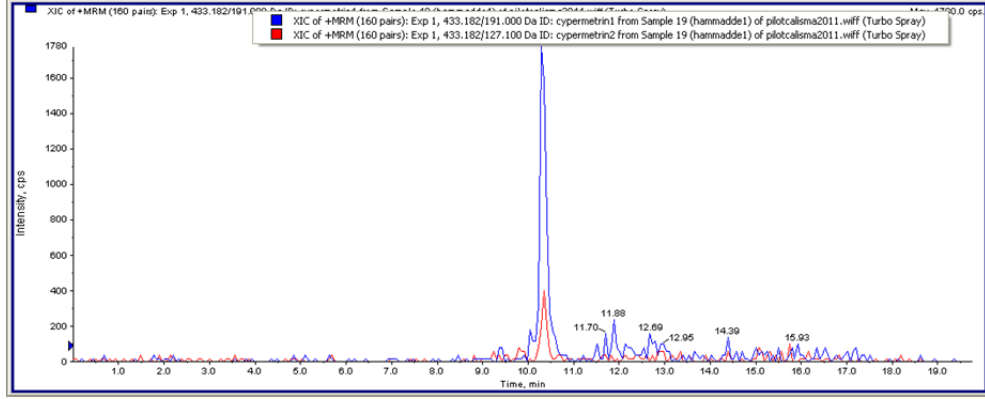
EK-10. İşletmede (fabrikada) üretim sırasında konsantrasyon aşamasında tespit edilen pestisitlerin kromatogramları



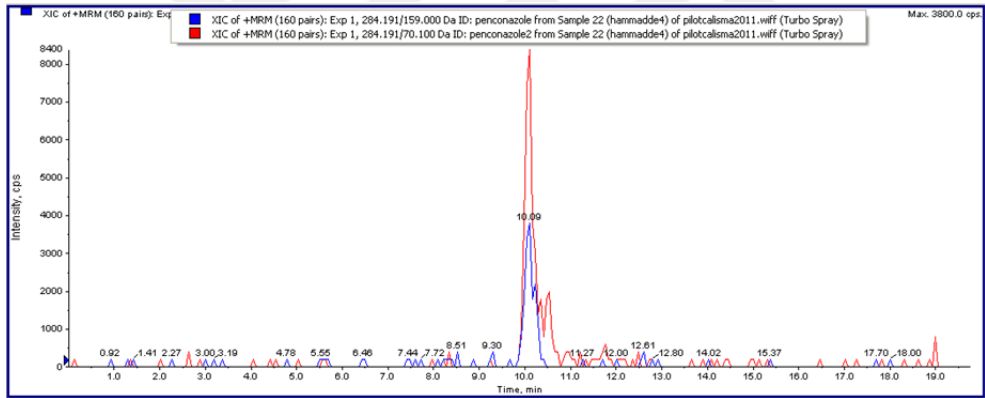
EK-11. Laboratuvarıda üretim sırasında hammaddede(şeftalide) bulunan Malathion kromatogramı



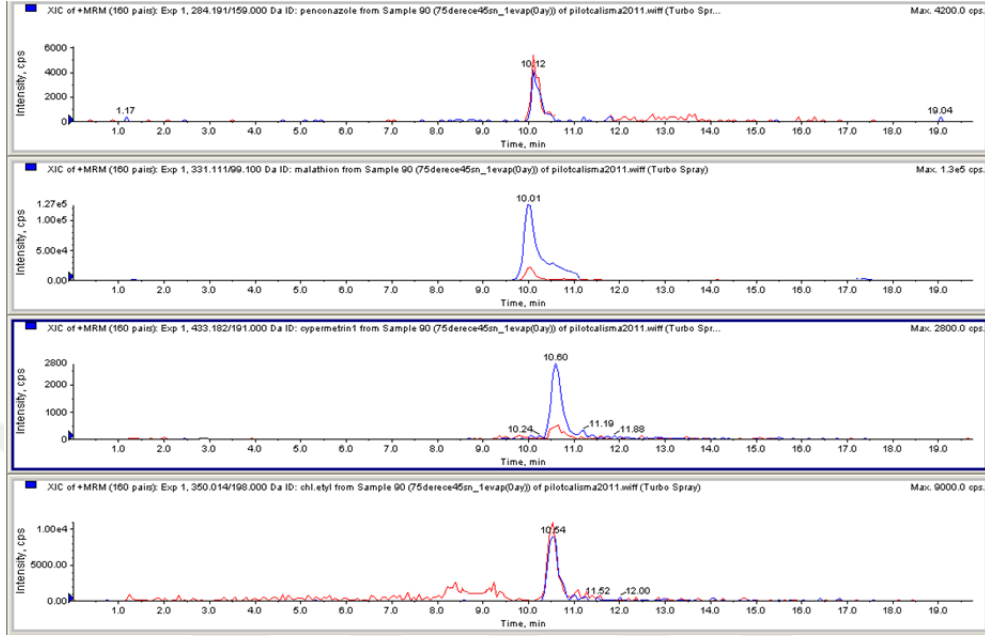
EK-12. Laboratuvarıda üretim sırasında hammaddede(şeftalide) bulunan Chlorpyrifos kromatogramı



EK-13. Laboratuvarda üretim sırasında hammaddede(şeftalide) bulunan Cypermethrin kromatogramı



EK-14. Laboratuvarda üretim sırasında hammaddede(şeftalide) bulunan Penconazole kromatogramı



EK-15. Laboratuvarıda üretim sırasında 75°C-45s ısıı işlem uygulamasından sonra konsantre edilen örnekteki Penconazole, Malathion, Cypermethrin ve Chlorpyrifos kromatogramları