



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YAKIN KIZILÖTESİ SPEKTROSKOPİSİ İLE ÇİLEĞİN (*FRAGARIA*)

PESTİSİT KALINTILARININ BELİRLENMESİ

Arzu YAZICI

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

YAKIN KIZİLÖTESİ SPEKTROSKOPİSİ İLE
ÇİLEĞİN (*FRAGARIA*) PESTİSİT
KALINTILARININ BELİRLENMESİ

Arzu YAZICI

Gıda Mühendisliğı Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğı Tarih: 04/01/2019

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Hüseyin AYVAZ

ÇANAKKALE

Arzu YAZICI tarafından Doç. Dr. Hüseyin AYVAZ yönetiminde hazırlanan ve 04/01/2019 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Yakın Kızılötesi Spektroskopisi ile Çileğin (*Fragaria*) Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Doç. Dr. Hüseyin AYVAZ

.....

Başkan

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa MORTAŞ

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ÖĞÜTCÜ

.....

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası: FYL-2017-1124

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Arzu YAZICI

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince teknik bilgi ve tecrübesiyle yol gösteren, öneri ve desteği ile yardımlarını esirgemeyen değerli danışmanım Doç. Dr. Hüseyin AYVAZ'a,

Tez çalışmamın yürütülmesi sürecinde her zaman destek olan, bilgi ve tecrübelerini paylaşan değerli hocam Doç. Dr. Gülgün YILDIZ TIRYAKI'ye,

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü ve Fen Bilimleri Enstitüsü'ne,

Tez çalışmam için sağladıkları maddi desteklerden dolayı Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na,

Jüri üyesi olarak çalışmamızı değerlendiren değerli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ÖĞÜTCÜ ve Dr. Öğr. Üyesi Mustafa MORTAŞ'a,

Yüksek lisans eğitimimi destekleyen saygı değer yönetici ve iş arkadaşlarım; Kamber TAŞDELEN, Hatice ÖZKAN ve Barlas AY'a,

Çalışmalarımda yardımları ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan arkadaşlarım Ayşe YILDIRIM, Ebru AK, Emine AYTEKİN, Demet BAL, Gülümser KILIÇ, Hayati YAĞLI, Mustafa ZABUN ve Tuğba TARHAN'a,

Hayatımın her evresinde sevgi ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli aileme, annem Emine KAPLAN, babam Hamza KAPLAN, kardeşim M. Can KAPLAN'a,

Sonsuz teşekkür sunarım.

Arzu YAZICI

Çanakkale, Ocak 2019

SİMGELER VE KISALTMALAR

%	Yüzde oranı
AB	Avrupa Birliği
AKİB	Akdeniz İhracatçı Birlikleri
CMS-WT	Chemical Molecular Structure Coupled with Wavelet Transform
DDT	Dikloro Difenil Trikloroethan
DESIR	Dry-Extract System for Infrared (Kızılötesi için Kuru Ekstrakt Sistemi)
ECD	Electron Capture Detector (Elektron Yakalama Dedektörü)
FAO	Food and Agriculture Organization (Gıda ve Tarım Örgütü)
FID	Flame Ionization Detector (Alevli İyonlaşma Dedektörü)
FIR	Far Infrared (Uzak Kızılötesi)
FTIR-PAS	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Fotoakustik Spektroskopisi
FT-NIR	Fourier Transform Near Infrared (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi)
GAP	Good Agricultural Practices (İyi Tarım Uygulamaları)
GC/MS	Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Gaz Kromatografisi / Kütle Spektrometresi)
GTHB	Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı
InGaAs	İndiyum Gallium Arsenide
IPM	Integrated Pest Management (Entegre Zararlı Yönetimi)
IR	InfraRed (Kızılötesi)
K	Kalibrasyon seti
kg	kilogram
LC/MS	Liquid Chromatography Mass Spectrometry (Sıvı Kromatografisi /Kütle Spektrometresi)
MEMS	Mikro-Elektro-Mekanik Sistem
mg	miligram
MPLSR	Modifiye Kısmi En Küçük Kareler Regresyonu
MR	Multiple Correlation Coefficient (Çoklu Korelasyon Katsayısı)
MRL	Maximum Residue Level (Maksimum Kalıntı Limiti)
MWPLS	Moving Window Partial Least Squares
n	numune sayısı

NDP	Nitrogen-Phosphorus Detector (Azot-Fosfor Dedektörü)
NIR	Near InfraRed (Yakın Kızılötesi)
NIRS	Near Infrared Spektroskopisi
°C	Santigrat
PCA	Principal Component Analysis (Temel Bileşen Analizi)
PLSR	Partial Least Squares Regression (Kısmi En Küçük Kareler Regresyonu)
ppb	parts per billion (milyarda bir)
ppm	parts per million (milyonda bir)
QuEChERS	Quick, Easy, Cheap, Rugged, Safe (Hızlı, Kolay, Ucuz, Sağlam, Güvenli)
R ²	Determinasyon katsayısı
RASFF	Rapid Alert System for Food and Feed (Gıda ve Yemler için Hızlı-Erken Uyarı Sistemi)
RMSEP	Root Mean Square Error of Prediction (Tahminin Hata Kareler Ortalamasının Karekökü)
RPD _{VAL}	Residual Predictive Deviation (Harici sette artık tahmin sapması)
SEC	Standard Error of Calibration (Kalibrasyondaki Standart Sapma)
SECV	Standard Error of Cross Validation (Çapraz Validasyondaki Standart Hata)
SIM	Selected Ion Monitoring (Seçici İyon Modu)
SIMCA	Soft Independent Modeling of Class Analogy
SPA	Successive Projections Algorithm
TLC	Thin Layer Chromatography (İnce Tabaka Kromatografisi)
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UV	Ultraviyole
V	Validasyon seti
v	hacim
VIS/NIR	Visible/Near InfraRed (Görünür/Yakın Kızılötesi)
w	ağırlık
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
WT	Wavelet Transform (Dalgacık Dönüşümü)
XSD	Halogen-Specific Detector (Halojen Spesifik Dedektörü)

ÖZET

YAKIN KIZILÖTESİ SPEKTROSKOPİSİ İLE ÇİLEĞİN (*FRAGARIA*) PESTİSİT KALINTILARININ BELİRLENMESİ

Arzu YAZICI

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Doç. Dr. Hüseyin AYVAZ

04/01/2019, 69

Bu çalışmada, çilekte (*Fragaria x ananassa* Duch, Cv. Albion) referans analizlerle tespit edilen başlıca pestisit kalıntı seviyelerinin, Near Infrared Spektroskopisi (NIRS) kullanılarak kolay, hızlı ve örneğe zarar vermeyen bir şekilde tespiti için kızılötesi (IR: InfraRed) tahmin metotlarının geliştirilmesi ve geliştirilen bu metodun klasik pestisit analiz metotlarına alternatif veya tamamlayıcı olarak kullanılabilirliğinin gösterilmesi amaçlanmıştır. Çalışma materyali olarak Çanakkale ilindeki bahçelerden direkt olarak temin edilen *albion* çeşidi çilekler kullanılmıştır. Çalışma kapsamında herbiri 8 adet çilekten oluşan toplam 60 parti örnek grubu oluşturulmuş ve her bir grup farklı konsantrasyonlarda ticari bir pestisit (% 26.7 Boscalid + % 6.7 Pyraclostrobin) ile muamele edilerek, her çilek partisinde değişen konsantrasyonlarda kalıntı miktarları elde edilmiştir. Elde edilen pestisit kalıntılı çilek örneklerinin hem NIR spektraları toplanmış hem de çileklerin pestisit kalıntı miktarları referans analiz olarak QuEChERS (Hızlı, Kolay, Ucuz, Sağlam, Güvenli) ekstraksiyonunu takiben LC-MS/MS (Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi/Kütle Spektrometresi) analiz metodu ile belirlenmiştir. Çileklerde LC-MS/MS sonuçlarına göre tespit edilen pestisit kalıntıları arasında boscalid ve pyraclostrobin etken maddelerinin belirgin şekilde yüksek miktarlarda olduğu tespit edilmiş ve bu parametrelerin herbiri için PLSR (Kısmi En Küçük Kareler Regresyonu) modeller geliştirilmiştir. PLSR modellerin yapımında, örnekler rastgele bir şekilde kalibrasyon (n=48) ve validasyon (n=12) seti olarak iki gruba ayrılmıştır. Öncelikle her bir etken madde için kalibrasyon modeli geliştirilmiş, ardından modeller çapraz validasyon ve harici set kullanılarak doğrulanmıştır. PLSR modellerin performans değerlendirilmesi, her bir modelin RPD_{VAL} (Harici Sette Artık Tahmin Sapması) değerine göre yapılmıştır.

Boscalid etken maddesi için RPD_{val} 2.28, pyraclostrobin etken maddesi için RPD_{val} 2.31 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar geliştirilen modellerin tahmin gücünün umut verici olduğunu göstermektedir.

Anahtar sözcükler: Çilek (*Fragaria*), Kemometri, Pestisit, PLSR, Yakın Kızılötesi (NIR), Spektroskopi.



ABSTRACT

DETERMINATION OF PESTICIDE RESIDUE LEVELS IN STRAWBERRIES (*FRAGARIA*) BY NEAR INFRARED SPECTROSCOPY

Arzu YAZICI

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Science Department of Food Engineering

Master of Science Thesis in Food Engineering

Advisor: Assoc. Prof. Huseyin AYVAZ

04/01/2019, 69

In this study, the development of IR based-prediction methods for easy, fast and non-destructive detection of pesticide residue levels measured by reference analysis in strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch, Cv. Albion) samples using Near Infrared Spectroscopy (NIRS) and demonstrating its potential alternative or complementary use instead of traditional pesticide determination methods were aimed. Strawberries of Albion varieties which were supplied directly from the greenhouses in the province of Çanakkale were used as the study material. In the study, a total of 60 batch sample groups, each consisting of 8 strawberries, were formed and each group was treated with a commercial pesticide at different concentrations (26.7 % Boscalid + 6.7 % Pyraclostrobin) and varying residual levels were obtained at strawberry batches. The strawberry samples with pesticide residuals were both used to collect NIR spectra and to determine the reference pesticide levels applying the extraction of QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Rugged, Safe) followed by LC-MS/MS (Liquid Chromatography/Mass Spectrometry) analysis. Among the pesticide residues determined according to the LC-MS/MS results in strawberries, it was determined that the boscalid and pyraclostrobin active substances were significantly higher and PLSR (Partial Least Squares Regression) models were developed for each of these parameters. In the development of PLSR models, samples were randomly divided into two groups as calibration (n=48) and validation (n=12) sets. A calibration model was developed for each active substance, then the models were validated using cross validation and external set. The performance evaluation of the PLSR models was done based on the RPD_{VAL} (Residual Predictive Deviation) of each model. For the active substance of

boscalid, RPD_{val} of 2.28 was obtained while the RPD_{val} for pyraclostrobin was 2.31. These results indicate that the developed models have reasonable predictive power.

Keywords: Strawberry (Fragaria), Chemometrics, Pesticide, PLSR, Near Infrared, Spectroscopy.



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1. Çilek	1
1.2. Pestisitler	2
1.2.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması	3
1.2.1.1. Etkiledikleri Zararlı Türlerine Göre Sınıflandırma.....	3
1.2.1.2. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma	4
1.2.2. Türkiye’de Pestisit Kullanımı.....	4
1.2.3. Pestisit Kalıntıları	5
1.2.4. Avrupa Birliği-Hızlı Alarm Sistemi (RASFF: Rapid Alert System for Food and Feed).....	6
1.2.5. Pestisit Kalıntılarının Uzaklaştırılması-Azaltılması Yöntemleri.....	7
1.2.6. Pestisit Kalıntı Analiz Teknikleri	8
1.3. IR Spektroskopisi	9
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	16
2.1. Çilek Üzerine IR Spektroskopisi Kullanılarak Yapılan Çalışmalar.....	16
2.2. IR Spektroskopisi ile Gıdalarda Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesine Yönelik Yapılan Çalışmalar	19
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
3.1. Materyal ve Çalışma Planı	25
3.1.1. Kullanılan Çileğin (<i>Fragaria</i>) Özellikleri	25
3.1.2. Pestisit Uygulamasında Kullanılan Fungisitinin Özellikleri	27
3.1.2.1. Etken Maddelerin Kimyasal Özellikleri	28

3.1.3. Kullanılan Cihazlar.....	29
3.2. Yöntem.....	29
3.2.1. Çileklerin Toplanması ve Pestisit Uygulanması.....	29
3.2.2. IR Analizler	32
3.2.3. Referans Analizler	33
3.2.4. Kemometrik analizler	35
3.2.4.1. Principal Component Analysis (PCA).....	35
3.2.4.2. Partial Least Squares Regression (PLSR).....	35
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	38
4.1. Referans Analiz Sonuçları.....	38
4.2. IR Sonuçları.....	46
4.2.1 Ortalama Spektraller	46
4.2.1.1. Pestisitlerin NIR Spektrallerinin Ortalaması.....	46
4.2.1.2. Çilek Örneklerinin NIR Spektrallerinin Ortalaması	48
4.2.2. PCA Sonuçları	50
4.2.3. PLSR Modeller	51
4.2.3.1. Pestisit Kalıntı Analizleri.....	51
4.2.3.1.1. Boscalid Etken Maddesi.....	51
4.2.3.1.2. Pyraclostrobin Etken Maddesi	52
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR	60
EKLERİ	I
EK 1. Çalışma Kapsamında LC-MS/MS İle Taranan Etken Maddeler	II
EK 2. LC-MS/MS’de Boscalid Etken Maddesi İçin Product İyon Kromatogram Kesitleri (a ve b) ve Spektrumu (c).....	V
EK 3. LC-MS/MS’de Pyraclostrobin Etken Maddesi İçin Product İyon Kromatogram Kesitleri (a ve b) ve Spektrumu (c)	VI
EK 4. Boscalid Etken Maddesine Ait Kalibrasyon Grafiği	VII
EK 5. Pyraclostrobin Etken Maddesine Ait Kalibrasyon Grafiği	VIII
ÖZGEÇMİŞ	IX

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Elektromanyetik enerji bölgeleri ve moleküler etkileri	10
Şekil 1.2. Gerilme titreşimleri.....	11
Şekil 1.3. Eğilme titreşimleri	11
Şekil 1.4. NIR spektrometre sistemi	13
Şekil 3.1. <i>Albion</i> çeşidi çileklerin temin edildiği bahçeden bir görüntü.....	25
Şekil 3.2. Çalışma planı	26
Şekil 3.3. Signum WG ambalaj ve granül fungusit	27
Şekil 3.4. Boscalid'in molekül yapısı	28
Şekil 3.5. Pyraclostrobin'in molekül yapısı.....	28
Şekil 3.6. Çalışmada kullanılan IR spektrometrenin NIR modülü	29
Şekil 3.7. Partilere ayrılmış çileklerden bir görüntü.....	30
Şekil 3.8. Pestisitinin NIR spektralarının toplanması	32
Şekil 3.9. Çileklerin NIR spektralarının toplanması.....	33
Şekil 4.1. Çalışma kapsamında kullanılan pestisitinin toz halde toplanan spektraları (a) 11000-4000 cm^{-1} aralığında ham spektrum (b) 11000-4000 cm^{-1} aralığında ikincil türevi alınmış spektrum (c) 6500-4000 cm^{-1} aralığında ikincil türevi alınmış spektrum.....	47
Şekil 4.2. Çilek örneklerinden toplanan tüm spektraların a) 11000-4000 cm^{-1} aralığında ham spektrumu, (b) 11000-4000 cm^{-1} aralığında ikincil türevi alınmış spektrumu ...	49
Şekil 4.3. Çilek örneklerinden toplanan 1080 spektraya ait PCA skor grafiği.....	50
Şekil 4.4. Çilek örneklerinde (a) boscalid ve (b) pyraclostrobin için geliştirilen NIR tabanlı PLSR modellerinde kullanılan optimum PLS-faktör sayısı.....	54
Şekil 4.5. Çilek örneklerinde bulunan boscalid miktarını tahmin etmek için geliştirilen (a) kalibrasyon seti ve (b) harici validasyon seti için PLSR korelasyon grafikleri	56
Şekil 4.6. Çilek örneklerinde bulunan pyraclostrobin miktarını tahmin etmek için geliştirilen (a) kalibrasyon seti ve (b) harici validasyon seti için PLSR korelasyon grafikleri	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. TÜİK'e göre ülkemizde çilek üretimi ile ilgili istatistikler	1
Çizelge 1.2. Ülkemizin yıllara göre çilek ihracat miktarları.....	2
Çizelge 3.1. Çilek örneklerine pestisit uygulama dozları	31
Çizelge 3.2. LC-MS/MS sistemi kromatografik şartlar	34
Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan tüm çilek örneklerinde (n=60) yapılan referans analizlerin minimum, maksimum, ortalama ve standart sapma değerleri (mg/kg).....	38
Çizelge 4.2. Çalışmada kullanılan kalibrasyon setine ait olan çilek örneklerinde (n=48) yapılan referans analizlerin minimum, maksimum, ortalama ve standart sapma değerleri (mg/kg)	41
Çizelge 4.3. Çalışmada kullanılan validasyon setine ait çilek örneklerinde (n=12) yapılan referans analizlerin minimum, maksimum, ortalama ve standart sapma değerleri (mg/kg)	43
Çizelge 4.4. EFSA'nın 2016 yılı pestisit kalıntı raporuna göre en sık rastlanan pestisitler	44
Çizelge 4.5. Çalışmada çilek örneklerinde tespit edilen iki baskın pestisit kalıntısı olan boscalid ve pyraclostrobin için geliştirilen NIR tabanlı kalibrasyon ve validasyon tahmin modellerinde kullanılan örnek setlerine ait istatistiksel parametrelerin karşılaştırılması.....	51
Çizelge 4.6. Çilek örneklerinde pestisit kalıntı miktarının tahmini için geliştirilen PLSR modellerin istatistiksel performansı	55

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. Çilek

Çilek, *Rosaceae* familyasının *Fragaria* cinsine bağlı, genel olarak alçak büyüyen, hemen hemen her dem yeşil, çok yıllık bir bitkidir (Mengüç ve ark., 1968; Odriozola ve ark., 2008). Yirmiden fazla çeşidi bulunan çilek meyvesinin kimyasal bileşimleri çeşitlere göre farklılık göstermektedir (Aaby ve ark., 2012; Sera, 2018). Çilek lezzeti, C vitamini açısından zengin olması ve flavanoidler, fenolik asitler gibi iyi bir fenolik kaynağı olmasıyla birlikte taze tüketimi yanında işlenerek (reçel, marmelat, meyve suyu, jöle, pasta, dondurma ve meyveli yoğurt) ya da dondurularak kullanılabilen bir meyve olması nedeniyle geniş bir tüketici kitlesine sahiptir (Olsson ve ark., 2004).

Ülkemiz hem iklimi hem de toprak özellikleri bakımından çilek yetiştiriciliğine uygun olması nedeniyle dünya genelinde çilek üretiminde önemli bir paya sahiptir. Dünya çilek üretim verileri incelendiğinde 2017 yılında 3 717 283 ton ile Çin ilk sırada yer alırken bunu 1 449 280 ton ile ABD, 658 436 ton ile Meksika, 407 240 ton ile Mısır, 400 167 ton ile Türkiye ve 360 416 ton ile İspanya takip etmektedir (FAO, 2017). Çizelge 1.1’de Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) çilek üretim verileri incelendiğinde, 2010-2017 yılı arasında ülkemiz çilek üretiminde % 33.41 artış olduğu görülmektedir (TÜİK, 2017).

Çizelge 1.1. TÜİK’e göre ülkemizde çilek üretimi ile ilgili istatistikler (TÜİK, 2017)

Yıl	Alan (Dekar)	Üretim (Ton)
2010	116 792	299 940
2011	119 670	302 416
2012	127 928	351 834
2013	135 494	372 498
2014	134 234	376 070
2015	141 893	375 800
2016	154 308	415 150
2017	153 918	400 167

Ülkemiz ihracatında önemli bir paya sahip olan çilek, Çizelge 1.2’de görüldüğü gibi 2017 yılı ihracat miktarına göre % 46 artış göstererek 2018 yılında 19 901 ton ihracat miktarına ulaşmıştır (AKİB, 2018).

Çizelge 1.2. Ülkemizin yıllara göre çilek ihracat miktarları (AKİB, 2018)

Yıl	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Miktar (Ton)	19 728	14 593	17 885	9 668	13 586	19 901

Çileklerde hastalık oluşturan, ürün verimini düşüren ve bitkisel kayıplara yol açan en önemli sebeplerden biri toprak kökenli zararlılardır. Bu sebeple son yıllarda çilek yetiştiriciliğinde topraksız tarım uygulamaları yaygınlaşmıştır. Topraksız tarım, toprak kökenli zararlılara karşı bir önlem olması yanında birim alana dikilen bitki sayısında artış sağlamakta ve buna paralel olarak birim alandan elde edilen çilek miktarını da artırmaktadır (Demirsoy ve ark., 2017).

Çilekte meydana gelen kök çürüklüğü (*Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum*, *Macrophomina phaseoli*, *Pythium sp.*, *C.hirum*, *Hainessia sp.*, *Alternaria alternata* (Fr.), *Cylindrocarpon sp.*), kurşuni küf hastalığı (*Botrytis cinerea*), külleme hastalığı (*Sphaerotheca macularis* fsp. *Fragariae*), kırmızı örümcek hastalığı (*Tetranychus urticae*, *T.cinnabarinus*), çiçek tripsi (*Frankliniella occidentalis*, *F.intonsa*) sebebiyle oluşacak kayıpları önlemek için kimyasal mücadele olarak pestisitler kullanılmaktadır (GTHB, 2011).

1.2. Pestisitler

Günümüzde uluslararası ticaretin gelişmesine bağlı olarak hem iç hem de dış pazar açısından istenilen kalite düzeyine sahip tarımsal ürünlerin yetiştiriciliğinin sağlanması önem taşımaktadır. Bu durum bitki sağlığını olumsuz yönde etkileyen zararlılarla mücadelede önemli bir basamak oluşturmaktadır (Onoğur ve ark., 2011). Tarımsal üretimde yüksek verim ve kalite hedefiyle ürünlerde büyük kayıplara neden olan zararlılarla mücadelede pestisitler kesin çözüm olarak görülmektedir (Topuz, 2005).

Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından pestisit, “herhangi bir zararlının kontrolünde ya da önlenmesinde kullanılması tasarlanan bir madde veya maddelerin karışımı” olarak tanımlanmaktadır (Anonim, 2014). Türk Gıda Kodeksi ise pestisiti “zirai mücadele uygulamalarında kullanılan her türlü kimyasal madde” olarak tanımlamaktadır (Anonim, 2016).

Pestisitler tarımsal üretimde verim ve artış sağlarken, bıraktığı kalıntılar ile riskleri de beraberinde getirmektedir. Konvansiyonel üretimlerde yaygın pestisit kullanımı görülmekle birlikte, İyi Tarım Uygulamaları (GAP) kapsamında yetiştiriciliği yapılan bitkisel ürünlerde de kontrollü pestisit kullanımı gerçekleştirilmekte ve organik ürün tarımında ise doğal pestisit kullanımı ile pestisit uygulamaları yapılmaktadır (Tiryaki, 2016a).

1.2.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitlerin sınıflandırılmasında fiziksel yapıları, kimyasal formülasyonları, etki ettikleri zararlı grubu, etkiledikleri hastalık grubu, yapılarında bulunan etken maddelerin toksisite derecesi ve pestisit kullanım şekli gibi çeşitli özellikleri dikkate alınabilir. Bu sınıflandırma şekillerinden en yaygın kullanılanları pestisit yapısındaki aktif madde grubu ve etkiledikleri zararlı grubuna göre yapılan sınıflandırmalardır.

1.2.1.1. Etkiledikleri Zararlı Türlerine Göre Sınıflandırma

İnsektisitler: Böceklerle karşı kullanılan pestisitlerdir.

Fungusitler: Mantar ve mantar sporlarının öldürülmesinde, kontrol altına alınmasında ve mantar kaynaklı verim kaybını engellemek amacıyla kullanılan kimyasallardır.

Herbisitler: Yabancı otları öldürmede veya normal gelişimini önlemede kullanılan zirai ilaçlardır.

Rodendisitler: Kemirgenlerle mücadele için kullanılan ilaçlardır. Genellikle depolarda kullanılmaktadırlar.

Bakterisitler: Bakterilerin öldürülmesinde kullanılan zirai ilaçlardır.

Mitisitler: Keneleri öldüren kimyasallardır.

Larvasitler: Larvaları öldüren kimyasallardır.

Nematositler: Solucanları öldüren birer toprak fumigantlarıdır. Birçoğu fitotoksik olduğundan ancak tarlada bitki yokken uygulanabilir.

Akarisitler: Örümceklerin kontrolünde kullanılan kimyasal ilaçlardır. Benzil benzoat bu kimyasal maddelerden biridir.

Mollusitler: Salyangoz ve sümüklü böcekler gibi yumuşakçalara karşı kullanılan kimyasal maddelerdir (Kınık ve Kavas, 2002; Tiryaki ve ark., 2010; Açar, 2015; Öğreten, 2017).

1.2.1.2. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma

Kimyasal yapılarına göre çok farklı şekillerde sınıflandırılabilen pestisitler yaygın olarak dört grupta ele alınmaktadır:

Organoklorlu pestisitler: Etken maddelerinin yapılarında C (karbon), H (hidrojen), Cl (klor) bulunan insektisitlerdir. 1942 yılında sentezlenen DDT (dikloro difenil trikloroethan) ilk örneğidir. Heptachlor, lindane, endosulfan, aldrin, endrin ve dieldrin bu pestisit grubunda yer alan etken maddelerdendir. Kimyasal yapıları gereği gaz kromatografisi (GC) ile analiz edilmektedirler. Temas ve solunum yoluyla baş dönmesi, zihin karışıklığı ve kas spazmına neden olurlar (Kınık ve Kavas, 2002; Açar, 2015).

Organofosforlu pestisitler: DDT gibi organoklorin insektisitlerin yasaklanmasından sonra etkili böcek öldürme aktiviteleri ile geniş bir kullanım alanı bulan, etken maddelerinin yapısında fosfor atomu bulunduran insektisitlerdir. Organofosforlu pestisit grubunda yüzden fazla etken madde bulunmaktadır. Diazinon, coumaphos, chlorpyrifos, mevinphos, dichlorvos, parathion, malathion ve trichlorfon bu pestisit grubunda yer alan etken maddelerdendir. Bu gruba dahil olan pestisitler farklı kimyasal yapılara sahip olduklarından, yapılarına göre GC veya LC ile analiz edilirler. Organofosforlular, sinir sisteminde ve solunum yolunda olumsuz etkileri ile (karın krampları, bulantı, diyare, baş dönmesi, anksiyete gibi) insan sağlığını etkilemektedir (Chung ve Chan, 2010).

Karbamat grubu pestisitler: Bu grup pestisitler karbamat esterlerinde alkil veya aril grubu içerirler. 1931’de insektisitlere karşı aktivitesi keşfedilen karbamatların büyük ölçekli üretimi 1950’li yıllarda olmuştur. Yapılarından dolayı analizlerinde daha çok LC tercih edilir. Methomyl, methiocarb, aldicarb, carboufuran, carbaryl, aldicarb, primicarb ve oxamyl etken maddeleri karbamatlı pestisitlerdendir (Smith, 1987; Açar, 2015)

Sentetik piretroitler: Dünya genelinde kullanım alanı bulunan insektisitlerin yaklaşık % 30’unu oluşturmaktadırlar. Hedef organizmaya gösterdikleri yüksek toksisiteye karşın, kuşlar ve memelilere karşı düşük toksisite göstermeleri nedeniyle daha çok tercih edilmektedirler. Bu gruba dahil olan tetrametrin 1964 yılında sentezlenerek, 1965 yılında piyasada yer almıştır. Sentetik piretroitler GC ve LC ile analiz edilebilmektedirler. Deltamethrin, alpha-cypermethrin, permethrin, cyfluthrin, lamda-cyhalothrin, fenvalerate ve bifenthrin bu grupta yer alan etken maddelerdendir (Çalışkan, 2010; Açar, 2015).

1.2.2. Türkiye’de Pestisit Kullanımı

Ülkemizde son yıllarda nüfus artışının olması ve aynı zamanda tarımsal alanlarının farklı amaçlarla kullanılmasının önlenememesine bağlı olarak tarım yapılacak alanların

azalması sonucu, mevcut tarımsal alanlardan yüksek verim alınması gerekliliği gündeme gelmiştir (Arslan, 2016). Bütün dünyada olduğu gibi ülkemizde de tarımsal üretimde ürün verimliliğini arttırmak ve tarım zararlıları ile mücadele için pestisitler kullanılmaktadır. Bu sebeple Türkiye’de 1980 yılı itibariyle pestisit kullanımı başlamış ve tüketim miktarı her yıl belirli oranda artış göstermiştir (Durmuşoğlu ve ark., 2010).

Son yıllarda bitkisel üretimde kimyasal ilaçların kullanımı yerine organik tarım, alternatif tarım, ekolojik tarım ve biyolojik mücadele gibi kavramlarla gelişen tarımsal yöntemler dünya genelinde uygulanmaya başlamıştır. Fakat bitkisel üretimde zararlılarla mücadele yöntemleri içerisinde bu teknolojilerin kullanım payı gelişmiş ülkelerde bile % 5’i geçmemektedir (Dağ ve ark., 2000). % 95’lik bir kullanım payına sahip olan kimyasal mücadele, bitkisel üretimde zararlılarla mücadele teknikleri arasında geçmişten günümüze kadar en çok tercih edilen mücadele yöntemi olmuştur. Kimyasal mücadele olarak kullanılan pestisitler, bitkisel ürünlerin kalitesinde ve elde edilen verimde yaklaşık % 60 artış sağlamaktadır. Bu nedenle, tüm dünya ülkelerinde olduğu gibi ürün kaybına sebep olan zararlı canlıları kontrol edebilmek için, Türkiye’de de kimyasal mücadele tercih edilmektedir (Tiryaki ve ark., 2010).

Türkiye’de pestisit kullanım miktarları gruplara göre incelendiğinde % 35.3’lük oran ile insektisitler ilk sırada yer almaktadır. Sırasıyla diğer pestisitlerin kullanım yüzdeleri ise; % 23 ile fungusit ve herbisitler, % 5.3 nematositler, % 8.5 kışlık-yazlık yağlar ve % 4.9 diğer pestisit şeklindedir (Özkan ve ark., 2002).

Ülkemizde en çok pestisit kullanımı Akdeniz ve Ege bölgelerinde görülmektedir (Dağ ve ark., 2000). Bu bölgelerde ülkemizin tarımsal üretiminde önemli bir payını oluşturan meyve ve sebzeler yoğun olarak yetiştirilmekte ve aynı zamanda bu bölgelerden elde edilen hammaddeler ihracatımızın büyük bir kısmını oluşturmaktadır (Delen ve ark., 2005).

1.2.3. Pestisit Kalıntıları

Pestisitlerin gereğinden fazla kullanılması veya pestisit uygulamasından sonra hasat için gerekli süre beklenilmeden hasat yapılması gibi bilinçsiz ve hatalı işlemler sonrasında, başta gıda maddeleri olmak üzere hayvansal dokularda ve çevrede (toprakda, havada, suda) olumsuz etkiler yaratan pestisitler ve pestisitlerin metabolitleri bulunmaktadır. 1948 ve 1951 yıllarında insan vücudunda organik klorlu pestisit kalıntılarına rastlanmasıyla pestisit kalıntılarının önemi anlaşılmıştır (Yücel, 2006; Tiryaki, 2016b).

Gıdalarda bulunan pestisit ve/veya pestisit türevlerine pestisit kalıntısı denmektedir. İnsan ve hayvan sağlığı açısından risk oluşturmayan, tüketim ürünlerinde bulunması kabul edilmiş kalıntı seviyesi, maksimum kalıntı limiti (MRL, Maximum Residue Level) olarak tanımlanır (Onoğur ve ark., 2011).

Ülkemizde pestisit kalıntı limitleri, Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından belirlenmektedir. Bu konudaki uygulamalar 23/2/2005 tarihli ve (AT) 396/2005 sayılı Bitkisel ve Hayvansal Gıdalardaki Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Hakkında Avrupa Parlamentosu ve Konsey Tüzüğü dikkate alınarak hazırlanan Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'ne (Resmi Gazete Sayısı: 29899, Tarih: 25.11.2016) göre yapılmaktadır ve AB uyum çalışmaları gereğince sürekli güncellenmektedir (Anonim, 2016).

Pestisitler yutma, solunum veya cilt teması sonrası zararlı veya ölümcül etkilere neden olabilirler. Pestisitlerin etkileri, pestisitlere maruz kaldıktan kısa bir süre sonra veya 48 saat içinde ortaya çıkabilir. Bu belirtiler, solunum yolu tahrişi, boğaz ağrısı, öksürük, alerji, mide bulantısı, kusma, ishal, baş ağrısı, bilinç kaybı, göz ve cilt tahrişi şeklinde kendini gösterir. Pestisitlere uzun vadeli maruz kalma sonucu parkinson hastalığı, kanser, depresyon, anksiyete, lösemi, dikkat eksikliği ve hiperaktif bozukluğu görülebilir (Anonim, 2017). Maksimum kalıntı limiti üstündeki kalıntılar hem sağlığımızı hem de meyve sebze ihracatında önemli paya sahip ülkemizin dış ticaretini olumsuz etkilemektedir.

1.2.4. Avrupa Birliği-Hızlı Alarm Sistemi (RASFF: Rapid Alert System for Food and Feed)

Bilimsel ve teknolojik yeniliklerden oluşabilecek riskleri kontrol altına almak için oluşturulan tedbirler biyogüvenlik olarak tanımlanmaktadır. Biyogüvenlik kapsamında, Avrupa Birliği (AB), oluşturduğu RASFF ile yapılan çalışmaları her yıl, yıllık raporlar halinde hazırlayarak, ülkelerin alması gereken önlemleri bildirmektedir. Avrupa birliği için oluşturulan ve başarılı bir şekilde işleyen bu sistemde aynı zamanda aday ülkeler ve üçüncü sınıf ülkeler için de bildirimler yayınlanmaktadır (Celen, 2014). Bu kapsamda, Kleter ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada 2003-2007 yılları arasında RASFF sistemi bildirimlerini incelemiş ve gıda boyaları, genetiği değiştirilmiş organizmalar ve pestisit kalıntılarının giderek artan bir problem olduğunu vurgulamışlardır. Çınar ve ark. (2017) Türkiye'nin gıda ihracatında karşılaştığı temel sorunları tespit etmek üzere yaptıkları çalışmada, 2009-2016 RASFF sistemi verilerinde Türkiye kaynaklı 2083 bildirim

incelemişlerdir. Bu bildirimlerin 993'ü mikotoksin, 468'i pestisit kalıntısı, 135'i patojen mikroorganizmalar, 106'sı ağır metal, 96'sı gıda katkısı, 49'u migrasyon, 45'i izinsiz sağlık sertifikası, 34'ü sağlık sertifikası eksiği, 29'u yabancı madde, 17'si uygun olmayan renk, 17'si etiketleme kusuru, 13'ü organoleptik kusur, 13'ü veteriner ilaçları ve 13'ü diğer kaynaklı tehlikelerdir. 468 pestisit kalıntısı bildiriminin % 95.8'i meyve-sebze ürün grubuna aittir.

Tarım ülkesi olan ülkemizin bu sonuçlar karşısında pestisit kullanımını kontrol altına alabilecek çalışmalar yapması ve pestisit kalıntılarının tespitine yönelik daha hızlı analiz yöntemlerine ihtiyaç duyduğu görülmektedir.

1.2.5. Pestisit Kalıntılarının Uzaklaştırılması-Azaltılması Yöntemleri

Bitkisel ürünlerde bulunan pestisit kalıntılarının miktarı ürün çeşidine, kullanılan pestisit cinsine, kimyasal yapısına ve etki şekline, iklime, pestisit uygulaması ve ürün hasadı arasında geçen süreye bağlı olarak değişmektedir. Pestisit uygulaması ile hasat arasında geçen süre en önemli faktördür. Çünkü ilaçlama zamanı ile hasat arasında geçen süre arttıkça üründe pestisit kalıntı miktarı azalmaktadır (Onoğur ve ark., 2011).

Pestisit, sadece etiketinde belirtilen ürünlerdeki zararlı organizmalara karşı kullanılmalıdır. Ayrıca pestisit kullanımında kullanılan ilacın doğru tercih edilmesine, reçetesinde belirtilen dozda ve doğru zamanda uygulanmasına dikkat edilmelidir. İlk etkisi yüksek fakat kalıcılığı düşük pestisitler kullanılmalıdır. Daha çabuk etki edeceği düşünülerek ilaçlama tekrarlanmamalıdır. Entegre Zararlı Yönetimi (IPM, Integrated Pest Management) doğrultusunda daha kontrollü uygulamalar yapılmalıdır (Tiryaki, 2017).

Pestisit kalıntılarını uzaklaştırmak için yöntem seçiminde ürün çeşidi ve pestisit etki mekanizması (sistemik-kontak) dikkate alınmaktadır. Kontak etkili pestisitlerin uzaklaştırılmasında çeşitli yıkama teknikleri (çeşme suyu ile, klordioksit çözeltisi ile, peroksiasetik asit çözeltisi ile yıkama) ve ısıtma işlem uygulaması kullanılır. Yıkama teknikleri ve ısıtma işlem uygulaması yarı sistemik pestisitlerde de belirli düzeyde etki göstermektedir. Kontak etkili pestisitler, sistemik ve yarı sistemik etkili pestisit kalıntılarının uzaklaştırılmasında ultrases, ozon, yüksek hidrostatik basınç, vurgulu elektrik alan ve gama ışını uygulamaları etkilidir. Bu uygulamalarla en çok azalma yüzdesi kontak etkili pestisitlere aittir (Pazır ve Turan, 2017).

Pestisit kalıntılarının önüne geçebilmek için kullanılabilecek bir diğer yöntem ise, tarımsal ürünlerin kalitesini düşüren ve ekonomik kayıplara yol açan zararlılara karşı

doğada bulunan faydalı organizmaların kullanılması olarak tanımlanan, biyolojik mücadeledir (Birişik, 2016).

1.2.6. Pestisit Kalıntı Analiz Teknikleri

Pestisit analizi ilk olarak 1944 yılında türevlendirme ile mavi renk oluşturulması ve bu mavi rengin kolorimetrik olarak belirlenmesi yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (Schechter ve Haller, 1944). Fakat bu yöntemle birden fazla pestisit analizi mümkün değildir.

İnce tabaka kromatografisinin (TLC) geliştirilmesiyle, 1950'li yıllarda ilk çoklu kalıntı analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu teknikle bir saatten daha kısa bir sürede yaklaşık 20 pestisit analiz edilebilmiştir. TLC genellikle nematositler, piretrin ve sentetik piretroidler ve bunların metabolitlerinin analizinde kullanılmıştır. Fakat analizlerde tespit limitlerinin yeterli seviyede olmaması nedeniyle yaygınlaşmamıştır ve daha çok tarama testi olarak tercih edilmektedir (Mills ve ark., 1963; Zweig ve Sherma, 1980; Barcelo, 1992; Açar, 2015; Grimalt ve Dehouck, 2016; Yavuz ve Aksoy, 2016).

Alevli iyonlaşma dedektörü (FID), azot fosfor dedektörü (NPD), elektron yakalama dedektörü (ECD) ve halojen spesifik dedektörü (XSD) gibi seçici dedektörlerin geliştirilmesi ile 1960'lı yılların sonlarında GC tekniği pestisit analizlerinde en yaygın kullanılan teknik haline gelmiştir. Bunlar içinde FID, birçok pestisit türü için yeterli düzeyde hassasiyet ve özgünlük sağlarken, ECD organik klorlu ve sentetik piretroidler için, NPD ise organik fosforlu pestisitler için son derece spesifik ve çok düşük tespit limitlerine sahiptir (Hogendoorn ve Van, 2000; Alder ve ark., 2006; Açar, 2015; Yavuz ve Aksoy, 2016; Amortegui ve Dallos, 2018).

Yapısından dolayı GC ile analiz edilemeyen, yüksek sıcaklıklarda bozulan, polar, uçuculuğu düşük pestisitlerin analizi 1980'lerde LC tekniği ile mümkün olmuştur. Bu amaçla en fazla kullanılan yöntem ters faz yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC; High Performance Liquide Chromathography) ve UV (Ultraviyole) detektördür (Andreu ve Pico, 2004; Alder ve ark., 2006; Açar, 2015; Yavuz ve Aksoy, 2016). 1990'lı yıllarda moleküle özgü iyonları tespit etme (Selected Ion Monitoring: SIM modu) temeline dayanarak çalışan kütle spektrometresi tekniğiyle, tespit limitleri 10 ppb seviyelerine kadar inmiştir. MS teknolojisindeki gelişmeler sonucu sıralı MS sistemlerinin geliştirilmesi ile 1 ppb seviyeleri tespit edilebilmiştir. Triple quadrupole (TQ) ve ion-trap sistemleri en yaygın kullanıma sahip sıralı MS sistemlerindendir (Andreu ve Pico, 2004; Açar, 2015; Villaverde ve ark., 2016).

Gıda maddelerinde ve bitkilerde bulunan pestisit kalıntılarının analizinde oldukça kompleks yöntemlere ve uzman personele gereksinim duyulmaktadır. Pestisit kalıntı analizlerinin temelini örneklerden kalıntının doğru olarak ekstraksiyonu oluşturmaktadır (Onoğur ve ark., 2011).

Son dönemlerde yaygın olarak QuEChERS ekstraksiyon metodu tercih edilmektedir. Lehotay ve ark. tarafından 2003 yılında geliştirilmiş olan bu metodun, 2005 ve 2007 yıllarında iki farklı versiyonu daha (EN Method 15662, AOAC Official Method 2007.01) yayınlanmıştır (Lesueur ve ark., 2008). QuEChERS metodu ile farklı uçuculuk ve polarite değerlerine sahip pestisitlerin % 85'in üzerinde geri kazanımları (recovery) sağlanabilmektedir. Ayrıca QuEChERS metodu, diğer geleneksel pestisit analiz metodlarına karşı işgücü maliyetinin düşük olması, daha kısa süre içerisinde doğruluğu ve kesinliği yüksek sonuçlar elde edilmesi, düşük miktarda çözgen kullanımı, atık miktarının az olması ve birden fazla numune ile çalışılabilmesi gibi avantajlar sağlamıştır (Lehotay, 2005).

Günümüzde daha az örnekle daha hızlı kalıntı analizleri üzerinde çalışmalar önem kazanmış durumdadır. Özellikle meyve ve sebzeler kısa raf ömrüne sahip oldukları için geliştirilecek hızlı teknikler ile ekonomik kayıplar azaltılabilir (Uygun ve Köksel, 2010). Literatür incelendiğinde, en umut verici tekniklerden birinin, hasarsız bir şekilde meyve ve sebzelerin kalite kontrolüne yönelik nitel ve nicel analizler için başarı ile uygulanan NIRS tekniği olduğu görülmektedir (Xie ve ark., 2009; Maniware ve ark., 2014; Torres ve ark., 2015; Wang ve ark., 2015). Bu teknik geleneksel tekniklere kıyasla düşük işletme maliyetine sahiptir ve kısa sürede analize imkan sağlamaktadır. Aynı zamanda çok az bir ön hazırlık gerektiren veya hiç numune hazırlama aşaması gerektirmeyen bir yöntem olarak işleme hatlarında online kullanılabilir (Peng ve ark., 2012). Bu teknik ile ürünlerdeki pestisit kalıntılarının tespitine yönelik bazı araştırmalar da vardır (Dai ve ark., 2010; Xue ve ark., 2012; Salguero ve ark., 2013). Bu araştırmalar, pestisit kalıntılarının saptanması için NIR spektroskopisinin kullanılabilirliğini göstermektedir (Jamshidi ve ark., 2016).

1.3. IR Spektroskopisi

Spektroskopik analizler, çözeltilerin ışığı absorbe etmesi, geçirmesi veya yansıtması gibi özelliklerinin ölçülmesine dayanan enstrümantal analizlerdir. Maddeler, ışığın bir veya birkaç dalga boyunu absorbe ederken diğerlerini yansıtır veya geçirir. Bir maddenin belli bir dalga boyundaki bir ışını absorbe etmesi, onun diğer fiziksel veya kimyasal özellikleri gibi karakteristik bir özelliğidir (Yetim ve Çam, 2012).

Elektromanyetik spektrumun 780 ile 2500 nm dalga boyu ($12820\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı) aralığındaki bölgesini kapsayan NIRS, yapı içerisindeki O-H, C-H, C-O ve N-H gibi moleküler bağların titreşimleri ile ilgili olarak absorpsiyon bantları oluşturmaktadır (Sinija ve Mishra, 2009; Jiang ve ark., 2012). IR ışınım 1800 yılında Wilhelm Herschel tarafından güneş ışığını bir prizmadan geçirerek renklerin sıcaklığını ayrı ayrı termometreyle ölçerken kırmızı rengin ötesinde termometrenin yükseldiğini fark ederek keşfedilmiştir (Oral, 1984).

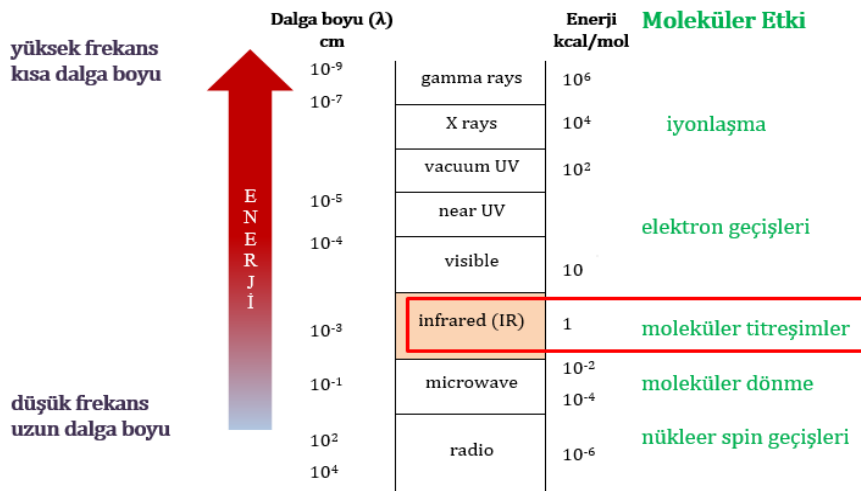
IR, dalga boyu görünür ışıktan uzun ve mikrodalgadan daha kısa olan elektromanyetik enerjidir. IR ışınım dalga boyuna göre yakın IR (NIR, $12820\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), orta IR (MIR, $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$) ve uzak IR (FIR, $650\text{-}100\text{ cm}^{-1}$) olarak 3 sınıfa ayrılmaktadır. Özellikle NIR ve MIR bölgeleri gıdaların kalitatif ve kantitatif analizlerinde kullanılmaktadırlar. IR ışınımın frekansı enerjisi ile doğru orantılıdır:

$$E = h \cdot \nu \quad E: \text{enerji} \quad h: \text{plank sabiti} \quad \nu: \text{frekans} \quad (1.1)$$

Frekanslar genellikle dalga sayısı ile ifade edilir. Dalga sayısı; aşağıdaki gibi hesaplanır:

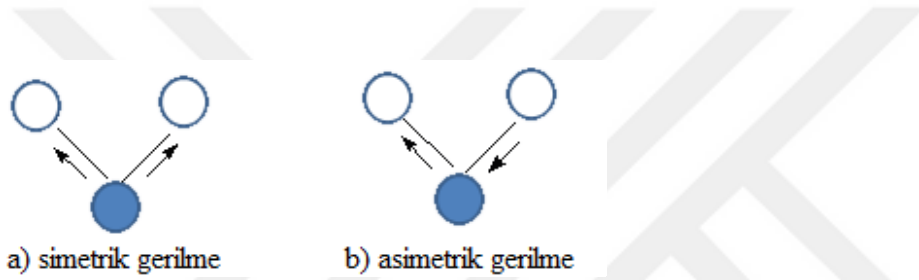
$$\nu = 1/(\lambda \text{ cm}) = 10^4/(\lambda \text{ }\mu\text{m}) \quad (1.2)$$

IR ışınımın enerjisi UV ve görünür bölge ışıması gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek değildir. IR enerji ile moleküler titreşimler oluşur (Şekil 1.1).

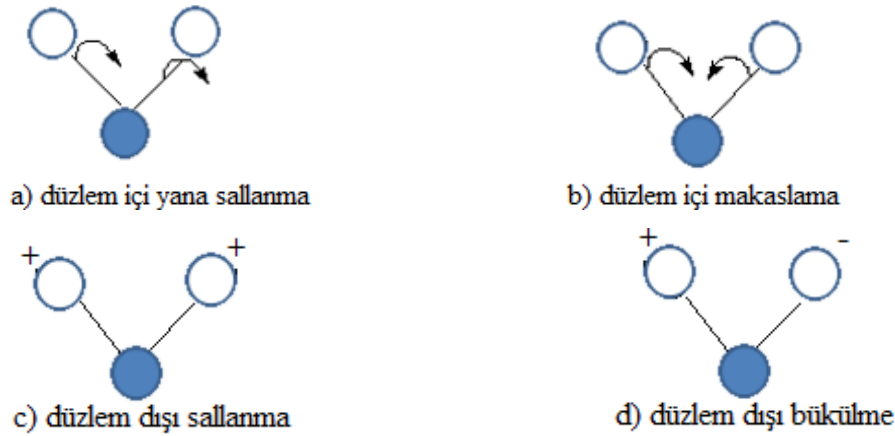


Şekil 1.1. Elektromanyetik enerji bölgeleri ve moleküler etkileri (Wade, 2003'ten adapte edilmiştir)

Bir molekülün IR ışığını absorplayabilmesi için molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Bir poliatomik molekülde birçok olası titreşim olmasına rağmen, dipol momentinde bir değişim yaratan en önemli titreşimler gerilme (simetrik ve asimetrik) ve eğilme (makaslama, sallanma, bükme, sallanma) hareketleridir (Rodriguez Saona ve ark., 2017). Gerilme titreşimi (Şekil 1.2) iki atom arasındaki uzaklığın, atomların bağ eksenini boyunca sürekli olarak değişmesiyle simetrik veya asimetrik olarak gerçekleşmektedir. Eğilme titreşimleri (Şekil 1.3) ise iki bağ arasındaki açının değişmesi sonucu kesilme, bükülme, sallanma ve burulma titreşim tipleri şeklinde gözlemlenmektedir (Kimyaevi, 2018). Bir eğilme titreşimi enerjisi, bir gerilme titreşimi enerjisinden genellikle daha zayıftır ve bu nedenle eğilme bantları, gerilme bantlarından daha düşük frekanslarda görülür.



Şekil 1.2. Gerilme titreşimleri (Kimyaevi, 2018'den adapte edilmiştir)



Şekil 1.3. Eğilme titreşimleri (Kimyaevi, 2018'den adapte edilmiştir)

Moleküler titreşim, harmonik bir salınım olarak düşünülebilir. Moleküler titreşimin enerji seviyesini belirlemede aşağıdaki denklem kullanılır.

$$E = (v + 1/2) \left(\frac{h}{2\pi} \right) \sqrt{k / \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}} \quad (1.3)$$

v = Titreşim kuantum sayısı

h = plank sabiti

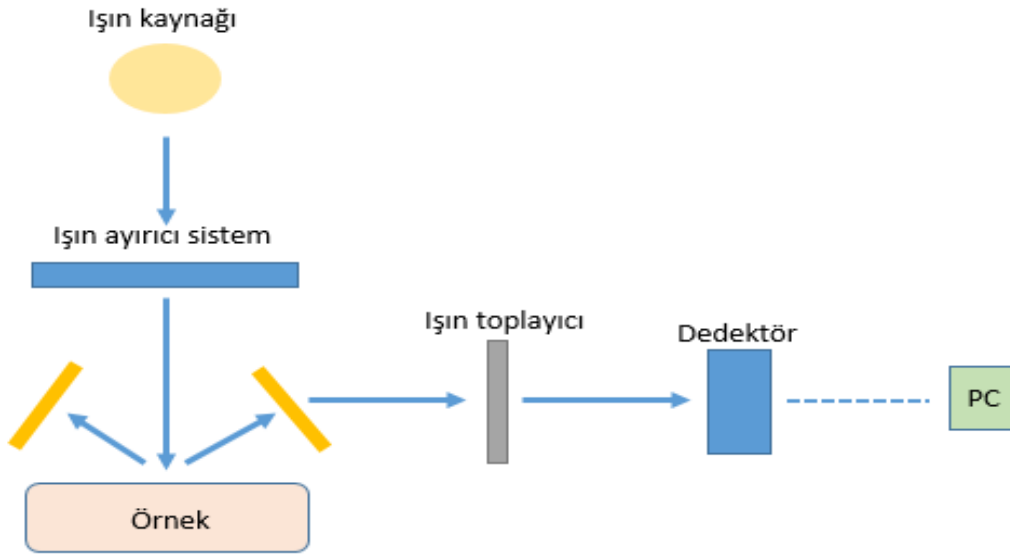
k = bağ kuvveti sabiti

m_1 and m_2 = titreşime katılan atomların kütlesi

Titreşim enerjisi ve dolayısıyla titreşim frekansı bağın mukavemeti ile doğru orantılı ve moleküler sistemin kütlesi ile ters orantılıdır. Bu nedenle molekül içindeki her bir fonksiyonel grup farklı frekanslarda titreşir ve farklı dalga boylarında IR radyasyonunu absorbe ederler.

En düşük ($v=0$) titreşim düzeyinde bulunan bir molekülü ilk uyarılmış ($v=1$) düzeye çıkarmak için, yani titreşim enerjisini arttırmak için bu molekülü titreşim frekansına eşit frekansa sahip bir foton ile etkileştirmek gerekir. Bu frekans ‘temel absorpsiyon (fundamental vibration)’ olarak tanımlanır. Moleküller ayrıca, daha yüksek ($v= 2$ veya 3) uyarılmış duruma geçmek için radyasyonu emebilir. Bu absorpsiyonlar **overtone** olarak açıklanır. Overtone absorpsiyonun yoğunluğu temel absorpsiyondan daha düşüktür ancak, zaman zaman yanılğıya neden olabilmektedir. Daha yüksek enerji seviyelerinde bulunan elektronların titreşimsel hareketleri ise anhormanik salınım ile açıklanabilmektedir. Overtone geçişler gibi daha yüksek frekanslı titreşimleri değerlendirirken anhormanik şartları dikkate almak gerekir (Rodriguez Saona ve ark., 2017).

NIR spektrometre ünitesi genel olarak ışın kaynağı, ışın ayırıcı sistem, örnek dedektörü, optik dedektör ve bilgileri işleyen bir analiz sisteminden meydana gelmektedir (Şekil 1.4)



Şekil 1.4. NIR spektrometre sistemi

IR teknolojisinin sağladığı en büyük avantajlardan biri fonksiyonel grupların varlığına duyarlılığı ile kalitatif analizlere imkan sağlamasıdır. IR spektroskopisi, kalitatif analizlerin yanı sıra kantitatif analizlerde de kullanılabilir. NIR spektral bölgesinde yapılan ölçümler gıdaların kantitatif analizi için MIR ölçümlerinden daha yaygın olarak kullanılır. NIR analizleri genellikle spektral verilerin toplanmasıyla başlar. NIR analizlerinde önemli basamaklardan biri de kalibrasyon modellerinin geliştirilmesidir. Bu nedenle uygun analiz yöntemleriyle referans analiz sonuçları belirlenir. Uzmanlık isteyen en önemli nokta çoklu değişken analizi bilgisidir ve bunlar kalibrasyon modeli geliştirilmesi noktasında önemlidir. Bilgi işleme teknolojisindeki gelişmeler karmaşık spektranın kemometrik analizine izin vererek IR spektroskopisinin daha pratik hale dönüşmesini sağlamıştır. Sonuç olarak, elde edilen kalibrasyon modeli haricinde oluşturulan validasyon setiyle geliştirilen modelin tahmin gücü değerlendirilir. NIRS analizlerinin klasik analiz metotlarına göre birçok avantajı bulunmakla birlikte dezavantajları da vardır (Smith 1999; Burns ve Ciurczak, 2007; Ertugay ve Başlar, 2011). Bu avantaj ve dezavantajlar şu şekilde özetlenebilir:

Avantajları;

- Analiz için gerekli örnek miktarı çok azdır.
- Örnek hazırlama aşaması gerektirmez ya da çok az bir ön işlem gerekebilir.
- Hasarsız bir şekilde analiz imkanı sağladığından numune tekrar kullanılabilir.

- Bir numunenin hazırlanması, taranması ve sonuçların elde edilmesi oldukça hızlı ve basit olup, analiz sonuçlarına birkaç dakika içinde online ulaşım sağlanabilir.
- Tüm fiziksel durumlardaki (katılar, sıvılar, tozlar ve hatta gazlar) örnekler analiz edilebilir.
- Difüze yansıma tekniği kullanılarak doğrudan katı gıda ürünlerinin bileşimi ölçülebilir.
- Bir numunede eş zamanlı olarak farklı parametrelerin analizinin mümkün olduğu multiparametrik bir yöntemdir.
- Diğer yöntemlere göre analiz maliyeti düşüktür.
- Analiz aşamalarında kimyasal kullanımı olmadığından tehlikesi yoktur.
- Kimyasal atık oluşturmadığından çevre dostu bir yöntemdir.

Dezavantajları;

- Analiz maliyeti düşük olmasına rağmen ilk yatırım maliyeti yüksektir.
- IR sistemlerin gıdalarda kullanılması için daha önceden geliştirilmiş, iyi dizayn edilmiş güçlü kalibrasyon modellerinin geliştirilmesi gerekir.
- Kalibrasyon modellerinin geliştirilmesi zor ve zaman alıcıdır, kemometrik ve çoklu değişken analiz bilgisi gerektirir.
- Standart bir analiz yöntemi geliştirilememiştir.
- Analiz sonuçlarının doğruluğu oluşturulan kalibrasyon modelinin gücüne bağlıdır.

Gıdalarda pestisit kalıntılarının analizi geleneksel metotlarla oldukça zaman alıcı olup, uzun ve zahmetli örnek ekstraksiyon aşaması ve buna bağlı olarak kimyasal maddelerin kullanımı ve bütün bu analizleri yapacak analitik beceriye sahip donanımlı işgücü gerektirmektedir. Ayrıca, her bir analiz için homojenize edilip ekstraksiyon aşamasından geçen bu numune başka bir analiz için kullanılamaz. Bu durum gıdalardaki pestisit kalıntı analizlerinin yapılması için gerekli zamanı, örnek miktarını ve bunların doğal sonucu olarak maliyeti arttırmaktadır. Ayrıca, tüm bu analizlerin yapılması amacıyla gereken cihazlar için fiziki laboratuvar şartlarının uygun ve yeterli olmasının yanı sıra bu cihazların bakım, kalibrasyon ve teknik personel ihtiyaçlarının karşılanması gerekmektedir.

Bu alışma ile ülkemiz ihracatında önemli bir paya sahip ilek meyvesinde pestisit kalıntı miktarlarının NIRS ile tahminleyici modellerinin geliştirmesi amaçlanmıştır. NIR teknolojisi ile geliştirilecek modellerle laboratuvar alanına gerek duyulmadan ilek hasat edilmeden veya market rafında pestisit varlığı saniyeler içinde belirlenebilecektir. Bu alışma bu konuda ülkemizde bir ilk olma özelliği taşımaktadır.



BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

20. yüzyılın başlarından beri NIRS, bazı alanlarda enstrüman ve yöntemlerin geliştirilmesi yoluyla uygulanmaya başlamıştır. Bununla birlikte, spektral analiz için teknikler ve bilgi eksikliği nedeniyle, çoğu araştırma durdurulmuş ya da sınırlı kalmıştır. 1960'lara kadar gıda kalitesini değerlendirmeye yönelik yapılan çalışmalarla NIRS tekniği kullanımı pratik bir araç haline gelmiştir. Geleneksel analiz yöntemlerine göre oldukça pratik ve avantajlı olan bu metodun gelişmesi zaman almış, fakat bilgisayar teknolojisi ve kemometrinin gelişmesine paralel olarak popüler bir hale gelerek gıda araştırmacılarının daha fazla ilgisini çekmeye başlamıştır (Cen ve He, 2007).

2.1. Çilek Üzerine IR Spektroskopisi Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

Literatürde çilekte pestisit kalıntılarının IR ile ölçülmesine yönelik çalışma bulunmamaktadır. Fakat çilekte farklı parametrelerin ölçülmesine yönelik bazı çalışmalar mevcuttur.

Contal ve ark. (2002), ticari bir problem olan çilek ve ahududu pürelerinin elma püresi ile karıştırılması sonucu yapılan taşıması belirlemek için görünür (VIS) ve NIR bölgesinde spektralar toplayarak çalışmışlardır. Çalışma materyalini 31 parti çilek püresi ve 30 parti ahududu püresi hazırlayarak ve bu pürelere ağırlıkça % 10-75 aralığında elma püresi ilave ederek oluşturmuşlardır. Örneklerin spektral verilerini 0.1 mm'lik püre kalınlığı kullanarak kaydetmişlerdir. Saf çilek ve ahududuların sınıflandırılmasında SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy) metodunu kullanmışlardır. En iyi modelleri çilek için 400-1098 nm ($25000-9107\text{ cm}^{-1}$), ahududu için 750-1098 nm ($13333-9107\text{ cm}^{-1}$) dalga boyu aralığında elde edilen spektral veriler ile oluşturmuşlardır. Oluşturulan bu modellerle çileklerin % 75'ini, ahududuların % 95'ini doğru sınıflandırmışlardır. Elma içeriğinin miktarsal tahminlemesi için PLSR modeli geliştirmişlerdir. Ahududu için 400-1880 nm ($25000-5319\text{ cm}^{-1}$) dalga boyu aralığında ve çilek için 1100-1880 nm ($9090-5319\text{ cm}^{-1}$) dalga boyu aralığında spektral veriler toplamışlardır. Geliştirilen PLSR modeli ile ahududu ve çilek püreleri için sırasıyla minimum % 25 ve % 20 oranında elma püresi içeren örnekleri saptamışlardır.

Diğer bir çalışmada, çilekte olgunluk göstergesi olan briks'in NIR ile ölçüm potansiyelini belirlemek için fiber optik prob ile donatılmış bir spektrofotometre kullanılmıştır. İki farklı çilek çeşidi (*Akihime*, *Toyonoka*) ile yapılan çalışmada, örnekleme

grubunun oluşturulması için *Akihime* çilek numuneleri aynı bahçeye ait çileklerle 4 farklı günde temin edilen çilek gruplarıyla (1. grup 25 örnek, 2. grup 22 örnek, 3. grup 15 örnek, 4. grup 14 örnek) oluşturulmuştur. *Toyonoka* çeşidi çileklerin örnekleme grupları ise 3 farklı bahçeden 4 farklı günde temin edilen çileklerle (1. grup 19 örnek, 2. grup 19 örnek, 3. grup 14 örnek, 4. grup 14 örnek) oluşturulmuştur. Referans briks değerleri refraktometre ile ölçülerek belirlenmiştir. Her iki çilek çeşidi için ayrı ayrı kalibrasyon seti oluşturulurken, geniş bir briks aralığı elde etmek için 2 grup örnek birleştirilmiştir. *Akihime* çileklerin, kalibrasyon örnek kümesinin 40 örneği (1. ve 3. grup) için SEC (standard error of calibration) değeri 0.405 briks, çoklu korelasyon katsayısı (MR) 0.93 ve validasyon örnekleri için (2. grup ve 4. grup) sırasıyla SEP değerleri 0.44 ve 0.358 briks olarak elde edilmiştir. *Toyonoka* çeşitlerinde ise kalibrasyon örnek setinin 38 örneği (1. ve 2. grup) için SEC değeri 0.336 briks ve MR 0.878 ve validasyon örnekleri için (3. ve 4. grup) için SEP değerleri 0.468 ve 0.339 briks olarak belirlenmiştir. Spektral veriler 750-1100 nm ($13333-9090\text{ cm}^{-1}$) aralığında toplanmıştır. Özgün spektrumlar elde etmek için spektrumların ikinci türevleri alınmış ve 882-907 nm ($11337-11025\text{ cm}^{-1}$) civarında iki absorbans elde edilmiştir. Briks'e başlıca katkıda bulunan şekerlerin (sakaroz, glikoz ve fruktoz) absorbansı 908 nm (11013 cm^{-1}) civarında olmuştur. Çalışma sonunda çilekte briks ölçümünün NIR sistemleri ile belirlenebileceğini bildirilmiştir (Ito, 2002).

Shao ve He (2008), çalışmalarında kullanmak üzere yerel bir pazardan temin ettikleri çileklerin 40 adedi ile kalibrasyon, 25 adedi ile de validasyon setlerini oluşturmuşlardır. Referans analiz olarak çileklerin asitliklerini pH metre ile ölçmüşlerdir. VIS/NIR spektroskopisi ile 400-1000 nm ($25000-10000\text{ cm}^{-1}$) aralığında her örnekten 3 spektra alınmış ve final spektrum olarak 3 spektranın ortalamasını kullanmışlardır. Spektral ön işlem prosedürleri tamamlandıktan sonra asiditeyi tahmin etmek için kalibrasyon modellerinin geliştirilmesinde PCA ve PLS analizi kullanmışlardır. Çilek asiditesinin tahminlenmesine yönelik sadece PLS kullanılan ve PLS ile birleştirilen WT (Wavelet Transform) temelli iki model oluşturmuşlardır. PLS ile birleştirilen WT modeli ile harici validasyon için $r = 0.856$ ve RMSEP (the root mean square error of prediction) 0.026 değerlerini elde ederek sadece PLS kullanılan modele göre daha iyi sonuç verdiğini belirtmişlerdir.

Nishizawa ve ark., (2009) üç çeşit çilekte (*Akihime*, *Benihoppe* and *Sachinoka*) briks, glikoz, fruktoz ve sakaroz konsantrasyonlarının tahribatsız tespiti için NIRS ile çalışmışlardır. Farklı olgunlaşma aşamalarındaki çileklerde çözünebilir şekerleri enzimatik yöntemlerle analiz etmişlerdir. Daha sonra NIR spektrumuna karşı kalibrasyon modelleri

geliştirmişlerdir. Tüm bileşenler için optimum dalga boyu olarak 700-925 nm (14285-10810 cm^{-1}) aralığını kullanmışlardır. Üç çeşit çileğin tek grup olarak analiz edildiği çalışmada; kalibrasyon sonuçlarına göre R^2 (determinasyon katsayısı) ve SEP değerlerini briks için 0.86, % 0.9; glikoz için 0.74, 5.6 mg/g; fruktoz için 0.50, 6.3 mg/g; sukroz için 0.51, 12.5 mg/g olarak elde etmişlerdir. Sonuç olarak 700-925 nm (14285-10810 cm^{-1}) dalga boyu aralığında NIR tahribatsız ölçüm tekniğinin çilek çeşidinden bağımsız olarak briks ve çilek içindeki her bir şeker bileşeninin konsantrasyonlarının tahmin edilmesi için kullanılabilir bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir.

Sanchez ve ark. (2011), çileklerin (*Fragaria x ananassa Duch.*) iç ve dış kalite parametrelerini hasat sırasında ve hasat sonrası soğuk depolama sırasında bir el mikro-elektro-mekanik sistem (MEMS) NIRS kullanarak incelemişlerdir. Lineer ve nonlineer regresyon algoritmalarını kullanarak kalibrasyon modellerini geliştirmek için 5 farklı çilek çeşidi (*antilla fnm*, *camarosa*, *coral*, *florida fortuna*, *primoris fnm*) oluşan toplam 189 adet çilek ile çalışmışlardır. Renkle ilgili parametrelerin (L, a, C) yanı sıra sertlik, briks ve titrasyon asitliği için NIR tahminlemesinin doğrulamasını modifiye kısmi en küçük kareler (MPLSR) analizi kullanarak yapmışlardır. LOCAL algoritma uygulamasının incelenen tüm iç kalite parametrelerinin rutin kalite tahminlerinde kullanımının uygun olduğunu belirtmişlerdir. MEMS avuçiçi enstrümanın farklı regresyon stratejileri kullanılarak çileklerde iç kalite parametrelerinin değerlendirilmesinde uygulanabilir olmasının umut verici olduğunu vurgulamışlardır. PLS-DA ile çilek çeşitlerinin sınıflandırılmasında *antilla fnm* çeşidinde % 78, *primoris fnm* çeşidinde % 75, *coral* çeşidinde % 68, *florida fortuna* çeşidinde % 67 ve *camarosa* çeşidini % 57 doğru sınıflandırma elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Farklı sistemler (konvansiyonel, organik ve gübreli) kullanılarak yetiştirilen çileklerin iç kalitesini tahribatsız ölçmek ve üretim farklılığını FT-NIR (Fourier Transform Near Infrared) spektrometresinin çok amaçlı analizör sistemi kullanılarak belirlenebilme potansiyelinin araştırıldığı bir çalışma yapılmıştır. Bu kapsamda organik gübreli üretimden 93 örnek, organik üretimden 96 örnek ve konvansiyonel üretimden 30 örnek kullanılarak oluşturulan 219 örnek üzerinde çalışılmıştır. Çalışmada elde edilen spektralarla geliştirilen PLS modeli ile çileklerde briks'in ($R^2=0.85$; RMSEP=0.58), titre edilebilir asitliğin ($R^2=0.58$; RMSEP=0.15) ve pH'nın ($R^2=0.86$; RMSEP=0.09) tahmini için başarılı olunmuştur. Fakat askorbik asit ve fenolik bileşiklerin güvenilir şekilde tahmin edilemediği bildirilmiştir. Ayrıca, çilek spektralarının PLS-DA modeli kullanılarak kemometrik değerlendirilmeleri sonucu üretim sistemi farklılıklarına göre çilekler > % 95 duyarlılık ve

> % 94 seçicilikle doğru bir şekilde sınıflandırılabilirdiği belirtilmiştir (Amodio ve ark., 2017).

Chen ve ark. (2017) tarafından çilek örneklerinde briks değerinin belirlenmesine yönelik FT-NIR spektroskopisiyle yapılan çalışmada, 170 çilek örneği açık havada kurutulduktan sonra öğütülerek toz hale getirilerek kullanılmıştır. Tüm örneklerin briks değerleri taze çileklerde bir refraktometre ile tespit edilmiştir. Çilek örneklerinin spektral verileri 10000-4000 cm^{-1} aralığında toplanmıştır. Her numuneden 3 ölçüm yapılarak oluşturulan modellerde elde edilen ortalama kullanılmıştır. İlk olarak, rasgele 50 örnek test seti seçilmiş ve kalan 120 örneğin 80'i kalibrasyon ve 40'ı validasyon olarak ayrılmıştır. Test örnekleri için ayrı ayrı optimize edilmiş bölgelere dayalı korelasyon etkisi 6157-5994 cm^{-1} aralığında iPLS (interval partial least squares) modeli için 0.911, 6046-5935 cm^{-1} aralığında MWPLS (moving window partial least squares) modeli için korelasyon 0.93 olarak saptanmıştır. Yaygın olarak kullanılan iPLS ve MWPLS algoritmaları, model tahmin performanslarının iyileştirilmesi için bilgilendirici dalga bantlarının tanımlanması amacıyla grid arama tekniği ile işbirliği içinde modifiye edilmiştir. Grid arama bir tür parametre optimizasyon teknolojisidir. Optimal entegre dalga bantlarına dayanan test örnekleri; 6157-5994 cm^{-1} ve 6376-6213 cm^{-1} entegre dalga sayısı aralığında iPLS modeli için korelasyon katsayısı 0.948 ve 6046-5935 cm^{-1} ve 6511-6272 cm^{-1} entegre dalga sayısı aralığında MWPLS modeli için korelasyon katsayısı 0.95 olarak saptanmıştır. Çalışma sonunda, grid arama tekniğinin iPLS ve MWPLS modellerinin geliştirilmesinde kullanılması önerilmiş ve FT-NIR tekniğinin çilekte briks belirlenmesinde umut verici olduğu bildirilmiştir.

Literatürde çilekte pestisit kalıntılarının belirlenmesi üzerine IR spektroskopisi ve kemometri kullanılarak yapılan çalışma bulunmamasına rağmen, bu yaklaşımın çilekte pestisit kalıntılarının belirlenmesinde pozitif sonuçlar verebileceği gerçeği, daha önce IR spektroskopisi ve çoklu data analizlerinin farklı gıda ürünleri uygulamalarında olumlu sonuçlar vermesiyle desteklenmektedir.

2.2. IR Spektroskopisi ile Gıdalarda Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesine Yönelik Yapılan Çalışmalar

Saranwong ve Kawano (2005), NIRS ve DESIR (Dry-Extract System for Infrared) tekniği ile domatesde fungusit tayini için bir sistem geliştirmişlerdir. Çalışma materyalini bir marketten 95 adet domates alarak oluşturmuşlardır. Bir sprey şişesi içine su ile hazırlanan Euparen fungusiti yedi farklı seviyede domateslere püskürtme yöntemi ile

uygulamışlardır. Yüzeylerinin kuruması için 1-2 saat havalandırdıkları domatesleri yıkama prosedürü için polietilen ambalajlara almışlardır. Polietilen ambalaj içerisine 25 mL aseton ekleyerek domates yüzeyini asetonla yıkadıktan sonra çözeltiyi bir vial almışlardır. Yıkama işlemini 15 mL asetonla tekrarlamış ve çözeltiyi ilk yıkama çözeltisinin bulunduğu vial aktarmışlardır. DESIR tekniği için iki yıkama sonucu elde edilen vial içindeki yıkama çözeltisinden 2 ml alarak filtre kağıdına eklemişlerdir. Yıkama çözeltisindeki Euparan etken maddesi dichlofluanid miktarını GC ile ölçmüşlerdir. 1100-2500 nm (9090-4000 cm^{-1}) dalga boyu aralığında spektra toplanan çalışmada sonuç olarak PLSR ile oluşturulan modelin validasyon seti için elde edilen SEP değerinin 7.89 ppm (bias=0.84 ppm) olduğunu, fungusit ile kontamine olmuş domateslerin DESIR tekniği ile analizinin uygulanabilir bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir.

Saranwong ve Kawano (2007), NIRS ve DESIR tekniği ile pestisit tayinin güvenilirliğini ölçmek için yaptıkları çalışmada, DESIR yöntemi için substrat olarak mikrofiber filtre kağıdı kullanmışlardır. Filtre kağıdı ile aynı boyda petri kabı içerisine alınan filtre kağıdına 2 ml pestisit çözeltisi ilave ederek DESIR numunelerini hazırlamışlardır. Spektra toplamak için iki adet NIR spektrofotometre (NIR Systems 6500, Bruker MPA) kullanmışlardır. İki cihaz içinde spektraları 1100-2500 nm (9090-4000 cm^{-1}) aralığında toplamışlardır. Kalibrasyon modellerinin geliştirilmesinde PLSR kullanmışlardır. Kimyasal yapının etkisini test etmek için, üç farklı pestisit ile (asefat, diklofluanid ve tetrakloro-izoftalonitril (TPN)) çalışmışlardır. Tek çeşit pestisit içeren ve iki çeşit pestisit içeren solüsyon kullanarak DESIR tekniğinin doğruluğunu incelemişlerdir. Asetonla hazırlanan 0 ppm ile 50 ppm aktif bileşen aralığında aseptat, diklofluanid ve TPN için elde edilen SEP değerleri sırasıyla 2.1, 5.1 ve 9.3 ppm olmuştur. İki çeşit pestisit bulunan durumlarda SEP değerleri tek pestisit sonuçlarına göre daha büyük olmuştur. Sadece aseptat çözeltisi kullanılarak tek pestisit içeren sistemin incelenmesinde dört teknisyen tarafından 2.8, 2.8, 3.0 ve 2.5 ppm'lik benzer SEP'ler elde edilmiştir. Bu da kullanılan NIR enstrümanlarının ve profesyonel beceri derecelerinin teknisyenler arasında farklılık gösterse bile birkaç saat süren eğitimin ardından güvenilir sonuçlar alınabileceğini göstermektedir. Son olarak, aseptat için geliştirilen kalibrasyon denkleminde üç çeşit numune sunumu kullanılmıştır ve elde edilen değerler çok az farklılık göstermiştir. NIR Systems 6500 spinning modül ile SEP 2.1 ppm, NIR Systems 6500 transport modül ile SEP 2.8 ppm ve Bruker MPA integrating sphere (toplayıcı küre) ile SEP 3.3 ppm değerleri elde edilmiştir.

Biberde (*Capsicum annuum* L.; *Lamuyo* and *California*) pestisit kalıntılarının NIR spektroskopisi ile belirlenme potansiyelini araştırmak için yapılan çalışmada DESIR tekniği de test edilmiştir. Çalışma materyali olarak üç farklı grup oluşturmuşlardır ve her grupta pestisit içeren ve içermeyen partiler oluşturulmuştur. DESIR numenlerinin hazırlanması için ezilen biberlerden elde edilen 3 ml biber suyu petri kabına konularak, petri kabı içine filtre kağıdı daldırılmış ve 60 saniye beklenmiştir. Petri kabı içinden cımbız ile çıkartılan filtre kağıdından fazla suyun uzaklaştırılması için filtre kağıdı dikey olarak 10 dakika başka bir petri kabı içinde bekletildikten sonra 40 °C'lik fırında 24 saat fırınlanmıştır. Ölçümlerden önce 1 saat desikatörde bekletilen filtre kağıdının NIR ölçümü kuvars cam üzerine yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. Referans analiz olarak GC kullanılan çalışmada, spektralar bütün biberler için 1100-1650 nm (9090-6060 cm⁻¹), ezilmiş biberler için 1100-1600 nm (9090-6250 cm⁻¹) DESIR örnekleri için 1100-2200 nm (9090-4545 cm⁻¹) aralığında toplanmıştır. Çalışma sonunda bütün biber örneklerinde pestisit içermeyen örneklerin % 68.5'i (SECV= 0.47 mg/kg), ezilmiş biber örneklerinde pestisit içermeyen örneklerin % 62.7'si (SECV=0.50 mg/kg) ve DESIR örneklerinde pestisit içermeyen örneklerin % 68.1'i (SECV=0.46 mg/kg) doğru sınıflandırılmıştır. DESIR yöntemi ile elde edilen sonuçların ezilmiş biber örneklerinden daha iyi olduğunu, pestisit varlığını tespit etmede ön tarama olarak IR teknolojisinin kullanılabileceğini ve bu alanda çok daha fazla çalışma yapılması gerektiğini belirtmişlerdir (Sanchez ve ark., 2010).

Çin'de geniş bir dikim alanına sahip ve severek tüketilen, ejdarha gözü olarak da anılan tropikal longan meyvesi yüzeyinde pestisit kalıntılarının tespiti için NIRS ile yapılan çalışmada, üç grup oluşturulmuştur. Birinci grupta yer alan 28 longan meyvesine 1:20 (v:v) pestisit çözeltisi püskürtülmüştür, ikinci grupta yer alan 29 longan meyvesine 1:100 (v:v) pestisit püskürtülmüştür ve üçüncü grupta yer alan 34 longan meyvesine distile su püskürtülmüştür. Çalışmada kullanılan % 30 triklorfon içeren pestisit 1:20 (v:v) ve 1:100 (v:v) oranlarında distile su ile hazırlanmıştır. Numunelerin kuruması için 24 saat havalandırılmışlardır. Longan meyvelerinde 350-1000 nm (28571-10000 cm⁻¹) aralığında spektralar toplanmıştır. Ölçümler 350-1000 nm (28571-10000 cm⁻¹) arasındaki spektral bölgeyi kapsamasına rağmen, en etkili spektral bölge 500-1000 nm (20000-10000 cm⁻¹) arasında olmuştur. Pestisit kalıntısını tespit etmek için modelin geliştirilmesinde toplanan spektraların veri analizi için PCA uygulanmıştır. Modellerin geliştirilmesinde yapay sinir ağı kullanılmıştır. Üç gruptan toplam 76 örnek kalibrasyon ve 15 örnek validasyon seti olarak kullanılmıştır. Doğru saptama oranının % 93 olarak elde edildiği çalışma sonucunda

tahribatsız ölçüm yapılabilecek bu metodun meyve pestisit kalıntılarının ölçümünde yeni bir metod olarak kullanılabileceği üzerinde çalışmaya değer bir konu olduğu vurgulanmıştır (Dai ve ark., 2010).

Chen ve ark. (2011), geleneksel yöntemleri zaman alıcı, karmaşık ve kapsamlı ön işleme aşaması gerektiren pestisit analiz teknikleri yerine NIR spektroskopisinin kullanım potansiyelinin belirlenmesine yönelik yaptıkları çalışmada, en çok kullanımı olan organofosforlardan klorpirifo etken maddesinin tespiti için model geliştirmişlerdir. Numunelerin hazırlanması için DESIR yöntemi kullanmışlardır. Substrat olarak filtre kağıdı kullanılan çalışmada, pestisit çözeltilerini ticari bir pestisit damıtılmış su içinde farklı konsantrasyonlarda (1.25 ile 400 mg kg⁻¹) çözülmesiyle hazırlamışlardır. DESIR numunelerinin spektral eğrilerini bir NIR spektrometresi kullanılarak 10000 ile 4000 cm⁻¹ aralığında elde etmişlerdir. Tahmin modellerini oluşturmak için PLSR kullanmışlardır. En iyi PLSR tahmin sonucunu MSC ve birinci türev kullanarak elde etmişlerdir. Validasyon seti için 0.899'lük korelasyon katsayısı ile klorpirifos konsantrasyonlarını tahmin edebilmişlerdir. Sınıflandırma modeli oluşturmak için bir destek vektör makinesi (SVM) kullanmışlardır. Elde edilen sonuçla, örnek kümesinin üç grup klorpirifos içeriğine (<100, 100-300, >300 mg kg⁻¹) ayrıldığında örneklerin % 89'unun doğru olarak tahmin edilebildiğini göstermişlerdir.

Portakal örneklerinin yüzeyindeki pestisit kalıntılarının miktarsal tahminlemesi için VIS-NIR spektropisi kullanılarak geliştirilen yöntemde 220'si kalibrasyon 110'u validasyon olmak üzere 330 portakal ile çalışmışlardır. Musluk suyu ile seyreltilmiş diklorvos çözeltisini meyve örneklerinin yüzeyine püskürtme yöntemi ile uygulamışlardır. 12 saat sonra örneklerin spektralarını 350-1800 nm (28571-5555 cm⁻¹) aralığında toplamışlardır. Referans analiz olarak GC kullanarak pestisit kalıntılarını ölçmüşlerdir. Pestisit kalıntısının konsantrasyonunu belirlemek için PLS kemometrik analiz yöntemini kullanmışlardır. PLS tahmin modelinin geliştirilmesi için VIS-NIR spektra verilerinin dalga boyları seçiminde partikül sürüsü optimizasyonunu (PSO) kullanmışlardır. PSO algoritması ile seçilen diklorvos kalıntısının konsantrasyonunu tahmin etmek için optimal aralıklar kullanan model, tam dalga boylarını kullanan PLS modelinden daha iyi sonuçlar (r_{Cal}=0.87) vermiştir (Xue ve ark., 2012).

Zeytinde diuron herbisit düzeyini hasarsız olarak belirlemede NIRS tekniğinin potansiyelini değerlendirme amacıyla yapılan bir çalışmada; deney seti MRL altı ve üstünde konsantrasyonda diuron herbisit takviye edilen 216 adet zeytin ile oluşturulmuştur. Her parti numunede 400-2500 nm (25000-4000 cm⁻¹) dalga boyunda (VIS+NIR) spektral

ölçüm toplanarak, GC-MS/MS ile referans analizler yapılmıştır. MSC ön veri işleme tekniği kullanılarak geliştirilen model ile validasyonda kullanılan MRL'nin üstünde ve altında diuron içeriğine sahip zeytinlerin % 85.9'unu doğru şekilde sınıflandırılmıştır. NIRS teknolojisinin zeytinde pestisit kalıntısı tespitinde kullanılabileceği fakat endüstriyel düzeyde sağlam modellerin geliştirilmesi için yapılan çalışmanın yeterli olmadığı, farklı bölgelerde yetişen, farklı cins ve olgunlukta zeytinlerde çalışmaların devam etmesi gerektiği belirtilmiştir (Salguero ve ark., 2013).

Jamshidi ve ark. (2016), VIS/NIR spektroskopisi kullanarak salatalıkta diazinon etken maddesinin varlığını hasarsız olarak ölçmeye yönelik yaptıkları çalışmada, 120 salatalık hasat ederek farklı pestisit kalıntı içeriği elde etmek için bir kısma püskürtme yöntemi bir kısma ise daldırma yöntemi ile % 60 diazinon içeren pestisit uygulamışlardır. Pestisit uyguladıkları numunelerde 450-1000 nm ($22222-10000\text{ cm}^{-1}$) aralığında spektralar toplamışlardır. Spektral ölçümlerin ardından her bir numunede diazinon içeriğini referans yöntem olarak GC ile analiz etmişlerdir. Salatalıkta diazinon içeriğinin tahmini için PLS modeli geliştirmişlerdir. PLS analizi öncesi PCA analizi ile farklı 14 numuneyi tespit ederek çıkardıktan sonra diazinon içeriğini ölçmek için 106 numuneyi kantitatif analizde kullanmışlardır. 80 örneği kalibrasyona, 26 örneği validasyona ayırmışlardır. PLS modeli geliştirmek için farklı ön işleme teknikleri kullanarak yaptıkları çalışmada en iyi sonucu ($r_{cv}=0.91$, $SECV=3.22\text{ mg/kg}$) MSC ve birinci türev yöntemi kullanarak elde etmişlerdir.

Shao ve ark. (2016), yeşil alg grubunda yer alan klorellaya (*Chlorella pyrenoidosa*) pestisit uygulandığında iç özelliklerinin nasıl değiştiğini ve bu süreçte pestisit çeşitlerinin (glifosat ve butaklor) tanımlanabilme potansiyelini görmek için Görünür/Yakın Kızılötesi hiperspektral görüntüleme (VIS/NIR-HSI) ve Raman mikrospektroskopi teknolojisinin uygulanabilirliğini incelemişlerdir. Etkili dalga boylarını seçmek için SPA (Successive projections algorithm) kullanılmıştır. SPA tarafından önerilen dalga boyları ile pestisit çeşitlerini sınıflandırmak için doğrusal diskriminant analizi (LDA) modeli ve SPA-LDA modeli ile doğru sınıflandırma oranında % 100'e kadar ulaşmışlardır. VIS/NIR-HSI ve Raman mikrospektroskopi tekniklerinin, pestisit çeşitlerini dolaylı ve etkili bir şekilde tanımlayabildiğini ve SPA'nın etkili bir dalga boyu ekstraksiyon yöntemi olduğunu belirtmişlerdir.

Sun ve ark. (2016), marul yüzeyindeki pestisit kalıntılarının türlerini daha hızlı ve etkin bir şekilde tespit etmek için, CMS-WT (chemical molecular structure coupled with wavelet transform) yöntemi ile karakteristik dalga boylarının bulunmasına yönelik bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada marul yüzeylerine 1/1000 (w:v) oranında suda

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal ve Çalışma Planı

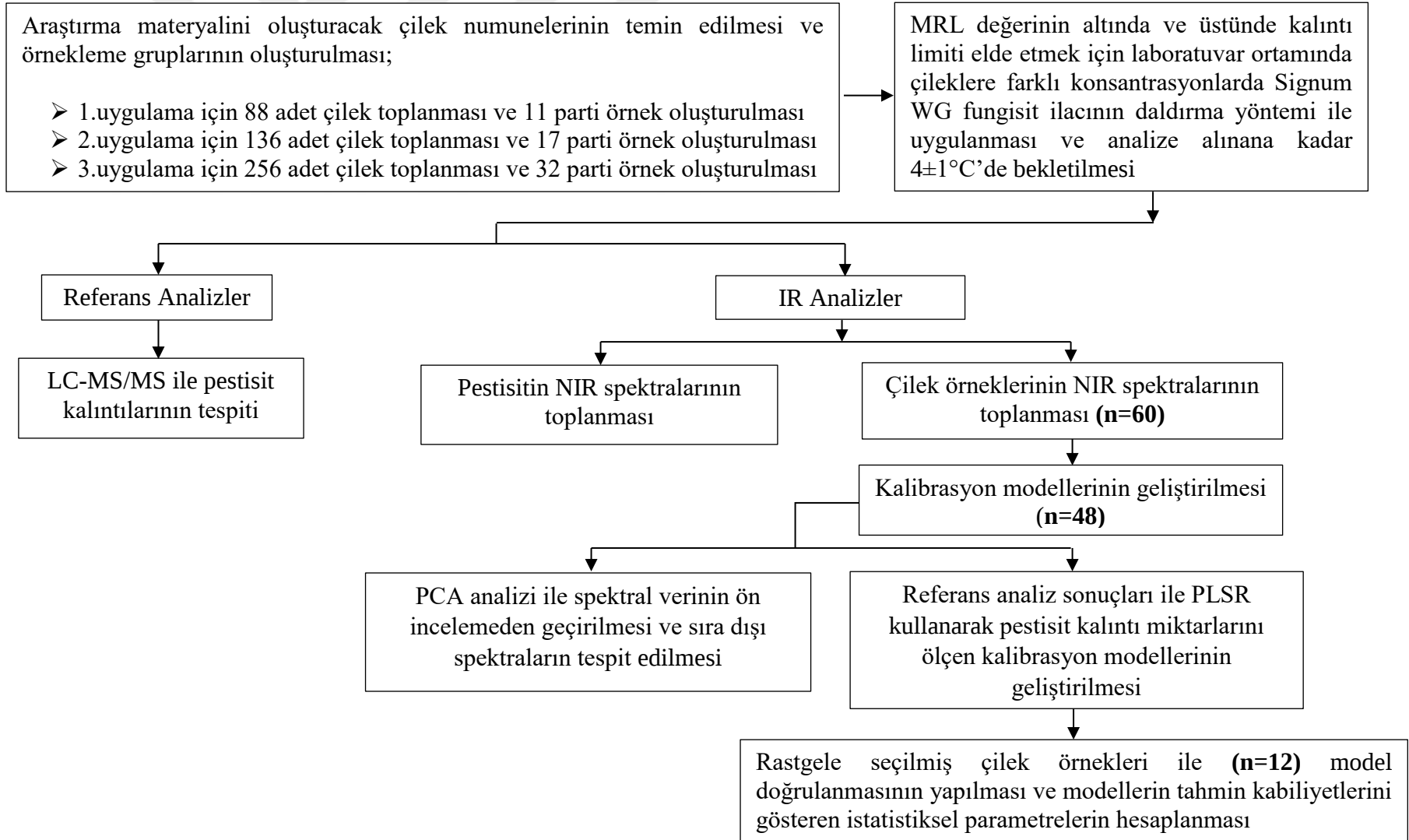
3.1.1. Kullanılan Çileğin (*Fragaria*) Özellikleri

Çalışma materyali olarak Çanakkale iline bağlı Kalabaklı köyünde bir üreticiye ait olan bahçeden temin edilen *albion* (*Fragaria x ananassa Duch, Cv. Albion*) çeşidi çilekler kullanılmıştır. *Albion* çilekler yediveren cinsi çileklerin bir çeşididir. Yediveren çilek, sene boyu mahsul veren çilek çeşitlerine verilen bir isimdir. Gün boyu 10 °C altına düşmeyen hava sıcaklığı olan her yerde bu tür çileklerin yetiştiriciliği yapılabilir. Ülkemizde yetiştiriciliği yapılan 5 farklı yediveren çilek çeşidi bulunmaktadır. Bu çeşitler içinden en yaygın olarak yetiştiriciliği yapılan çilek çeşidi *albion*'dur. Ekim gününden itibaren 60 gün içinde verime başlar ve çilek meyvesinin olgunlaşması ortalama 30 gün sürer. Soğuk ve hastalıklara karşı dayanıklı olması, meyvesi sert ve diri olduğu için taşınması ve stoklanmasının kolay olması, sene boyu çilek veriminin devam etmesi ticari anlamda en çok tercih edilen çilek cinsleri arasında yer almasının nedenlerindendir.

Çileklerin temin edildiği bahçe (Şekil 3.1) sera tipi topraksız tarım yapılan bir tesistir. Haziran ve Temmuz aylarında hasat edilen çileklerden her partide 8 adet çilek olacak şekilde 60 farklı parti oluşturulmuştur. Oluşturulan partilere farklı konsantrasyonlarda pestisit uygulanarak değişen miktarlarda kalıntı elde edilmiştir. Çalışma planı Şekil 3.2'de görüldüğü gibidir.



Şekil 3.1. *Albion* çeşidi çileklerin temin edildiği bahçeden bir görüntü



Şekil 3.2. Çalışma planı

3.1.2. Pestisit Uygulamasında Kullanılan Fungisitın Özellikleri

Uygulamada kullanılacak pestisite karar verilmeden önce Çanakkale Ziraat Odası ile görüşülerek çilek yetiştiriciliğinde en çok rastlanan hastalık ve bölgede çilek hastalıklarında en çok kullanımı olan pestisit ilacı hakkında bilgi alınmıştır. Görüşme sonucunda kurşuni küf (*Botrytis cinerea*) hastalığının çilekte yaygın görülen bir hastalık olduğu ve zirai mücadele olarak Signum ticari isimli suda dağılabilen granül mantar ilacı kullanıldığı öğrenilmiştir. Aynı zamanda, Çanakkale ili Kalabaklı köyünde çilek tarımı ile uğraşan çiftçi ile yapılan görüşmelerde yetiştirdiği çileklerde kurşuni küf hastalığını önlemek için Signum WG mantar ilacını kullandığı öğrenilmiş ve bu görüşmelere istinaden ruhsatlı satılma izni olan bu pestisitın çalışmada kullanılmasına karar verilmiştir.

Uygulamada kullanılan bu pestisit 500 gram plastik ambalaj içerisinde (Şekil 3.3) zirai ilaç satan bir işletmeden temin edilmiştir. Pestisitın fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda verilmiştir (BASSF, 2017).

Ticari adı: Signum WG

Pestisit türü: Fungisit (Mantar ilacı)

WG (Suda Dağılabilen Granül)

Grubu: C2,7 + C3,11 Fungisit

Aktif Maddenin adı ve miktarı: % 26.7 Boscalid + % 6.7 Pyraclostrobin

Reçete dozu: 1.5 g/L su

Ruhsat Sahibi ve İthalatçı: BASF Türk Kimya San. ve Tic. Ltd. Şti



Şekil 3.3. Signum WG ambalaj ve granül fungusit

3.1.2.1. Etken Maddelerin Kimyasal Özellikleri

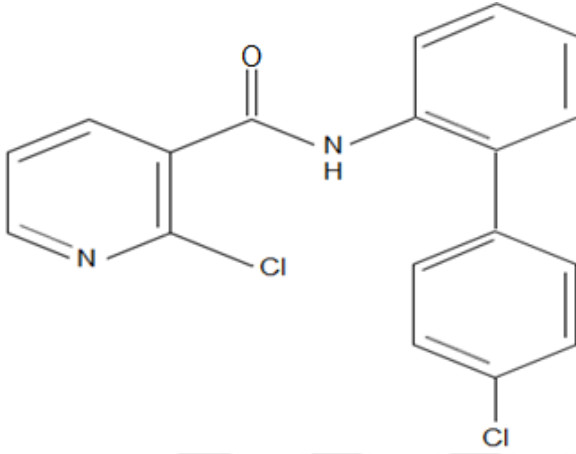
Çalışmada kullanılan pestisitlerin iki etken maddesinin kimyasal özellikleri aşağıda verilmiştir.

Boscalid

Kimyasal Formülü: $C_{18}H_{12}Cl_2N_2O$

Kimyasal adı: 2-chloro-N-(4'-chloro-biphenyl-2-yl)-nicotinamide

Molekül Yapısı:



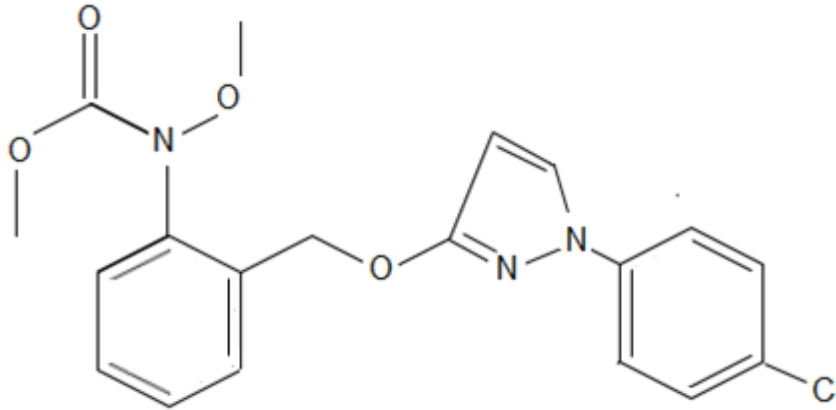
Şekil 3.4. Boscalid'in molekül yapısı

Pyraclostrobin

Kimyasal Formülü: $C_{19}H_{18}ClN_3O_4$

Kimyasal adı: Methyl N-[[[1-(4-chlorophenyl)pyrazol-3-yl]oxy]-o-tolyl]-N-methoxycarbamate

Molekül Yapısı:



Şekil 3.5. Pyraclostrobin'in molekül yapısı

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

Çalışmada NIR spektralarını toplamak için Nicolet IS50 (Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, ABD) cihazının Ge kaplı KBr beamsplitter (ışın ayırıcı) ve InGaAs (İndiyum Gallium Arsenide) detektör içeren NIR modülü kullanılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Çalışmada kullanılan IR spektrometrenin NIR modülü

3.2. Yöntem

3.2.1. Çileklerin Toplanması ve Pestisit Uygulanması

İlk örnekleme grubunu oluşturmak için 05.06.2018 tarihinde 88 adet çilek toplanarak plastik kutu içerisinde laboratuvar ortamına getirilmiştir. Çilekler 8'erli gruplara ayrılarak 11 parti elde edilmiştir. MRL değerinin altında ve üstünde kalıntı limiti elde etmek için laboratuvar ortamında çileklere farklı konsantrasyonlarda pestisit daldırma yöntemi ile uygulanmıştır. Çalışma kapsamında uygulanan pestisit dozları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Farklı konsantrasyonlar oluşturmak için reçete dozunun 0-0.1-0.5-1-2-4-6-8-10-15-20 katı olacak şekilde 11 farklı çözelti hazırlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında sahadaki gerçek uygulamayı yansıtmak adına şebeke suyu kullanılmıştır. Çözeltiler hazırlandıktan sonra oluşturulan partiler çözeltilere eş zamanlı olarak daldırılmış ve 1 saat çözelti içinde bekletilmiştir. 1 saat sonunda çözelti içinden alınan çilekler temiz kuru plastik kaplara alınarak meyve yüzeyinin kuruması için 1 saat bekletilmiş ve süre sonunda örnek kodları yazılı olan plastik kapaklı kaplar ile buzdolabına (4 °C) kaldırılmıştır. Çalışma kapsamında tüm çözeltilerin hazırlanması, çileklere pestisit uygulama şekli ve pestisit uygulamasından sonra numunelerin buzdolabına kaldırılmasına kadar geçen her aşama tüm örnek grupları için aynı şartlarda gerçekleştirilmiştir.

İkinci örnekleme 26.06.2018 tarihinde 136 adet çilek toplanarak oluşturulan 17 parti (her partide 8 adet çilek) ile yapılmıştır. Yine MRL altı ve üstü değerler elde etmek için farklı konsantrasyonlarda daldırma yöntemi ile pestisit uygulaması yapılmıştır. İkinci örneklemede seçilen dozlar ilk örneklemede elde edilen referans analiz sonuçlarına göre kararlaştırılmıştır. Farklı konsantrasyonlar elde etmek için reçete dozunun 0-0.01-0.1-0.2-0.4-0.6-0.8-1-1.5-3-5-7-9-12-14-16-18 katı olacak şekilde 17 farklı çözelti oluşturulmuştur (Çizelge 3.1).

Üçüncü örnekleme için 03.07.2018 tarihinde 256 adet çilek toplanarak 32 parti (her partide 8 adet çilek) elde edilmiştir. MRL altı ve üstü değerler elde etmek için farklı konsantrasyonlarda daldırma yöntemi ile pestisit uygulaması yapılmıştır. Üçüncü örneklemede seçilen dozlar ilk iki örneklemede elde edilen referans analiz sonuçlarına göre kararlaştırılmıştır. Farklı konsantrasyonlar elde etmek için reçete dozunun 0-0.01-0.2-0.3-0.4-0.5-0.6-0.7-0.8-0.9-1.5-2-2.5-3-3.5-4-5-6-7-8-9-10-11-12-13-14-15-16-17-18-19-20 katı çözeltiler hazırlanmıştır (Çizelge 3.1).

Toplamda her partide 8 çilek olmak üzere 60 parti çilek numunesi oluşturulmuştur. Şekil 3.7’de partilere ayrılmış çileklerden bir görüntü verilmiştir.



Şekil 3.7. Partilere ayrılmış çileklerden bir görüntü

Çizelge 3.1. Çilek örneklerine pestisit uygulama dozları

Örnek Kodu	Örnek Seti	Uygulanan Kat*	Pestisit (g/L)	Örnek Kodu	Örnek Seti	Uygulanan Kat*	Pestisit (g/L)
1	V-1	0.1	0.15	31	K-25	0.2	0.3
2	K-1	0.5	0.75	32	V-7	0.3	0.45
3	K-2	1	1.5	33	K-26	0.4	0.6
4	K-3	2	3	34	K-27	0.5	0.75
5	V-2	4	6	35	K-28	0.6	0.9
6	V-3	6	9	36	K-29	0.7	1.05
7	K-4	8	12	37	K-30	0.8	1.2
8	K-5	10	15	38	V-8	0.9	1.35
9	V-4	15	22.5	39	K-31	1.5	2.25
10	K-6	20	30	40	K-32	2	3
11	V-5	0	0	41	K-33	2.5	3.75
12	K-7	0	0	42	V-9	3	4.5
13	K-8	0.01	0.015	43	V-10	3.5	5.25
14	K-9	0.1	0.15	44	K-34	4	6
15	K-10	0.2	0.3	45	K-35	5	7.5
16	K-11	0.4	0.6	46	K-36	6	9.
17	K-12	0.6	0.9	47	K-37	7	10.5
18	K-13	0.8	1.2	48	K-38	8	12
19	K-14	1	1.5	49	K-39	9	13.5
20	V-6	1.5	2.25	50	K-40	10	15
21	K-15	3	4.5	51	V-11	11	16.5
22	K-16	5	7.5	52	K-41	12	18
23	K-17	7	10.5	53	K-42	13	19.5
24	K-18	9	13.5	54	K-43	14	21
25	K-19	12	18	55	K-44	15	22.5
26	K-20	14	21	56	V-12	16	24
27	K-21	16	24	57	K-45	17	25.5
28	K-22	18	27	58	K-46	18	27
29	K-23	0	0	59	K-47	19	28.5
30	K-24	0.01	0.015	60	K-48	20	30

* Uygulanan kat: Reçetede belirtilen dozun (1.5 g/L) katlarını göstermektedir.

* K: Kalibrasyon setine ait örnek

* V: Validasyon setine ait örnek

3.2.2. IR Analizler

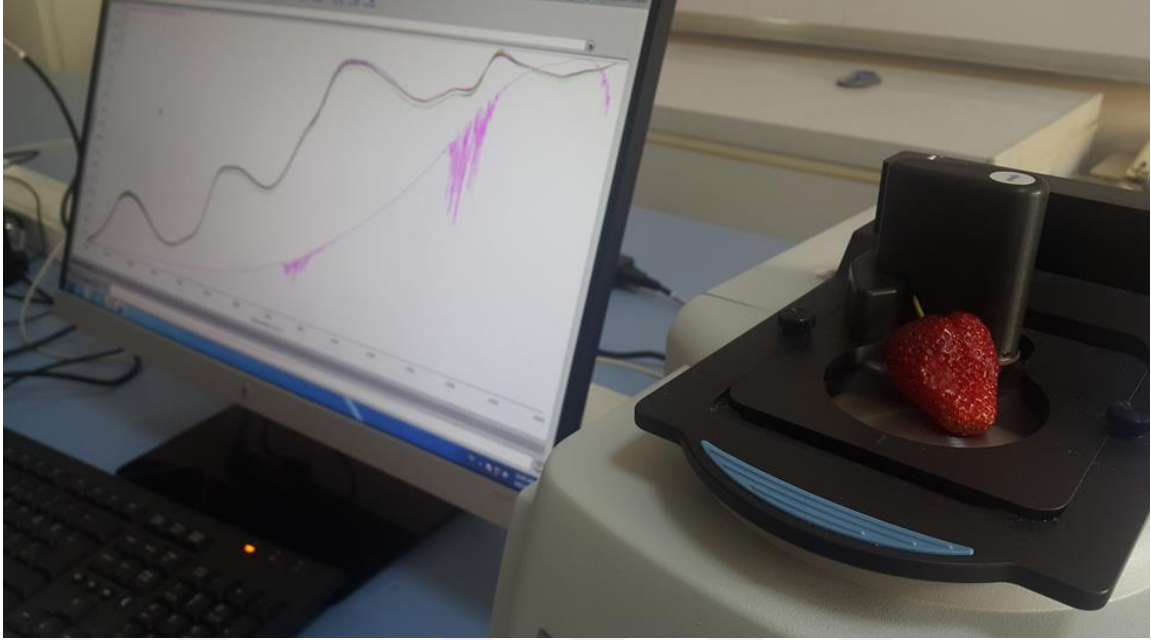
Çalışmada tüm NIR spektraları NIR integrating sphere (toplayıcı küre) difüz reflektans aksesuarı kullanılarak reflektans modunda direkt olarak toplanmıştır. Ölçüm sırasında, 4 cm^{-1} spektral çözünürlük kullanılmış ve her ölçüm için $11000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında 64 spektra toplanarak sinyal gürültü oranının geliştirilmesi sağlanmıştır. Her örnekten önce ortamın arka plan (background) spektrası toplanmıştır. Final spektrum, örneğin spektrasının ortamın arka plan spektrasına oranıdır. Ölçümler arasında örnek haznesi önce saf su ile ardından da % 70 etanol/saf su (v/v) kullanılarak temizlenmiştir. Bütün örneklerin spektraları Omnic 9 spektroskopik analiz yazılımı (Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA) kullanılarak kişisel bir bilgisayara kaydedilmiştir.

Çalışmada kullanılan pestisit NIR spektralarının toplanmasında cihazın petri kabının ölçüm sırasında sürekli dönmesini ve bu dönüşler sırasında eş zamanlı olarak örneğin farklı kısımlarından spektralar toplanmasını sağlayan dönme aparatı kullanılmıştır. Pestisit cam petri kabına cam kabın tabanını tamamen kaplayacak şekilde yerleştirilmiştir (Şekil 3.8). IR spektra toplama işlemi 3 kez (petri camına konulan örnek her seferinde değiştirilmek suretiyle) tekrarlanmış ve daha sonra toplanan 3 spektranın ortalaması alınarak kullanılan pestisit için tek bir final spektrum elde edilmiştir.



Şekil 3.8. Pestisit NIR spektralarının toplanması

Spektralar toplanana kadar $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bekletilen çilek örnekleri ölçüme alınmadan önce oda sıcaklığına ($25 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) gelmeleri için yaklaşık 30 dakika bekletilmiştir. Her partiden rastgele seçilen 6 adet çileğin her biri için NIR spektra toplama işlemi (Şekil 3.9) elle döndürmek suretiyle farklı üç noktadan üç tarama şeklinde yapılmış ve daha sonra elde edilen 18 spektranın ortalaması alınarak her parti için tek bir final spektrum elde edilmiştir.



Şekil 3.9. Çileklerin NIR spektralarının toplanması

3.2.3. Referans Analizler

Referans pestisit analizleri akredite Dr. Global Özel Gıda Kontrol Laboratuvarı (Manisa, Türkiye)'nda yapılmıştır. Çalışma kapsamında taranan 416 etken madde EK-1'de verilmiştir.

Çileklerde pestisit kalıntılarının belirlenmesi için AOAC Official Method 2007.01 analiz yöntemi kullanılmıştır (AOAC, 2007). Çilek numelerinin ekstraksiyonu için QuEChERS yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntem meyve ve sebzelerde çoklu kalıntı tayini için kullanılan bir dispersif katı faza ekstraksiyon tekniğidir.

Her parti için spektrası toplanan 6 çilek homejenize edilmiştir. Homejenize numuneden 15 g alınarak 50 mL santrifüj tüpüne yerleştirilmiş ve % 1 asetik asit içeren 15 mL asetonitril ilave edilmiştir. Tüpler daha sonra 1 dakika vorteksle karıştırılmıştır. Karışım üzerine 6 g $MgSO_4$ (magnezyum sülfat), 1.5 g sodyum asetat ilave edilmiş ve $MgSO_4$ 'un topaklanmasını önlemek için 1 dakika daha vorteksle karıştırılmıştır. Daha sonra 5 dakika santrifüj uygulamasının ardından üst fazdan 8 mL alınarak, içinde 0.4 g PSA (Primary Secondary Amine) ve 1.2 g $MgSO_4$ bulunan tüpe aktarılmış ve 1 dakika karıştırma sonrasında 5 dakika santrifüj uygulanmış ve üst faz vialle alınarak Agilent Teknology 6420 Triple Quadrupole LC-MS/MS (Agilent Technologies, Santa Clara, CA) cihazına enjekte edilmiştir. LC-MS/MS cihazı için uygulanan kromatografik şartlar Çizelge 3.2'de belirtilmiştir. Pestisit analizlerinde yapılan ölçümler standart maddelerle 6 noktalı kalibrasyon eğrisi çizilerek değerlendirilmiştir. Yapılan analizler doğrulama

yapılarak iki paralel çalışılmıştır. Boscalid ve pyraclostrobin etken maddeleri için sırasıyla EK 2 ve EK 3’de product ion kromatogram kesitleri ve spektrumları, EK 4 ve EK 5’de kalibrasyon eğrileri verilmiştir.

Çizelge 3.2. LC-MS/MS sistemi kromatografik şartlar

Kolon	Agilent Poroshell 120,SB-C18, 3.0x75mm,2.7um				
Mobil Faz A	5 mM Ammonium Formate, %0.1 Formic Asit, Saf Su				
Mobil Faz B	Methanol				
Kolon Fırın Sıcaklığı	35 °C				
Gradient Profili	Zaman (dk)	% A	% B	Akış (mL/dk)	Max. Limit (Bar)
	0	80.0	20.0	0.400	550.00
	0.20	80.0	20.0	---	---
	1.50	30.0	70.0	---	---
	6.00	5.0	95.0	---	---
	8.00	5.0	95.0	---	---
	8.10	80.0	20.0	---	---
Gaz sıcaklığı	275 °C				
Gaz debisi	11 L/dk				
Nebulizer	45 psi				
Kapiler	Pozitif: 2500 V, Negatif: 2500 V, 24nA				
İyon kaynağı	ESI				
Pik genişliği	0.07 dk				
Delta EMV	+ 400, - 400				
Tarama türü	Dynamic MRM				
Akış hızı	0.400 mL/dk				
Enjeksiyon hacmi	5 µL				
Alıkonma zamanı	13 dk				

3.2.4. Kemometrik analizler

Kemometri “kimyasal verilerin sorgulanması için matematiksel ve istatistiksel yöntemler kullanan bir kimya alt disiplini” olarak tanımlanabilir. Numunenin kimyasal yapısı, bileşimi ve fiziksel-kimyasal özellikleri hakkında bilgi verir (Von ve ark., 1988). Bu tekniklerle süreç kontrol çizelgeleri, sınıflandırma modelleri, veri görselleştirme ve çok değişkenli kalibrasyonların oluşturulması dahil olmak üzere birçok uygulama yapmak mümkündür.

Bu çalışmada toplanan spektraların analizinde çoklu değişken analiz programı olan Pirouette 4.5 (Infometrix, Inc., Bothell, WA, ABD) yazılımı kullanılmıştır. Aşağıda listelenen kemometrik analizler takip edilmiştir.

3.2.4.1. Principal Component Analysis (PCA)

Koşullu olmayan (unsupervised) kemometrik bir teknik olan PCA, çilek örnekleri için kalibrasyon modelleri geliştirilmeden önce bilinmeyen sebeplerden oluşan veya benzeri hatalardan dolayı zarar görmüş spektraların tespit edilmesinde kullanılmıştır. Bu tekniğin kullanılmasındaki diğer bir amaç, PLSR analizlerinden önce çilek örnekleri arasında doğal olarak bir kümeleşme olup olmadığı ve buna sebep olabilecek etkenlerin tespit edilmesidir. Normal şartlar altında spektralar arasında rastgele (random) bir dağılım olması ve örnekler arasında bir pattern (düzen) olmaması beklenmektedir.

3.2.4.2. Partial Least Squares Regression (PLSR)

Çileklerde LC-MS/MS ile referans analizi yapılan pestisit kalıntılarının eş zamanlı ve hızlı bir şekilde kalıntı miktarlarının tespit edilebilmesi için tahmin modellerinin geliştirilmesinde PLSR kullanılmıştır. PLSR, hem PCA hem de Multiple Linear Regression (MLR) özelliklerini taşıyan ve hem referans yöntemden kaynaklanabilecek hem de IR sistemle toplanan spektradan kaynaklanabilecek hataları da hesaba katan bir denetimli çoklu değişken analizidir. PLSR ölçümler, miktar tahmini yapan modellerin geliştirilmesinde standart bir uygulama haline gelmektedir ve hem akademi hem de endüstri tarafından yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Dejong, 1993; Burnham ve ark., 1999; Sohn ve ark., 2003). PLSR, ‘latent variable’ ya da ‘PLS-faktör’ adı verilen ve modeldeki farklılıkları anlatmak için önemli olan değişkenleri ekstrakte eder ve binlerce dalga sayısı yerine genellikle sayısı 10’u geçmeyen PLS-faktörlerini kullanır (Moseholm, 1988).

Bu çalışmada kalibrasyon modelleri 60 çilek örneği arasından rastgele seçilen 48 çilek örneği üzerinden geliştirilmiştir. Geliştirilen kalibrasyon modellerinin doğrulanmasında 2 farklı teknik kullanılmıştır. Bunlardan birincisi kalibrasyon modelinin dahili validasyonu için kullanılan **cross-validasyon (leave-one-out)** yöntemidir. Bu yöntemle yazılım sayesinde 1 örnek spektrumu dışarıda bırakılıp, geriye kalan 47 örneğin spektrası kullanılarak dışarda kalan örnekte ölçülen parametrenin miktarı tahmin edilmiştir. Daha sonra bu örnek tekrar sete konulup başka bir örneğin spektrumu dışarı çıkarılarak geride kalan 47 örnek kullanılarak tahmin yapılmıştır. Bu şekilde bütün örnekler bitene kadar devam edilmiş ve sonunda SECV ve rCVal değerleri elde edilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan diğer bir doğrulama yöntemi ise **harici validasyondur**. Bu amaçla, rastgele seçilmiş ve kalibrasyon modellerinde yer almamış 12 örnekten oluşan bağımsız bir set, geliştirilen kalibrasyon modellerinin içeriği bilinmeyen çilek örneklerinde pestisit kalıntı miktarlarının tahmininde doğruluğu araştırılmıştır. Validasyon seti, çilek örneklerinde referans analiz ile elde edilen kalıntı miktarlarının küçükten büyüğe sıralanarak her 4 örnekten birinin validasyon setine dahil edilmesiyle oluşturulmuştur.

Modellerin geliştirilmesinde NIR modellemelerde literatürde de sık sık kullanılan ve kompozisyonel çalışmalarda genellikle en iyi sonuçları veren bütün olarak toplanan NIR bölgesinin ($11000-4000\text{ cm}^{-1}$) dahil edilmesi öncelikli olarak denenmiştir. Analizler ile spektranın düşük sinyal-gürültü taşıyan bölgeleri ile spektral bir bilgi taşımayan bölgeleri ayrıca elimine edilerek modellerin tahmin performanslarında iyileşme olup olmadığı incelenmiştir.

Modellerin performanslarının ölçülmesinde loading vektörleri, SECV, SEP, r ve outlier diagnostics (sıra dışı nokta testleri) kullanılmıştır. SEP, geliştirilen kalibrasyon modeli harici bağımsız bir örneğin tahmin için kullanıldığında doğruluğunda beklenen hata payını göstermektedir. Software'in özellikleri kullanılarak, olağanın çok dışında gözlemler sıradışı (outlier) olarak nitelendirilmiş ve eğer leverage değeri 2'nin üzerinde olan örnekler var ise modelden çıkarılmış ve model daha sonra tekrar edilmiştir. Ayrıca, her bir model için birimi olmayan ve modellerin birbiriyle karşılaştırılmasına ve performansı hakkında bilgi edinilmesine olanak veren RPD değeri de hesaplanmıştır. RPD_{Val} , validasyon setindeki referans ölçümler arasındaki standart sapmanın SEP değerine bölünmesi ile bulunur. Bu değer 2'nin üzerinde olması modelin performansı açısından tatmin edici bulunurken, 1.5 altındaki değere sahip modellerin hatalı tahmin yaptığı ve bu yüzden kullanılmaması gerektiğini göstermektedir (Karoui ve ark., 2007).

$$RPD_{Val} = (\text{Harici validasyon seti örneklerinin standart sapması}) / (SEP) \quad (3.1)$$

Ayrıca, kalibrasyon modellerinin doğruluğu korelasyon katsayılarına göre de değerlendirilebilir. Korelasyon katsayısı, 0.50 ile 0.65 arası Y'deki % 50 değişimin X'de açıklandığını, bu yüzden yüksek ve düşük konsantrasyon seviyelerinin bu model ile ayırt edilebileceğini gösterir. Korelasyon katsayısının 0.66 ile 0.81 arasında olması o modelin yaklaşık kantitatif tahminler yapabileceğini, korelasyon katsayısının 0.82 ve 0.90 arası olması ise o modelin kantitatif olarak iyi tahminler yapabileceğini gösterir. Korelasyon katsayısının 0.91'in üzerinde olması ise, o modelin kantitatif olarak mükemmel tahminler yapabileceğine işaret etmektedir (Williams, 2003).



BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Referans Analiz Sonuçları

Çilek örneklerinde LC-MS/MS cihazı ile yapılan referans analiz sonuçlarında boscalid, pyraclostrobin, pyridaben, triademenol, imidacloprid, tebufenpyrad etken maddelerin bulunduğu tespit edilmiştir. Çalışmada kullandığımız pestisitte bulunan boscalid ve pyraclostrobin etken maddeleri dışında tespit edilen etken maddelerin, çilek üreticisinin daha önce kullanmış olduğu pestisitlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği Ek-2’de (Anonim, 2016) (Resmi Gazete Sayısı: 29899, Tarih: 25.11.2016) belirtilen ülkemizde kullanımına izin verilen pestisitlerin kabul edilebilir en yüksek kalıntı limitlerine göre çilekte MRL değeri boscalid etken maddesi için 6 mg/kg, pyraclostrobin etken maddesi 1.5 mg/kg, triademenol etken maddesi için 0.5 mg/kg, tebufenpyrad etken maddesi için 1 mg/kg olarak belirlenmiştir. Imidachloprid (MRL=0.5 mg/kg) ve pyridaben (MRL=1 mg/kg) etken maddeleri Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği EK-3 Bölüm 2-A’da (Anonim, 2016) değerlendirmesi devam eden pestisitlerin ürün ve/veya ürün gruplarındaki en yüksek kalıntı limitlerine ait oluşturulan geçici listede yer almaktadır. Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından oluşturulan Codex Alimentarius’da (Anonim, 2018) çilekte MRL değerleri boscalid için 3 mg/kg, pyraclostrobin için 1.5 mg/kg, triademenol için 0.7 mg/kg, imidachloprid için 0.5 mg/kg olarak belirtilmiştir. Tebufenpyrad ve pyridaben etken maddeleri için Codex Alimentariusda belirtilen herhangi bir MRL değeri mevcut değildir.

Çalışmada tüm çilek örneklerinde (n=60) saptanan etken maddelerin LC-MS/MS ile tespit edilebilen limitlerinin standart sapmaları, minimum, maksimum ve ortalama değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan tüm çilek örneklerinde (n=60) yapılan referans analizlerin minimum, maksimum, ortalama ve standart sapma değerleri (mg/kg)

Çilek	boscalid	pyraclostrobin	pyridaben	triadimenol	imidacloprid	tebufenpyrad
Min.	0.03	0.22	0.01	0.01	0.02	0.03
Mak.	26.94	6.89	0.02	0.02	0.28	0.13
Ort.	9.42	2.82	0.02	0.01	0.16	0.06
Std. S.	6.68	1.56	0.00	0.00	0.07	0.03

Çalışmada analiz edilen çilek numunelerinde LC-MS/MS cihazı ile yapılan referans analiz sonuçlarına göre 60 parti çilekte bir parti hariç (parti 29) boscalid etken maddesi tespit edilmiştir. Miktarı tespit edilebilen partilerde, boscalid konsantrasyonunun 0.03 ile 26.94 mg/kg arasında değiştiği ve ortalama konsantrasyonunun 9.42 ± 6.68 mg/kg olduğu bulunmuştur. Çilek örneklerinde tespit edilen boscalid etken maddesi 22 partide Türk Gıda Kodeksinde belirtilen MRL değerinin (6 mg/kg) altında, 38 partide ise Türk Gıda Kodeksinde belirtilen MRL değerinin üstünde kalmaktadır. AB limitlerine göre boscalid etken maddesi 15 partide belirlenen MRL değerinin (3 mg/kg) altında, 45 partide ise AB limitlerinde belirtilen MRL'nin üstünde saptanmıştır. AB limitlerine göre MRL değeri üstünde daha çok partinin bulunmasının sebebi Codex Alimentariusda boscalid için belirlenen MRL değerinin ülkemizin kodeksinde belirtilen değerlere göre daha düşük olmasıdır.

Çilek numunelerinde LC-MS/MS cihazı ile yapılan referans analiz sonuçlarına göre 60 parti çilekte iki parti hariç (parti 12 ve parti 29) pyraclostrobin etken maddesi tespit edilmiştir. Miktarı tespit edilebilen partilerde, pyraclostrobin konsantrasyonunun 0.22 ile 6.9 mg/kg arasında değiştiği ve ortalama konsantrasyonunun 2.82 ± 1.56 mg/kg olduğu belirlenmiştir. Türk Gıda Kodeksi ve Codex Alimentarius'a göre pyraclostrobin etken maddesi ise 17 partide belirlenen MRL değerinin (1.5 mg/kg) altında, 43 partide ise belirlenen MRL değerinin üstünde kalmaktadır.

Referans analiz sonuçlarına göre 34 partide pyridaben etken maddesine rastlanmıştır. Pyridaben tespit edilen 34 parti içerisinde 19 partide tespit edilen değer 0.010 mg/kg ölçüm limitinin altında bulunmuştur. 15 partide ise Türk Gıda Kodeksinde değerlendirilmesi devam eden geçici listede belirtilen MRL değerinin (1 mg/kg) çok altında kalıntılar tespit edilmiştir. Çileklerin pyridaben kalıntı miktarları Codex Alimentarius'da belirtilen herhangi bir tolerans değeri mevcut olmadığından değerlendirilememiştir. Tebufenpyrad etken maddesi 7 partide tespit edilmiştir. Tespit edilen 7 parti içerisinde 1 partide tespit edilen değer 0.010 mg/kg ölçüm limiti altındadır. Miktarı tespit edilebilen partilerde, tebufenpyrad konsantrasyonunun 0.03 ile 0.013 mg/kg arasında değiştiği ve ortalama konsantrasyonunun 0.06 ± 0.03 mg/kg olduğu bulunmuştur. Çilek örneklerinde tespit edilen tebufenpyrad etken maddesi Türk Gıda Kodeksinde belirtilen MRL değerinin (1 mg/kg) altındadır. Codex Alimentarius'da tebufenpyrad kalıntısı için belirtilen herhangi bir tolerans değeri mevcut olmadığından değerlendirilmemiştir.

Imidachloprid etken maddesi 14 partide tespit edilmiş olup, 2 partide tespit edilen limit 0.010 mg/kg ölçüm limitinin altındadır. Imidachloprid etken maddesi 12 partide Türk Gıda Kodeksinde değerlendirilmesi devam eden geçici listede belirtilen MRL değerinin (0.5 mg/kg) ve Codex Alimentariusda belirlenen MRL değerinin (0.5 mg/kg) altında tespit edilmiştir. Miktarı tespit edilebilen partilerde, imidachloprid konsantrasyonun 0.02 ile 0.28 mg/kg arasında değiştiği ve ortalama konsantrasyonun 0.16 ± 0.07 mg/kg olduğu bulunmuştur.

Triademenol etken maddesi 15 partide tespit edilmiş olup, 8 partide 0.010 mg/kg ölçüm limiti altındadır. Miktarı tespit edilebilen partilerde, triademenol konsantrasyonun 0.01 ile 0.02 mg/kg arasında değiştiği ve ortalama konsantrasyonun 0.01 ± 0.00 mg/kg olduğu bulunmuştur. Çilek örneklerinde tespit edilen triademenol etken maddesi Türk Gıda Kodeksi ve AB limitlerinde belirtilen MRL değerinin altındadır.

Bu çalışmaya dahil edilen toplam 60 parti çilek örneğinin 48 partisi kalibrasyon setine ayrılırken, kalan 12 adet örnek ise rastgele bir şekilde harici validasyon (doğrulama) seti olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon ve validasyon setlerine ait referans analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'te detaylı olarak verilmiştir. İncelenen parametreler için, kalibrasyon ve validasyon referans sonuçlarının beklendiği şekilde birbirine benzer olduğu görülmektedir. Bu da, daha sonra geliştirilen NIR tabanlı modeller için arzu edilen bir durumdur.

Çizelge 4.2. Çalışmada kullanılan kalibrasyon setine ait olan çilek örneklerinde (n=48) yapılan referans analizlerin minimum, maksimum, ortalama ve standart sapma değerleri (mg/kg)

örnek seti	boscalid	pyraclostrobin	pyridaben	triadimenol	imidacloprid	tebufenpyrad
K-1	4.631	2.220	TE	<ÖL	0.085	0.032
K-2	8.343	3.248	TE	<ÖL	0.210	0.128
K-3	9.742	3.756	TE	<ÖL	0.085	0.053
K-4	21.497	5.523	TE	<ÖL	0.278	0.067
K-5	21.020	5.636	TE	0.010	0.196	0.043
K-6	26.939	6.891	TE	0.018	0.147	0.105
K-7	0.033	TE	<ÖL	TE	TE	TE
K-8	0.357	0.271	<ÖL	TE	TE	TE
K-9	1.055	0.825	<ÖL	TE	TE	TE
K-10	1.711	1.323	<ÖL	TE	TE	TE
K-11	2.253	1.482	<ÖL	TE	TE	TE
K-12	2.964	1.597	<ÖL	TE	TE	TE
K-13	3.521	2.895	<ÖL	TE	TE	TE
K-14	3.706	2.595	0.013	TE	TE	TE
K-15	6.995	4.479	<ÖL	TE	TE	TE
K-16	9.701	3.193	TE	TE	TE	TE
K-17	11.528	3.613	0.022	0.014	TE	<ÖL
K-18	13.073	3.866	0.023	0.011	<ÖL	TE
K-19	12.760	3.9	0.018	<ÖL	<ÖL	TE
K-20	13.374	3.656	<ÖL	<ÖL	0.019	TE
K-21	18.590	4.348	0.015	TE	TE	TE
K-22	18.318	4.134	0.018	TE	TE	TE
K-23	TE	TE	0.012	TE	TE	TE
K-24	0.367	0.224	<ÖL	TE	TE	TE
K-25	1.181	0.511	0.01	TE	TE	TE
K-26	2.503	0.802	<ÖL	TE	TE	TE

Çizelge 4.2'nin devamı

K-27	2.304	0.898	0.015	TE	TE	TE
K-28	2.460	1.075	<ÖL	TE	TE	TE
K-29	3.242	1.218	<ÖL	TE	TE	TE
K-30	3.291	1.205	<ÖL	TE	TE	TE
K-31	5.150	1.641	<ÖL	TE	TE	TE
K-32	6.931	1.877	<ÖL	TE	TE	TE
K-33	7.078	1.953	<ÖL	TE	TE	TE
K-34	8.517	2.078	0.014	TE	TE	TE
K-35	8.128	2.409	<ÖL	TE	TE	TE
K-36	10.377	2.787	TE	TE	TE	TE
K-37	10.988	2.973	TE	TE	TE	TE
K-38	9.858	2.751	TE	TE	TE	TE
K-39	12.882	3.386	<ÖL	TE	TE	TE
K-40	13.596	3.010	TE	TE	TE	TE
K-41	12.305	3.126	TE	TE	TE	TE
K-42	13.070	3.424	TE	TE	TE	TE
K-43	16.814	3.645	TE	TE	TE	TE
K-44	14.810	3.359	TE	TE	TE	TE
K-45	15.878	3.708	TE	TE	TE	TE
K-46	15.451	3.660	TE	TE	TE	TE
K-47	16.339	3.746	TE	TE	TE	TE
K-48	15.812	4.051	TE	TE	TE	TE
Min.	0.03	0.22	0.01	0.01	0.02	0.03
Mak.	26.94	6.89	0.02	0.02	0.28	0.13
Ort.	9.20	2.69	0.02	0.01	0.15	0.07
Std. S.	6.66	1.55	0.00	0.00	0.09	0.04

TE: Tespit Edilemedi < ÖL : Ölçüm Limiti Altında

K: Kalibrasyon setine ait örnek

Çizelge 4.3. Çalışmada kullanılan validasyon setine ait çilek örneklerinde (n=12) yapılan referans analizlerin minimum, maksimum, ortalama ve standart sapma değerleri (mg/kg)

örnek seti	boscalid	pyraclostrobin	pyridaben	triadimenol	imidacloprid	tebufenpyrad
V-1	1.937	1.038	TE	<ÖL	0.110	0.042
V-2	14.412	4.540	TE	0.019	0.248	0.078
V-3	17.938	4.941	TE	0.014	0.150	0.050
V-4	23.105	6.488	TE	<ÖL	0.189	0.063
V-5	0.763	0.220	TE	0.012	0.171	0.046
V-6	4.834	3.860	<ÖL	TE	TE	TE
V-7	1.496	0.517	<ÖL	TE	TE	TE
V-8	3.579	1.436	<ÖL	TE	TE	TE
V-9	8.579	2.187	<ÖL	TE	TE	TE
V-10	8.422	2.376	0.014	TE	TE	TE
V-11	13.794	3.280	TE	TE	TE	TE
V-12	15.742	3.607	TE	TE	TE	TE
Min.	0.76	0.22	0.014	0.012	0.11	0.042
Mak.	23.1	6.49	0.014	0.019	0.248	0.078
Ort.	9.55	2.87	0.01	0.02	0.17	0.06
Std. S.	7.35	1.92	0.00	0.00	0.05	0.01

TE: Tespit Edilemedi

< ÖL: Ölçüm Limiti Altında

V: Validasyon setine ait örnek

Bu proje kapsamında tespit edilen pestisit kalıntıları arasında boscalid ve pyraclostrobin etken maddeleri belirgin şekilde diğer etken maddelere göre daha yüksek miktarlarda tespit edilmiştir. EFSA'nın (European Food Safety Authority) 2016 yılı pestisit kalıntıları raporu incelendiğinde boscalid ve pyraclostrobinin en sık rastlanan pestisit etken maddeleri (Çizelge 4.4) arasında olduğu da görülmektedir. EFSA'nın raporuna göre; 2016 yılında 1.206 adet çilek örneği analiz edilmiştir. 273 örnekte (% 22.6) ölçülebilir hiçbir pestisit kalıntısı bulunmazken, 933 örnekte (% 77.4) bir veya birkaç pestisit kalıntısı tespit edilmiştir. Tek etken madde tespit edilen 162 örnek (% 13), 2 etken madde tespit edilen 183 örnek (% 15), 3 etken madde tespit edilen 163 örnek (% 14) , 4 etken madde tespit edilen 161 örnek (% 13), 5 etken madde tespit edilen 93 örnek (% 8), 6 etken madde içeren 49 örnek (% 4) ve 6'dan fazla etken madde tespit edilen 12 örnek (% 10) olmuştur. Genel olarak bakıldığında 76 etken madde tespit edilmiştir. En sık rastlanan 3 etken madde örneklerin % 35.6'sında tespit edilen cyprodinil, örneklerin % 34.5'nde tespit edilen fludioxonil ve örneklerin % 30.3'ünde tespit edilen boscalid olmuştur (EFSA, 2016).

Çizelge 4.4. EFSA'nın 2016 yılı pestisit kalıntı raporuna göre en sık rastlanan pestisitler

Etken Madde	Örneklerde Tespit Edilme Yüzdesi (%)	Pestisit Türü
Cyprodinil	35.6	Fungisit
Fludioxonil	34.5	Fungisit
Boscalid	30.3	Fungisit
Fluopyram	24.7	Fungisit
Fenhexamid	18.0	Fungisit
Trifloxystrobin	17.6	Fungisit
Pyraclostrobin	15.4	Fungisit
Captan	12.8	Fungisit
Azoxystrobin	12.2	Fungisit
Myclobutanil	11.3	Fungisit
Thiacloprid	10.9	İnsektisit
Spinosad	10.7	İnsektisit

Ülkemizde çilek ve pestisit kalıntısı üzerine geleneksel analiz yöntemlerini kullanarak yapılan bazı çalışmalar bulunmaktadır. Hatay'ın Dört Yol ilçesine bağlı Payas beldesinden temin edilen 10 adet çilek numunesinin pestisit kalıntı düzeyleri değerlendirilen bir çalışmada; analize alınan 10 örneğin 6'sında pestisit kalıntısına rastlanmış ve diğer 4 adet örnekte ise, tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. Her biri farklı örnekte olmak üzere 0.00300 mg kg⁻¹ hexythiazox,

0.00612 mg kg⁻¹ carbendazim, 0.00343 mg kg⁻¹ pyridaben, 0.03750 mg kg⁻¹ fludioxonil ve iki örnekte 0.01850 mg kg⁻¹ ve 0.02160 mg kg⁻¹ cyprodinil kalıntısına rastlanmıştır. Tespit edilen cyprodinil ve pyridaben miktarları Türk Gıda Kodeksinde belirlenen MRL değerinin, hem de Avrupa Birliği Maksimum Kalıntı Limiti değerinin altında kalmaktadır. Diğer örneklerde bulunan hexythiazox, carbendazim, ve fludioxonil kalıntıları için Türk Gıda Kodeksi tarafından belirlenmiş herhangi bir tolerans değeri mevcut olmadığından değerlendirme yapılamamıştır. Bununla birlikte, Avrupa Birliği'ne göre değerlendirme yapıldığında, elde edilen değerler tolerans değerlerinden daha düşük kalmaktadır (Tunur, 2009).

Diğer bir çalışmada İzmir'in semt pazarlarından farklı satıcılardan temin edilen çileklerle oluşturulmuş 15 parti çilekle çalışılmıştır. 4 örnekte pestisit kalıntısına rastlanmış ve diğer 11 adet örnekte ise tespit edilebilir düzeyde pestisit kalıntısına rastlanmamıştır. 2 örnekte 0.020 mg/kg ve 0.490 mg/kg diclorvos, 2 örnekte 0.064 mg/kg ve 0.090 mg/kg procymidone pestisit kalıntısına rastlanmıştır. Tespit edilen kalıntılardan 0.020 mg/kg dichlorvos miktarı, Türk Gıda Kodeksi ve AB MRL'nin altında kalmaktadır. 0.490 mg/kg diclorvos kalıntısı ise belirlenen MRL değerinin üzerindedir. Tespit edilen procymidone kalıntısı için ise Türk Gıda Kodeksi'de belirtilen herhangi bir tolerans değeri henüz mevcut olmadığından değerlendirilmemiştir. Ancak tespit edilen miktarlar AB MRL'ye göre belirtilen tolerans değerinin altında kalmaktadır (Tatlı, 2006).

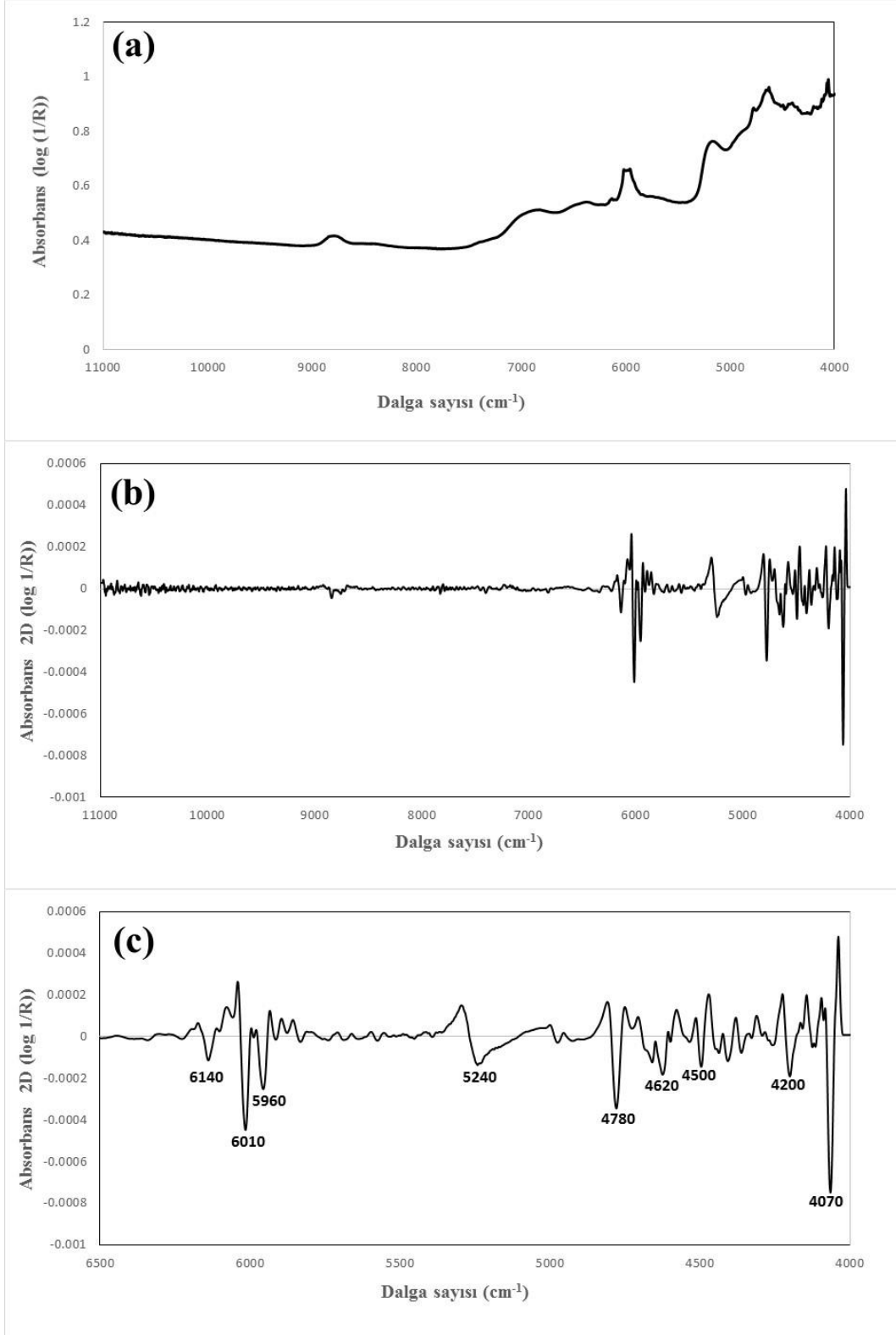
Ersoy ve ark. (2011)'de yaptıkları çalışmada Konya'da bulunan pazar ve marketlerden toplanan 10 adet çilek numunesinde 203 adet pestisit etken maddesini taramışlardır. 10 adet çilek numunesinin 3 tanesinde kullanımı yasak Chlorpyrifos'un 5.0, 11.0, 10.0 µg/kg düzeylerinde kalıntısına rastlanmıştır. Sonuç olarak tüketime sunulan çileklerden % 30'unda kalıntılı ve yasaklı kimyasal kullanımının olduğunu belirtmişlerdir.

4.2. IR Sonuçlar

4.2.1 Ortalama Spektralar

4.2.1.1. Pestisit'in NIR Spektralarının Ortalaması

Çalışmada kullanılan pestisitten elde edilen NIR spektralarının ortalaması Şekil 4.1.a'da gösterilmiştir. Şekil 4.1.b'de 11000-4000 cm^{-1} aralığında ikincil türevi alınmış spektrumda 6500-4000 cm^{-1} spektral aralığında önemli titreşimlerin mevcut olduğu görülmüştür. Bu nedenle 6500- 4000 cm^{-1} aralığı Şekil 4.1.c'de gösterilmiştir. Şekil 4.1.c'de ayrıca absorpsiyon piklerin maksimum yaptığı dalga boyları da belirtilmiştir. Bu piklerin tanımlanması, Saranwong ve Kawano (2005), Sinelli ve ark. (2008), Pu ve ark. (2014) ve Amodio ve ark. (2017)'a göre yapılmıştır. Buna göre, 5240 cm^{-1} 'de maksimuma ulaşan pik, O-H grubunun ilk overtonunu göstermektedir. 4070, 4200, 4500, 4620 ve 4780 cm^{-1} 'de bulunan pikler pestisit'in yapısından gelen C-H grubunun kombinasyon bantlarından kaynaklanmaktadır. 6010 ve 6140 cm^{-1} de oluşan pik C-H grubunun oluşturduğu ilk overtonu göstermektedir.

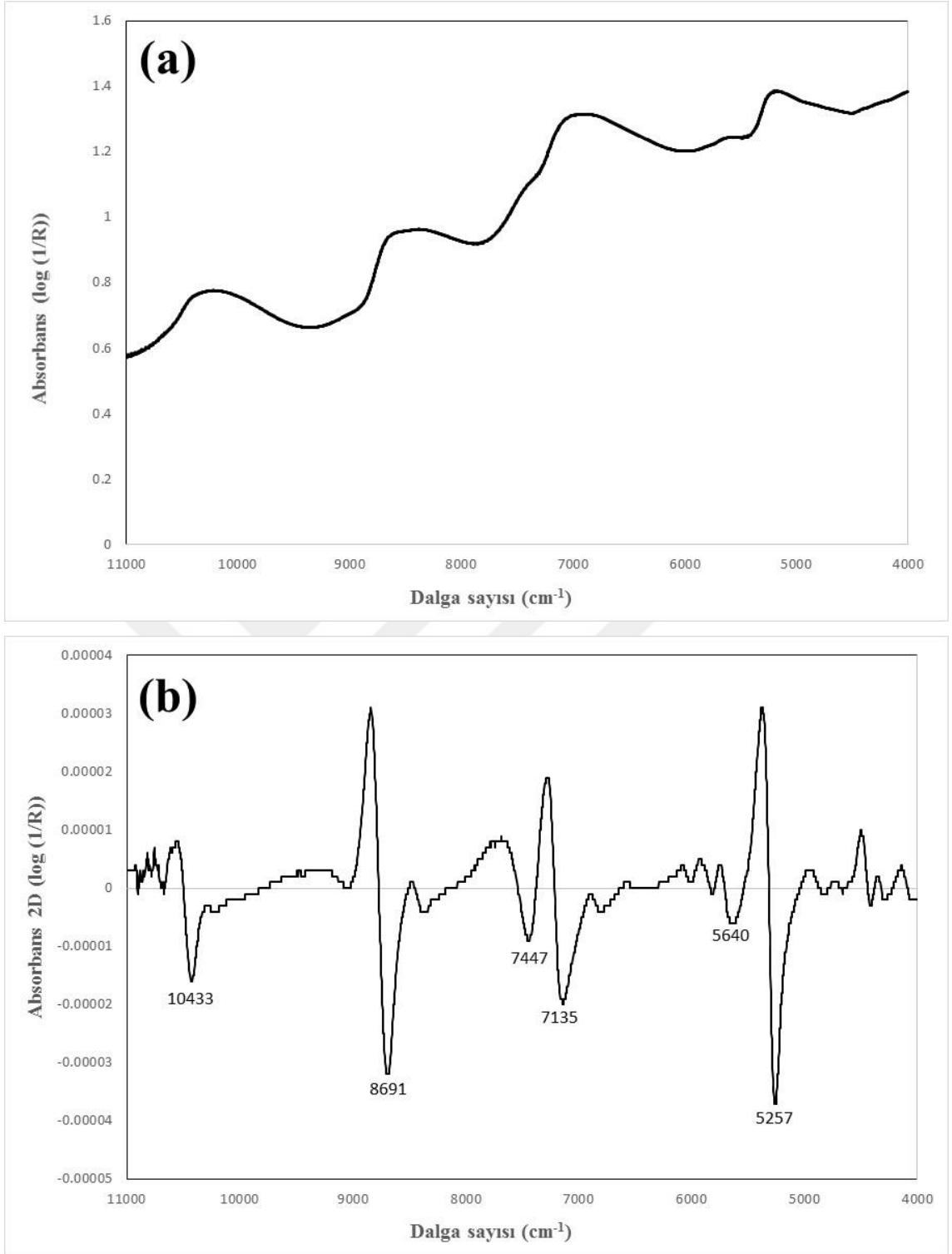


Şekil 4.1. Çalışma kapsamında kullanılan pestisitinin toz halde toplanan spektralleri
(a) 11000-4000 cm⁻¹ aralığında ham spektrum (b) 11000-4000 cm⁻¹ aralığında ikincil türevi alınmış spektrum (c) 6500-4000 cm⁻¹ aralığında ikincil türevi alınmış spektrum

4.2.1.2. Çilek Örneklerinin NIR Spektralarının Ortalaması

Çilek örneklerinden (60 adet) elde edilen NIR spektralarının ortalaması Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Şekilde absorpsiyon piklerin maksimum yaptığı dalga boyları da belirtilmiştir. Bu piklerin tanımlanması, Sinelli ve ark. (2008), Sanchez ve ark. (2010), Pu ve ark. (2014), Amodio ve ark. (2017)’e göre yapılmıştır. Buna göre, 10433 cm^{-1} de ki absorpsiyon su ve karbonhidrattan gelen O-H bağlarına karşılık gelmektedir. 8691 cm^{-1} ’de oluşan pik C-H ilk overtonunu göstermektedir. 5640 cm^{-1} ’de oluşan pik karbonhidratlardan kaynaklanan C-H ve O-H gerilme titreşimleri sonucu oluşmuştur. 5257 , 7135 ve 7447 cm^{-1} de görülen absorpsiyonlar O-H kombinasyonundan kaynaklanmaktadır.

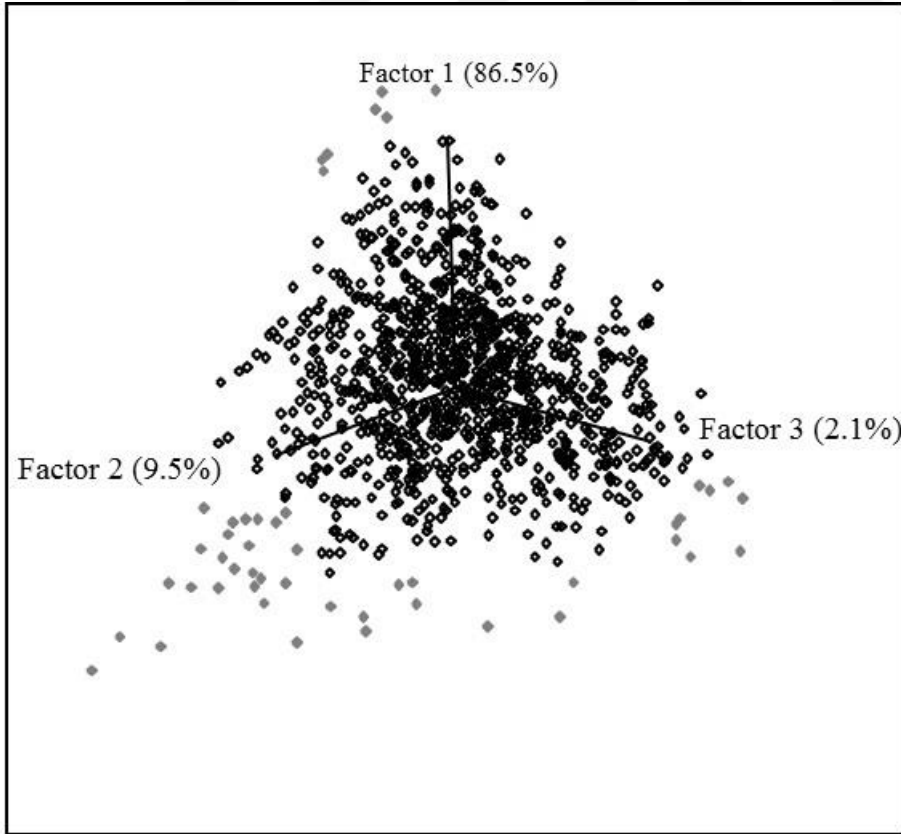




Şekil 4.2. Çilek örneklerinden toplanan tüm spektraların a) 11000-4000 cm^{-1} aralığında ham spektrumu, (b) 11000-4000 cm^{-1} aralığında ikincil türevi alınmış spektrumu

4.2.2. PCA Sonuçları

En sık kullanılan çoklu veri analiz yöntemi olarak bilinen PCA, bütün veri seti hakkında genel bir bilgi edinmek amacıyla kullanılır. Koşullu olmayan (unsupervised) kemometrik bir teknik olan PCA, çilek örnekleri için kalibrasyon modelleri geliştirilmeden önce bilinmeyen sebeplerden oluşan veya benzeri hatalardan dolayı zarar görmüş spektralar var ise bunların tespit edilmesinde veya örnekler arasında kendiliğinden farklı kümeleşmeler olup olmadığının incelenmesinde kullanılmıştır. PCA skor grafiği 60 parti çilekte bulunan her 6 çilekten alınan 3 spektranın tamamını (60 parti x 6 çilek x 3 spektra =1080 spektra) içermektedir. PCA analizinde 3 PLS-faktör kullanılmıştır. PCA analizinde tüm NIR bölgesi (11000-4000 cm^{-1}) ile mean center ve normalizasyon kullanılmıştır. Şekil 4.3’de görüldüğü üzere, 60 adet çilek örneğinin NIR ortalama spektraları üzerine yapılan PCA analizlerinde beklendiği üzere spektralar arasında rastgele (random) bir dağılım olduğu ve örnekler arasında bir pattern (düzen) olmadığı görülmüştür. Şekil 4.3’de gri kutucuklar outlier (sıradaşı spektra) olarak tespit edilen örnekleri göstermektedir.



Şekil 4.3. Çilek örneklerinden toplanan 1080 spektraya ait PCA skor grafiği

4.2.3. PLSR Modeller

PLSR modellerin geliştirilmesinde ön veri işleme tekniği olarak mean center ve normalizasyon (maksimum 1'e) kullanılmıştır.

4.2.3.1. Pestisit Kalıntı Analizleri

Çalışmada kullanılan 60 adet çilek örneğinin kalibrasyon ve validasyon gruplarına ait boscalid ve pyraclostrobin etken maddelerinin özellikleri Çizelge 4.5'de özetlenmiş ve karşılaştırılmıştır. Genel olarak bu çalışmada incelenen boscalid ve pyraclostrobin etken maddeleri için elde edilen referans analiz sonuçlarının kalibrasyon ve validasyon setleri arasında benzerlik gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 4.5. Çalışmada çilek örneklerinde tespit edilen iki baskın pestisit kalıntısı olan boscalid ve pyraclostrobin için geliştirilen NIR tabanlı kalibrasyon ve validasyon tahmin modellerinde kullanılan örnek setlerine ait istatistiksel parametrelerin karşılaştırılması

Parametre	Örnek seti	Örnek sayısı	Min.	Maks.	Ortalama	Standart sapma
Boscalid (mg/kg)	Kalibrasyon	48	0	26.9	9.20	6.66
	Validasyon	12	0.76	23.1	9.55	7.35
Pyraclostrobin (mg/kg)	Kalibrasyon	48	0	6.89	2.69	1.55
	Validasyon	12	0.22	6.49	2.87	1.92

4.2.3.1.1. Boscalid Etken Maddesi

Bu çalışmada boscalid etken maddesi için elde edilen referans analiz sonuçları kalibrasyon seti için 0 ile 26.9 mg/kg, validasyon seti için ise 0.76 ile 23.1 mg/kg arasında değişmiştir. Çilek örneklerinde pestisit kalıntılarının tespiti için geliştirilen PLSR modellerine ait performans istatistikleri Çizelge 4.6'da özetlenmiştir. Bu çizelgede boscalid etken maddesi için geliştirilen PLSR modelin gerçekleştirilmesinde tüm NIR bölgesinin (11000– 4000 cm^{-1}) kullanımı en iyi sonucu vermiştir. Modelin geliştirilmesinde kullanılan optimum PLS-faktör sayısı 5'dir. Ayrıca her 10 örneğe 1 faktör sayısı kullanmak normaldir. Çalışmada elde edilen faktör sayıları da bu orana uymaktadır. Boscalid etken maddesi için oluşturulan modelin istatistik analizlerinde hiçbir örnek outlier olarak tespit edilmemiş ve çıkarılmamıştır. Kalibrasyon ve validasyon modellerine 60 örneğin tamamı dahil edilmiştir. Şekil 4.4.a'da görülen çilek örneklerinde boscalid için geliştirilen NIR tabanlı PLSR modellerinin oluşturulmasında kullanılan optimum PLS-

faktör sayıları model oluşturulurken seçilmiştir, overfitting ve underfitting uygulanmamıştır.

Kalibrasyondaki standart hata (SEC) 3.25 mg/kg, kalibrasyondaki korelasyon katsayısı (rCal) 0.89 olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon modelinin dahili validasyonu sonucu elde edilen çapraz validasyondaki standart hata (SECV) 3.47 mg/kg, çapraz validasyondaki korelasyon katsayısı (rCV) 0.85 mg/kg olarak hesaplanmıştır. Harici validasyon seti örneklerini tahmindeki hata (SEP) 3.22 mg/kg, korelasyon katsayısı (rPred) 0.93 olarak, artık tahmin sapması (RPD_{Val}) ise harici validasyon modeli için 2.28 olarak hesaplanmıştır. RPD_{Val} değerinin 2'nin üzerinde olması geliştirilen modelin güçlü olduğunu göstermektedir (Karoui ve ark., 2007). Çalışma sonucu elde edilen rPed değeri 0.93 olarak tespit edilmiştir ve harici validasyondaki korelasyon katsayısının 0.91'in üzerinde olması ise, geliştirilen model ile kantitatif olarak güçlü tahminler yapılabileceğini göstermektedir (Williams, 2003).

Çizelge 4.6'da kalibrasyon, çapraz validasyon ve harici validasyondaki standart hata ve korelasyon değerlerinin birbirine yakın değerler olduğu görülmektedir. Bu da modelin robust (güçlü) olduğunun bir göstergesidir. PLS modellerinin geliştirilmesinde farklı matematiksel ön işleme denemelerinde (ön işlem yapılmadan, normalizasyon, birincil türev, ikincil türev, MSC, SNV, smooth) en iyi sonucu mean center ve normalizasyon kombinasyonu verdiği için sadece bu modellerin sonuçları gösterilmiştir.

Boscalid etken maddesi için elde edilen PLSR modeline ait korelasyon grafikleri de Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Çilek NIR spektralarından elde edilen PLSR modelinde, hem kalibrasyon setinde (Şekil 4.5.a) hem de validasyon setinde (Şekil 4.5.b) referans analiz sonuçları (X eksen) ile IR tahmin sonuçları (Y eksen) arasında iyi bir korelasyon olduğu görsel olarak da görülmektedir.

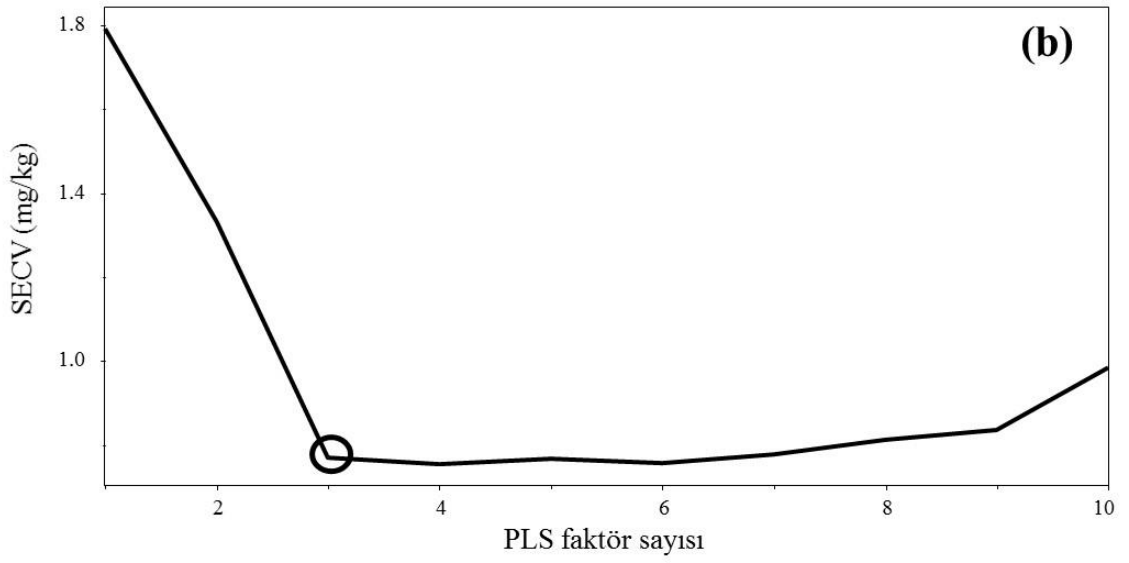
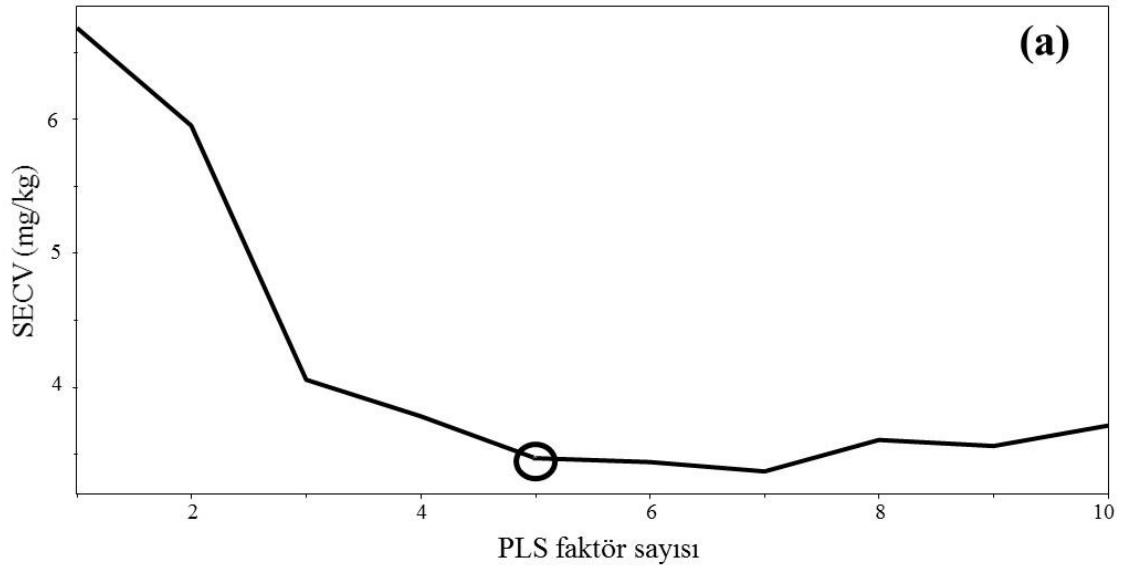
4.2.3.1.2. Pyraclostrobin Etken Maddesi

Bu çalışmada pyraclostrobin etken maddesi için elde edilen referans sonuçları kalibrasyon seti için 0 ile 6.89 mg/kg, validasyon seti için ise 0.22 ile 6.49 mg/kg arasında değişmiştir. Çilek örneklerinde pestisit kalıntılarının tespiti için geliştirilen PLSR modellerine ait performans istatistikleri Çizelge 4.6'da özetlenmiştir. Bu çizelgede pyraclostrobin etken maddesi için geliştirilen PLSR modelin gerçekleştirilmesinde tüm NIR bölgesinin (11000-4000 cm⁻¹) kullanımı en iyi sonucu vermiştir. Modelin geliştirilmesinde kullanılan optimum PLS-faktör sayısı 3'tür. Şekil 4.4.b'de görülen çilek örneklerinde pyraclostrobin için geliştirilen NIR tabanlı PLSR modelinin

oluşturulmasında kullanılan optimum PLS-faktör sayısı modeller oluşturulurken seçilmiştir, overfitting ve underfitting uygulanmamıştır. Pyraclostrobin etken maddesi için oluşturulan modellerin istatistik analizlerinde hiçbir örnek outlier olarak tespit edilmemiş ve çıkarılmamıştır. Kalibrasyon ve validasyon modellerine 60 örneğın tamamı dahil edilmiştir.

Kalibrasyondaki standart hata (SEC) 0.73 mg/kg, kalibrasyondaki korelasyon katsayısı (rCal) 0.89 olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon modelinin dahili validasyonu sonucu elde edilen çapraz validasyondaki standart hata (SECV) 0.77 mg/kg, çapraz validasyondaki korelasyon katsayısı (rCV) 0.87 mg/kg olarak hesaplanmıştır. Harici validasyon seti örneklerini tahmindeki hata (SEP) 0.83 mg/kg, korelasyon katsayısı (rPred) 0.83 olarak, artık tahmin sapması (RPD) ise harici validasyon modeli için 2.31 olarak hesaplanmıştır. RPD_{val} değerinin 2'nin üzerinde olması geliştirilen modelin güçlü olduğunu göstermektedir (Karouie ve ark., 2007). Çalışma sonucu elde edilen rPed değeri 0.83 olarak tespit edilmiştir ve harici validasyondaki korelasyon katsayısının 0.82-0.90 aralığında olması geliştirilen model ile kantitatif olarak iyi tahminler yapılabileceğini göstermektedir (Williams, 2003).

Çizelge 4.6'da kalibrasyon, çapraz validasyon ve harici validasyondaki standart hata ve korelasyon değerlerinde çok farklılık olmadığı görölmektedir. Bu da arzu edilen bir durumdur. PLS modellerinin geliştirilmesinde farklı matematiksel ön işleme denemelerinde (ön işlem yapılmadan, normalizasyon, birincil türev, ikincil türev, MSC, SNV, smooth) en iyi sonucu mean center ve normalizasyon kombinasyonu verdiği için sadece bu modellerin sonuçları gösterilmiştir. Pyraclostrobin etken maddesi için elde edilen PLSR modellerine ait korelasyon grafikleri de şekil 4.6'da gösterilmiştir. ilek NIR spektralarından elde edilen PLSR modelinde, hem kalibrasyon setinde (şekil 4.6.a) hem de validasyon setinde (şekil 4.6.b) referans analiz sonuçları (X eksenı) ile IR tahmin sonuçları (Y eksenı) arasında iyi bir korelasyon olduğu görsel olarak da görölmektedir.

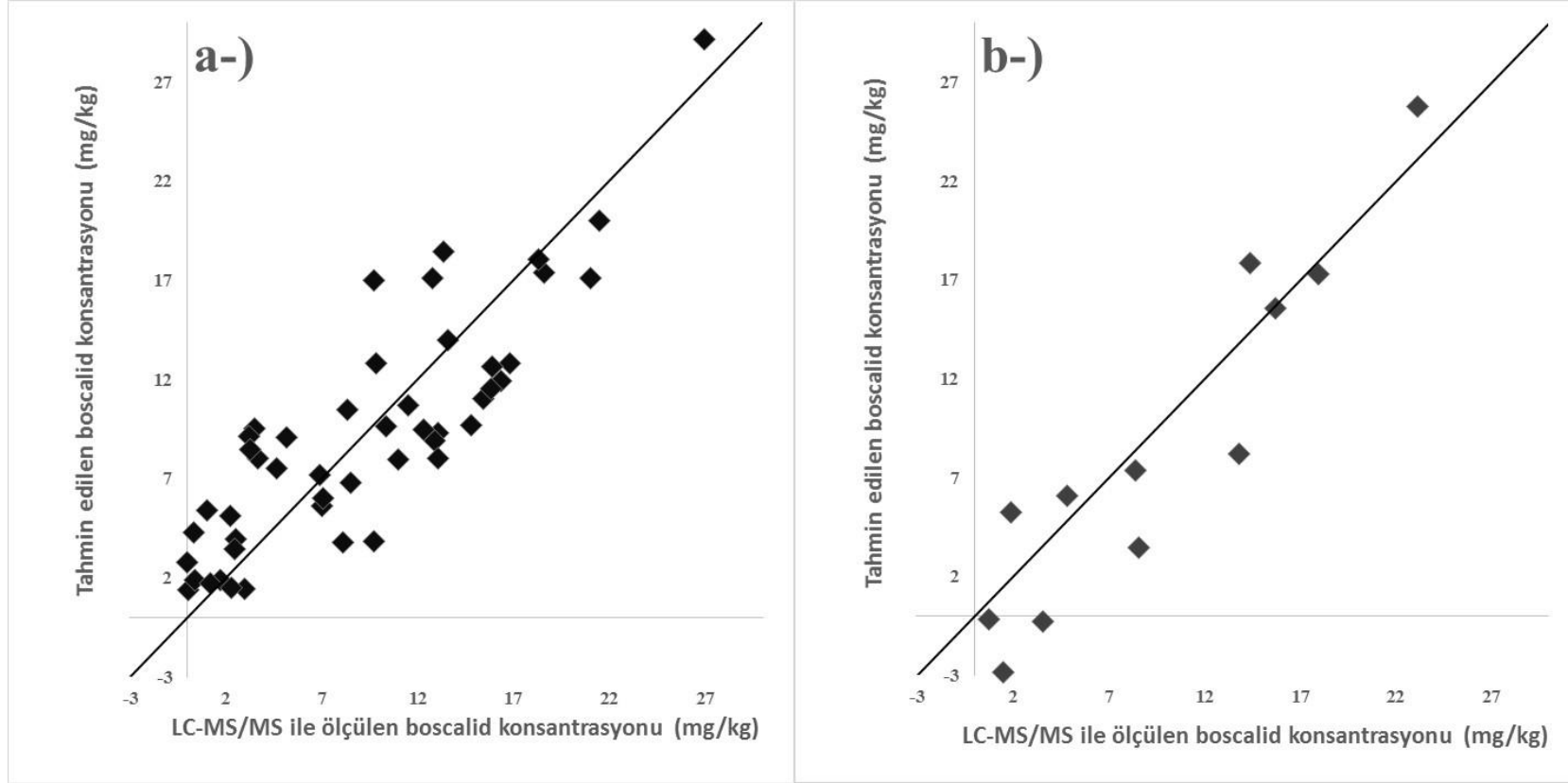


Şekil 4.4. Çilek örneklerinde (a) boscalid ve (b) pyraclostrobin için geliştirilen NIR tabanlı PLSR modellerinde kullanılan optimum PLS-faktör sayısı (SECv: Çapraz validasyondaki standart hata)

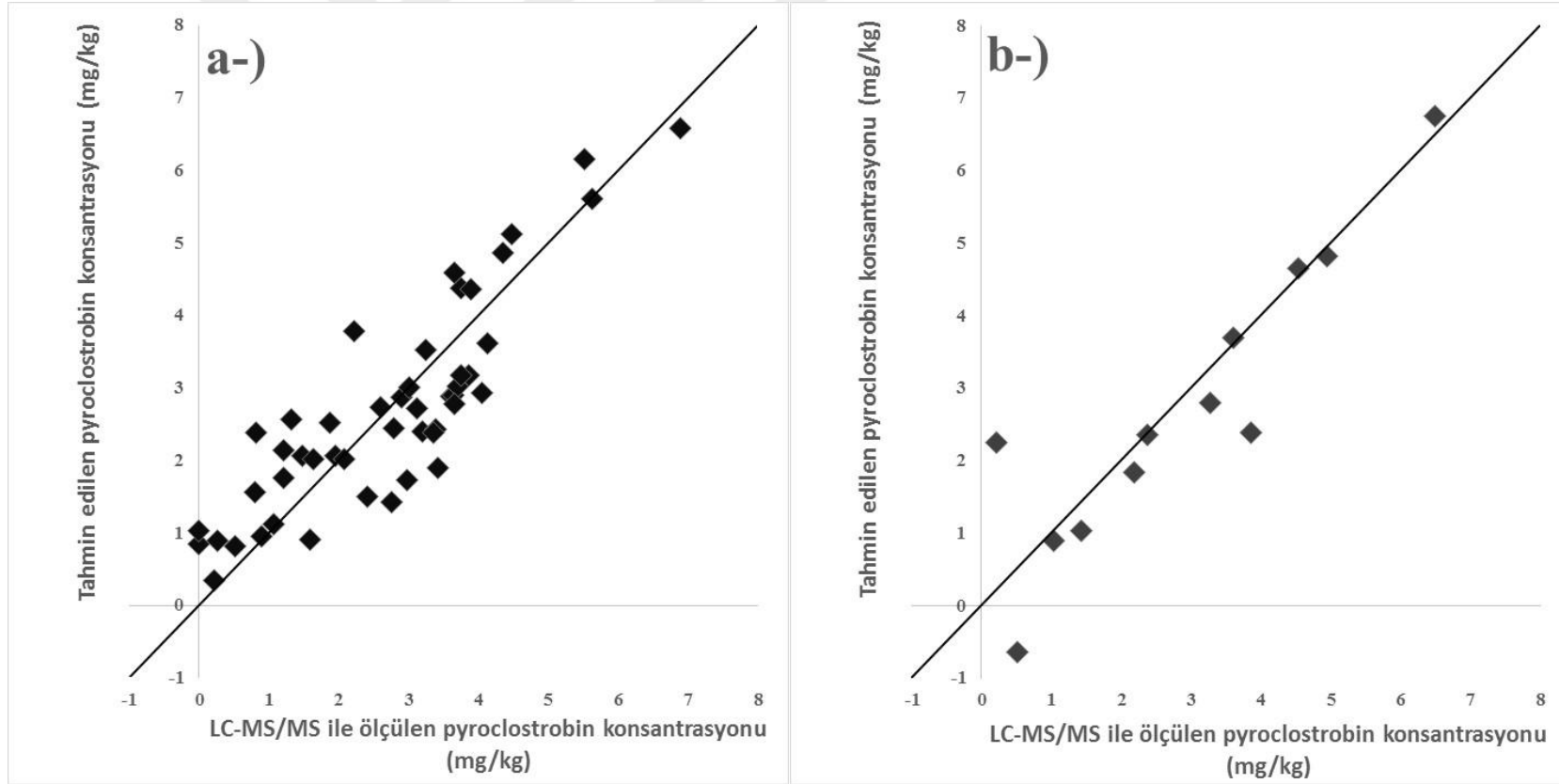
Çizelge 4.6. Çilek örneklerinde pestisit kalıntı miktarının tahmini için geliştirilen PLSR modellerin istatistiksel performansı
(spektraların ön işlenmesinde mean center ve normalizasyon kullanılmıştır)

Pestisit kalıntısı (mg/kg)	Kullanılan Spektral Bölge (cm⁻¹)	Kalibrasyon Örnek Sayısı	Validasyon Örnek sayısı	Faktör sayısı	SEC (mg/kg)	SECV (mg/kg)	SEP (mg/kg)	rCal	rCV	rPred	RPD_{Val}
Boscalid	11000 – 4000	48	12	5	3.25	3.47	3.22	0.89	0.85	0.93	2.28
Pyroclostrobin	11000 – 4000	48	12	3	0.73	0.77	0.83	0.89	0.87	0.83	2.31

Kısaltmalar: SEC (Kalibrasyondaki standart hata), SECV (Çapraz validasyondaki standart hata), SEP (Harici validasyondaki standart hata), rCal (Kalibrasyondaki korelasyon katsayısı), rCV (Çapraz validasyondaki korelasyon katsayısı), rPred (Harici validasyondaki korelasyon katsayısı), RPD_{VAL} (Validasyon seti için artık tahmin sapması)



Şekil 4.5. Çilek örneklerinde bulunan boscalid miktarını tahmin etmek için geliştirilen (a) kalibrasyon seti ve (b) harici validasyon seti için PLSR korelasyon grafikleri (spektraların ön işlenmesinde mean center ve normalizasyon kullanılmıştır)



Şekil 4.6. Çilek örneklerinde bulunan pyroclostrobin miktarını tahmin etmek için geliştirilen (a) kalibrasyon seti ve (b) harici validasyon seti için PLSR korelasyon grafikleri (spektraların ön işlenmesinde mean center ve normalizasyon kullanılmıştır)

Literatürde sayıca azda olsa dünyanın farklı ülkelerinde farklı meyve ve sebzelerde pestisit kalıntılarının kantitatif tayini üzerine IR sistemleri kullanarak hızlı tahmin metotları geliştirilmiştir. Bu proje kapsamında geliştirilen PLSR modellerin performansları genel olarak literatürde geliştirilen modellerin performanslarına benzerlik göstermektedir.

VIS-NIR spektroskopisi kullanılarak yapılan çalışmalardan birinde, Jamshidi ve ark. (2016), salatalıkta diazinon içeriğinin tahmini için PLS modeli geliştirmişlerdir. PLS analizi öncesi PCA analizi ile sıradışı 14 numuneyi tespit ederek çıkardıktan sonra diazinon içeriğini ölçmek için 106 numuneyi kantitatif analizde kullanmışlardır. 80 örneği kalibrasyona, 26 örneği validasyona ayırmışlardır. PLS modeli geliştirmek için farklı ön işleme teknikleri kullanarak yaptıkları çalışmada en iyi sonucu ($r_{cv} = 0.91$, $SECV = 3.22$ mg/kg) MSC ve birinci türev yöntemi kullanarak elde etmişlerdir.

Portakal örneklerinin yüzeyindeki pestisit konsantrasyonunun VIS-NIR spektroskopisi kullanılarak belirlenmesi üzerine Xue ve ark. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, PLS tahmin modelinin geliştirilmesi için VIS-NIR spektral (350-1800 nm; 28571-5555 cm^{-1}) verilerinin dalga boyları seçiminde partikül sürüsü optimizasyonu (PSO) kullanılmıştır. PSO algoritması ile seçilen diklorvos kalıntısının konsantrasyonunu tahmin etmek için optimal aralıklar kullanan model, tam dalga boylarını kullanan PLS modelinden daha iyi sonuçlar ($r_{Cal}=0.87$) vermiştir.

DESIR tekniği ile organofosforlardan klorpirifo etken maddesinin NIR spektroskopisi ile (10000 ile 4000 cm^{-1}) tespiti için Chen ve ark. (2011), yaptığı çalışmada; tahmin modellerini oluşturmak için PLSR kullanılmışlardır. En iyi model MSC ve birincil türev kullanılarak elde edilmiştir. Harici validasyonda 0.90 korelasyon katsayısı ile klorpirifos konsantrasyonları tahmin edilmiştir.

Biberde (*Capsicum annuum*, L.; Lamuyo and California) pestisit kalıntılarının belirlenmesine yönelik yapılan çalışmada üç farklı örnek grubu (bütün biber, ezilmiş biber, DESIR örnekleri) ile çalışılmıştır. Çalışma sonunda bütün biberler için $SECV = 0.47$ mg/kg, ezilmiş biberler için $SECV = 0.50$ mg/kg ve DESIR örnekleri için $SECV = 0.46$ mg/kg değerleri elde edilmiştir (Sanchez ve ark., 2010).

Saranwong ve ark. (2005)'nın DESIR yöntemi ile NIR spektroskopisi kullanılarak domatesin yüzeyindeki diklofluanid fungusit seviyesini belirlemek için (1100-2500 nm; 9090-4000 cm^{-1}) spektra aralığında yaptıkları çalışma sonucu oluşturulan PLS modeli için 7.89 ppm SEP değeri elde etmişlerdir.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma, NIR spektroskopisi cihazı kullanılarak çileklerin pestisit kalıntılarının hasarsız ve hızlı bir şekilde tespit potansiyelini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

Bu çalışma, Türkiye’de NIR teknolojisi kullanılarak pestisit kalıntılarının belirlenmesine yönelik yapılan ilk çalışma olmuştur.

Çalışma kapsamında, Çanakkale’de bir üreticiye ait olan bahçeden temin edilen 60 parti *albion* çeşidi çilekler kullanılmıştır. MRL değerinin altında ve üstünde pestisit kalıntı limiti elde etmek için laboratuvar ortamında çileklere farklı konsantrasyonlarda pestisit daldırma yöntemi ile uygulanmıştır. Referans analiz olarak 60 adet çilek örneğinde LC-MS/MS ile 416 etken madde taranmıştır. Referans analiz sonuçlarına göre en yüksek limitte saptanan etken maddeler boscalid ve pyraclostrobin olmuştur.

Çilek örneklerinin NIR spektraları NIR integrating sphere (toplayıcı küre) difüz reflektans aksesuarı kullanılarak reflektans modunda direkt olarak toplanmıştır. Boscalid ve pyraclostrobin etken maddeleri için hızlı tahmin metotları geliştirilerek, modellerin validasyonu yapılmıştır. Geliştirilen PLSR modellerin performansları başarılı ve umut verici bulunmuştur.

NIR teknolojisi sayesinde daha az maliyetle ve daha kısa sürede, kapsamlı laboratuvar ortamına, kimyasal ve sarf malzemeye ihtiyaç duyulmaksızın, örnek hazırlama aşaması gerektirmeyen tekniklerle çileklerde pestisit kalıntılarının belirlenmesinin mümkün olduğu görülmüştür.

Daha fazla sayıda örnekle çalışılarak daha güçlü tahmin metotları geliştirilebilir. NIR teknolojisi ile geliştirilen modellerle laboratuvar alanına gerek duyulmadan çilek hasat edilmeden veya market rafında pestisit varlığı saniyeler içinde belirlenebilir.

Bu çalışma, gelecekte ülkemizde yapılacak yeni çalışmalara teşvik edici olmakla birlikte IR ve pestisit ile ilgili çalışmalar konusunda referans olacaktır. Ülkemizde gıda analizlerinde IR teknolojinin yaygın kullanım alanı bulması için daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Aaby K., Mazur S., Nes A., Skrede G., 2012. Phenolic Compounds İn Strawberry (Fragaria x ananassa Duch.) Fruits: Composition İn 27 Cultivars And Changes During Ripening. Food Chemistry, 132(1): 86-97.
- Açar Ç. Ö., 2015. Pestisit Analizleri Eğitim Notu. T.C. Gıda Tarım Ve Hayvancılık Bakanlığı Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı Kalıntı/Pestisit Birimi, Ankara, 31 s.
- AKİB, 2018. <http://www.akib.org.tr/tr/bilgi-merkezi-sektor-degerlendirmeleri-yas-meyve-sebze-ihracatcilari-birligi.html>. 15.12.2018
- 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(6): 838-865.
- Amodio M.L., Ceglie F., Chaudhry M.M.A., Piazzolla F., Colelli G., 2017. Potential Of NIR Spectroscopy For Predicting Internal Quality And Discriminating Among Strawberry Fruits From Different Production Systems. Postharvest Biology And Technology, 112-121.
- Amortegui J. C. E., Dallos J. A. G. 2018. Overview Of Analytical Methodologies And Techniques For Pesticide Residue Analysis. In Integrated Analytical Approaches For Pesticide Management (Pp. 123-132). Academic Press.
- Andreu V., Pico Y., 2004. Determination Of Pesticides And Their Degradation Products İn Soil: Critical Review And Comparison Of Methods. Trac Trends İn Analytical Chemistry, 23(10-11): 772-789.
- Anonim, 2018. http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/pesticide-detail/en/?p_id=221. 14.11.2018
- Anonim, 2014. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Code/CODE_2014Sep_ENG.pdf. 18.02.2018
- Anonim, 2016. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2016/11/20161125M1-1.htm>. 19.02.2018
- Anonim, 2017. <http://www.pan-uk.org/health-effects-of-pesticides/>.06.01.2019

- AOAC, 2007, AOAC Official Method 2007.01 Pesticide Residues In Foods By Acetonitrile Extraction And Partitioning With Magnesium Sulfate. AOAC Official Method 2007.01 (p 9).
- Arslan S., 2016. Türkiye’de Pestisit Kullanımı Ve Çevresel Etkiler, 12.Uluslararası Tarım Kongresi. GTHB, Tarımsal Ekonomi Ve Politika Geliştirme Enstitüsü, Ankara
- Barcelo D., 1992. Occurrence, Handling And Chromatographic Determination Of Pesticides In The Aquatic Environment. A Review. Analyst, (9): 116-681.
- BASSF, 2017.
https://www.agro.basf.com.tr/agroportal/tr/tr/crop_protection/crop_protectionproduct_catalogue/product_details_1512.html
- Birişik N., 2016. Teoriden Pratiğe Biyolojik Mücadele.
https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/Bitki%20Sa%C4%9Fl%C4%B1%C4%9F%C4%B1%20Hizmetleri/bitki_sagligi/bitki_sagliginde_egitim_yay%C4%B1n_calismalari/Kulturel_Mucadele-kitap.pdf. 16.10.2018
- Burnham A. J., MacGregor J. F., Viveros R.,1999. Latent Variable Multivariate Regression Modeling. Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems, 48 (2): 167-180.
- Burns D. A., Ciurczak E. W., 2007. Handbook Of Near-Infrared Analysis. CRC Press.
- Celen E., 2014. Türkiye’deki Biyogüvenlik Yasasının Etkilerinin Değerlendirilmesi. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 83-130.
- Cen H., He Y., 2007. Theory And Application Of Near Infrared Reflectance Spectroscopy In Determination Of Food Quality. Trends Food Sci Tech 18 (2): 72-83.
- Chen H., Liu Z., Cai K., Xu L., Chen A., 2017. Grid Search Parametric Optimization For FT-NIR Quantitative Analysis Of Solid Soluble Content In Strawberry Samples. Vibrational Spectroscopy, (94): 7-15.
- Chen J., Peng Y., Li Y., Wang W., Wu J., 2011. A Method For Determining Organophosphorus Pesticide Concentration Based On Near-Infrared Spectroscopy. Transactions Of The ASABE, 54 (3): 1025-1030.

- Chung S. W. Ve Chan B. T., 2010. Validation And Use Of A Fast Sample Preparation Method And Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry İn Analysis Of Ultra-Trace Levels Of 98 Organophosphorus Pesticide And Carbamate Residues İn A Total Diet Study İnvolving Diversified Food Types. *Journal Of Chromatography A*, 1217(29): 4815-4824.
- Contal L., Leon V., Downey G., 2002. Detection And Quantification Of Apple Adulteration İn Strawberry And Raspberry Purees Using Visible And Near İnfrared Spectroscopy. *Journal Of Near İnfrared Spectroscopy* 10 (4): 289–299.
- Çalışkan M., 2010. Sentetik Piretroid Bir İnsektisit Olan Tetrametrinin Albino Fare (Mus Musculus)’lerin Serum Proteinleri Üzerine Etkileri. *Türk Hijyen Ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 65.
- Çınar S., Yılmaz S. N., Aydın E., Yorulmaz A., 2017. Rapid Alert System For Food And Feed (RASFF) 2009-2016 Turkey Report. *Turkish Journal Of Agriculture-Food Science And Technology*, 5(8): 873-882.
- Dağ S. S., Aykaç V. T., Gündüz A., Kantarcı M. ve Şişman N., 2000. Türkiye’de Tarım İlaçları Endüstrisi Ve Geleceği. *TMMOB-Ziraat Mühendisleri Odası, V. Türkiye Ziraat Mühendisliği Teknik Kongresi*, (2): 17-21 Ocak, Ankara.
- Dai F., Hong T., Zhang K., Hong Y., 2010. Nondestructive Detection Of Pesticide Residue On Longan Surface Based On Near İnfrared Spectroscopy. *International Conference On Intelligent Computation Technology And Automation (ICICTA)*, 2, 781–783.
- Dejong S., 1993. PLS fits Closer Than PCR. *Journal Of Chemometrics*, 7, 551–557.
- 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 6. Teknik Kongre*. 21 s.
- Demirsoy L., Mısır D., Adak N., 2017. Topraksız Tarımda Çilek Yetiştiriciliği. *Anadolu*, 27(1): 71-80.
- Durmuşoğlu E., Tiryaki O., Canhilal R., 2010. Türkiye’de Pestisit Ve Kullanımı, Kalıntı Ve Dayanıklılık Sorunları. *Türkiye Ziraat Mühendisliği 7. Teknik Kongresi*, 589-607, Ankara.

EFSA, 2016. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2018.5348>.
28.11.2018

Ersoy N., Tatlı Ö., Özcan S., Evcil E., Çoşkun L. Ş., Erdoğan E., Keskin G., 2011. Üzüm Ve Çilekte Pestisit Kalıntılarının LC-MS/MS Ve GC-MS İle Belirlenmesi. Selçuk Tarım Bilimleri Dergisi, 25(2): 70-80.

Ertugay M.F., Başlar M., 2011. Gıdaların Kalite Özelliklerinin Belirlenmesinde Yakın Kızılötesi (NIR) Spektroskopisi. Gıda, (36): 49-54.

FAO, 2017. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. 07.01.2019

Gaoqiang L. V., Changwen D., Fei M., Shen Y., Zhou J., 2018. Rapid And Nondestructive Detection Of Pesticide Residues By Depth-Profiling Fourier Transform Infrared Photoacoustic Spectroscopy. ACS Omega, 3(3): 3548-3553.

Gonzalez M.I., Revilla I., Vivar Quintana A. M., Salcedo E. B., 2017. Pesticide Residues İn Propolis From Spain And Chile. An Approach Using Near İnfrared Spectroscopy. Talanta, 165, 533-539.

Grimalt S., Dehouck P., 2016. Review Of Analytical Methods For The Determination Of Pesticide Residues İn Grapes. Journal Of Chromatography A, 1433:1-23

GTHB, 2011. Çilek Hastalık Ve Zararlıları İle Mücadele El Kitabı, 16-25.

Hogendoorn E., Van Z. P., 2000. Recent And Future Developments Of Liquid Chromatography İn Pesticide Trace Analysis. Journal Of Chromatography A, 892(1-2): 435-453.

Ito H., 2002. Potential Of Near İnfrared Spectroscopy For Nondestructive Estimation Of Brix İn Strawberries. Acta Horticulturae (567): 751–754.

Jamshidi B., Mohajerani E., Jamshidi J., 2016. Developing A Vis/NIR Spectroscopic System For Fast And Non-Destructive Pesticide Residue Monitoring İn Agricultural Product. Measurement, (89): 1–6.

Jiang H., Liu G., Xiao X., Yu S., Mei C., Ding Y., 2012. Classification Of Chinese Soybean Paste By Fourier Transform Near-İnfrared (FT-NIR) Spectroscopy And Different Supervised Pattern Recognition. Food Analytical Methods, 5(4): 928-934.

- Karoui R., Pillonel L., Schaller E., Bosset J. O., De Baerdemaeker J., 2007. Prediction Of Sensory Attributes Of European Emmental Cheese Using Near-Infrared Spectroscopy: A Feasibility Study, *Food Chemistry*, 101(3): 1121-1129.
- Kımk Ö., Kavas G., 2002. Süt Ve Ürünlerinde Pestisitler. *Gıda Mühendisliği Dergisi*, (12): 31-38.
- Kimyaevi, 2018.
[Http://Www.Kimyaevi.Org/TR/Genel/Belgegoster.aspx?F6E10F8892433CFF8DF7C92FCA5B4D05E6FBFC11A78C4694](http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/Belgegoster.aspx?F6E10F8892433CFF8DF7C92FCA5B4D05E6FBFC11A78C4694) 04.03.2018
- Kleter G.A., Prandini A., Filippi L., Marvin H.J.P., 2009. Identification Of Potentially Emerging Food Safety Issues By Analysis Of Reports Published By The European Community's Rapid Alert System For Food And Feed (RASFF) During A Four-Year Period. *Food And Chemical Toxicology*, (47): 932-950.
- Lehotay S.J., Kok A., Hiemstra M., Van Bodegraven P., 2005. Validation Of A Fast And Easy Method For The Determination Of Residues From 229 Pesticides In Fruits And Vegetables Using Gas And Liquid Chromatography And Mass Spectrometric Detection. *Journal Of AOAC International*, 88 (2): 595-614.
- Lesueur C., Knittl P., Gartner M., Mentler A., Fuerhacker M., 2008. Analysis Of 140 Pesticides From Conventional Farming Foodstuff Samples After Extraction With The Modified Quechers Method. *Food Control*, 19 (9): 906-914.
- Maniwaru P., Nakano K., Boonyakiat D., Ohashi S., Hiroi M., Tohyama T., 2014. The Use Of Visible And Near Infrared Spectroscopy For Evaluating Passion Fruit Postharvest Quality. *Journal Food Engineering*, (143): 33-43.
- Mengüç V., Ölez H., Poyraz H., 1968. Çilek Ve Çilek Yetiştiriciliği. *Yalova Bölge Bağ-Bahçe Araştırma Enstitüsü Yayınları* (1): 5-6.
- Mills P. A., Onley J. H., Gaither R., 1963. Rapid Method For Chlorinated Pesticide Residues In Nonfatty Foods. *Journal Of The Association Of Official Agricultural Chemists*, 46(2): 186.
- Moseholm L., 1988. Analysis Of Air-Pollution Plant-Exposure Data-The Softindependent Modeling Of Class Analogy (SIMCA) And Partial Least-Squares Modeling With Latent Variable (PLS) Approaches. *Environmental Pollution*, (53): 313-331.

- Nishizawa T., Mori Y., Fukushima S., Natsuga M., Maruyama Y., 2009. Non-Destructive Analysis Of Soluble Sugar Components İn Strawberry Fruits Using Near-İnfrared Spectroscopy. Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi, 229-235.
- Odriozola S. I., Soliva F. R., Martin B. O., 2008. Phenolic Acids, Flavonoids, Vitamin C And Antioxidant Capacity Of Strawberry Juices Processed By High-İntensity Pulsed Electric Fields Or Heat Treatments. European Food Research And Technology, 228 (2): 239.
- Olsson M. E., Ekvall J., Gustavsson K. E., Nilsson J., Pillai D., Sjöhol I., Svensson U., Akesson B., Nyman M. G., 2004. Antioxidants, Low Molecular Weight Carbohydrates, And Total Antioxidant Capacity İn Strawberries (Fragaria× Ananassa): Effects Of Cultivar, Ripening, And Storage. Journal Of Agricultural And Food Chemistry, 52 (9): 2490-2498.
- Onoğur A. T., Elmacı Y., Demirağ K., 2011. Gıda Kalite Sağlama. 95-99.
- Oral M., 1984. Kırmızı-Ötesi Işınları Ve Detektörler. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Monografiler Serisi No:19 1.
- Öğreten A., 2017. Pestisitler. T.C. Gıda Tarım Ve Hayvancılık Bakanlığı Zirai Mücadele Araştırma İstasyonu Müdürlüğü, Diyarbakır, 63.
- Özkan B., Akçagöz H., Karaman S., Taşçıoğlu Y., 2002. Antalya İlinde Serada Sebze Üretiminde Pestisit Kullanımının Ekonomik Açıdan Değerlendirilmesi. Bahçe 31 (1-2): 9-16.
- 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.
- Peng Y., Li Y., Chen J., 2012. Optical Technologies For Determination Of Pesticide Residue, İn: T. Theophile, Infrared Spectroscopy Materials Science, Engineering And Technology, Intech, 453–466.
- Pu H., Liu D., Wang L., Sun D. W., 2014. Soluble Solids Content And Ph Prediction And Maturity Discrimination Of Lychee Fruits Using Visible And Near İnfrared Hyperspectral İmaging. Food Analytical Methods, 9 (1): 235-244.

- Rodriguez Saona L., Ayvaz H., Wehling R. L., 2017. Infrared And Raman Spectroscopy Nielsen S. S., Food Analysis. In: Springer, Fifth Edition. 107-127.
- Salguero C. L., Gaitan Jurado A.J., Ortiz Somovilla V., Pena Rodriguez F., 2013. Feasibility Of Using NIR Spectroscopy To Detect Herbicide Residues In Intact Olives, Food Control, 30, 504–509.
- Sanchez M.T., Jose De La Haba M., Benitez-Lopez M., Fernández-Novales J., Garrido-Varo A., Perez-Marin D., 2011. Non-Destructive Characterization And Quality Control Of Intact Strawberries Based On NIR Spectral Data. Journal Of Food Engineering, (110): 102–108.
- Sanchez M. T., Flores-Rojas K., Guerrero J. E., Garrido-Varo A., Perez-Marin D., 2010. Measurement Of Pesticide Residues In Peppers By Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. Pest Management Science: Formerly Pesticide Science, 66(6): 580-586.
- Saranwong I., Kawano S., 2005. Rapid Determination Of Fungicide Contaminated On Tomato Surfaces Using The DESIR-NIR: A System For Ppm-Order Concentration. Journal Of Near Infrared Spectroscopy, 13(3), 169-175.
- Saranwong S., Kawano S., 2007. The Reliability Of Pesticide Determinations Using Near Infrared Spectroscopy And The Dry-Extract System For Infrared (DESIR) Technique. Journal Of Near Infrared Spectroscopy, 15(4): 227-236.
- Schechter M.S., Haller H.L., 1944. Colorimetric Tests For DDT And Related Compounds. Journal Of The American Chemical Society, 66 (12): 2129-2130.
- Sera, 2018. <http://www.gencerpremium.com/urunler/1-cilek.html>. 27.03.2018.
- Shao Y., He Y., 2008. Nondestructive Measurement Of Acidity Of Strawberry Using Vis/NIR Spectroscopy. International Journal Of Food Properties, 11(1), 102-111.
- Shao Y., Li Y., Jiang L., Pan J., He Y., Dou X., 2016. Identification Of Pesticide Varieties By Detecting Characteristics Of Chlorella Pyrenoidosa Using Visible/Near Infrared Hyperspectral Imaging And Raman Microspectroscopy Technology. Water Research (104): 432-440.

- Sinelli N., Spinardi A., Di Egidio V., Mignani I., Casiraghi E., 2008. Evaluation Of Quality And Nutraceutical Content Of Blueberries (*Vaccinium Corymbosum* L.) By Near And Mid-Infrared Spectroscopy. *Postharvest Biology And Technology*, 50(1): 31-36.
- Sinija V. R., Mishra H. N. 2009. FT-NIR Spectroscopy For Caffeine Estimation In Instant Green Tea Powder And Granules. *LWT-Food Science And Technology*, 42(5): 998-1002.
- Smith B.C., 1999. *Infrared Spectral Interpretation : A Systematic Approach*. Boca Raton: Spectroscopy In Process Analysis. Florida: CRC Press. 336-371.
- Smith G.J., 1987. *Pesticide Use And Toxicology In Relation To Wildlife: Organophosphorus And Carbamate Compounds*. Washington, D.C., U.S. Department Of The Interior, Fish And Wildlife Service, Resource Publication, 170, 171.
- Sohn M., Barton F. E., Morrison W. H., Archibald, D. D., 2003. Application Of Partial Least-Squares Regression To Near-Infrared Reflectance Spectroscopic Determination Of Shive Content In Flax. *Applied Spectroscopy*, 57(5): 551-556.
- Sun J., Zhou X., Mao H., Wu X., Zhang X., Li Q., 2016. Discrimination Of Pesticide Residues In Lettuce Based On Chemical Molecular Structure Coupled With Wavelet Transform And Near Infrared Hyperspectra. *Journal Of Food Process Engineering*, 40(4).
- Tatlı Ö., 2006. Ege Bölgesine Özgü Bazı Yaş Meyve, Sebze Ve Kurutulmuş Gıda Ürünlerinde Pestisit Kalıntı Düzeylerinin Tespiti. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Türkiye
- Tiryaki O., 2016a. Türkiye’de Yapılan Pestisit Kalıntı Analiz Ve Çalışmaları. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 32 (1): 72-82.
- Tiryaki O., 2016b. Bitki Sağlığı Ve Gıda Güvenliği. *ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 65.
- Tiryaki O., Canhilal R., Ve Horuz S., 2010. Tarım İlaçları Kullanımı Riskleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26 (2): 154-169.
- Tiryaki O., 2017. Pestisit Kalıntı Analizlerinde Kalite Kontrol (QC) Ve Kalite Güvencesi (QA). Geliştirilmiş Ve Güncelleştirilmiş 2. Basım, Yayın N0: 1697, Fen

- Bilimleri:129, ISBN 978–605–320–604–0. 2. Basım, Nobel Yayınevi, Mart 2017, Ankara.
- Topuz E., 2005. Tarımsal Zararlıların Kontrolünde Kimyasal Pestisitlere Alternatif Bazı Mücadale Yöntemleri. Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü. Antalya.
- Torres I., Perez Marin D., De La Haba M.J., Sanchez M.T., 2015. Fast And Accurate Quality Assessment Of Raf Tomatoes Using NIRS Technology. Postharvest Biology And Technology, (107): 9–15.
- Tunur Ç., 2009. Hatay İlinin Çeşitli Bölgelerinde Yetiştirilen Sebze Ve Meyvelerdeki Pestisit Kalıntılarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Türkiye.
- TÜİK, 2017. İstatiksel Tablolar Ve Dinamik Sorgulama, Diğer Meyveler. http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001. 19.02.2018.
- Uygun Ü., Köksel H., 2010. Gıda Güvenliğini Tehdit Eden Kimyasallar. Gıda Güvenliği Derneği <http://www.ggd.org.tr/icerik.php?id=342>. 16.10.2018.
- Villaverde J. J., Sevilla Moran B., Lopez Goti C., Alonso Prados J. L., Sandin Espana P., 2016. Trends İn Analysis Of Pesticide Residues To Fulfil The European Regulation (EC) No. 1107/2009. Trac Trends İn Analytical Chemistry, (80): 568-580.
- Von DLM, Vandeginste BG, Deming SN, Michotte Y, Kaufmann L. 1988. Chemometrics: A Textbook. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
- Wade L.G. Jr, 2003. Organic Chemistry. 5th ed. Pearson Education Inc.
- Wang H., Peng J., Xie C., Bao Y., He Y., 2015. Fruit Quality Evaluation Using Spectroscopy Technology: A Review. (15): 11889–11927.
- Williams P. C., 2003. Near-Infrared Technology Getting The Best Out Of Light. A Short Course İn The Practical Implementation Of Near İnfrared Spectroscopy For The User. Canada, Nanaimo, 109.
- Xie L., Ying Y., Ying T., 2009. Rapid Determination Of Ethylene Content İn Tomatoes Using Visible And Short-Wave Near-Infrared Spectroscopy And Wavelength Selection. Chemometr. Intell. Lab Syst. (97): 141–145.

- Xue L., Cai J., Li J., Liu M., 2012. Application Of Particle Swarm Optimization (PSO) Algorithm To Determine Dichlorvos Residue On The Surface Of Navel Orange With Vis-NIR Spectroscopy, *Procedia Engineering*, (29): 4124–4128.
- Yavuz O., Aksoy A., 2016. Pestisit Analizlerinde Kullanılan Metotlar. *Türkiye Klinikleri Journal Of Veterinary Sciences-Pharmacology And Toxicology-Special Topics*, 2(2): 89-100.
- Yetim H., Çam M., 2012. Enstrümental Gıda Analizleri. Erciyes Üniversitesi Yayınları No: 175, 3.Baskı, Kayseri.
- Yücel Ü., 2006. Pestisitlerin İnsan Ve Çevre Üzerine Etkileri. Ankara Nükleer Araştırma Ve Eğitim Merkezi, Nükleer Kimya Bölümü, Ankara.
- Zweig G., Sherma J., 1980. Paper And Thin-Layer Chromatography. *Analytical Chemistry*, 52(5): 276-289.



EKLERİ

EK 1. Çalışma Kapsamında LC-MS/MS İle Taranan Etken Maddeler

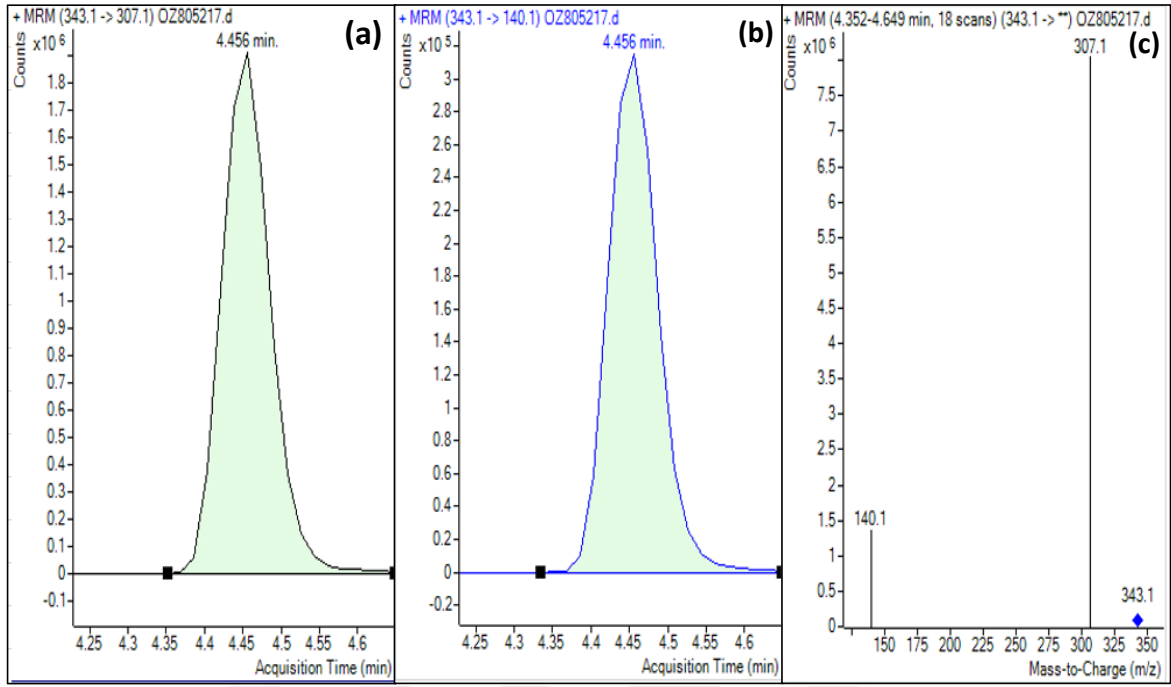
2,4-D, 2,4-DB, 4-CPA, Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acetochlor, Acibenzolar-S-Methyl, Alachlor, Aldicarb, AldicarbSulfone, AldicarbSulfoxide, Ametoctradin, Amidosulfuron, Aminocarb, Aminopyralid, Amisulbrom, Amitraz, Amitraz (Sum), Amitraz N-2,4-Dimethylphenyl-N-Methylformamidine, Amitraz 2,4-Dimethylanilin, Amitrole, Anilazine, Anilofos, Aramite, Atrazine, Azaconazole, Azamethiphos, Azimsulfuron, Azinphos-Ethyl, Azinphos-Methyl, Azoxystrobin, Barban, Bflubutamid, Benalaxyl, Benazolin, Bendiocarb, Benfluralin, Benfuracarb, Benoxacor, Bensulfuron-Methyl, Bentazone, Bifenazate, Bifenox, Bifenthrin, Binapacryl, Bioresmethrin, Bitertanol, Bixafen, Boscalid, Bromacil, Bromophos-Ethyl, Bromoxynil, Bromuconazole, Bupirimate, Buprofezin, Butafenacil, Butocarboxim, Buturon, Butylate, Cadusafos, Carbaryl, Car bendazim/Benomyl, Carbetamide, Carbofuran, Carbofuran-3-hydroxy, Carboxin, Carfentrazone-Ethyl, Chlorantraniliprole, Chlorbromuron, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chloridazon, Chlormequat, Chlorotoluron, Chloroxuron, Chlorpropham, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-Methyl, Chlorsulfuron, Cinidon-Ethyl, Clethodim, Climbazole, Clofentezine, Clomazone, Clopyralid, Cloquintocet-Ester, Clothianidin, Coumaphos, Cyanazine, Cyanophos, Cyazofamid, Cycloate, Cycloxydim, Cyflufenamid, Cyhexatin, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprodinil, Cyromazine, Daminozide, Dazomet, Deltamethrin, Demeton (Sum), Demeton-s Methyl, Demeton-s Methyl-Sulfone, Demeton-s Methyl-Sulfoxide, Desmedipham, Desmetryn, Diafenthiuron, Dialifos, Di-Allate, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlofluanid, Dichlorobenzophenone, 4,4-,Diclobutrazol, Dicrotophos, Diethofencarb, Difenconazole, Diflubenzuron, Diflufenican, Dimethachlor, Dimethenamid, Dimethoate, Dimethoate+Omethoate (Sum), Dimethomorph, Dimoxystrobin, Diniconazole, Dinocap, Dinoseb, Dinotefuran, Dinoterb, Dioxathion, Disulfoton, Disulfoton-Sulfone, Ditalimfos, Dithianon, Diuron, DMST, Dodine, EamectinBenzoate, EPN, Epoxiconazole, Etaconazole, Ethiofencarb, Ethiofencarb-Sulfone, Ethiofencarb-Sulfoxide, Ethion, Ethiprole, Ethirimol, Ethofumasate, Ethoprophos, Ethoxyquin, Etoxazole, Etrimfos, Famoxadone, Famphur, Fenamidone, Fenamiphos, Fenamiphos-Sulfoxide, Fenarimol, Fenazaquin, Fenbuconazole, FenbutatinOxide, FenchlorphosOxon, Fenhexamid, Fenobucarb, Fenoxycarb, Fenpiclonil, Fenpropathrin, Fenpropidin, Fenproprimorph, Fenproxymate, Fenthion, Fenthion-Sulfone, Fenthion-Sulfoxide, Fipronil, Flazasulfuron, Flonicamid, Florasulam, Fluazifop, Fluazifop (Sum), Fluazifop-P-Butyl, Fluazinam, Flubendiamine, Flubenzimine, Flucycloxuron,

Flucythrinate, Fludioxonil, Flufenacet, Flufenoxuron, Flumioxazin, Fluometuron, Fluopicolide, Fluopyram, Fluquinconazole, Flurochloridone, Fluroxypyr, Flusilazole, Flutolanil, Fluxapyr, Formetanate, Fosthiazate, Fuberidazole, Furalaxyl, Furathiocarb, Furmecyclox, Halfenprox, Halosulfuron-Methyl, Haloxyfop-2-Ethoxy-Ethyl, Haloxyfop, Haloxyfop-R-Methylester, Hexaconazole, Hexaflumuron, Hexazinone, Hexythiazox, Hymexazol, Imazalil, Imazapic, Imazaquin, Imazethapyr, Imibenconazole, Imidacloprid, Indoxacarb, Iodosulfuron-Methyl-Sodium, Ioxynil, Ipconazole, Iprodione, Iprovalicarb, Isazofos, Isufenphos, Isoprocab, Isopyrazam, Isoxadifen-Ethyl, Isoxaflutole, Isoxathion, Kresoxim-Methyl, Lenacil, Linuron, Lufenuron, Malaoxon, Malathion, Malathion+Malaoxon(Sum), Mandipropamid, MCPA, MCPA+MCPB (Sum), MCPB, Mecarbam, Mepanipyrim, Mepronil, Mesotrione, Metaflumizone, Metalaxyl, Metalaxyl-M, Metalaxyl(Sum), Metamitron, Metazachlor, Metconazole, Methabenzthiazuron, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methiocarb(Sum), Methiocarb+Thiodicarb (Sum), Methiocarb-Sulfone, Methiocarb-Sulfoxide, Methomyl, Methoxyfenozide, Metobromuron, Metolachlor, Metolachlor (Sum), S-, Metolachlor, Metolcarb, Metosulam, Metoxuron, Metrafenone, Metribuzin, Metsulfuron-Methyl, Mevinphos, Molinate, Monocrotophos, Monolinuron, Monuron, Myclobutanil, NaphthyloxyaceticAcid, 2-, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Nitenpyram, Norflurazon, Novaluron, Nuarimol, Ofurace, Omethoate, Oxadiazon, Oxadixyl, Oxamyl, Oxasulfuron, Oxycarboxin, Paclobutrazol, Paraoxon (Sum), Paraoxon-Ethyl, Paraoxon-Methyl, Parathion-Ethyl, Parathion-Methyl, Pebulate, Penconazole, Pencycuron, Pendimethalin, Phenmedipham, Phenthoate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Picloram, Picoxystrobin, Pinoxaden, Pirimicarb, Pirimicarb(Sum), Desmethyl-, Pirimicarb, Pirimiphos-Ethyl, Pirimiphos-Methyl, Prochloraz, Profenofos, Profoxydim, Promecarb, Prometryn, PropamocarbHydrochloride, Propaquizafop, Propargite, Propazine, Propetamphos, Propiconazole, Propoxur, Propyzamide, Proquinazid, Prosulfocarb, Prosulfuron, Prothioconazole, Prothiofos, Pymetrozine, Pyraclostrobin, Pyraflufen-Ethyl, Pyrazophos, Pyridaben, Pyridaphenthion, Pyridate, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyriproxyfen, Quinalphos, Quinoxyfen, Quizalofop-P-Ethyl, Resmethrin, Rimsulfuron, Sethoxydim, Sethoxydim+Clethodim (Sum), Silthiofam, Simazine, Spinetoram, Spinosad(Sum), Spinosyn A, Spinosyn D, Spirodiclofen, Spiromesifen, Spirotetramat, Spiroxamine, Sulfosulfuron, Sulfotep, Tau-Fluvalinate, Tebuconazole, Tebufonozide, Tebufenpyrad, Tebutam, Teflubenzuron, TEPP, Tepraloxym, Terbacil, Terbumeton, Terbutylazine, Desethyl-, Terbutylazine, Terbutryn, Tetraconazole, Thiabendazole, Thiacloprid,

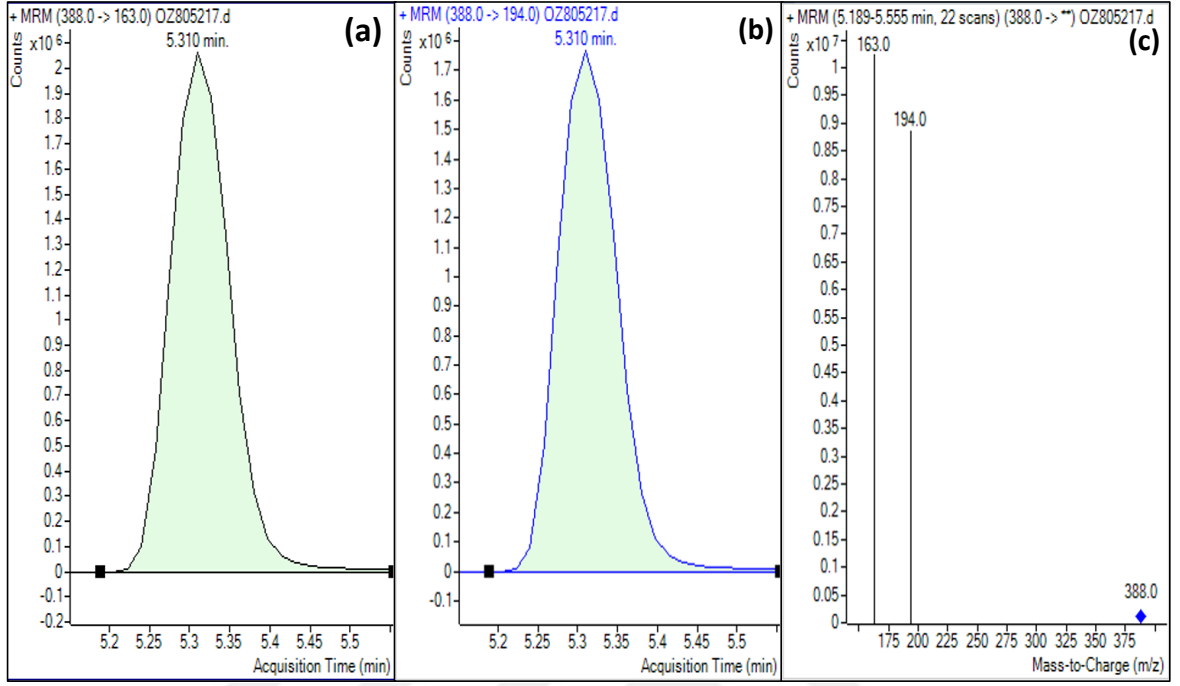
Thiamethoxam, Thidiazuron, Thifensulfuron-Methyl, Thiobencarb (Benthiocarb), Thiodicarb, Thiofanox-Sulfoxide, Thiomethoxam+Clothianidin (Sum), Thiophanate-Methyl, Triflumizole, Tolclofos-Methyl, Tolyfluanid, Tralkoxydim, Triadimefon, Triadimenol, Triadimenol+Triadimefon(Sum), Triallate, Triasulfuron, Triazophos, Tribenuron-Methyl, Trichlorfon, Tricyclazole, Tridemorph, Trifloxystrobin, Trifloxysulfuron-Sodium, Triflumuron, Triforine, Triticonazole, Uniconazole, Vamidothion



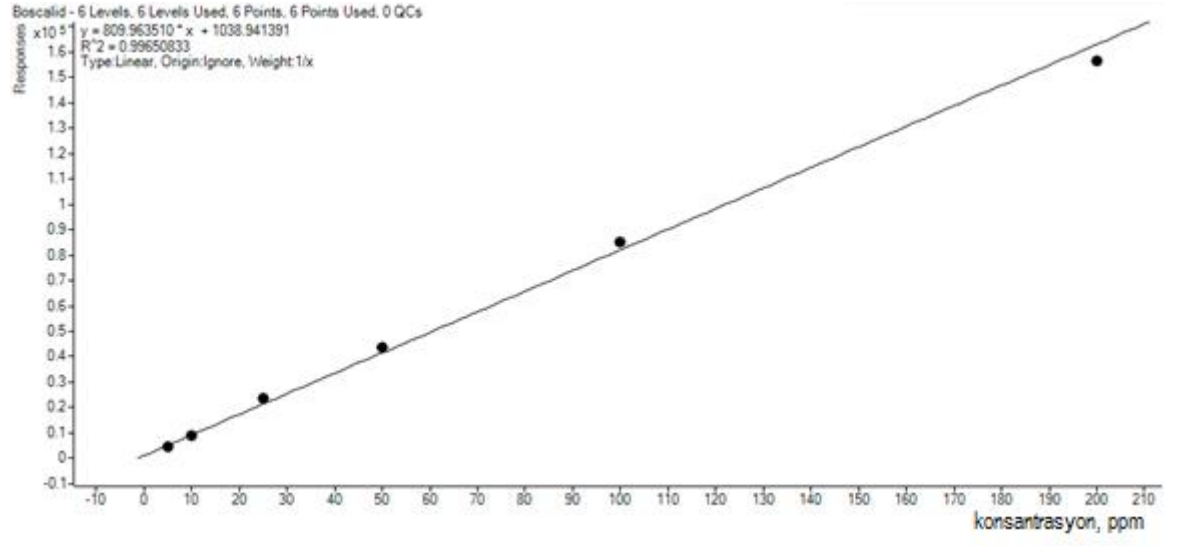
EK 2. LC-MS/MS’de Boscalid Etken Maddesi İçin Product İon Kromatogram Kesitleri
(a ve b) ve Spektrumu (c)



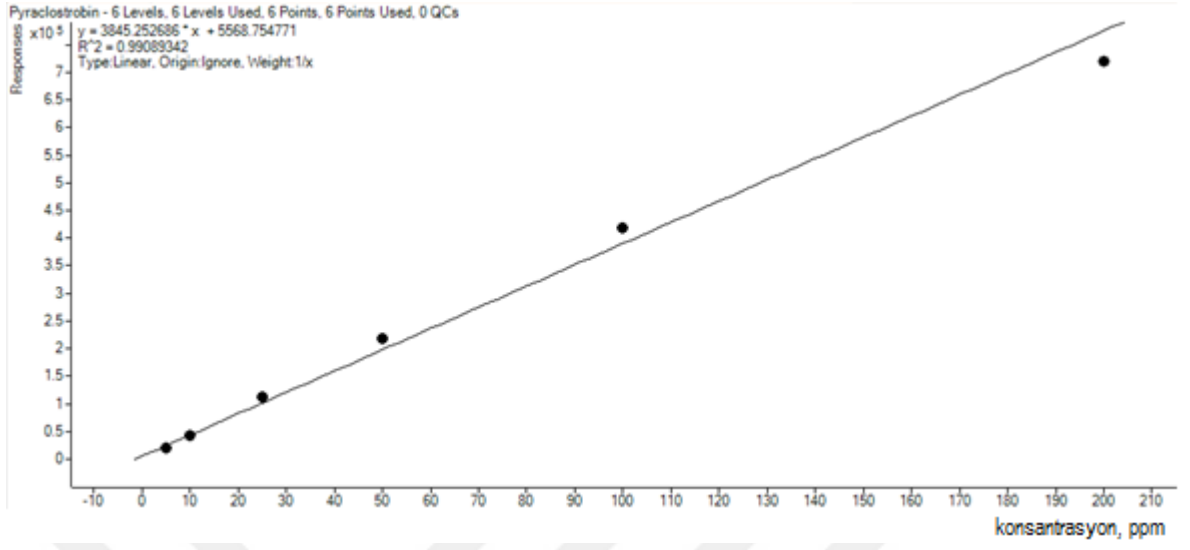
EK 3. LC-MS/MS’de Pyraclostrobin Etken Maddesi İçin Product İon Kromatogram Kesitleri (a ve b) ve Spektrumu (c)



EK 4. Boscalid Etken Maddesine Ait Kalibrasyon Grafiği



EK 5. Pyraclostrobin Etken Maddesine Ait Kalibrasyon Grafiği



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: ARZU YAZICI

Doğum Tarihi - Yeri: 1992-Polatlı/ANKARA

EĞİTİM DURUMU

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Lisans Öğrenimi:

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi

Gıda Mühendisliği Bölümü (2010-2014)

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI -Diğer

b) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal

Kaplan A., Ayvaz H., Tiryaki Yıldız G., Yeni Nesil Taşınabilir Elde Tutulabilir veya Mikro Kızılötesi Cihazları ve Gıda Endüstrisinde Kullanımı, Sözlü Bildiri. Trakya Üniversiteler Birliği Lisansüstü Öğrenci Kongresi, 29-30 Nisan 2016, 25 s, Çanakkale.

Kaplan A., Tiryaki Yıldız G., Devediken (Silybum Marianum) Bitkisi Yağlı Tohumlarında Bulunan Başlıca Bioaktif Bileşenlerin Serbest Radikal Süpürme ve Antioksidant Potansiyeli, Poster Bildiri. YABİTED 2.Bitkisel Yağ Kongresi, 7-9 Mayıs 2015, 133 s, Tekirdağ.

Kaplan A., Aday M.S., 2014. Gıda Endüstrisinde Soğuk Plazma Teknolojisi, Poster Bildiri. 5.Gıda Mühendisliği Öğrenci Kongresi, 24- 25 Nisan 2014, 28 s, Bolu.

c) Katıldığı Projeler

FYL-2017-1124 Bilimsel Araştırma Projesi, Yakın Kızılötesi Spektroskopisi ile Çileğin (*Fragaria*) Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: Kar-Bay Gıda Tarım Ticaret Sanayi A.Ş.

Gıda Mühendisi /11.04.2015 – 13.06.2018

Faliyet Konusu: Dondurulmuş Meyve Sebze Üretim ve İhracatı

- Gıda Güvenliği ve Kalite Yönetim Sistemleri (BRC, ISO 22000, HACCP, ISO 9001:2000), mevzuat ve yeni uygulamaların takip edilmesi, gerekli revizyonların yapılması.
- Müşteri ve sertifikasyon firmaları denetimlerinin yürütülmesi.
- Proses standartları ve ürün spesifikasyonlarının kalite güvence kapsamında takibi.

İLETİŞİM

E-posta Adresi: kaplanarzu@outlook.com