



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

BİTKİ KORUMA ANABİLİM DALI

**FARKLI ZAMANLARDA ÇANAKKALE PAZARLARINDAN
ALINAN BAYRAMIÇ BEYAZI NEKTARİN ÖRNEKLERİNDE
PESTİSİT KALINTILARININ ARAŞTIRILMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

ELİF BETÜL SERBES

Tez Danışmanı

PROF. DR. OSMAN TİRYAKİ

ÇANAKKALE – 2024



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BİTKİ KORUMA ANABİLİM DALI

**FARKLI ZAMANLARDA ÇANAKKALE PAZARLARINDAN ALINAN
BAYRAMIÇ BEYAZI NEKTARİN ÖRNEKLERİNDE PESTİSİT
KALINTILARININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELİF BETÜL SERBES

Tez Danışmanı

PROF. DR. OSMAN TİRYAKİ

Bu çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Bölümü tarafından desteklenmiştir.

Proje No: FYL-2022-4047

ÇANAKKALE – 2024



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Elif Betül SERBES tarafından Prof. Dr. Osman TİRYAKİ yönetiminde hazırlanan ve 30/01/2024 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “Farklı Zamanlarda Çanakkale Pazarlarından Alınan Bayramiç Beyazı Nektarin Örneklerinde Pestisit Kalıntılarının Araştırılması” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Bitki Koruma Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Osman TİRYAKİ

(Danışman)

Doç. Dr. Burak POLAT

Doç. Dr. Tarık BALKAN

İmza

.....

.....

.....

Tez No :

Tez Savunma Tarihi : 30/01/2024

.....
Prof. Dr. Ahmet Evren ERGİNAL

Enstitü Müdürü

.../.../2024

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Elif Betül SERBES

20/02/2024

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında ve tüm yüksek lisans eğitim sürecim boyunca bilgisini esirgmeden paylaşılan, bana kendimi keşfetmem için bir sürü fırsatlar tanıyan, deneyiminden faydalandığım ve rol model aldığım çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Osman TİRYAKİ'ye teşekkür ederim.

Küçüklüğümden bu yana tüm başarılarımı destekleyen, sorunlarımda birlikte oturup çözüm üretebildiğim, eğitimim boyunca da desteklerini esirgemeyen değerli annem Kıymet SERBES, değerli babam Mustafa SERBES ve değerli abim Ali Caner SERBES'e sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca saatler süren laboratuvar analiz sürecimden, tez yazım sürecine kadar her aşamada yanımda olan, çalışmamı kendi çalışması gibi önemseyen ve destek olan, yorulduğumda dinlendiren, motivasyonum düştüğünde her zaman elimden tutup kaldıran hayat arkadaşım Umut TAŞKIR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın kromatografi kısmı için Çanakkale İl Gıda Kontrol Genel Müdürlüğüne ve her zaman yardımcı olan Pestisit Kalıntı Laboratuvarı'nda çalışmakta olan Ziraat Yüksek Mühendisi Uğur ÇİFTÇİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Elif Betül SERBES
Çanakkale, Ocak 2024

ÖZET

FARKLI ZAMANLARDA ÇANAKKALE PAZARLARINDAN ALINAN BAYRAMIÇ BEYAZI NEKTARİN ÖRNEKLERİNDE PESTİSİT KALINTILARININ ARAŞTIRILMASI

Elif Betül SERBES

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Bitki Koruma Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Osman TİRYAKİ

30/01/2024, 59

Bu çalışmada, Çanakkale’de pazarlardan toplanan ‘‘Bayramiç Beyazı’’ nektarinlerde bulunan pestisit kalıntılarının belirlenmesi ve risk değerlendirilmesinin yapılması amaçlanmıştır. Çalışmanın metot doğrulama kısmında pestisit içermeyen nektarin örnekleri, pestisitlerin 1 x LOQ ve 10 x LOQ düzeylerinde spike edilmiştir. Analizlerde QuEChERS-LC-MS/MS yöntemi uygulanmıştır. Tüm metodun geri alımı %91,06 oranındadır. Bu rakamlar SANTE geri alım (%60-140) ve tekrarlanabilirlik sınırları (\leq %20) içindedir. ‘‘Bayramiç Beyazı’’ nektarinler Çanakkale Cuma pazarından 14 hafta boyunca (3 örnekleme haftası/ay) 5 farklı tezgahtan 15 Haziran – 30 Eylül 2022 tarihleri arasında toplanmıştır. Örnekleme zamanı ve tezgâh bazında örneklerin her birinde kalıntılar araştırılmıştır. Bupirimate, cyflufenamid, difenoconazole penconazole, tetraconazole, abamectin, acetamiprid, deltamethrin, etoxazole, novaluron, pyriproxyfen, spirodiclofen, tetramethrin ve thiacloprid kalıntıları MRL'lerin altında bulunmuştur. Ancak, bir numunede flusilazole ve triadimenol kalıntıları MRL değerlerini aşmıştır. Triadimenol kalıntıları 3 numunede MRL'yi aşmıştır. Dimethoate, imidacloprid ve omethoate kalıntıları sadece birer örnekte MRL'lerin üzerindedir. Risk değerlendirmesi, omethoate hariç, maruziyet seviyelerinin düşük olduğunu göstermiştir (tehlike katsayısı, $HQ \leq 1$). Omethoate, nektarin tüketimi yoluyla insan sağlığı için kronik bir risk ortaya çıkarmıştır. Geri kalan 22 pestisit için nektarin tüketiminde herhangi bir risk görülmemiştir. Benzer şekilde, en yüksek akut HQ değerleri dimethoate için bulunmuştur fakat $HQ \leq 1$ olduğu için insan sağlığı üzerinde

herhangi bir risk oluşturmamaktadır. Dimethoate, omethoate carbendazim, flusilozole, novaluron, thiacloprid ve triadimenol Türkiye'de yasaklanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Akut & kronik risk değerlendirmesi, Bayramiç Beyazı, Pestisit kalıntısı, Nektarin, QuEChERS.



ABSTRACT

INVESTIGATION OF PESTICIDE RESIDUES IN BAYRAMIÇ WHITE NECTARINE SAMPLES TAKEN FROM ÇANAKKALE MARKETS AT DIFFERENT TIMES

Elif Betül SERBES

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Plant Protection

Supervisor: Prof. Dr. Osman TIRYAKI

30/01/2024, 59

In this study, it was aimed to determine the pesticide residues in "Bayramiç White" nectarines sampled from Çanakkale markets and to evaluate their risk. In the method verification part of study, pesticide-free nectarine samples were spiked at 1 x LOQ and 10 x LOQ levels of pesticides. Analyses were performed with QuEChERS-LC-MS/MS method. Method overall recoveries were %91,06. These figures were between the SANTE recovery (60-140%) and repeatability ($\leq 20\%$) ranges. "Bayramiç White" nectarines were sampled from 5 stands at Çanakkale Cuma Bazaar for 14 weeks (3 sampling week/month) between June 15 and September 30, 2022. Residues were investigated in each samples based on sampling times and stands. Bupirimate, cyflufenamid, difenoconazole penconazole and tetraconazole, abamectin, acetamiprid, deltamethrin, etoxazole, novaluron, pyriproxyfen, spirodiclofen, tetramethrin and thiacloprid residues were below the MRLs. However, flusilazole and triadimenol residues in one sample exceeded MRL values. Triadimenol residues were exceeded MRL in 3 samples. Dimethoate, imidacloprid and omethoate residues were more than MRLs only in one sample each. Assessment of risk s showed that exposure levels were low (hazard quotient, $HQ \leq 1$), except omethoate. Omethoate revealed a chronic risk to human health through consumption of nectarines. For the remaining 22 pesticides, there was no risk for nectarine consumption. Similarly, the highest acute HQ were found for dimethoate but since $HQ \leq 1$, it does not pose any risk to human health. The dimethoate, omethoate carbendazim, flusilazole, novaluron, thiacloprid and triadimenol were banned in Türkiye.

Keywords: Risk assessment, Bayramiç Beyazı, Pesticide residues, Nectarin, QuEChERS



İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xi
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. Bayramiç Beyazı Nektarin.....	1
1.2. Bayramiç Beyazı Yetiştiriciliğinde Zararlı Organizmalara Karşı Kullanılan Mücadele Yöntemleri.....	3
1.3. Pestisit Tanımı.....	5
1.4. Kalıntı ve MRL.....	8
1.5. Kalıntı Analizlerinin Tarihçesi.....	9
1.6. Pestisitler ve Kalıntı Hakkında Güncel Yaklaşımlar.....	11
1.7. RASFF ve EFSA.....	12

İKİNCİ BÖLÜM

KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Metot Doğrulama (Verifikasyon)	15
2.1.1. Metot Dayanıklılığı, Sağlamlığı (Robustness/Ruggedness)	16
2.1.2. Özgünlük (Specificity).....	16
2.1.3. Doğruluk (Accuracy).....	17
2.1.4. Kesinlik (Precision).....	17

Tekrar üretilebilirlik (Reproducibility-r).....	17
Tekrarlanabilirlik (Repeatability-r).....	17
2.1.5. Geri Alım (Recovery).....	18
2.1.6. Dedeksiyon Limiti (Limit of Detection, LOD).....	18
2.1.7. Hesap Limiti (Limit of Quantification, LOQ).....	19
2.1.8. Doğrusallık (Linearity).....	19
2.2. Metot Geçerliliği ile İlgili Yapılmış Benzer Çalışmalar	20
2.3. Pestisit Kalıntıları ile İlgili Yapılmış Benzer Çalışmalar.....	22
2.4. Risk Değerlendirme Çalışmaları.....	24
Türkiye’de Risk Analizi.....	26

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL YÖNTEM

3.1. Materyal.....	28
3.1.1. Etken Maddeler.....	28
3.1.2. Kimyasallar.....	30
3.1.3. Ekipmanlar.....	31
3.2. Yöntem	31
3.2.1. Örnek Alınması.....	31
3.2.2. Metot Doğrulama (Verification).....	32
Geri Alım Çalışması (Recovery).....	32
3.2.3. Bayramiç Beyazı Örneklerinde Kalıntı Analiz Yöntemi.....	33
Homojenizasyon.....	34
Ekstraksiyon.....	34
Clean-up.....	34
Kromatografi.....	34
3.2.4. Bayramiç Beyazı Örneklerinde Kalıntı Analiz Değerlendirmesi.....	37
3.2.5. Pestisitlerin Risk Değerlendirme Yöntemi.....	37

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Metot Doğrulama.....	38
4.1.1. Doğrusallık (Linearity).....	38

4.1.2. Kromatografik Tekrarlanabilirlik.....	39
4.1.3. Hesaplama Limiti (Limit of Quantification, LOQ) ve MRL.....	40
4.1.4. Geri Kazanım ve Kesinlik.....	41
4.2. Bayramiç Beyazı Nektarin Örneklerinde Bulunan Kalıntılar.....	42
4.3. Pestisitlere Maruziyet Riski Değerlendirmesi.....	47

BEŞİNCİ BÖLÜM	50
SONUÇ ve ÖNERİLER	

KAYNAKÇA	52
EKLER.....	I
Ek Tablo 1. Geri alım çalışmalarında her bir tekerrür analizin verileri.....	I
ÖZGEÇMİŞ	IV

SİMGELER VE KISALTMALAR

AA	Asetik asit
ADI	Kabul Edilebilir Günlük Alım Miktarı (Acceptable Daily Intake)
AOAC	Resmi Analitik Kimyacılar Derneği (Association Official Analytical Chemists)
AP	Analitik Porsiyon
ARfD	Akut Referans Doz
CAC	Kodeks Alimentarius Komisyonu (Codex Alimentarius Commission)
CV	Varyasyon katsayısı (Co-efficient variation)
DDT	Dikloro Difenil Trikloroetan
EDI	Tahmini Günlük Alım (Estimated Daily Intake)
EFSA	Avrupa Gıda Güvenliği Kurumu (European Food Safety Authority)
EPA	ABD Çevre Koruma Kurumu (Environmental Protection Agency)
ESTI	Tahmini kısa süreli alım
EU	Avrupa Birliği (European Union)
EZE	Ekonomik Zarar Eşiği
FAO	Gıda ve Tarım Örgütü (Food Agricultural Organization)
GC	Gaz Kromatografisi (Gas Chromatography)
GLP	İyi Laboratuvar Uygulamaları (Good Laboratory Practies)
HI	Tehlike İndeksi (Hazard Index)
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (High Performance Liquid Chromotography)
HQ	Tehlike Katsayısı (Hazard Quotient)
ICH	Entegre Ürün Yönetimi (Integrated Crop Management)
IEDI	Uluslararası Tahmini Günlük Alım (International Estimated Daily Intake)
LC	Likit Kromatografi (Liquid Chromatography)
LOD	Tespit Limiti (Limit of Detection)
LOQ	Hesaplama Limiti (Limit of Quantification)
MRL	Maksimum Kalıntı Seviyesi (Maximum Residue Limit)
MS	Kütle Spektrometresi (Mass Spectrometry)

MPI	İzin Verilen Maksimum Alım (Maximum Permissible Intake)
MC	Matris Uyumlu Kalibrasyon (Matrix-matched Calibration)
MeCN	Asetonitril
MgSO ₄	Magnezyum Sülfat
n	Veri sayısı
NaAC	Sodyum Asetat
NEDI	Ulusal Tahmini Günlük Alım (National Estimated Daily Intake)
Ppm	Milyonda bir birim (parts per million)
RASFF	AB Yem ve Gıdalar için Hızlı Alarm Sistemi (EU Rapid Alert System for Food and Feed)
Rpm	Dakikada Devir Sayısı (Revolutions per minute)
PRIMo	Pestisit Kalıntı Alım Modeli (Pesticide Residue Intake Model)
RSD	Relatif Standart Sapma (Relative Standard Deviation)
RQ	Risk Katsayısı (Risk Quotient)
SD	Standart Sapma (Standard Deviation)
TGK	Türk Gıda Kodeksi
THQ	Hedef Tehlike Katsayısı (Target Hazard Quotient)
TLC	İnce tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
tR	Alıkonma Süresi (Retention Time)
UV	Ultraviyole
WHO	Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)
QA	Kalite Güvencesi (Quality Assurance)
QC	Kalite Kontrol (Quality Control)
µL	Mikrolitre

TABLolar DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	Spike seviyesine veya pestisit konsantrasyonuna göre geri alım ve RSD limitleri	18
Tablo 2	LOQ değeri üzerinde kalıntısı bulunun fungusitler	28
Tablo 3	LOQ değeri üzerinde kalıntısı bulunan insektisitler	29
Tablo 4	Örnekleme Formatı	31
Tablo 5	Geri alım çalışmaları için pestisitlerin spike seviyeleri	33
Tablo 6	Pestisitlerin matrisli çözeltiler içinde kromatografik tekrarlanabilirliğinin değerlendirilmesi	39
Tablo 7	Pestisitlerin LOQ ve MRL değerleri	40
Tablo 8	“Bayramiç Beyazı” nektarin örnekleri ile iki spike seviyesindeki metot doğrulama çalışmasında pestisitlerin geri alım ve RSD oranları	41
Tablo 9	“Bayramiç Beyazı” nektarinlerde bulunan kalıntılar ve MRL değerleri	43
Tablo 10	“Bayramiç Beyazı” nektarinlerde pestisitlerin kronik ve akut risk değerlendirmeleri	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Bayramiç Beyazı meyvesi ve ağacı	1
Şekil 2	Çanakkale İli Bayramiç İlçesi'nin Konum Haritası	2
Şekil 3	Bayramiç Beyazı'nın Coğrafi İşaret Tescil Belgesi ve Avrupa Birliği Resmi Gazetesi tarafından yayınlanan tescili	3
Şekil 4	Sert çekirdeklielerde yaprak kıvrıkcılığı (<i>Taphrina deformans</i>) ve Baklazınnı (<i>Epicometis [Tropinota] hirta</i>)	4
Şekil 5	Pestisitlerin formülasyon şekillerine göre sınıflandırılması	6
Şekil 6	Kullanıldıkları zararlı grubuna göre sınıflandırma	6
Şekil 7	Ülkemizin pestisit tüketimi	7
Şekil 8	Son teknoloji Sıvı Kromatografisi – Kütle Spektrofotometresi (LC-MS/MS) cihazı	11
Şekil 9	Metot verifikasyon parametreleri	16
Şekil 10	QuEChERS orijinal metodu ve işlem akış şeması	33
Şekil 11	QuEChERS-AOAC Official Method 2007.01 yönteminin analitik basamakları	35
Şekil 12	Pazardan örnek alma (a), örnekleri doğrama (b), homojenizasyon (c), örnek tartımı (d), tüpe %1'lik AA içeren MeCN ilavesi (e), QuEChERS ekstraksiyon kiti ilavesi (f), santrifüj (g) ve (i), ekstraksiyon aşaması biten örnek (h), clean-up tüpüne ekstrakt aktarımı (ı), ekstraktın filtreden geçirilmesi (j), GC viyale alınmış analize hazır örnek (k)	35
Şekil 13	Acetamiprid etken maddesinin matrisli solüsyonlarda kromatogramı ve kalibrasyon eğrisi	38
Şekil 14	Deltamethrin etken maddesinin matrisli solüsyonlarda kromatogramı ve kalibrasyon eğrisi	38
Şekil 15	Triadimenol etken maddesinin matrisli solüsyonlarda kromatogramı ve kalibrasyon eğrisi	39
Şekil 16	“Bayramiç Beyazı” nektarin örneklerinde tezgah ve hafta bazında acetamiprid kalıntıları	45

Şekil 17	“Bayramiç Beyazı” nektarin örneklerinde tezgah ve hafta bazında boscalid kalıntıları	45
Şekil 18	“Bayramiç Beyazı” nektarin örneklerinde tezgah ve hafta bazında carbendazim kalıntıları	46
Şekil 19	“Bayramiç Beyazı” nektarin örneklerinde tezgah ve hafta bazında deltamethrin kalıntıları	46
Şekil 20	“Bayramiç Beyazı” nektarin örneklerinde tezgah ve hafta bazında thiophanate-methyl kalıntıları	47



BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

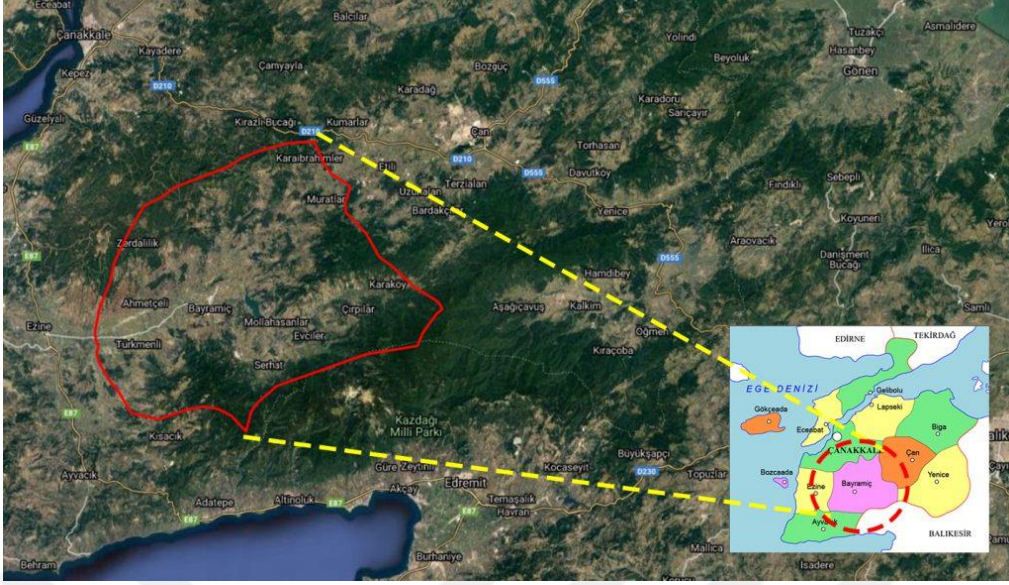
1.1. Bayramiç Beyazı Nektarin

Bayramiç Beyazı parlak, tüysüz, ince sarı-yeşil kabuklu, beyaz etli bir meyvedir. Ağacın güney ve batı kesimlerinde olan meyveleri ise hafif kırmızı renge dönebilir (Şekil 1). Şeftali ile aynı sınıf içerisinde yer alır. *Prunus persica* var. *nucipersica* Schneid. veya *Prunus persica* var. *nectarine* Maxim olarak isimlendirilir (Bailey, 1963). Meyve büyüklüğü 40-50 mm, ortalama meyve ağırlığı 30-62 g, meyve etinin oranı %87-91 arasında değişmektedir. Yoğun olarak Çanakkale ili Bayramiç ilçesinde 1284 km² alanda yetiştirilmektedir. Endemik bir meyvedir bu sebeple ismini de yoğun olarak yetiştigi bu bölgeden almıştır.



Şekil 1. Bayramiç Beyazı meyvesi ve ağacı

Bayramiç ilçesi Kazdağları eteklerinde bulunmaktadır, denizden yüksekliği fazladır bu sebeple gece gündüz sıcaklık farkı yüksektir. Meyve kabuğu altındaki karotenoidlerin sentezi gece düşük sıcaklık, gündüz yüksek sıcaklıkta artmaktadır. Bu da meyvenin aroma bileşenlerinin sentezini olumlu yönde etkilemektedir. Diğer yandan deniz seviyesinden yükseklik arttıkça daha kuvvetli ışık sebebiyle fotosentez artmaktadır, fotosentez artışı meyve verimine ve aromasına katkı sağlamaktadır. Bayramiç bölgesinin topraklarının alüvyal oluşu, yeraltı suyu derinliği, toprak derinliği (1-2 m), toprak pH değeri (pH 6-7) ve toprağın çabuk ısınan yapıda olması da Bayramiç Beyazı'nı bu bölgeye özel bir meyve haline getirmiştir.



Şekil 2. Çanakkale İli Bayramiç İlçesi'nin Konum Haritası

Bayramiç Beyazı 500-1000 m rakımlarında yetiştirilmektedir. İklim koşullarına bağlı olarak vejetasyon süresi 250-270 gündür. Tohumdan üretim yapılmaktadır. Erkeni, orta ve geçi tipleri bulunmaktadır. Meyve oluşumu çiçeklenme başlangıcı ile 15 Mart - 15 Nisan tarihleri arasında başlar, 20 Mart – 20 Nisan tarihlerinde tam çiçeklenme gerçekleşir, 1 Temmuz – 30 Ağustos tarihleri arasında ise meyve olgun hale gelmektedir. Hasat Haziran sonunda başlayıp Ağustos ayının ortasına kadar 2-3 defa yapılabilecek şekilde devam eder. Hasat edilen meyveler depolanmadan direk pazara sunulabileceği gibi 0°C sıcaklık ve %85-90 oransal nem koşullarında da 4 haftaya kadar soğuk hava depolarında depolanabilir. Soğuk hava depolarına girmeden direk pazara sunulan meyvelerin raf ömrü 12-15 gün, soğuk hava depolarında depolama ömrü 5-7 gündür (Anonim, 2023).

Bayramiç Beyazı, şeftali ve diğer nektarin çeşitlerine çok benzemesine karşın meyvesi daha küçük ve serttir. En önemli ayırt edici özelliği ise aromalı oluşudur. Yenildiği zaman taze, ferahlatıcı bir aromaya sahiptir. Bu farklılığın sebebinin Bayramiç Beyazı'nın sert çekirdekli meyve türleri arasında karşılıklı doğal melezleme sonrasında ortaya çıktığı düşünülmektedir (Anonim, 2019).

Bayramiç Beyazı'nı öne çıkaran en önemli etken ise ülkemizde yedinci, Çanakkale İli için ise birinci Avrupa Birliği Coğrafi İşaret Tescili alan ürün olmasıdır. Bayramiç Beyazı Coğrafi İşaret Tescili çalışması 2007 yılında Bayramiç Ziraat Odası tarafından başlatılmıştır.

Türk Patent Enstitüsü'nün 17.09.2010 tarih ve 157. Sayılı kararı ile Bayramiç Ziraat Odası adına Coğrafi İşaret Tescili ve 12.10.2011 tarih ve 28082 sayılı karar ile AB ve diğer ülkelerde tescili yapılmıştır. Avrupa Birliği Resmi Gazetesi tarafından 16.04.2021 tarihinde tescili yayınlanmıştır. Sadece Bayramiç Bölgesindeki iklimde en iyi kalitede yetiştirilen Bayramiç Beyazı Coğrafi İşaret Tescili almasıyla birlikte diğer ülkeler tarafından da tanınır hale gelmiştir.



Şekil 3. Bayramiç Beyazı'nın Coğrafi İşaret Tescil Belgesi ve Avrupa Birliği Resmi Gazetesi tarafından yayınlanan tescili

2020-2021-2022 yıllarındaki TÜİK verilerine göre Türkiye'de nektarin üretimi yıllara göre artış göstermiştir. 2020 yılında 162.244 ton, 2021 yılında 179.076 ton, 2022 yılında ise 204.671 tondur. Çanakkale ilinde ise 2020 yılında 40.370 ton, 2021 yılında 38.543 ton, 2022 yılında ise 49.368 tondur. Veriler doğrultusunda Çanakkale ili nektarin üretiminde Türkiye'nin yaklaşık %25'ini oluşturmaktadır. Bayramiç Beyazı'nın yoğun yetiştiği Bayramiç ilçesinde 2020 yılında 13.151 ton, 2021 yılında 13.156 ton, 2022 yılında ise 15.855 ton nektarin üretimi yapılmıştır (TÜİK, 2023a).

1.2. Bayramiç Beyazı Yetiştiriciliğinde Zararlı Organizmalara Karşı Kullanılan Mücadele Yöntemleri

Bayramiç Beyazı yetiştiriciliğinde meyvenin kalitesi, görünüşü ve kokusu pazara sunarken büyük önem taşımaktadır. Kaliteli ürün elde etmek ve ürünün pazar değerini

arttırmak için Bayramiç Beyazı'nı zararlı organizmalara karşı korumak gerekir. Bu zararlı organizmalar (fungus, bakteri, virüs, böcek, yabancıot vb.) ürünün kalitesini olumsuz yönde etkileyen etmenlerdir. Bayramiç Beyazı'nı etkileyen zararlı organizmalardan bazıları, *Ceratitis capitata* (Wiedemann, 1824) (Akdeniz Meyve Sineği) (Diptera: Tephritidae), *Grapholita molesta* (Busck, 1916) (Doğu meyve güvesi) (Lepidoptera: Tortricidae), *Anarsia lineatella* (Zeller, 1839) (Şeftali güvesi) (Lepidoptera: Gelechiidae), *Myzus persicae* (Sulzer,1776) (Şeftali yaprakbiti) (Hemiptera: Aphididae), *Sphaerolecanium prunastri* (Fonscolombe,1834) (Erik koşnili) (Hemiptera: Coccidae), *Nilotaspis halli* (Green, 1923) (Şeftali virgül kabuklubiti) (Homoptera: Diaspididae), *Epicometis (Tropinota) hirta* (Poda, 1761) (Baklazınmı) (Coleoptera: Scarabaeidae); *Shaerotherca pannosa* var. *persicae* (Woron, 1914) (Şeftali küllemesi), *Taphrina deformans* ((Berk.) Tul., 1866) (Yaprak kıvrıcıklığı), *Wilsonomyces carpophilus* (Ellis, 1959) (Sert çekirdekli meyvelerde yaprakdelen)dur.



Şekil 4. Sert çekirdeklielerde yaprak kıvrıcıklığı (*Taphrina deformans*) ve Baklazınmı (*Epicometis [Tropinota] hirta*)

Zararlı organizmaların sebep olduğu ürün kaybını en az seviyede tutmak için çeşitli mücadele önlem ve yöntemleri vardır. Bunlar; kültürel önlemler, karantina, fiziksel mücadele, biyolojik mücadele, biyoteknik mücadele ve en yaygın kullanılan kimyasal mücadeledir (Anonim,2014). Kültürel önlemlere örnek olarak toprak işleme, gübreleme, dayanıklı çeşit kullanımı örnek olarak verilebilir. Fiziksel mücadeleye örnek olarak sıcağtan yararlanmak, solarizasyon, malçlama örnek olarak verilebilir.

Biyolojik mücadelenin en önemli unsurları avcı böcekler ve yumurta parazitleridir. Çevreye ve insana zararlı olmaması, sürekli olması, kalıntı problemlerinin yaşanmaması sebebiyle tercih edilmesi gereken bir mücadele yöntemidir. Biyoteknik mücadelede feromonlar, yapışkan tuzaklar, ışık ve su tuzakları kullanılır (Anonim, 2014).

Kimyasal mücadele ise hastalık, zararlı, yabancıotları bileşiminde bulunan kimyasal maddeler ile yok etmektedir. Bu ürünlere pestisit adı verilmektedir. Zararlı organizmayı kısa sürede ve yüksek oranda öldürme kabiliyetine sahiptir. Diğer mücadele yöntemlerine göre erişilebilir, ekonomik ve kullanımı kolaydır. Kimyasal mücadelenin en önemli riskleri çevresel ve kalıntı sorunlarıdır. Zamanla gelişen zararlıların direnç ve dayanıklılık kazanması sonucu oluşan ekonomik kayıplar, uygulama dozunun üzerinde kullanılması ve uygulama ile hasat arasındaki bekleme süresine uyulmaması bu sebeple kalıntı riski oluşması istenmeyen etkilerdir.

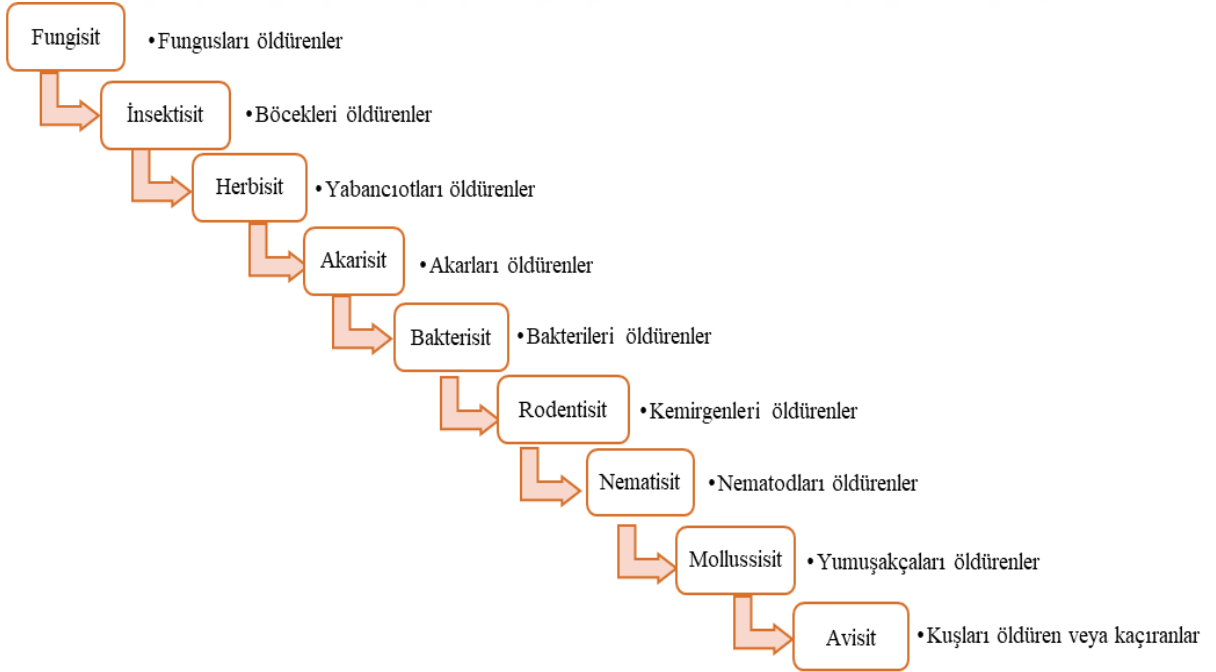
1.3. Pestisit Tanımı

Bitkisel ürünlerin üretimi, hasadı, depolanması ve taşınması esnasında zararlı organizmaların zararını azaltmak amacıyla kullanılan formülasyon haline getirilmiş ticari preparatlardır. Diğer bir deyişle bitki koruma ürünleri (BKÜ) denir. Bu ürünler sinir sistemi ve kas, büyüme ve gelişme, solunum, mide ve bilinmeyen/açıklanamayan etkileriyle zararlıyı öldürür (BKÜ,2023).

Pestisitler etki şekillerine, formülasyon tiplerine, etkiledikleri zararlı organizmaya göre, zararlıların biyolojik evrelerine göre, içerdikleri etkili madde grubuna göre, zehirlilik grubuna göre ve kullanım yöntemine göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. En çok kullanılan, formülasyon tiplerine göre (Şekil 5) ve etkili ettikleri zararlı organizma grubuna göre (Şekil 6) olan sınıflandırmadır.



Şekil 5. Pestisitlerin formülasyon şekillerine göre sınıflandırılması
Kaynak: BKÜ, 2023

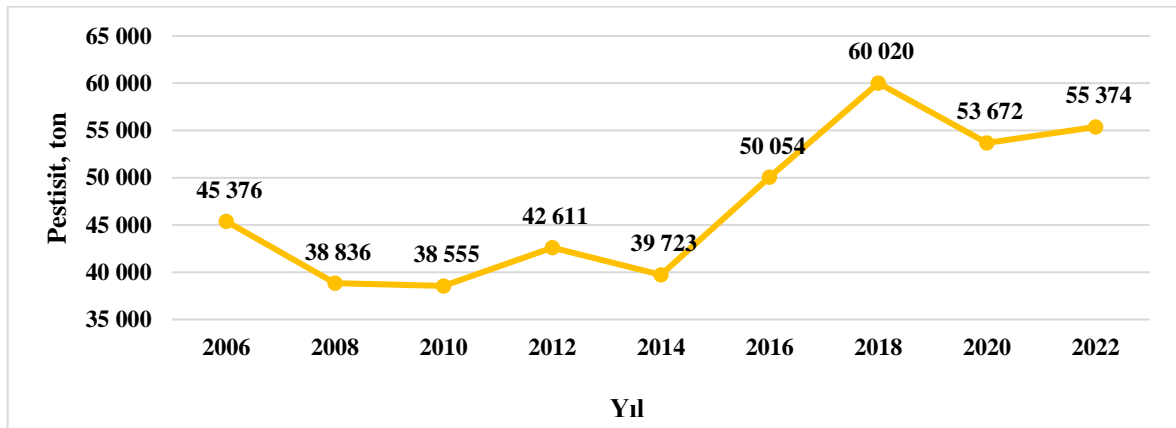


Şekil 6. Kullanıldıkları zararlı grubuna göre sınıflandırma
Kaynak: BKÜ, 2023

Pestisit kullanımının asıl amacı türü tamamen yok etmeden, zararlı böcek popülasyonlarını baskı altına alarak zarar seviyesinin altında tutmaktır. EZE (Ekonomik Zarar Eşiği) gözetilerek mücadeleye başlanması fazla pestisit kullanımının da önüne geçebilmektedir. Ekonomik zarar seviyesi; üründe ekonomik zarara neden olabilecek en düşük popülasyon yoğunluğu olarak tanımlanmaktadır (Pedigo vd., 1986).

Pestisitler hızlı öldürme yetkisine sahiptir. İlk uygulandığı anda yüksek seviyede etki gösterir zaman geçtikçe etkisi azalır ve öldürme özelliğini kaybeder. Pestisit uygulanırken kimyasalın en fazla %6'sı bitki bünyesine yani hedefe ulaşmaktadır. Geriye kalan %94'lük kısım zararlı organizmaya, bitki bünyesine, hedef dışı organizmalara ve toprağa yada sürüklenme ile yeraltı sularına karışmaktadır (Akdoğan, vd., 2012; Tiryaki, vd., 2010). Bitki bünyesine dahil olan kimyasallar zamanla bozunmaya uğrayarak zararsız forma dönüşür fakat bazen de zehirli olan metabolitlere de dönüşebilmektedir.

Bitki korumada kimyasal savaşım yüksek etkinliğe sahip olması, daha hızlı sonuç vermesi gibi avantajlarıyla diğer yöntemlere göre daha üstündür. Bu avantajlar bitki korumada pestisit kullanımını vazgeçilmez hale getirmiştir. Her yıl yeni pestisitler kullanıma sunulmaktadır. Pestisit pazarı sürekli gelişme eğilimindedir. Pestisit kullanımda olan bu artış bitkisel üretimde verim ve kaliteyi yükseltmiştir. Ancak fazla pestisit kullanımı çevre kirliliği ve insan sağlığı açısından sorunlar yaratmaktadır. Günümüzde yaşanan insanlarda oluşan sağlık problemleri ve çevre kirliliği pestisitlerin gıda güvenilirliği yönünden sorgulanmaya başlamasına neden olmuştur (Tiryaki ve Temur, 2010).



Şekil 7. Ülkemizin pestisit tüketimi (ton)

Kaynak: TÜİK, 2023a

1.4. Kalıntı ve MRL

Pestisitlerin kullanımında uyulması gereken bazı kurallar vardır. Bu kurallar gıda güvenliği, insan sağlığı ve çevre açısından çok önemlidir. Üreticilerin bazıları bilgi eksikliğinden, bazıları da ticari kaygılardan dolayı pestisit uygularken kullanım dozuna, uygulama sıklığına, uygulama ile hasat arası geçen süreye dikkat etmemektedir. Bu sebeple de hedef dışı organizmalar ve insanlar üzerinde olumsuz etkiler söz konusudur.

Yoğun ve bilinçsiz pestisit kullanımı sonucu ürünler üzerinde veya içinde kalan pestisit ve pestisit türevlerine pestisit kalıntısı denir. 1 kg üründe bulunan mg cinsinden aktif madde miktarıdır. Kısaca ppm ve mg/kg olarak da ifade edilebilir. Zaman içerisinde pestisit bitki üzerinde kalıntısı tamamen yok olmasa da giderek azalmaktadır ve sağlığa zararlı olmayacak düzeye inmektedir. Sağlığa zarar vermeyen, tarımsal ürünlerde üzerinde bulunmasına izin verilen kalıntı miktarına kalıntı-tolerans sınırı denmektedir. Kalıntı seviyesi, tolerans sınırının üzerinde bulunan bir ürünün tüketimi, pazara sunulması ve ihraç edilmesi kesinlikle yasaktır. Bu düzeye Maksimum Kalıntı Limiti (Maximum Residue Limit, MRL) denmektedir (Güngör, 2015). MRL ülkelere göre farklılık gösterebilmektedir. Bu durumun bazı sebepleri; ürünün toplum tarafından tüketilme sıklığı, ilaçlama sıklığı, uygulanan pestisit toksikolojik özelliği, ürünün gelişme süresidir (Tiryaki, 2017).

Her ülkenin kendi MRL sistemleri olmasına rağmen, Dünya’da uluslararası ticarete önemi olan beş farklı MRL listesi mevcuttur. Bunlar; FAO Kodeks Limitleri (CODEX), ABD Çevre Koruma Kurumu (Environmental Protection Agency, EPA), Avrupa Birliği Limitleri (European Union EU), Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği (TGK) ve Rusya Federasyonu Limitleri’dir. Farklı MRL değerleri ülkeler arası ticarete sıkıntı yaratmaması açısından uluslararası geçerliliği olan FAO Kodeks limitleri ve en disiplinli olan AB limitleri baz alınmaktadır (Tiryaki, 2017).

Pestisit kalıntıları ile ilgili bazı toksikolojik kavramlar:

ARfD (Acute Reference Dose, Akut referans dozu): Bir maddenin yiyecek veya içecekteki miktarının tahminidir. Tüketici için kayda değer bir sağlık riski oluşturmadan, tek bir dozla alınabilecek miktardır (JMPR, 2002).

ADI (Acceptable Daily Intake, Kabul edilebilir günlük alım miktarı): Gıda veya içme suyundaki bir maddenin insan sağlığında önemli bir risk oluşturmadan ömür boyu tüketilebilecek miktarının tahminidir (mg/kg bw/day) (WHO, 1987). NOAEL seviyesi güvenlik faktörüne (100) bölünerek ADI değeri bulunur.

MPI (Maximal Permissible Intake, Günlük Alınmasına İzin Verilen En Fazla Miktar): Gıdaların tüketimi aynı oranda olmamaktadır. Bu sebeple tüm gıdaların farklı maksimum tüketim miktarları bulunması gereklidir. Hesaplama ortalama vücut ağırlığı 60 kg olarak kabul edilir. ADI x 60 mg/kg/gün olarak hesaplanmaktadır (Tiryaki, 2017).

1.5. Kalıntı Analizlerinin Tarihçesi

İlk pestisit analizleri 1940'lı yıllarda kolorimetrik yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. 1944 yılında türevlendirme ile mavi renk oluşturulmuş ve bu mavi renk kolorimetrik olarak belirlenerek sebzelerde DDT analizi yapılmıştır. Fakat bu yöntemde birçok pestisit aynı anda analiz edilememektedir (Çetinkaya- Açar, 2015).

1950'li yıllarda çoklu kalıntı analizlerine ilk geçiş TLC (Thin Layer Chromatography, İnce tabaka Kromatografisi) ile gerçekleşmiştir. Bu analiz sayesinde bir saatten daha kısa bir sürede 20 kadar pestisit analizi mümkün hale gelmiştir. İlerleyen yıllarda dolgu kolonların kullanıldığı GC (Gas Chromatography, Gaz Kromatografisi) TLC tekniğine alternatif olarak öne çıkmaya başlamıştır (Çetinkaya-Açar, 2015).

Türkiye'de ise 1959 yılında Ankara Zirai Mücadele İlaç ve Aletleri Enstitü Laboratuvarı kurulmuştur. Bu sayede ülkemizde de pestisit kalıntı çalışmaları başlamıştır (Tiryaki, 2016).

1980'li yıllarda daha düşük miktarlarda uygulanan modern pestisitlerin kullanımı artmıştır. Bu etkili maddelerin çoğu ısıya karşı duyarlı, uçuculuğu düşük ve polar yapıda olduklarından GC tekniğine uygun değildir. Bu noktada türevlendirme yapılarak GC/MS (Gaz kromatografisi/kütle spektrofotometrisi) yöntemleri kullanılmaya başlanmıştır. GC/MS teknolojisinin yaygın hale gelmesi 1990'lı yılları bulmuştur. Diğer taraftan 1980'lerde UV (Ultraviyole) ya da floresans dedektör ile birlikte kullanılan LC (Liquid

chromatography, Sıvı Kromatografisi) tekniğinin pestisit analizlerine girmesi, polar pestisitlerin belirlenmesinde GC tekniğine tamamlayıcı bir teknik olarak kullanılmaya başlamasını sağlamıştır (Çetinkaya-Açar, 2015).

1990'lı yıllarda MS (Kütle Spektrofotometrisi) tekniği etkili ayırım, tanımlama ve miktarsal sonuç sağlamanın yanı sıra doğrulama da sağlması pestisit analizinde önemli bir teknik haline getirmiştir. MS tekniği moleküle özgü iyonları tespit etme temeline dayanarak çalışır. Tespit limitleri 10 µg/kg seviyelerine kadar inmiş ve GC/MS, LC/MS sistemleri yaygınlaşarak rutin kalıntı izleme programlarında kullanılmaya başlanmıştır (Çetinkaya-Açar, 2015).

2000'li yıllarda sıralı MS sistemlerinin geliştirilmesi ile seçicilik ve hassasiyet daha da artırılmıştır. LC-MS/MS tekniğinin kullanılmaya başlaması ile daha önce rutin izleme programlarına dahil olmayan polar pestisitlerin birçoğunun kapsama dahil edilmesi mümkün hale gelmiştir (Çetinkaya-Açar, 2015).

Anastassiades vd. (2003), geliştirmiş oldukları hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam, güvenli (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) anlamlarına gelen analiz metodu olan QuEChERS pestisit analizlerinde devrim yaratmıştır. Orijinal metodun ardından 2 farklı versiyonu daha (AOAC Official Method 2007.01 ve EN Method 15662) yayınlanmıştır. Bu metod Avrupa'da en yaygın kullanılan metoda göre %95 solvent tasarrufu, %95 sarf malzeme maliyeti tasarrufu ve %90 zaman tasarrufu sağlamıştır. Diğer avantajları yüksek sayıda pestisit ekstraksiyonunu mümkün hale getirmiştir, çok farklı matrislerde kullanılabilir ve hem GC/MS/MS hem de LC-MS/MS sistemlerine uygun olması nedeniyle yüksek seçicilik ve hassasiyet sağlanmaktadır. AOAC Official Method 2007.01 versiyonu çok çeşitli gruptaki sebze ve meyvelerde güvenle kullanılmaktadır (AOAC, 2007; Balkan ve Karağaçlı 2023; Dülger ve Tiryaki, 2022; Lehotay vd., 2005; Polat ve Tiryaki, 2018). Ancak, bu metod kullanılmadan önce mutlaka metod doğrulama testi yapılmalıdır (Omeroglu vd., 2012; Polat ve Tiryaki, 2019).

Günümüzde teknolojinin de gelişmesiyle tek bir enjeksiyon ile birçok pestisit analizi mümkün hale gelmiştir. QuEChERS metodu sayesinde ekstraksiyon ve clean-up işlemi az çözücü kullanılarak ve daha kısa zamanda gerçekleştirilebilmekte ve daha fazla

sayıda pestisitlerin ekstraksiyonu mümkün hale gelmiştir. Tespit limitleri 1 µg/kg seviyelerine düşmüştür ve analiz süresi ciddi anlamda kısalmıştır. Eskiye göre daha uygun maliyetlerle üretilen cihazlar birçok laboratuvarında da yer almaya başlamıştır.



Şekil 8. Son Teknoloji Sıvı Kromatografisi – Kütle Spektrofotometresi (LC-MS/MS) cihazı

1.6. Pestisitler ve Kalıntı Hakkında Güncel Yaklaşımlar

Pestisitler, tarımsal üretimin farklı aşamalarında ve hasat sonrasında zararlı böcek ve bitki hastalıklarının kontrolü amacıyla yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak bu zararlı kimyasallar, hem üretim hem depolama sırasında çeşitli gıdalara bulaşarak gıda zinciriyle devam ederek insan vücudunda çeşitli etkilere sebep olabilmektedir. Gıda maddelerindeki pestisit maruziyetini değerlendirebilmek için gıda maddelerindeki kalıntıların takip edilmesi gerekmektedir (Yakar, 2018)

Günümüzde toprak, su ve havada oluşan kirlilik sebebiyle çevresel problemler oldukça artmıştır. Pestisit kullanımı toprak kirliliğinin başlıca sebeplerindendir. Günden güne dünya nüfusunun artmasıyla birim alandan daha fazla verim elde etmek, bitkisel ürünleri zararlı, yabancıot ve hastalık etmenlerinden korumak için tarım ilaçları kullanımı vazgeçilmez hale gelmiştir. Ancak uzun süreli kullanımları çevreye ve insan sağlığına oldukça zarar vermektedir. Bu sebeple kullanımları sınırlandırılmıştır. Pestisitlerin bazıları toksikolojik olarak sorun oluşturmazken bazıları kanserojen etkiye sahiptir ve insana zararlı olan pestisit kalıntılarının en önemli kaynağı gıdalardır (Altıkat, vd., 2009).

Tüm dünyada özellikle gelişmiş ülkelerde çabuk, kolay ve kesin sonuç vermesi sebebiyle pestisitler yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak insan sağlığına ve çevreye olumsuz etkileri vardır. Bu olumsuz etkilerden korunmak için gıda maddelerinin üretiminden tüketimine kadar geçirdiği her safhada toleransların üzerinde pestisit kalıntısı bulunup bulunmadığı tespit edilmelidir. Üreticilerin ürünlerin kalite ve verimini arttırmak için yönergelere ve önerilere dikkat etmeden kullanmaları kalıntı sorununa sebep olmaktadır (Ersoy, vd., 2011a).

Çok zehirli pestisitlerin kullanımının yasaklanması, reçeteli ilaç satış sistemine geçilmesi ve bu konuda yasal düzenlemelerin planlanması pestisit kalıntı problemlerinin çözülebilmesi için yapılan çalışmalardır. Ülkeler arasında ihracat ve ithalatta gıda güvenliğinin sağlanması için ise EFSA (European Food Safety Authority, Avrupa Gıda Güvenliği Kurumu), RASFF (Rapid Alert System For Food and Feed, Avrupa Birliği Hızlı Alarm Sistemi) gibi sistemler kurulmuştur.

Avrupa Birliği ülkeleri tüketilecekleri gıdalar konusunda çok duyarlıdır ve gıdalar sıkı bir denetimden geçmektedir. Türkiye birçok tarım ürününü ithal olarak sağlamakta olup ülkemizde gıda ürünlerinde bu derece titiz denetimler yapılmamaktadır. RASFF (Rapid Alert System, AB Hızlı Alarm Sistemi) ile AB'ne gönderilen ürünlerde kalıntı açısından uygun olmayan ürünler haftalık olarak yayımlanmaktadır. Bu ürünlerin gönderildiği ülkeler arasında Türkiye ilk sıralarda yer almaktadır (Anonim, 2022). Bu sebeple ülkemiz gıda güvenliğinin sağlanması konusunda ciddiyle durmalıdır (Ersoy, vd., 2011b). Günümüzde meyve ve sebzelere yapılan kalıntı analizleri eskiye göre daha fazla yapılmaktadır. Bu durumun gündemde olması bilinci arttırmış, sebze ve meyvelerde rastlanan pestisit kalıntısı konusunda tüketiciler daha hassas hale gelmiştir (Tiryaki, vd., 2010).

1.7. RASFF ve EFSA

RASFF 1979 yılında Avrupa Birliği üye devletlerinin ithal ettiği gıda ürünlerinin güvenliğini sağlamak amacıyla kurulmuştur. Gıda ürünlerinde oluşabilecek riskleri (pestisit kalıntısı, mikotoksin vb.) tespit eder, bu riskleri kategorilere ve tehlikenin sebep olduğu riskin derecesine göre gruplandırır, tüketiciler ile paylaşarak bilgilendirir. Acil olmasına

karşın 7 gün 24 saat hizmet verir. RASFF sayesinde birçok gıda güvenliği riski tüketicilere zarar vermeden önlenmiş olur.

RASFF'ın yasal dayanağına, 178/2002 sayılı Avrupa Parlamentosu ve Konsey Tüzüğü'nün 50. Maddesinde yer verilmiştir. Bu maddeye göre, RASFF; AB üyesi ülkeleri, EFSA'yı ve sistem yöneticisi olarak komisyonu içermektedir. Daha sonra Norveç, Lihtenştayn, İzlanda ve İsviçre ağı dahil olmuştur.

Sistemin çalışma prensibi ise ilk olarak üye ülkelerden herhangi biri gıda üzerinde insan sağlığı açısından tehdit oluşturabilecek herhangi bir durum tespit ederse bunu RASFF aracılığı ile Komisyon'a bildirir. Komisyon irtibat noktası tarafından riskin doğrulanmasından sonra riskin ciddiyetine ve ürünün pazardaki dağılımına göre "uyarı", "bilgi" ya da "sınır reddi" bildirimini olarak sınıflandırır. Ağda bulunan tüm üyelere iletir. Risk tespit edilen ürün piyasadan çekilir ve imha edilir. Yıllar içerisinde gelişen, değişen bir sistem olan RASFF gıda güvenliğini sağlama açısından değer görmeye devam etmektedir.

EFSA (European Food Safety Authority), 1990'lı yıllarda yaşanan gıda krizinin ardından 2002 yılında Avrupa Birliği tarafından 178/2002 EC no'lu "Genel Gıda Kanunu" hükümleri uyarınca gıda güvenliği alanındaki risklere ilişkin bilimsel tavsiye ve iletişim kaynağı olması amacıyla kurulmuştur. Avrupa Birliği tarafından finanse edilmesine karşın AB üye ülkelerinden bağımsız olarak çalışmaktadır.

EFSA, Avrupa pazarlarındaki gıdalarda pestisit kalıntı seviyelerini analiz eden yıllık bir rapor sunmaktadır. Bu raporlar iki yıl geriden gelmektedir.

EFSA'nın amacı AB gıda ve yem zincirinin güvenilirliğine katkıda bulunarak insan sağlığını önemli derecede korumaktır. Bu amaçları gıda ve yem güvenilirliği, insan-hayvan sağlığı ve refahı, bitki sağlığı ile ilgili sorular hakkında AB yöneticileri için bağımsız, güncel bilimsel tavsiyeler şeklinde gerçekleştirir. Buna ek olarak bilimsel çıktılar ve dayanakları hakkında kamuyu bilgilendirir. Tavsiyelerin uyumlu olması ve AB gıda güvenilirliği sistemine olan güvenin artması için üye ülkeler ve paydaşlar ile birlikte çalışır. Örnek veri toplama ve analiz etme yöntemleri geliştirerek gıda güvenilirliği üzerinde yeni gelişen risklerin tanımlanması, sınıflanması ve izlenmesini sağlar (Anonim, 2024).

Bu çalışma Çanakkale Cuma Pazarından Haziran-Eylül ayları arasında haftada bir olmak üzere 14 hafta boyunca 5 farklı tezgâhtan alınan Bayramiç Beyazı nektarinlerde pestisit kalıntılarının araştırılması ve risk değerlendirmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Literatürde Bayramiç Beyazı'nda daha önce pestisit kalıntısı araştırılmadığı görülmektedir. Tez çalışması sayesinde Bayramiç Beyazı nektarin iç ve dış pazarda daha da tanınır hale gelecektir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar sonraki proje ve çalışmalara zemin oluşturacaktır.



İKİNCİ BÖLÜM ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Tarım ürünlerinin ülkelerin ihracatında öneminin artmasıyla bu gıda ürünlerinin kalıntılardan arı olmasının da doğrulanması gerekliliği ortaya çıkmıştır. 90'lı yılların sonuna doğru pestisit kalıntı analizlerinin doğruluğu ve güvenilirliğinin bir göstergesi olan kalite kontrol (QC) ve kalite güvencesi (QA) kavramları dikkat çekmiştir. Bu kavramlar kromatografik analizlerden önceki basamaklarla ilgilidir. Anlaşıldığı üzere analizin kalitesi ve hassasiyeti her zaman modern kromatografi cihazlarıyla ilgili değildir (Tiryaki, 2016).

Kalite kontrol ve kalite güvencesi parametreleri aşağıda sıralanmıştır (Tiryaki, 2017);

- (a) Örnek işleme homojenliği
- (b) Ekstraksiyon verimi
- (c) Örnek matrisi etkisi
- (d) Pestisit analiz sürecinde stabil olması
- (e) Metot validasyonu/verifikasyonu
- (f) Örnek işleme ekstraksiyon ve clean-up işlemlerinin ölçüm belirsizliği

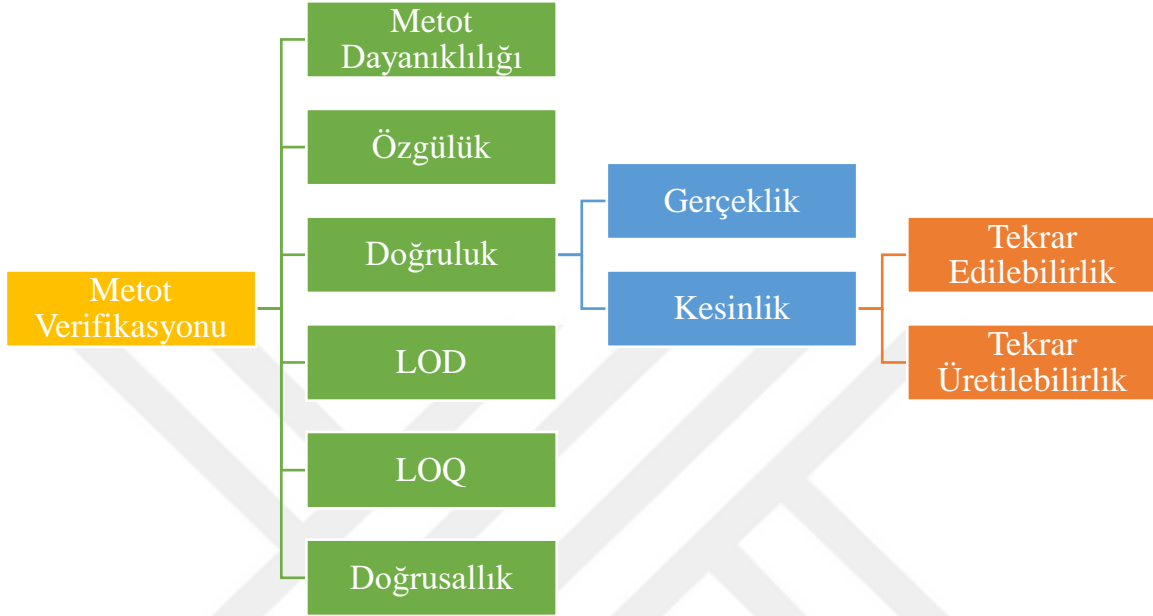
Örnekteki pestisit ekstraksiyon öncesinde homojen bir dağılımı sağlanamadıysa, ekstraksiyon verimi düşük olup kalıntının büyük bir kısmı bağlı kalıyorsa, örnek matrisinden gelen kirlilikler kalibrasyona etki ediyorsa, analiz süresince pestisit parçalanıp stabil kalamıyorsa ve uygulanan analiz metodunun kendi laboratuvarımızda doğruluğunu gösteren validasyon çalışması yapılmamış ise kalıntı analizinin güvenilirliği sağlanmamıştır (Tiryaki, 2016).

2000'li yıllardan itibaren pestisit kalıntı makalelerinde ölçüm belirsizliği, matris etkisi ve metot validasyonu kavramları gündemdedir. Bu parametrelerin laboratuvarlar tarafından uygulanmasının bir sonucu olarak akreditasyon kavramı ortaya çıkmıştır.

2.1. Metot Doğrulama (Verifikasyon)

Geçerli kılınmış (valide edilmiş) bir yöntemin kullanılmadan önce yöntemin uygulanacağı laboratuvarın koşullarında çalıştığına uygun performans parametreleri ile

ispat edilmesidir. Metot validasyonu ise bu metodu geliştiren laboratuvarın belli bir süre sonra da geçerli olduğunun test edilmesidir veya metotta küçük bir değişiklik yapıldığında aynı sonuçları verdiğinin kanıtlanmasıdır (Dülger ve Tiryaki, 2022).



Şekil 9. Metot verifikasyon parametreleri

Kaynak: *EURACHEM, 2014*

2.1.1. Metot Dayanıklılığı, Sağlamlığı (Robustness/Ruggedness)

Bir yöntemin veya analiz prosedürünün sağlamlığı, koşullardaki küçük bir sapma karşısında sonuçların etkilenmemesidir. Analiz koşullarında oluşan küçük değişiklikler sonuçta değişim yaratmamalıdır (Anonim, 2018).

2.1.2. Özgülük (Specificity)

Yöntemin etkileşim olmadan gerçek olarak pestisiti tespit kapasitesidir. Örnek matrisinde bulunabilecek diğer pestisitlerin olması durumunda da analizi yapılan pestisit doğru ve spesifik olarak analiz edilebilmelidir. Böylelikle kromatogramdan alınan pikin sadece tek bir analite ait olduğu doğrulanmış olur (Tiryaki, 2017).

2.1.3. Doğruluk (Accuracy)

Kabul edilen referans değer ile fazla sayıda test sonuçlarından elde edilen ortalama değer birbirine yakınlığıdır. Gerçek değer çok nadir bilinir veya kimyasal analizler ile belirlenebilir. Doğruluk, kesinlik ve gerçeklik olarak iki konuya ayrılmaktadır (Tiryaki, 2017).

2.1.4. Kesinlik (Precision)

Kesinlik, ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığıdır ve ölçüm sonuçlarının ortalama değer etrafındaki dağılımını gösterir. Tekrar üretilebilirlik ve tekrarlanabilirlik olmak üzere iki konuya ayrılmaktadır. Standart sapma (SD) veya varyasyon katsayısı (CV, RSD) ile ifade edilir ve rastgele hatalardan etkilenir. İyi çalışma teknikleri (Good Laboratory Practices, GLP) ile küçültülebilir fakat tamamen elimine edilemez (Anonim, 2018).

Tekrar üretilebilirlik (Reproducibility-r)

Farklı laboratuvarlarda ortak yapılan çalışmaların sonuçlarının birbirine yakınlığıdır. Farklı laboratuvar, farklı ekipmanlar ile farklı analizciler tarafından yapılan analizin sonuçlarının karşılaştırılmasıdır. Her bir konsantrasyon değeri için ayrı olarak analizde görev alan tüm yetkililer ve farklı zamanlarda gerçekleştirilen geri alım çalışması sonucuna göre %RSD değeri hesaplanır. Ayrıca $RSD \leq \%20$ koşuluna uygun olup olmadığına bakılır (Anonim, 2018).

Tekrarlanabilirlik (Repeatability-r)

Bir metodun aynı laboratuvarında, aynı yöntemi kullanarak, aynı koşullar uygulanarak, aynı kişi tarafından kısa zamanda, aynı veya benzer matrislerde elde edilen ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığıdır (Anonim, 2018). SD, RSD veya %RSD ile ifade edilir.

Tablo 1

Spike seviyesine veya pestisit konsantrasyonuna göre geri alım ve RSD limitleri

Konsantrasyon sınırı µg/kg	CV% (RSD%)	Geri alım limitleri, %
>1	35	50-120
> 1 ≤ 10	30	60-120
> 10 ≤ 100	20	70-120
> 100 ≤ 1000	15	70-110
> 1000	10	70-110

Kaynak: *Anonymous, 1999; SANCO, 2004*

Tablo 1’de görüleceği üzere geri alım sınırları, AB SANCO 2004 ve 2006 dökümanında numunelerdeki pestisit miktarına ya da spike düzeylerine göre açıklanmıştır. Ancak 2007 yılında yayınlanan SANCO 2007 ve sonrasında yayınlanan SANCO/SANTE dökümanlarına göre sınır RSD ≤ %20 ile %60-140 geri alım değeri tek bir limit olarak kabul edilmiştir (SANTE, 2021).

2.1.5. Geri Alım (Recovery)

Metot geçerliliği parametrelerinden en fazla kullanılanı geri alım çalışmasıdır. Herhangi bir analitin geri alımı, fortifikasyon ve gerekli analiz işlemlerinin yapılması ile elde edilir. Analiz kapsamında analit içermeyen numune içine fortifikasyon solüsyonu eklenir. SANTE/11312/2021 dökümanına göre 1 x LOQ seviyesinde 5 tekrar ve 10 x LOQ seviyesinde 5 tekrar olmak üzere analiz en az iki fortifikasyon seviyesinde yapılmalıdır (SANTE, 2021). Geri alım sınırları önceleri örneklerdeki analitin miktarına ve fortifikasyon seviyelerine bağlı olarak SANCO/10476/2003 (SANCO,2004) ve SANCO/10232/2006 (SANCO, 2006) dokümanlarında açıklanmıştır.

2.1.6. Dedeksiyon Limiti (Limit of Detection, LOD)

Pestisit kalıntı analizlerinde dedeksiyon limiti de en önemli parametrelerden biridir. Bir örnekte herhangi bir analitin varlığı tespit edilebildiği fakat belirli miktarının ölçülemediği minimum pestisit konsantrasyonudur. Ölçüldüğünde mutlak bir değer

verilebilecek parametrelerde tespit limiti bulunmamaktadır. Analiz sonucu biriminin mg/kg olarak kullanılması gerekir. Pestisit kalıntı analizlerinde yaygın olarak kullanılan LOD hesaplama şekline bakarsak blank örnek ($n \geq 20$) okumalarının standart sapmasının (s) 3 ile çarpılması ile bulunur (Tiryaki, 2017). LOD hesaplaması Denklem 2.1’de verilmiştir.

$$\text{LOD} = 3*s \text{ (mg/kg)} \quad (2.1)$$

2.1.7. Hesap Limiti (Limit of Quantification, LOQ)

Tüm metot prosedürü ile cihaz tarafından tespit edilebilen en düşük örnek konsantrasyonudur. LOQ seviyesinde fortifikasyon yaparak geri alım çalışmaları yapılmalıdır. En az konsantrasyon değeri olarak LOQ esas alınmalıdır. Biriminin mg/kg olarak kullanılması gerekmektedir. İlave olarak hangi pestisitle çalışılırsa çalışılsın mutlaka $\text{LOQ} \leq \text{MRL}$ olmalıdır. Eğer $\text{LOQ} > \text{MRL}$ olursa o metot ile çalışılmaz. Başka metot aranmalıdır. LOQ’nun hesaplama denklemleri Denklem 2.2’de verilmiştir (Anonim, 2018).

$$\text{RSD} = \frac{\text{SD}}{\text{ORTALAMA}} \times 100 \quad 10 = \frac{\text{SD}}{\text{LOQ}} \times 100 \quad 0,1 = \frac{\text{SD}}{\text{LOQ}} \quad \text{LOQ} = 10 \text{ SD} \quad (2.2)$$

2.1.8. Doğrusallık (Linearity)

Yöntemin, pestisit yoğunluğu ile orantılı test sonuçlarını elde etme yeteneğidir. Analit ile doğrusal tepki olduğu, analitin konsantrasyonunun $\pm \%20$ sınırlarında gösterilmelidir. En az 3 konsantrasyon 2 tekrarlı olarak denenmelidir. Genellikle ekipmanın lineer sınırları (range) ile ilgilidir. Ancak genellikle cihazınkinden azdır, çünkü örnek hazırlarken ve işleme sürecinde pestisit kaybolabilir. Doğrusallık regresyon doğrusunun eğiminin varyansı ile belirtilir. Doğrusal eğri, kesişim, eğim, denklem ve korelasyon katsayısı olarak sonuçlar ortaya çıkmalıdır (Tiryaki, 2017)

Uluslararası Harmonizasyon Konferansı’na (International Conference on Harmonisation, ICH) göre bu sınır $\%70-130$ arasında olmalıdır. Fakat hedefe ve amaca göre değişiklik gösterebilmektedir.

2.2. Metot Geçerliliği ile İlgili Yapılmış Benzer Çalışmalar

Öztekin ve Başoğlu (2007) tarafından yapılan şeftali nektarı işleme teknolojisi basamaklarında diazinon kalıntısı çalışmasında performans kriterleri diazinonun geri alım oranlarının belirlenmesi ile yapılmıştır. İlaçsız numuneye 100 µg/kg diazinon fortifikasyon solüsyonu ilave edilerek 6 tekrarlı olarak analizi yapılmıştır ve sonuçlar metodun geçerliliğini doğrulamıştır. Diazinonun % geri alım faktörü ve %RSD değeri hesaplanmıştır. Geri kazanım oranları şeftalide %101,36 ± 0,93 ve %RSD 0,92 şeftali suyunda ise %86,22 ± 2,29 ve %RSD 2,66 olarak tespit edilmiştir.

Yigit vd., (2012) meyve sebzelerde HPLC (Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi) ile çoklu kalıntı analiz metodu kullanılarak 19 tane pestisit analizi gerçekleştirmiştir. Metot geçerliliği çalışmalarında pestisit içermeyen patlıcan, şeftali, domates, mandalina örnekleri kullanılmış ve sonuçlar kabul edilebilir aralıkta bulunmuştur. Her bir pestisit için LOD ve LOQ hesaplanmıştır. Matris de hazırlanan kalibrasyon grafiklerinden elde edilen korelasyon katsayıları 0,99'dan fazladır. Doğruluk için ortalama geri alımlar %75,39-121,95 arasında, RSD değerleri %20'den düşüktür. Ayrıca kesinlik için hesaplanan %RSD değerleri %10'dan düşüktür. Geliştirilen yöntem kolay ve ekonomiktir, kalıntı izleme programlarında kullanılabilir. Geliştirilen yöntem kolay ve ekonomiktir, kalıntı izleme programlarında kullanılabilir.

Costa vd., (2014) QuEChERS yöntemini kullanılarak konserve ve taze şeftalide pestisit kalıntı analizi yapmışlardır. Ekstraksiyon ve GC-MS ile analizler gerçekleştirilmiştir. Önerilen yöntemin doğrulanması gerçekleştirilmiştir. LOQ seviyeleri 1-10 µg/kg aralığında tespit edilebilirlik limitlerine sahip olup, tüm analitik eğriler 0,99'dan yüksek korelasyon katsayısına (r) sahiptir. Geri kazanım değerleri %69-125 olup, RSD değerleri ise %20'den düşük bulunmuştur. Kabul edilebilir geri kazanım değerleri taze şeftaliler kullanılarak gösterilmiştir. Yöntemin uygulanabilirliği doğrulanmış ve örneklerde tebuconazole ve dimethoate kalıntıları tespit edilmiştir.

Cámara vd., (2020) konserve kayısılarında, şeftali ve portakal suyunda belirlenen 16 pestisit kalıntısının giderilmesinde endüstriyel işlemenin etkilerini araştırmıştır. Çalışma QuEChERS metodu ile gerçekleştirilmiş, kromatografik analizler için LC-MS/MS cihazı kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrileri doğrusaldır ($R^2 > 0,999$). Geri kazanım değerleri %87-

115 olarak belirlenmiştir. İşleme faktörü 0.6'nın altındadır. Çalışmaya göre işlemler kalıntı seviyelerini önemli ölçüde azaltmıştır. 16 adet pestisit yıkama, kesme, sıkma ve sıcak uygulama işlemleri sonucunda yoğun ölçüde kayıp söz konusudur. Konserve gıdalarda risk katsayısı 100'ün altında olduğundan tüketici açısından potansiyel riski ihmal edilebilir düzeyde bulunmuştur.

Zhang vd., (2021) tarafından Çin'in Şanghai şehrinde 260 adet yerel meyve çeşitlerinde 284 adet pestisit kalıntısı araştırılmıştır. Meyve numuneleri önceden UPLC-QTOF/MS ile analiz edilmiş ve pestisit içermeyen numune fortifikasyon çözeltisinde kullanılmıştır. Yöntemin doğrulama parametreleri olan doğrusalılık, LOD, LOQ, geri alım ve RSD değerleri belirlenmiştir. Analitler için iyi doğrusalılık gözlenmiş, LOD ve LOQ değerleri ise değişkenlik göstermiştir. Geri kazanım ve RSD değerleri çoğunlukla kabul edilebilir aralıkta bulunmuştur. Matris etkisi çoğunlukla kabul edilebilir düzeyde gözlenmiştir. Sonuç olarak, bu yöntem kullanılarak meyve örneklerinde geniş bir pestisit yelpazesi tespiti yapılabilmekte ve matris etkisi kontrol edilebilmektedir.

Dülger ve Tiryaki (2022) Çanakkale pazarlarından alınan şeftali ve nektarin örneklerinde boscalid, chlorpyrifos ve tebuconazole etken maddelerinde pestisit kalıntı analizi gerçekleştirilmiştir. Üç pestisit 0,1 x MRL, 1,0 X MRL ve 10,0 X MRL seviyelerinde QuEChERS metodunun doğrulanması amaçlanmıştır. Numunelerin analizi LC-MS/MS cihazında gerçekleştirilmiştir. Üç pestisit de tespit sınırı MRL'nin altında bulunmuştur. Şeftali için geri alım oranları; boscalid için %122,25 (RSD= %12,14, n=25), chlorpyrifos için %108,36 (RSD= %18,81, n=25) ve tebuconazole için %109,90 (RSD= %19,00, n=25)'dir. Şeftali için toplam geri alım oranı %113,25 olarak bulunmuştur (RSD= %17,33, n=75). Nektarin için geri alım oranları; boscalid için %124,45 (RSD= %4,66, n=27), chlorpyrifos için %108,11 (RSD= %11,33, n=27)ve tebuconazole için %109,94 (RSD= %11,83, n=27) olarak belirlenmiştir. Nektarin için toplam geri alım oranı %113,61'dir (RSD= %11,44, n=81). Metodun geçerliliği için, geri alım sınırları ve tekrarlanabilirlik gerekli sınırlar içerisinde. Kalibrasyon eğrileri doğrusal ($R^2 \geq 0,999$) olarak bulunmuştur. Bu çalışma tüm metod doğrulama kriterlerini karşılamaktadır.

2.3. Pestisit Kalıntıları ile İlgili Yapılmış Benzer Çalışmalar

Ersoy vd., (2011) Konya’da pazar ve marketlerden toplanan domates, biber ve patlıcan numunelerinde 203 adet etken maddenin kalıntı analizini gerçekleştirmişlerdir. Kalıntı analizleri LC-MS/MS ve GC-MS’de yapılmıştır. Araştırmanın sonuçlarında bir domates numunesinde yasaklı ve TGK tolerans değeri 10,0 µg/kg olan oxamyl, TGK tolerans değerinin yaklaşık 7 katı olarak bulunmuştur. Bir biber numunesinde 112,0 µg/kg ethion ve 75,0 µg/kg triazophos, başka bir biber numunesinde ise TGK tolerans değeri üzerinde 120 µg/kg benomyl-carbendazim bulunmuştur. 10 adet patlıcan örneğinde yasaklı olan oxamyl MRL’nin yaklaşık 11 katı, 3 patlıcan örneğine de imidacloprid TGK tolerans değerinin üzerinde bulunmuştur.

Görmez vd., (2016) 7 ilde (Afyon, Konya, Çanakkale, Denizli, Isparta, İzmir ve Bursa) kiraz meyvesinin ana zararlısı Kiraz Sineği [*Rhagoletis cerasi* L. (Diptera: Tephritidae)]’ne uygulanan pestisitlerin kalıntı analizini gerçekleştirmiştir. 3238 adet örneğin EN 15662 QuEChERS yöntemi ile analiz edilip, LC-MS/MS ve GC-MS/MS’te analizi yapılmıştır. Numunelerin 213 tanesi Avrupa Birliği ihracatı için uygun bulunmamıştır.

Kaya ve Tuna (2018) tarafından İzmir ilindeki halk pazarlarından 42 adet meyve ve sebzede pestisit kalıntı analizi gerçekleştirilmiştir. Örnekler QuEChERS ile analiz edilmiş, LC-MS/MS ve GC/MS’de kromatografik analize tabii tutulmuştur. Sonuçlar TGK ve MRL’ye göre değerlendirilmiştir. Sonuçlara göre asma yaprağında fungusit olan boscalid ve dimethomorph, portakalda insektisit olan fenvalarate ve esfenvalarate, limonda ise insektisit olan chlorpyrifos, cypermethrin ve pyriproxyfen etken maddelerine yüksek düzeyde rastlanmıştır. 42 adet örneğin 35 adedi limit değerinin altında bulunmuştur.

Polat ve Tiryaki (2018) tarafından Çanakkale ili Dardanos, Dümrek ve Çıplak köyülerinden pestisit kalıntısı araştırması amacıyla domates örnekleme yapılmıştır. Analizde QuEChERS metodu kullanılmış, kromatografik analizler LC-MS/MS cihazında yapılmıştır. Sonuçlara göre MRL düzeyini aşan örnek olmamıştır. Sadece chlorpyrifos-methyl, fenamidone, propamocarb ve pyrimethanil LOQ’nun üzerinde bulunmuştur.

Dülger ve Tiryaki (2021) Çanakkale Cuma pazarından 12 hafta boyunca 5 ayrı tezgâhtan alınan şeftali ve nektarin örnekleri boscalid, chlorpyrifos ve tebuconazole etken maddeleri kalıntı açısından araştırmıştır. Bu pestisitler MRL değerini aşmamıştır. Bu bulgular şeftali ve nektarin tüketiminde 3 pestisit herhangi bir sağlık riski oluşturmadığını göstermiştir.

Soydan vd., (2021) Ege Bölgesi'nde 16 farklı meyve ve sebze çeşidinden toplam 3044 örnek pestisit kalıntısı yönünden incelemiştir. Sonuç olarak 64 farklı pestisit kalıntısı tespit edilmiş ve örneklerin 354'ü yani % 11,6'sı MRL'den yüksek bulunmuştur. Toplam numuneler arasında yüksek MRL seviyesine sahip numune sayısı; 74 adet chlorpyrifos, 145 adet azoxystrobin, 112 adet triadimenol, 103 adet carbendazim, 98 adet chlorpyrifos, 94 adet pyrimethanil, 90 adet cyprodinil, 76 adet fludioxonil, 75 adet indoxacarb, 66 imidacloprid ve 60 adet boscalid'dir.

Choubbane vd., (2022) Fas'ın Souss Massa bölgesindeki yerel pazarlarda farklı ürünlerden alınan numuneleri pestisit kalıntısı açısından incelemiştir. 202 farklı pestisite ait numunelerin analizi QuEChERS yöntemiyle LC-MS/MS cihazında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin %69'unun MRL değerlerini aşmadığı tespit edilmiştir. En sık rastlanan pestisitler acetamiprid, acibenzolar-s-methyl, abamectin, azoxystrobin, bifenazate olmuştur.

Osaili vd., (2022) tarafından Dubai limanlarından alınan 4513 taze meyve örneği pestisit kalıntısı açısından incelenmiştir. GC-MS/MS ve LC-MS/MS kullanılarak 81 adet kalıntıya rastlanmıştır. Örneklerin % 26,8'i MRL'in üzerinde bulunmuştur. En sık tespit edilen pestisitler chlorpyrifos, carbendazim, cypermethrin ve azoxystrobin'dir.

Kanbolat vd., (2023) tarafından yapılan çalışmada Tokat ilinde bazı meyvelerde pestisit kalıntılarının belirlenmiştir. QuEChERS metodu kullanılmış analizler LC-MS/MS kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Avrupa Birliği maksimum kalıntı limitlerine göre değerlendirilmiştir. Test edilen örneklerde bulunan kalıntıların %37,7'si EU-MRL'den daha düşük, %32,1'i EU-MRL değerlerinin üzerinde bulunmuştur. Kalıntı seviyeleri elmalarda diflubenzuron; kirazlarda permethrin; elmalarda, şeftalilerde ve armutlarda dimethoate kalıntısı AB-MRL'den daha yüksek bulunmuştur.

2.4. Risk Değerlendirme Çalışmaları

Gıda güvenliği, gıdaların sağlığa uygun bir şekilde üretilmesi, işlenmesi, depolanması ve tüketildiğinde tüketicilere zarar vermemesi anlamına gelmektedir. Tüketim alışkanlıkları, sürekli artan nüfus, yeni üretim teknolojileri, gıda üretiminde meydana gelen problemlerden (hastalık, zararlı vb.) kaynaklı mevcut tehlikeler değişmekte ve yeniden ortaya çıkabilmektedir. Yirminci yüzyılın son 10 yılında gıdaların tehlike maruziyeti daha da artmış, gıda güvenliği sistemleri sorgulanmaya başlamıştır. Modern gıda güvenliği sistemlerinde olduğu gibi koruyucu yaklaşım ile sorumluluk, üretici, devlet ve tüketici arasında paylaştırılmalı bilimsel bir bakış açısı sağlanarak üretimin kontrolü bütünsel bir kontrol mekanizması ve risk analizi ile öncelikleri belirlenmiş sistem olmalıdır. (FAO/WHO, 1995; FAO/WHO, 2003).

Risk analizi; gıda ile ilişkisi olan tehlikeler hakkında bilimsel bilgilerin sistemli ve şeffaf şekilde toplanması, analiz edilmesi ve değerlendirilmesini amaçlar ve çeşitli alternatiflerden en iyisini seçerek uygular (Çopuroğlu, vd., 2015). Risk değerlendirmesi, bilimsel olarak tehlikenin açıklanması, niteliklerinin belirlenmesi, maruziyetin değerlendirilmesi ve risk unsurlarının belirlenmesini kapsamaktadır. Bu sayede standartlara uygun, üretimden tüketime gıda güvenliği sağlanmış, gıdalarda bulunabilecek tehlike ajanları kabul edilebilir seviyeye düşürülmüş veya tamamen yok edilmiştir.

Pestisitlere günlük maruziyet tahminleri ve tüketici risk değerlendirmeleri için Birleşmiş Milletler (United Nations) Gıda ve Tarım Örgütü (Food and Agriculture Organization, FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization, WHO) gıda güvenliğinde risk analizi konusunda rehber kuruluş olmuşlar, risk analizi prensiplerini hayata geçirebilmek için bağımsız olan Codex Alimentarius Commission (CAC)'u kurmuşlardır. Bunu takiben Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (European Food Safety Authority, EFSA)'da besin zincirindeki riskleri değerlendirme amacıyla kurulmuştur (Atabey, vd., 2019)

FAO/WHO risk değerlendirmesinde ulusal tahmini günlük alım (National Estimated Daily Intake, NEDI) ve ulusal tahmini kısa süreli alım (National Estimate of Short-Term Intake, NESTI) hesaplamaları yapılır. EFSA tarafından pestisitlerle ilgili

değerlendirmelerinde ve maksimum kalıntı seviyelerinde pestisit kalıntılarına maruziyeti tahmin etmek için Pestisit Kalıntı Alım Modeli (Pesticide Residue Intake Model, PRIMo) adlı hesaplama modeli kullanılır. Bu model AB üyesi tüketicilerin ithal ürün toleranslarına odaklıdır. Tüketicilerin akut ve kronik maruziyetini değerlendirmek için uluslararası kabul görmüş risk değerlendirme yöntemlerini kullanmaktadır. Uluslararası kısa süreli alım ARfD değerinin %'si akut risk değerlendirmesi için, uluslararası tahmini günlük alım (International Estimated Daily Intake, IEDI) ADI değerinin %'si kronik risk değerlendirmesi için kullanılmaktadır (Malhat vd., 2021).

Risk değerlendirmesi için 4 farklı yaklaşım vardır;

(1) Risk katsayısı (Risk Quotient, RQ) NEDI değerinin ADI değerine oranıyla hesaplanmaktadır (Denklem 2.3) (Tang, vd.,2021).

$$NEDI = \{\sum(STR Mi x Fi) / bw \quad RQ = \left(\frac{NEDI}{ADI}\right) x 100 \quad (2.3)$$

STRM_i: Kontrollü tarla denemelerinden elde edilen ortalama kalıntı

F_i: Günlük tüketim

bw : Vücut ağırlığı

Eğer RQ>%100 ise gıdanın pestisit içeriği kabul edilemeyecek oranda risk oluşturur.

(2) Monte Carlo Simulation (MCS) metodunda kronik günlük alım (Chronic Daily Intake, CDI) (mg/kg-gün) Denklem 2.4 ile hesaplanmaktadır (Pirsaheb vd., 2019; IRIS, 2010).

$$CDI = \frac{C x IR_i x EF_i x ED_i}{BW_i x AT} \quad (2.4)$$

C : Pestisit konsantrasyonu (mg/l)

IR_i : Sindirme oranı (yetişkinler için 0,452 kg/n-gün, çocuklar için 0,271 kg/n-gün)

EF_i : Maruziyet sıklığı (her iki grup için 350 gün/yıl)

ED_i : Maruziyet süresi (yetişkinler için 70 yıl, çocuklar için 6 yıl)

BW_i : Vücut ağırlığı (yetişkinler için 70, çocuklar için 20 kg)

AT : Ortalama yaşam süresi (yetişkinler için 25550, çocuklar için 2190 gün)

Sindirim yoluyla hedef tehlike katsayısı (Target Hazard Quotient, THQ) Denklem 2.5 ile hesaplanmaktadır.

$$THQ = \frac{CDI}{RfD} \quad (2.5)$$

RfD : Pestisit oral yolla maruziyet referans dozu (mg/kg-gün)

Eğer $THQ \geq 1$ ise olumsuz etki görülebilmektedir.

(3) $HQ \leq 1$ ise muhtemelen olumsuz etkiler oluşmaz, tehlike yok sayılabilir. Eğer $HI > 1$ ise sağlık riski vardır kabul edilemez. HI (Hazard index, tehlike indeksi) aktif maddelerin tehlike katsayılarının toplamıdır (Soydan, vd., 2021).

(4) $NEDI < 100$ ise kronik maruziyet seviyesi düşük demektir (WHO, 1997).

Türkiye’de Risk Analizi

Gıda güvenliği konusunda en büyük yaptırım Brüksel’de 30 Haziran 2010 yılında 9. Türkiye-AB Katılım Konferansında müzakereye açılan ‘‘Gıda güvenliği, Veterinerlik ve Bitki Sağlığı’’ başlıklı Fasıllık 12’dir. Fasıllık 12 içerisinde ulusal seviyede gıda mevzuatına temel oluşturacak 178/2002 EC sayılı AB mevzuatına bağlı ülkemizde 5996 sayılı Veteriner Hizmetleri, Bitki Sağlığı, Gıda ve Yem Kanunu 2010 tarihinde uygulanmaya başlanmıştır. Bu kanunun en önemli yeniliklerden biri gıda zinciri ve yem ile ilgili işlemler risk analizine dayandırılmalıdır (Atabey vd., 2019). Türkiye bu sayede kendine AB standartlarına uyum sağlayacak yeni bir atılım gerçekleştirmiştir. Kanun uygulama sürecinde gıda mevzuatına giren önemli kavramlardan biri risk analizidir. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı bu konuda bilimsel esaslara dayalı risk değerlendirmesi yapmak için Risk Değerlendirmesi Daire Başkanlığı’nı kurmuştur (Anonim, 2010; Anonim, 2011). Ancak risk değerlendirmesi ve risk yönetimi birbirinden ayrı olarak yürütülmesi gereken konulardır. Türkiye’de EFSA gibi yönetim ve değerlendirmenin ayrı yürütüldüğü bir kurum henüz kurulmamıştır. Bununla birlikte EFSA’nın yürüttüğü faaliyetlere dahil olarak ileride risk değerlendirmesinde

bağımsız bilimsel tavsiye sunan bir kuruluş olma yolunda çalışmalar devam etmektedir. Kurumun kurulmasıyla birlikte Türkiye gıda güvenilirliğinde iyi noktalara gelecektir (Çopuroğlu, 2015).

Dülger ve Tiryaki (2021) tarafından yürütülen bir çalışmada şeftali ve nektarinde rastlanan pestisit kalıntılarının değerlendirmesi konusunda yapılan risk değerlendirmesinde boscalid için nektarinde 124, şeftali için 121; tebuconazole için nektarin için 99, şeftali için de 128 kalıntı verisi elde edilmiştir. Günlük meyve tüketimi, ortalama pestisit kalıntıları verilerinden pestisit riski %ADI olarak boscalid etken maddesinde nektarin için 0,374, şeftali için 0,065; tebuconazole için nektarin için 0,006, şeftali için 0,017 olarak bulunmuştur. Çalışmadaki veriler ve WHO (1997) yaklaşımı ile yapılan hesaplamalar sonucunda Çanakkale’de pazarlardan alınan şeftali ve nektarinde bahsedilen pestisitler için herhangi bir maruziyet riski yoktur ve herhangi bir sağlık riski söz konusu olmadığını bildirmiştir.

Balkan ve Yılmaz (2023) Antalya’da yetiştirilen narlarda pestisit kalıntı analizi ve risk değerlendirmesi çalışması gerçekleştirmiştir. Toplam 54 adet nar numunesi LC-MS/MS cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. 10 adet nar numunesi Avrupa Birliği Maksimum Kalıntı Limitlerinin (EU-MRLs) üzerinde pestisit kalıntıları içermiştir. Bu örneklerin ikisinde buprofezin ve tebuconazole, üçünde acetamiprid, üçünde tebuconazole, ikisinde deltamethrin ve bir örnekte chlorpyrifos tespit edilmiştir. Risk değerlendirmesinde, tüketiciler için chlorpyrifos akut risk değerlendirmesinde yüksek (2.2631) risk, kronik risk değerlendirmesinde ise bir değer ile yüksek (11.3155) risk taşır. Deltamethrinin kronik riski sınır değerine (0,9501) yakındır.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Etken Maddeler

Toplam 377 aktif madde ile çalışılmış ve sadece LOQ değerlerinin üzerinde kalıntısı bulunan aktif maddeler değerlendirilmiştir. Aktif maddeler Çanakkale İl Gıda Kontrol Müdürlüğü'nden temin edilmiştir.

Tablo 2

LOQ değeri üzerinde kalıntısı bulunan fungusitler

Aktif madde	Grubu	Zararlı Organizma	Ruhsatlı BKÜ
Boscalid	Carboxamide Anilide Pyridine	Çiçek Monilyası (<i>Monilinia laxa</i>) Şeftali Küllemesi (<i>Shaerotheca pannosa</i> var. <i>persicae</i>)	Bellis (İthal) Mathias (İmal) Fertilitatis WG (İmal) Solemnity (İmal) De Jalokin (İmal) Kudos 38 WG (İmal) Soria WG (İmal) Efdal Singil WG (İmal) Bellum (İmal) Collis SC (İthal) Article (İmal) Gustavo SC (İmal) Carius SC (İmal) Chief SC (İmal)
Bupirimate	Pyrimidine	Şeftali Küllemesi (<i>Shaerotheca pannosa</i> var. <i>persicae</i>)	Parrot EC (İmal)
Carbendazim	Benzimidazole Carbamate	YASAKLI (Kullanımının sonlandırılma tarihi 01.01.2018)	
Cyflufenamid	Amide	Şeftali Küllemesi (<i>Shaerotheca pannosa</i> var. <i>persicae</i>)	Ritreap %5 EW (İthal) Chroma 50 (İmal) Mezifol EW (İmal)
Difenoconazole	Conazole	Şeftali Küllemesi (<i>Shaerotheca pannosa</i> var. <i>persicae</i>)	Regev (İthal) Embrelia 140 SC (İthal)
Flusilazole	Triazole Conazole	YASAKLI (Kullanımının sonlandırılma tarihi 30.06.2022)	

Tablo 2'nin devamı

Penconazole	Triazole Conazole	Külleme	Topas 100 EC (İthal) Kumpas 100 EC (İmal) Laris-up (İthal) Pentos 100 EC (İthal)
Tetraconazole	Triazole Conazole	Şeftali Küllemesi (<i>Shaerotherca pannosa</i> var. <i>persicae</i>)	Domark 10 EC (İthal) Klorzon 10 EC (İmal) Datcom (İmal) Chakır 10 EC (İmal)
Thiophanate-methyl	Carbamate	Çiçek Monilyası (<i>Monilinia laxa</i>)	Shartiho WG (İthal) Melytop WP (İthal) Badger 70 WP (İthal) Vapcotop (İthal) Violent 70 WP (İthal) Camada (İmal)
Triadimenol	Triazole Conazole	YASAKLI (Kullanımının sonlandırılma tarihi 30.09.2021)	

Kaynak: PPDB, 2023; BKÜ,2023

Tablo 3

LOQ değeri üzerinde kalıntısı bulunan insektisitler

Aktif madde	Grubu	Zararlı Organizma	Ruhsatlı BKÜ
Abamectin	Avermectin	İki noktalı kırmızıörümcek (<i>Tetranychus urticae</i>)	Endaxy 240 SC (İthal) Etogard (İmal) Abba EW (İmal) Capito (İmal)
Acetamiprid	Neonicotinoid	Doğu meyvegüvesi (<i>Cydia molesta</i>) Şeftali yaprakbiti (<i>Myzus persicae</i>)	Cekat (İthal) Haru (İthal) Coraggio (İmal) No-Fly 20 SP (İmal) Hekplan 20 SP (İmal)
Deltamethrin	Pyrethroid	Akdeniz meyvesineği (<i>Ceratitis capitata</i>)	Denska (İmal)
Dimethoate	Organophosphate	YASAKLI (Kullanımının sonlandırılma tarihi 01.08.2023)	
Etoxazole	-	İki noktalı kırmızıörümcek (<i>Tetranychus urticae</i>)	Zoom (İthal) Etogard (İmal) Eurogold (İmal) Delos (İmal) Rufus (İmal)
Spirodiclofen	Tetronic acid	İki noktalı kırmızıörümcek (<i>Tetranychus urticae</i>)	Edor 240 SC (İthal) Endaxy 240 SC (İthal) Envidor SC 240 (İthal) Aditya (İthal) Fenotan 240 SC (İthal) Raider Süper (İmal)

Tablo 3'ün devamı

Pyriproxyfen	Juvenil hormon	Dut kabuklubiti (<i>Pseudaulacaspis pentagona</i>) San-Jose Kabuklu Biti (<i>Quadraspidiotus perniciosus</i>)	Cliner 20 EC (İthal) Braı (İthal) Porcel 10 EC (İthal) Makmiral100 EC(İmal) Kormail Plus 10 EC (İmal) Admiral 10 EC (İthal) Mandalyn (İmal) Pemena (İmal) Missile (İmal) Asist 10 EC (İmal)
Imidacloprid	Neonicotinoid Guanidine	Tohum ilaçlamasında kullanılmaktadır. Nektarin ve şeftaliye ruhsatı yoktur.	
Novaluron	Benzoylurea	YASAKLI (Kullanımının sonlandırılma tarihi 30.06.2022)	
Omethoate	Organophosphate	YASAKLI (Kullanımının sonlandırılma tarihi 31.08.2012)	
Tetramethrin	Pyrethroid	Çevre Sağlığı ilaçlarında kullanılmaktadır.	
Thiacloprid	Neonicotinoid	YASAKLI (Kullanımının sonlandırılma tarihi 30.06.2022)	

Kaynak: PPDB, 2023; BKÜ,2023

Bu çalışmada LOQ'nun üzerinde kalıntısı olan sadece bir tane herbisit grubundan etken madde bulunmaktadır. Bu etken madde Cycloate'tır. Thiocarbamate ve Carbamate grubundandır. 31.08.2012 yılında kullanımı sonlandırılmıştır.

3.1.2. Kimyasallar

Pestisit etkili madde standartları Dr. Ehrenstorfer GmbH ve Chem Service firmaları tarafından temin edilmiştir. Ekstraksiyon işleminde 6 g susuz magnezyum sülfat (MgSO₄) + 1,5 g susuz sodyum asetat (NaOAC) içerikli hazır QuEChERS ekstraksiyon kiti, Clean-up işleminde ise 1,2 g MgSO₄ + 400 mg primary and secondary amin (PSA, 40 µm partikül büyüklüğü) + 400 mg C₁₈ içerikli hazır QuEChERS clean-up kiti kullanılmıştır. Asetik asit (HAc) ve Asetonitril (MeCN) gibi diğer solventler analitik saflıktadır. Standart solüsyonları 1 µg/ml stok solüsyonları 400 µg/ml seyreltme ile hazırlanmıştır. Matrisli (MC) kalibrasyon solüsyonları (fungisitler için 1-200 pg/µl, insektisitler için 1-1000 pg/µl) MeCN ile

hazırlanmıştır. Fortifikasyon solüsyonları 1 x LOQ seviyesinde 5 tekrarlı ve 10 x LOQ seviyesinde 5 tekrarlı olarak hazırlanmıştır. MC ve miktar tayinleri için temsili elma matrisi kullanılmıştır (CAC, 2003; SANTE, 2021).

3.1.3. Ekipmanlar

Çalışmamızda kullanılan laboratuvar ekipmanları blender (Waring Commercial Blender), hassas terazi (Shimadzu ATX224), vorteks (VELP scientifica), 50 ml'lik falcon tüp ve santrifüj (Hettich EBA 280, 4500 rpm), mikro-otomatik pipet (Microlit CE) ve tek kullanımlık mikropipet ucu, filtre için 0,22 µm şırınga filtre, cam GC viyalleri (Agilent technologies, 1,5 ml), ölçü silindiridir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Örnek Alınması

2022 yılında Çanakkale Cuma Pazarından 15 Haziran - 30 Eylül 2022 tarihlerini kapsayan 14 haftalık süre içerisinde 5 farklı (5 tezgah/hafta) tezgahdan (A, B, C, D, E) alınan Bayramiç Beyazı nektarinleri çalışmanın ana metaryalini oluşturmaktadır. Her hafta 5 ayrı tezgahtan 1'er kilo olmak üzere örnekleme yapılmıştır. 14 hafta/ay * 5 tezgah/örnekleme=70 toplam örnekleme yapılmış ve 70 * 3 AP (Analitik porsiyon) = 210 AP olarak analiz edilmiştir. Her satıcıya bir kod verilmiş olup, her hafta aynı satıcılardan örnek alınmıştır. Kontrol örneği olarak pestisit kalıntısı içermeyen örnekler kullanılmıştır. Toplanan örnekler o gün içerisinde laboratuvara getirilip analize başlanmıştır.

Tablo 4

Örnekleme Formatı (3 AP/tezgah Örnek)

Ürün	Ay				
	Gün	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül
Bayramiç Beyazı Nektarını	7	-	3AP	3AP	3AP
	14	-	3AP	3AP	3AP
	21	3AP*	3AP	3AP	3AP
	28	3AP	3AP	3AP	3AP
Her ay için toplam		6 AP	12 AP	12 AP	12 AP
Genel toplam		42 AP * 5 tezgah = 210 AP			

*AP: Analitik porsiyon (15 g)

3.2.2. Metot Doğrulama (Verification)

Metot doğrulama kalite kontrol prosedürlerinin önemli bir bileşenidir. Metot kullanılmadan önce metodun laboratuvar şartlarında çalışılabilirliği, uygun performans kriterleri ile ispat edilmelidir. Analizlerde QuEChERS yönteminin AOAC 2007.01 versiyonu kullanılmıştır. SANTE kılavuzunda belirtilen doğrusalılık, geri alım, kesinlik ve LOQ kriterlerine göre doğrulanmıştır. Fortifikasyon çalışması için 377 aktif maddenin stok çözeltileri toluen ile hazırlanmıştır. Çalışma standart çözeltileri (1 µg/ml) 377 aktif madde için hazırlanmış olan stok çözeltilerinden elde edilmiştir. 1 kg Bayramiç Beyazı nektarını blender yardımıyla homojenize edilmiştir. Daha sonra hazırlanan fortifikasyon çözeltilerinden her etkili maddenin 1 x LOQ ve 10 x LOQ fortifikasyon seviyelerine karşılık gelecek şekilde MeCN içerisinde 100 µl fortifikasyon solüsyonu, 15 g homojenize numune üzerine ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 30 sn vortekslelendikten sonra 15 dk pestisit numuneye nüfuz etmesi için beklenmiştir. Her spike seviyesinden 5 farklı analitik porsiyon (AP) analiz edilmiştir. Kalibrasyon sınırları LOQ değerinin üzerinde bulunan 23 adet pestisit için 1-1000 pg/µl sınırlarında doğrusalıdır.

Geri Alım Çalışması (Recovery)

Geri alım çalışmalarında, çalışmada kullanılacak olan etkili maddelerin laboratuvar ortamında geri alım değerlerinin elde edilmesi önemli bir kalite kriteridir. Daha önce pestisite maruz kalmamış Bayramiç Beyazı örneklerine, homojenizasyon işleminden sonra Tablo 5’de gösterilen formata göre pestisitlere (orijinal örneklerde LOQ’nun üzerinde kalıntı bulunan pestisitlerle) 1 x LOQ ve 10 x LOQ düzeylerinde 5 tekrarlı (analitik porsiyon) olarak fortifikasyon yapılmıştır. Her AP’dan 1 GC viyaline örnek alınmıştır. Pestisit miktarlarının geri alım %’leri, bulunan kalıntı miktarının fortifikasyon seviyesi miktarına bölünmesi ile bulunmuştur (Denklem 3.1).

$$\text{Geri alım (\%)} = \frac{\text{Bulunan miktar}(\mu\text{g/kg})}{\text{Spike edilen miktar} (\mu\text{g/kg})} \quad (3.1)$$

Tablo 5

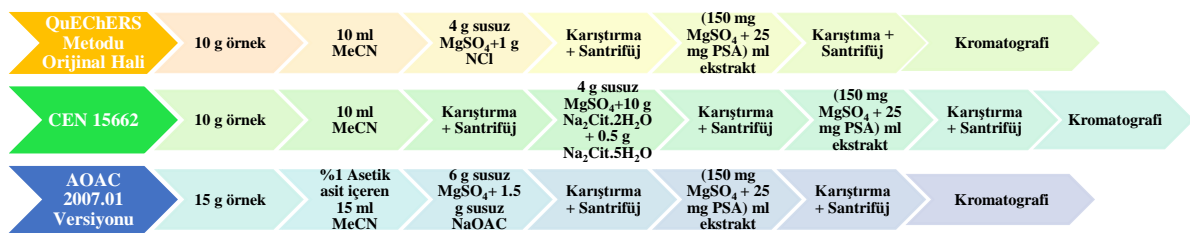
Geri alım çalışmaları için pestisitlerin spike seviyeleri

Fortifikasyon	Kod	Orijinal örneklerde LOQ'nun üzerinde kalıntı bulunan pestisitler
1 X LOQ(*)	F1/1-5	23 adet etkili madde
10 X LOQ	F2/1-5	23 adet etkili madde
KONTROL	F0/1-2	

(*) AB LOQ, µg/kg

3.2.3. Bayramiç Beyazı Örneklerinde Kalıntı Analiz Yöntemi

Pestisit kalıntı analizlerinde en fazla kullanılan yöntem Anastassiades vd., (2003) tarafından geliştirilen QuEChERS metodudur. Bu metot asetonitril ekstraksiyonu ve dispersive-SPE clean-up sistemine dayanan basit, hızlı ve ekonomik bir metottur. Yüksek kalitede sonuçlar verir, analiz basamaklarını aza indirger, tasarruf sağlar ve cam malzemeye çok ihtiyaç duyulmamaktadır (Tiryaki, 2017). Daha sonra yapılan bir çalışmada ürünlerde 200'den fazla pestisit belirlenmesi için QuEChERS yöntemi valide edilmiştir (Lehotay, vd., 2005). Lehotay vd., (2005)'nin ortaya çıkarmış olduğu asetat tamponlama değişikliği "AOAC Official Method 2007.01" resmi metodu ve Anastassiades vd., (2007)'nin ortaya çıkarmış olduğu sitrat tamponlama ise "European Committee for Standardization (CEN) Standard Method EN 15662" resmi metodu olmuştur (Çetinkaya-Açar, 2015).



Şekil 10. QuEChERS orijinal metodu ve işlem akış şeması

Kaynak: Anastassiades vd. 2003; Lehotay vd. 2005; Anastassiades vd. 2007

Bayramiç Beyazı örneklerinde analiz yöntemi olarak QuEChERS-AOAC 2007.01 metodu kullanılmıştır. Analizler homojenizasyon, ekstraksiyon, clean-up ve kromatografi olmak üzere dört aşamadan oluşmaktadır (Şekil 12). Homojenizasyon, ekstraksiyon ve clean-up aşamaları Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi-Ziraat Fakültesi- Bitki Koruma

Bölümü Pestisit Kalıntı Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Kromatografik analizler ise Çanakkale İl Gıda Kontrol Laboratuvar Müdürlüğü'nde gerçekleştirilmiştir.

Homojenizasyon

Homojenizasyon aşamasında laboratuvara getirilen örnekler laboratuvara getirilip aynı gün içerisinde analize başlanmıştır. Her tezgahtan 1'er kilo örnek ayrı ayrı blenderda homojenize edilip püre kıvamına getirilmiştir.

Ekstraksiyon

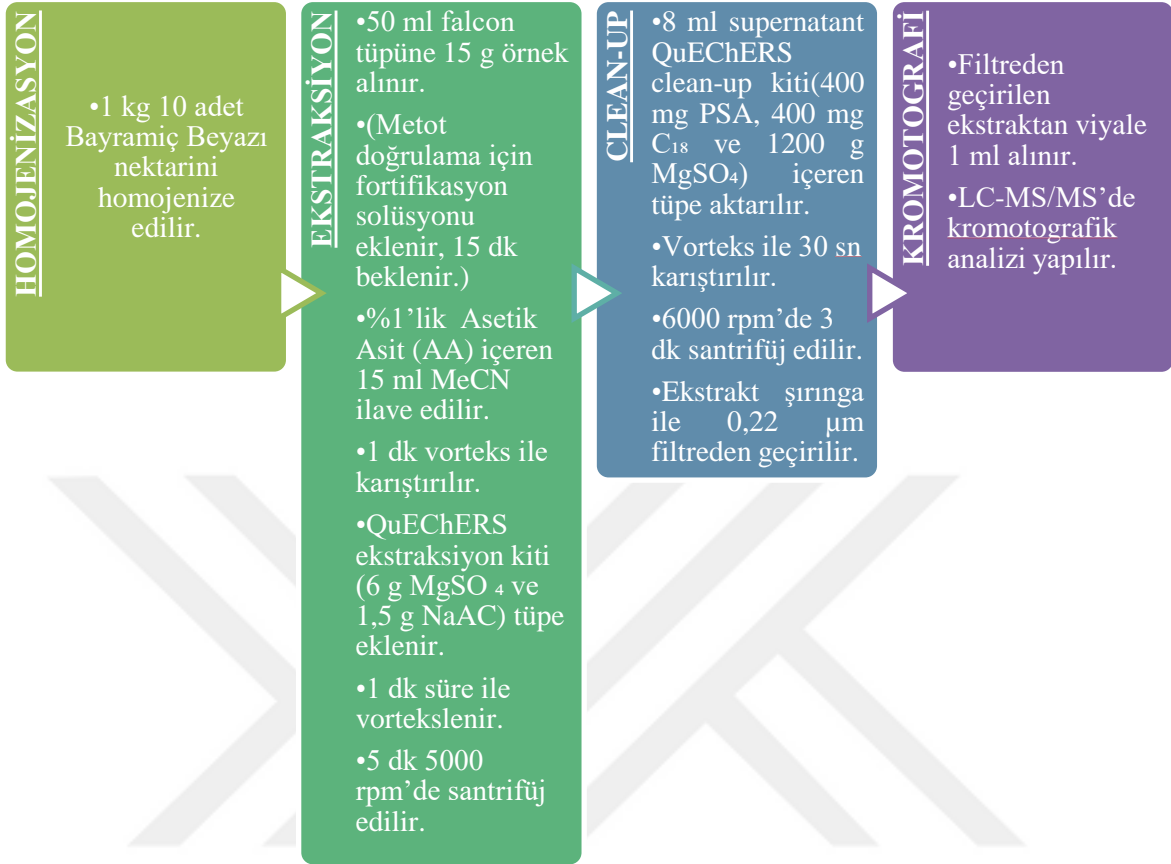
QuEChERS metodunun ekstraksiyon aşamasında 50 ml'lik falcon tüpüne blenderda homojenize edilen örnekten 15 g tartılır. Üzerine %1'lik Asetik Asit (AA) içeren 15 ml Asetonitril (MeCN) eklenir. 1 dakika boyunca vortekslenir. Üzerine hazır QuEChERS ekstraksiyon kiti [6 gram MgSO₄ (Magnezyum sülfat) ve 1,5 g NaAC (Sodyum asetat)] tüpe eklenir. Tekrar 1 dakika vortekslenir. Sonrasında santrifüj cihazında 5 dakika 5000 rpm'de santrifüj edilir.

Clean-up

Santrifüj cihazından alınan falcon tüpten 8 ml supernatant QuEChERS clean-up kiti (400 mg PSA, 400 mg C₁₈ ve 1200 g MgSO₄) içeren tüpe alınır. 30 saniye vorteks ile karıştırılır. 6000 rpm'de 3 dk santrifüj edilir. Ekstrakt 5 ml'lik şırıngaya alınır. Şırıngaya alınan ekstrakt, 0,22 µm filtreden geçirilir. 1,5 ml'lik cam GC viyale alınır. Kromatografi cihazında analize hazır hale gelir.

Kromatografi

Kromatografik analizler LC-MS/MS (Waters I Class Plus UPLC + Xevo TQ-S micro MS Detector; ESI + mode) cihazına bağlanmış Acquity UPLC BEH C₁₈ kolonu (1,7 µm, 2,1 x 100 mm) sisteminde ile gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon hacmi 1 µl, akış hızı 0,35 ml/dk ve toplam koşum süresi 15 dakikadır. Gradyent program olarak metanol içinde 10 mM NH₄CH₃CO₂ (B), su içinde (pH= 5) 10 mM NH₄CH₃CO₂ (A) kullanılmıştır.



Şekil 11. QuEChERS-AOAC Official Method 2007.01 yönteminin analitik basamakları

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü Pestisit Kalıntı Laboratuvarında gerçekleştirdiğimiz çalışmamızın analiz basamakları ile ilgili görseller Şekil 12'de verilmiştir.





(d)



(e)



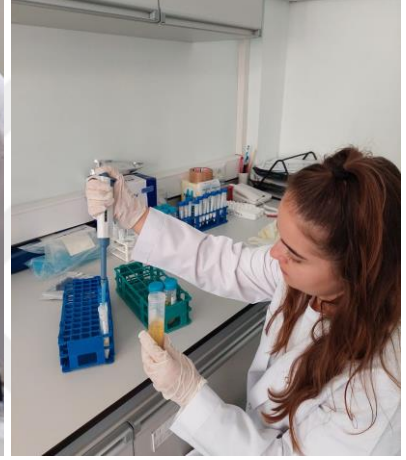
(f)



(g)



(h)



(i)



(i)



(j)



(k)

Şekil 12. Pazardan örnek alma (a), örnekleri doğrama (b), homojenizasyon (c), örnek tartımı (d), tüpe %1'lik AA içeren MeCN ilavesi (e), QuEChERS ekstraksiyon kiti ilavesi (f), santrifüj (g) ve (i), ekstraksiyon aşaması biten örnek (h), clean-up tüpüne ekstrakt aktarımı (i), ekstraktın filtreden geçirilmesi (j), GC viyale alınmış analize hazır örnek (k)

3.2.4. Bayramiç Beyazı Örneklerinde Kalıntı Analiz Değerlendirmesi

Bu çalışmada 14 hafta boyunca 5 tezgahtan alınan 70 örnek, 3 tekerrürlü olmak üzere toplam 210 analitik porsiyon analiz edilmiştir. Değerlendirmeler her etkili madde için, hafta ve tezgah temelinde yapılmıştır. EU-MRL limitlerine göre değerlendirilmiştir.

3.2.5. Pestisitlerin Risk Değerlendirme Yöntemi

Pestisitlere akut ve kronik maruziyet değerlendirme önceki çalışmalar doğrultusunda yapılmıştır (Soydan, vd., 2021). Türkiye’de günlük kişi başı nektarin tüketimi 0,02 kg, yıllık 7,3 kg’dır (TUİK,2023a). Vücut ağırlığı yetişkinler için ortalama (va) 60 kg üzerinden hesaplama yapılmıştır (EFSA, 2019; WHO, 2021). Pestisitlerin ADI (mg/kg va/gün) ve ARfD (mg/kg va/gün) değerleri Pestisit Özellikleri Veri Tabanı (Pesticide Properties DataBase)’ndan alınmıştır (PPDB, 2023). Pestisitlerin ADI değerleri kronik, ARfD değerleri ise akut risk değerlendirme hesaplamalarında kullanılmıştır. Kronik değerlendirmelerde EDI (mg/kg va/gün) değeri Denklem 3.2 ile kronik HQ_k değeri Denklem 3.3 ile hesaplanmıştır. Akut değerlendirmelerinde ise ESTI (mg/kg va/gün) değeri Denklem 3.4 ile, akut HQ_a değeri Denklem 3.5 ile hesaplanmıştır (Liu, vd., 2016).

$$EDI, mg/kg va/gün = \frac{Kişibaşı\ günlük\ nektarin\ tüketim, kg/gün \times ortalama\ kalıntı, mg/kg}{Vücut\ ağırlığı\ (va, kg)} \times 100 \quad (3.2)$$

$$HQ_k = \frac{EDI, mg/kg va/gün}{ADI, mg/kg va/gün} \times 100 \quad (3.3)$$

$$ESTI, mg/kg va/gün = \frac{Kişibaşı\ günlük\ nektarin\ tüketim, kg/gün \times maksimum\ kalıntı, mg/kg}{Vücut\ ağırlığı\ (va, kg)} \times 100 \quad (3.4)$$

$$HQ_a = \frac{ESTI, mg/kg va/gün}{ARfD, mg/kg va/gün} \times 100 \quad (3.5)$$

Eğer HQ değeri > 1 ise üründe bulunan pestisit tüketimi insan sağlığında risk teşkil etmektedir. HQ değeri ≤ 1 ise insan sağlığı açısından herhangi bir potansiyel riske rastlanmamıştır.

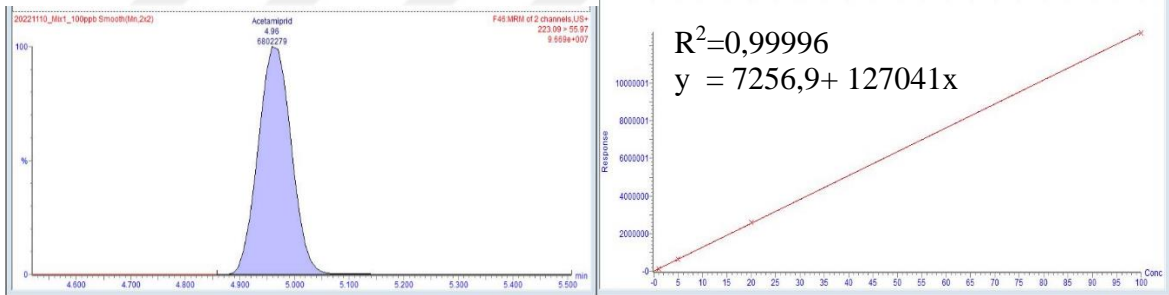
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

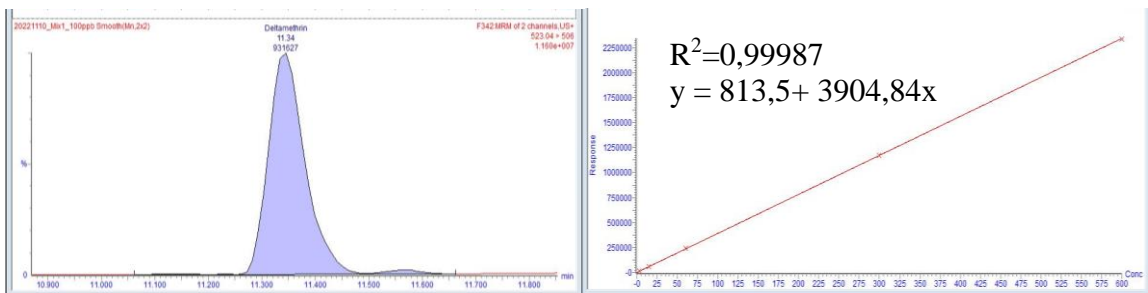
4.1. Metot Doğrulama

4.1.1. Doğrusallık (Linearity)

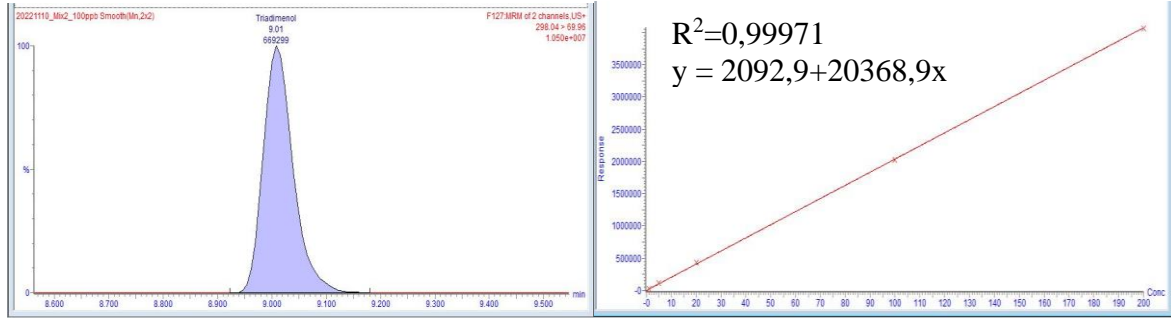
Temsili elma matrisinde 377 aktif madde arasında LOQ'nun üzerinde bulunan acetamiprid, boscalid, bupirimate, carbendazim, cyflufenamid, difenoconazole, dimethoate, etoxazole, flusilazole, imidacloprid, penconazole, pyriproxyfen, tetraconazole, tetramethrin, thiacloprid etken maddeleri için kalibrasyon sınırları 1-100 pg/µl; abamectin için 5-1000 pg/µl; cycloate için 10-1000 pg/µl; deltamethrin için 3-600 pg/µl; novaluron, omethoate, spirodiclofen ve thiophanate-methyl, triadimenol için 1-200 pg/µl aralığında doğrusal olarak bulunmuştur. Tüm pestisitlerin korelasyon katsayısı $R^2 \geq 0,999$ 'dur. Örnek olarak; acetamiprid, deltamethrin, triadimenol aktif maddelerinin kromatogramları, kalibrasyon eğrileri, regresyon denklemi ve korelasyon katsayıları sırasıyla Şekil 13, 14 ve 15'de verilmiştir.



Şekil 13. Acetamiprid etken maddesinin matrisli solüsyonlarda kromatogramı ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 14. Deltamethrin etken maddesinin matrisli solüsyonlarda kromatogramı ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 15. Triadimenol etken maddesinin matrisli solüsyonlarda kromatogramı ve kalibrasyon eğrisi

4.1.2. Kromatografik Tekrarlanabilirlik

23 adet pestisit kalibrasyon aralığı (pg/µl), alıkonma zamanı, tR (dk) ve %RSD değerleri Tablo 6’da verilmiştir.

Tablo 6

Pestisitlerin matrisli çözeltiler içinde kromatografik tekrarlanabilirliğinin değerlendirilmesi

Pestisit	Kalibrasyon aralığı, pg/µl	Alıkonma Zamanı, tR (dk)	RSD, % (n=10)
Abamectin	5-1000	11,55	6,48
Acetamiprid	1-100	4,96	8,22
Boscalid	1-100	8,63	7,94
Bupirimate	1-100	9,43	10,79
Carbendazim	1-100	5,25	9,40
Cycloate	10-1000	10,14	10,51
Cyflufenamid	1-100	9,95	9,90
Deltamethrin	3-600	11,34	7,33
Difenoconazole	1-100	10,12	9,44
Dimethoate	1-100	4,83	13,62
Etozazole	1-100	11,02	8,33
Flusilazole	1-100	9,43	7,69
Imidacloprid	1-100	4,49	5,61
Novaluron	1-200	10,34	8,26
Omethoate	1-200	2,75	6,04
Penconazole	1-100	9,65	6,92
Pyriproxyfen	1-100	10,74	7,20
Spirodiclofen	1-200	11,18	9,51
Tetraconazole	1-100	9,21	14,89
Tetramethrin	1-100	10,54	5,25
Thiacloprid	1-100	5,43	6,44
Thiophanate-methyl	1-200	6,63	10,29
Triadimenol	1-200	9,01	6,24

Metot verifikasyon parametrelerinden biri olan kromatografik tekrarlanabilirliği değerlendirmek için matris solüsyonları kullanılmıştır. Tekraredilebilirlik değerlendirmesi için 10 tekrarlı örnek analizi yapılmıştır ve %RSD belirlenmiştir (Tiryaki, 2017). Pestisitlerin alıkonma zamanı 2,75-11,55 dk arasında değişmiştir. Kalibrasyon sınırları 1-1000 pg/µl, RSD değerleri ise %5,25-14,89 arasındadır.

4.1.3. Hesaplama Limiti (Limit of Quantification, LOQ) ve MRL

LOQ belirtilen metot koşullarında belirlenebilirliği en düşük konsantrasyon olması sebebiyle her durumda MRL' den düşük veya eşit olmalıdır. Çalışmamızda yer alan 23 etken maddenin MRL değerleri, LC-MS/MS'den elde edilen LOQ değerinden daha büyüktür. Etken maddelerin LOQ ve MRL değerleri Tablo 7'da verilmiştir.

Tablo 7

Pestisitlerin LOQ ve MRL değerleri

Pestisit	LOQ, µg/kg	MRL, µg/kg
Abamectin	5	20
Acetamiprid	1	200
Boscalid	1	5000
Bupirimate	1	300
Carbendazim	1	200
Cycloate	10	-
Cyflufenamid	1	60
Deltamethrin	3	150
Difenoconazole	1	500
Dimethoate	1	10
Etoxazole	1	100
Flusilazole	1	10
Imidacloprid	1	10
Novaluron	1	2000
Omethoate	1	10
Penconazole	1	150
Pyriproxyfen	1	500
Spirodiclofen	1	2000
Tetraconazole	1	100
Tetramethrin	1	-
Thiacloprid	1	500
Thiophanate-methyl	1	2000
Triadimenol	1	10

4.1.4. Geri Kazanım ve Kesinlik

Kesinlik, ölçülen miktarın tekrarlanabilirlik derecesini gösterir. Eğer her bir ölçüm serisi ortalamadan az miktarda saparsa, bu ölçüm serilerinin kesinliği yüksektir. Ölçümler arasında büyük sapmalar olmamalıdır (Tiryaki, 2017).

Pestisitlerin 1 x LOQ ve 10 x LOQ seviyesine göre geri alım ve RSD değerleri Tablo 8’de verilmiştir. Tablo 8’de görüldüğü gibi LOQ üzerinde kalıntısı bulunan pestisitler fungisit, insektisit ve herbisit olarak gruplandırılmıştır.

Tablo 8.

“Bayramiç Beyazı” nektarin örnekleri ile iki spike seviyesindeki metot doğrulama çalışmasında pestisitlerin geri alım ve RSD oranları

Etkili Madde	LOQ µg kg ⁻¹	Spike seviyesi								
		1 x LOQ			10 x LOQ			Geri alım,% (Doğruluk parametresi)**	RSD,% (Kesinlik Parametresi)**	
		Bulunan, µg kg ⁻¹	Geri alım, %*	RSD, %*	Bulunan, µg kg ⁻¹	Geri alım, %*	RSD, %*			
Fungisit	Boscalid	1	0,89	89,80	9,16	8,26	82,58	2,78	86,19	7,94
	Bupirimate	1	1,04	104,40	6,86	8,72	87,24	2,67	95,82	10,80
	Carbendazim	1	0,91	90,40	5,40	7,73	77,34	4,02	83,87	9,41
	Cyflufenamid	1	0,97	96,60	5,21	8,15	81,48	3,14	89,04	9,90
	Difenoconazole	1	1,00	100,20	6,71	8,63	86,28	3,28	93,24	9,44
	Flusilazole	1	1,04	104,00	5,40	9,19	91,88	2,22	97,94	7,69
	Penconazole	1	1,11	110,40	9,29	10,58	105,84	2,62	108,12	6,92
	Tetraconazole	1	1,30	131,00	5,40	9,99	99,90	3,24	115,45	14,89
	Thiophanate-M.	1	0,80	79,80	6,35	6,82	68,20	6,66	74,00	10,29
	Triadimenol	1	1,01	100,80	6,92	9,82	98,18	5,91	99,49	6,24
Insektisit	Abamectin	5	4,50	89,40	7,20	41,50	83,05	2,35	86,20	6,50
	Acetamiprid	1	0,80	86,00	6,53	7,70	76,90	5,49	81,50	8,20
	Deltamethrin	3	3,10	104,90	6,05	28,50	94,90	4,65	99,90	7,30
	Dimethoate	1	0,90	93,40	5,89	7,40	73,60	5,50	83,50	13,60
	Etoxazole	1	1,00	99,60	6,49	8,80	87,70	3,13	93,70	8,30
	Imidacloprid	1	0,99	98,20	7,32	9,80	96,80	3,91	97,90	5,60
	Novaluron	1	0,80	77,60	6,08	6,80	68,20	3,27	72,90	8,20
	Omethoate	1	0,90	97,40	5,00	9,10	90,60	4,93	94,00	6,00
	Pyriproxyfen	1	0,90	91,40	6,50	8,30	82,80	3,24	87,10	7,20
	Spirodiclofen	1	1,10	109,80	3,55	9,20	92,50	2,44	101,10	9,50
	Tetramethrin	1	0,80	85,80	6,35	8,20	82,10	2,80	83,90	5,20
	Thiacloprid	1	0,90	99,00	4,68	8,90	89,70	3,16	94,40	6,40
Herbisit	Cycloate	10	7,94	79,42	12,56	71,52	71,52	2,40	75,47	10,50

Geri alım sınırları: %60,3-140,0

Tüm yöntemin geri alımı (accuracy): %91,06 (n=230) RSD = %14,24

*n=5; **n=10

Analiz yönteminin doğruluğu ve kesinliği, geri alım (Q %) ve tekrar edilebilirlik (RSD %) olarak belirtilmektedir (TURKAK, 2023). RSD % değerlerinin hesaplaması Excel programında formüller sekmesi ile Denklem 4.1'e göre otomatik olarak hesaplanmıştır.

$$RSD = (SD/ort)*100 \quad (4.1)$$

SD: 1 x LOQ seviyesinde 5 tekrarlı ve 10 x LOQ seviyesinde 5 tekrarlı olarak bulunan recovery (%) değerlerinin standart sapması

Ort: 1 x LOQ seviyesinde 5 tekrarlı ve 10 x LOQ seviyesinde 5 tekrarlı olarak bulunan değerlerin ortalaması

Bayramiç Beyazı numunelerinden her bir etkili maddenin geri alım veri sayısı 10'dur. Fungisitler için tüm metodun geri alım veri sayısı 100, insektisitler için 120, herbisitler için 10'dur. 230 adet veri mevcuttur. Nektarin numunelerinden fungusitlerin RSD sınırları %2,22 – 9,29, geri alım oranları ise %60,3-140 arasında, insektisitler için RSD sınırları %2,35-7,32, geri alım oranları ise %65,2-115,3 arasında, herbisitler de sadece cycloate etken maddesi için RSD sınırları %2,40-12,56, geri alım oranları ise %68,5-92,6 aralığında bulunmuştur. Analiz aşamalarındaki tüm tekerrürlerin geri alımları Ek Tablo 1 'de verilmiştir.

Tüm metodun geri alım sınırları %60,3-140 aralığında, tüm metodun geri alım ortalaması %91,06 ve RSD %14,24 (n=230) bulunmuştur. Geri alım sınırları SANTE geri alım limitleri içinde ($\%60 \leq Q \leq \%140$) olup RSD değerleri de belirlenen tekrar edilebilirlik sınırından düşük ($\leq \%20$) bulunmuştur (SANTE, 2021). Bu bulgular Bayramiç Beyazı nektarinlerde pestisit kalıntılarının araştırılmasında QuEChERS AOAC 2007.01 yönteminin uygun, hızlı ve doğru sonuç veren bir metot olduğunu göstermektedir.

4.2. Bayramiç Beyazı Nektarin Örneklerinde Bulunan Kalıntılar

Bayramiç Beyazı nektarinde toplam 210 analitik porsiyon (14 hafta x 5 tezgah x 3 analitik porsiyon) analiz edilmiştir ve LOQ'nun üzerinde bulunan 23 adet pestisit değerlendirilmiştir.

Dimethoate, imidacloprid, omethoate, flusilazole ve triadimenol haricinde bulunan pestisit kalıntıları MRL değerlerinin altında bulunmuştur. Örneklerde çok sık rastlanmayan pestisitler Tablo 9’da MRL değerleri ile karşılaştırılarak hafta ve tezgah bazında verilmiştir.

Tablo 9

“Bayramiç Beyazı” nektarinlerde bulunan kalıntılar ve MRL değerleri

Pestisit	Kalıntı<MRL,µg/kg (Hafta/tezgah)	Kalıntı>MRL,µg/kg (Hafta/tezgah)	MRL, µg/kg
Abamectin	6,10 (10.hafta/D tezgahı)	-	20
Dimethoate	1,86 (2.hafta/D tezgahı)	97,80 (2.hafta/A tezgahı)	10
	2,89 (6.hafta/D tezgahı)		
	3,79 (4.hafta/D tezgahı)		
	3,99 (1.hafta/E tezgahı)		
Etoxazole	2,32 (10.hafta/C tezgahı)	-	100
	3,99 (13.hafta/C tezgahı)		
	4,25 (9.hafta/C tezgahı)		
	4,43 (14.hafta/C tezgahı)		
	9,70 (12.hafta/D tezgahı)		
Imidacloprid	4,98 (10.hafta/E tezgahı)	17,66 (6.hafta/B tezgahı)	10
Novaluron	8,89 (7.hafta/C tezgahı)	-	2000
	18,47 (10.hafta/C tezgahı)		
	28,25 (9.hafta/C tezgahı)		
Omethoate	-	10,16 (2.hafta/A tezgahı)	10
Pyriproxyfen	7,06 (2.hafta/A tezgahı)	-	500
	8,09 (12.hafta/D tezgahı)		
Spirodiclofen	31,98 (9.hafta/C tezgahı)	-	2000
Tetramethrin		106,64	-
Thiacloprid	2,00 (10.hafta/C tezgahı)	-	500
	3,70 (9.hafta/C tezgahı)		
	5,08 (3.hafta/C tezgahı)		
	5,40 (8.hafta/C tezgahı)		
	7,05 (3.hafta/E tezgahı)		
	26,53 (2.hafta/A tezgahı)		
	85,54 (1.hafta/C tezgahı)		
Bupirimate	2,17 (2.hafta/C tezgahı)	-	300
	8,23 (11.hafta/C tezgahı)		
	8,93 (10.hafta/C tezgahı)		
Cycloate	38,80 (1.hafta/B tezgahı)	-	-
	50,02 (1.hafta/C tezgahı)		
	56,96 (1.hafta/D tezgahı)		
	59,53 (1.hafta/E tezgahı)		
	59,57 (3.hafta/D tezgahı)		
	65,49 (3.hafta/B tezgahı)		
	83,54 (3.hafta/A tezgahı)		
	99,37 (2.hafta/B tezgahı)		
109,44 (2.hafta/D tezgahı)			
123,79 (1.hafta/A tezgahı)			
	135,00 (2.hafta/A tezgahı)		

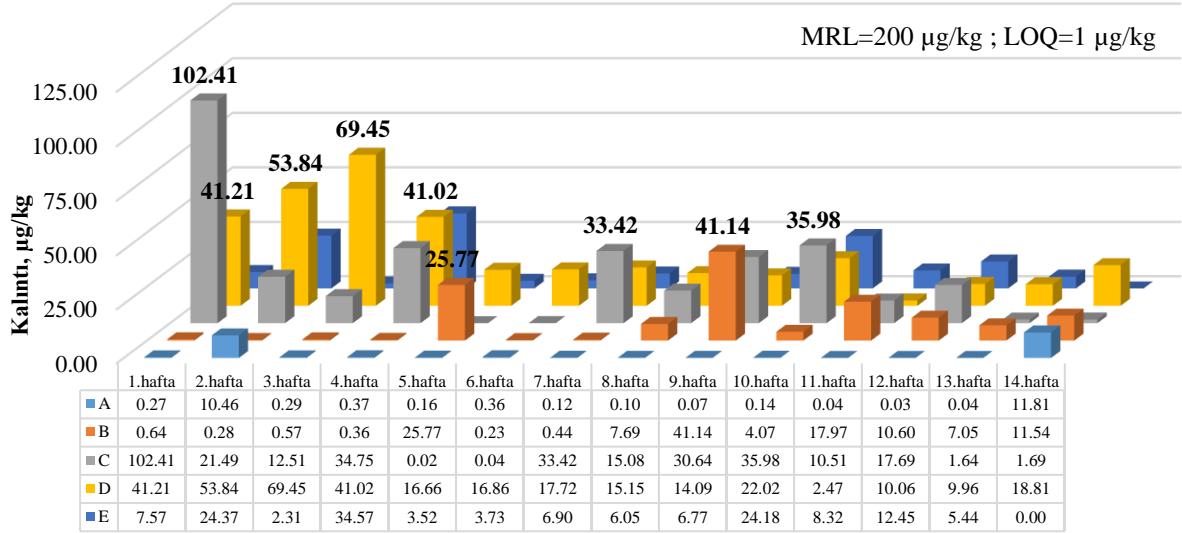
Tablo 9'un devamı

Cyflufenamid	5,01 (5.hafta/D tezgahı)	-	60
	5,46 (5.hafta/B tezgahı)		
	6,96 (3.hafta/C tezgahı)		
	12,92 (7.hafta/D tezgahı)		
	20,14 (3.hafta/D tezgahı)		
Difenoconazole	2,84 (14.hafta/E tezgahı)	-	500
	4,29 (10.hafta/C tezgahı)		
	5,03 (2.hafta/A tezgahı)		
	6,33 (9.hafta/C tezgahı)		
	14,68 (1.hafta/C tezgahı)		
Flusilazole	7,62 (10.hafta/C tezgahı)	10,90 (7.hafta/C tezgahı)	10
	7,72 (3.hafta/E tezgahı)	14,33 (2.hafta/A tezgahı)	
	9,98 (9.hafta/C tezgahı)		
Penconazole	1,95 (3.hafta/B tezgahı)	-	150
	4,12 (2.hafta/B tezgahı)		
	17,75 (3.hafta/E tezgahı)		
	24,62 (1.hafta/B tezgahı)		
Tetraconazole	7,36 (13.hafta/B tezgahı)	-	100
	11,11 (8.hafta/C tezgahı)		
	28,01 (13.hafta/E tezgahı)		
Triadimenol	1,63 (10.hafta/A tezgahı)	14,36 (5.hafta/A tezgahı)	10
	1,90 (12.hafta/A tezgahı)	14,47 (6.hafta/A tezgahı)	
	3,25 (11.hafta/A tezgahı)	29,28 (4.hafta/A tezgahı)	
	3,88 (7.hafta/A tezgahı)		

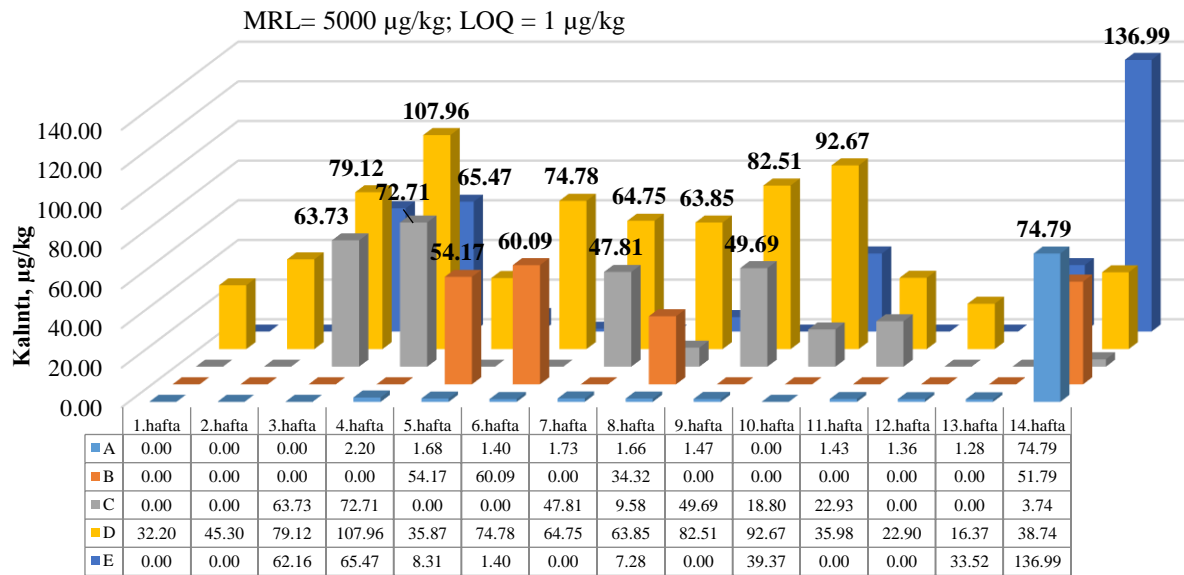
Tablo 9'a göre 2. hafta A tezgahından alınan Bayramiç Beyazı nektarin örneklerinde dimethoate kalıntısı MRL değerinin 9 katından fazla (97,80 µg/kg), flusilazole yaklaşık 1,5 katı (14,33 µg/kg), omethoate kalıntısı ise MRL değerini çok az aşmış olarak bulunmuştur. Triadimenol kalıntısı 4. hafta MRL'nin yaklaşık 3 katı (29,28 µg/kg), 5. ve 6. haftalarda yaklaşık 1,5 katı olarak bulunmuştur. 6. hafta B tezgahından alınan örneklerde imidacloprid kalıntısı MRL değerinin 1,5 katından fazla (17,66 µg/kg) bulunmuştur. 7. hafta C tezgahından alınan örneklerde ise flusilazole kalıntısı MRL değerini çok az (10,90 µg/kg) aşmış olarak bulunmuştur.

Örneklerde sık rastlanan acetamiprid, boscalid, carbendazim, deltamethrin ve thiophanate-methyl kalıntı miktarları hafta ve tezgah bazında Şekil 16, 17, 18, 19 ve 20'de detaylı olarak verilmiştir. 5 etkili maddenin kalıntı değerleri 14 hafta boyunca hiç MRL'yi aşmamıştır. En fazla acetamiprid kalıntısı 1. hafta C tezgahından alınan örnekte (102,41 µg/kg); en fazla boscalid kalıntısı 14. Hafta E tezgahından alınan örnekte (136,99 µg/kg); en fazla carbendazim kalıntısı 10.hafta A tezgahından alınan örnekte (78,74 µg/kg); en fazla deltamethrin kalıntısı 3.hafta D tezgahından alınan örnekte (34,64 µg/kg); en fazla

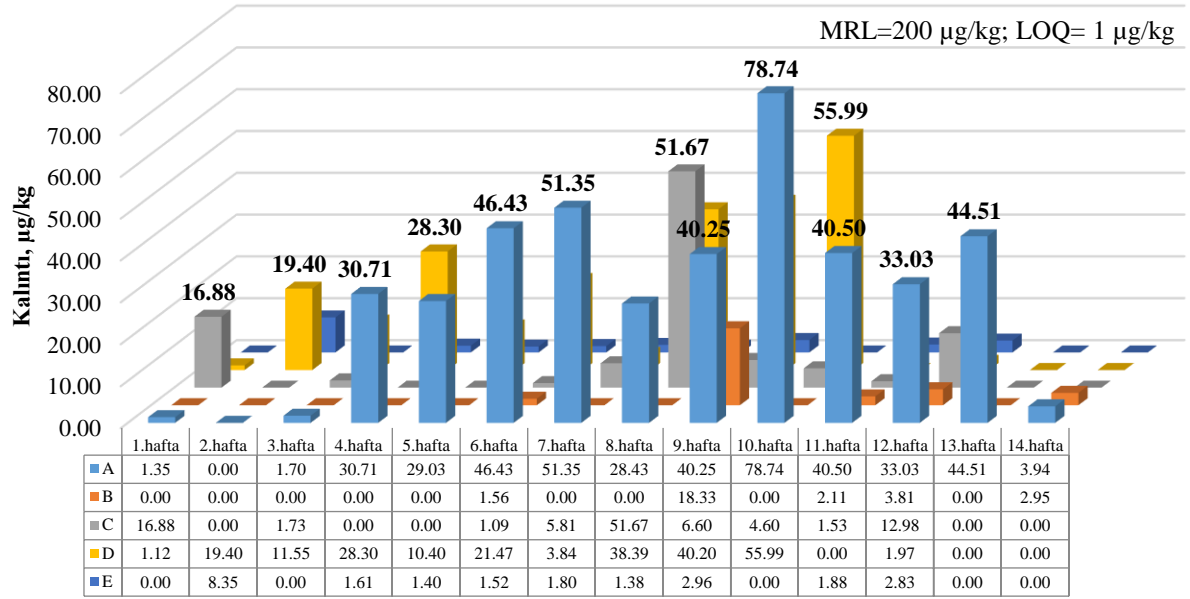
thiophanate- methyl kalıntısı 4.hafta A tezgahından alınan örnekte (165,62 µg/kg) tespit edilmiştir.



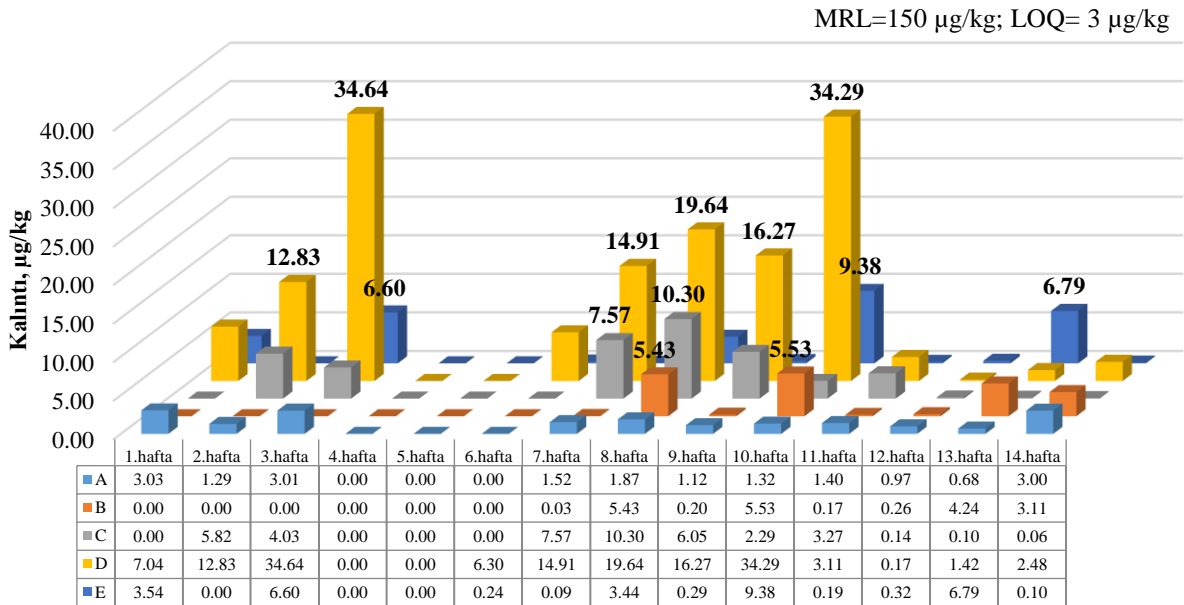
Şekil 16. “Bayramiç Beyazı” nektarin örneklerinde tezgah ve hafta bazında acetamiprid kalıntıları (µg/kg)



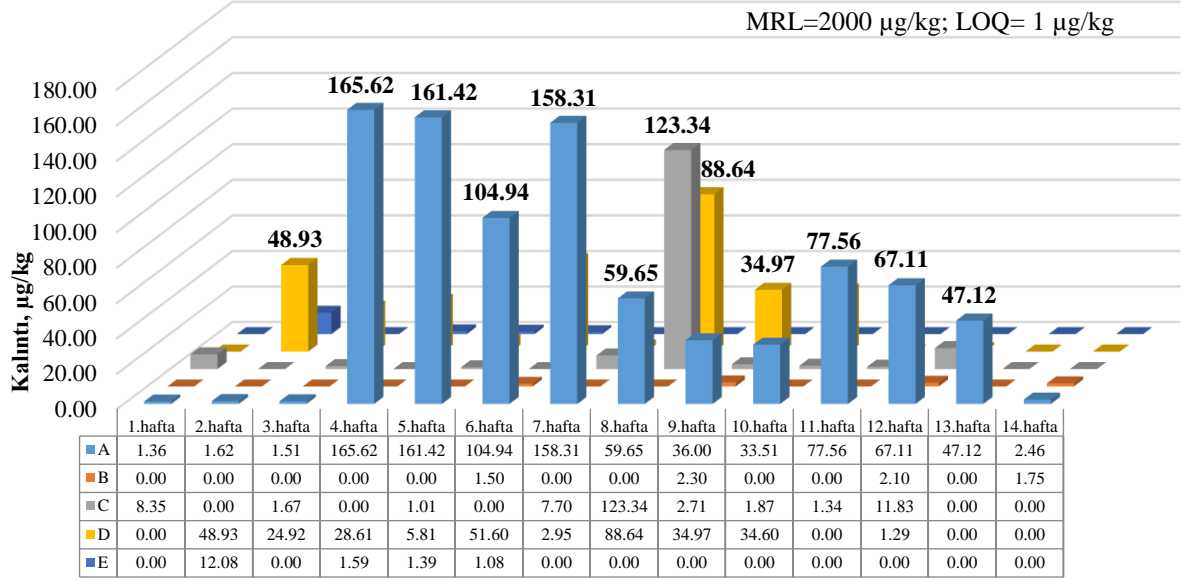
Şekil 17. “Bayramiç Beyazı” nektarin örneklerinde tezgah ve hafta bazında boscalid kalıntıları (µg/kg)



Şekil 18. “Bayramiç Beyazı” nektarin örneklerinde tezgah ve hafta bazında carbendazim kalıntıları (µg/kg)



Şekil 19. “Bayramiç Beyazı” nektarin örneklerinde tezgah ve hafta bazında deltamethrin kalıntıları (µg/kg)



Şekil 20. “Bayramiç Beyazı” nektarin örneklerinde tezgah ve hafta bazında thiophanate-methyl kalıntıları (µg/kg)

Ayrıca Türkiye’de 2012 yılında omethoate, 2018 yılında carbendazim, 2021 yılında triadimenol, 2022 yılında flusilazole, novaluron ve thiacloprid, 2023 yılında dimethoate yasaklanmıştır (BKÜ, 2023).

4.3. Pestisitlere Maruziyet Riski Değerlendirmesi

İnsan ve hayvanlarda pestisitlere kısa süreli maruziyet sonucunda görülen etkilere akut toksisite, uzun süreli maruziyet sonucunda görülen etkilere de kronik toksisite denir. Çalışma kapsamında yapılan kronik risk değerlendirmesinde ADI (Kabul edilebilir günlük alım), EDI (Tahmin edilen günlük alım) ve HQ_k (Uzun süreli tüketici riski) değerleri kullanılmıştır. EDI ve HQ_k hesaplamasında kullanılan formüller Denklem 3.2 ve Denklem 3.3’ de verilmiştir. Akut risk değerlendirmesinde ARfD (Akut referans doz), ESTI (Tahmini kısa süreli alım) ve HQ_a (Kısa süreli tüketici riski) değerleri kullanılmıştır. ESTI ve HQ_a hesaplamasında kullanılan formüller Denklem 3.4 ve Denklem 3.5’ de verilmiştir (Kanbolat, vd., 2023)

Tablo 10’da LOQ üzerinde bulunan 23 adet etkili maddenin risk değerlendirmelerini gerçekleştirmek için kalıntı veri sayıları, kalıntı sınırları ve ortalama kalıntılar verilmiştir. Denklem 3.4 ile hesaplanan ESTI değerleri 0,11E-06 – 9,69E-06 arasında, Denklem 3.5 ile hesaplanan HQ_a değerleri 0,0017 – 0,3449 arasında bulunmuştur. En yüksek HQ_a değeri dimethoate (0,3449), en düşük HQ_a değeri penconazole (0,0017) olarak bulunmuştur. Denklem 3.2 ile hesaplanan EDI değerleri 0,12E-06 – 5,80E-06 arasında, Denklem 3.3 ile hesaplanan HQ_k değerleri 0,0025 – 1,1285 arasında bulunmuştur. En yüksek HQ_k değeri omethoate (1,1285), en düşük HQ_k değeri pyriproxyfen (0,0025) olarak bulunmuştur. Her pestisit için HQ_a ve HQ_k tehlike katsayısı $HQ \leq 1$ ’e göre değerlendirilmektedir. HQ_k değeri > 1 olan omethoate insan sağlığı için risk teşkil etmektedir ve yüksek derecede tehlikeli insektisitler (Sınıf Ib) sınıfındadır (WHO, 2019). Omethoate dışındaki diğer pestisitler $HQ \leq 1$ olduğundan akut ve kronik maruz kalma düzeyleri düşük bulunmuştur.

Tablo 10.

“Bayramiç Beyazı” nektarinlerde pestisitlerin kronik ve akut risk değerlendirmeleri

Pestisit	Kalıntı veri sayısı	Kalıntı sınırları (ortalama kalıntı), µg/kg	Kısa vadeli Akut riski			Uzun vadeli Kronik riski		
			ARfD**	ESTI**	HQ _a	ADI**	EDI**	HQ _k
Abamectin*	3	5,79-6,4 (6,1)	0,005	0,21E-05	0,0425	0,0025	0,20E-05	0,0813
Acetamiprid	147	1,6-103,9 (19,62)	0,025	3,47E-05	0,1386	0,0250	0,65E-05	0,0262
Boscalid	132	1,1-141,1 (39,2)	NL***	-	-	0,04	0,13E-06	0,0327
Bupirimate	9	1,9-9,3 (6,4)	NL	-	-	0,05	2,15E-06	0,0043
Carbendazim	141	1,1-80,4 (17,4)	0,02	0,27E-06	0,1340	0,02	5,80E-06	0,0290
Cycloate	33	35,7-141,1 (80,1)	NL	-	-	NL	-	-
Cyflufenamid	18	1,2-21,7 (8,6)	0,05	7,22E-06	0,0144	0,04	2,87E-06	0,0072
Deltamethrin	72	3,0-38,5 (9,8)	0,025	1,28E-05	0,0513	0,0100	0,33E-05	0,0327
Difenoconazole	16	1,5-15,2 (6,3)	0,16	5,00E-6	0,0032	0,01	2,11E-06	0,0211
Dimethoate	24	1,0-103,5 (14,2)	0,010	3,45E-05	0,3449	0,0010	0,47E-05	0,0474
Etoazole	20	1,0-10,7 (4,05)	NL	-	-	0,0400	0,13E-05	0,0034
Flusilazole	15	6,4-15 (10,1)	0,005	5,00E-6	0,1000	0,002	3,37E-06	0,1685
Imidacloprid	6	4,9-18,6 (11,3)	0,080	0,62E-5	0,0077	0,0600	0,38E-05	0,0063
Novaluron	9	8,4-29,2 (18,5)	NL	-	-	0,0100	0,62E-05	0,0618
Omethoate	3	9,7-10,4 (10,1)	0,002	0,35E-5	0,1742	0,0003	0,34E-05	1,1285
Penconazole	13	1,1-25,2 (11,3)	0,5	8,00E-6	0,0017	0,03	3,75E-06	0,0125
Pyriproxyfen	6	6,5-8,5 (7,6)	NL	-	-	0,1000	0,25E-05	0,0025
Spirodiclofen	81	1,1-36,7 (2,6)	NL	-	-	0,0150	0,09E-05	0,0058
Tetraconazole	14	1,1-29,1 (10,4)	0,05	9,69E-06	0,0194	0,004	3,00E-6	0,0866
Tetramethrin	3	96,0-115,5 (106,6)	NL	-	-	NL	-	-
Thiacloprid	27	1,0-89,0 (15,3)	0,030	2,97E-05	0,0989	0,0100	0,51E-05	0,0511
Thiophanate-m.	123	1,0-178,5 (34,7)	0,2	0,59E-06	0,0298	0,08	0,12E-06	0,0145
Triadimenol	32	1,1-32,9 (6,9)	0,05	0,11E-06	0,0219	0,05	2,29E-06	0,0046

* Abamectin ARfD ve ADI değerleri EFSA (2020) kayıtlarından alınmıştır.

** ARfD, ESTI, ADI ve EDI'nin birimi “mg/kg va/gün” dir.

***NL: Listelenmemiş; PPDB (2023) ve EFSA (2020) kayıtlarında ARfD değeri bulunmamaktadır.

Kaynak: PPDB, 2023; EFSA, 2020

PPDB veri tabanında ARfD ve ADI değeri bulunmayan cycloate ve tetramethrin akut ve kronik risk açısından değerlendirilememiştir. Benzer şekilde, PPDB veri tabanında ARfD değerleri bulunmayan pestisitlerin (boscalid, bupirimate, etoxazole, novaluron, pyriproxyfen, spirodiclofen) akut risk değerlendirmeleri gerçekleştirilememiştir.

Balkan ve Yılmaz (2022) tarafından yapılan bir çalışmada, yapraklı sebzelerde (marul, maydanoz, ıspanak, pırasa, roka gibi) 260 adet pestisit için risk değerlendirmesi gerçekleştirmiştir. Örneklerin %57,6'sında pestisit kalıntıları tespit edilmiştir. Örneklerin 5 tanesinde kalıntı seviyesi MRL'nin üzerine çıkmasına rağmen, tüketici sağlığı üzerinde akut ve kronik risk oluşturmamıştır. En büyük akut risk HQ_a 0,97 değeri ile acetamiprid ve en büyük kronik risk HQ_k 0,29 değeri ile cypermethrin olarak tespit edilmiştir.

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Dünyada nüfus artışıyla birlikte gıda ihtiyacını karşılayabilmek için ürünü hastalık, zararlı ve yabancıotların zararından korumak ve kaliteli ürün elde etmek zorunlu hale gelmiştir. Bu nedenle pestisit kullanımı yıldan yıla artmaya başlamıştır. Artan pestisit kullanımıyla verimli ve kaliteli ürün üretilebilirken çevre ve insan sağlığında geri dönüşü olmayan problemler ortaya çıkabilmektedir. Bu çalışma Çanakkale ilinde ilk defa Avrupa Birliği Coğrafi İşaret Tescili alan ve Çanakkale'nin önemini arttıran Bayramiç Beyazı nektarinde pestisit kalıntılarının araştırılması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bayramiç Beyazı nektarin örnekleri Çanakkale Cuma Pazarından Haziran-Eylül ayları arasında 14 hafta boyunca 5 farklı tezgahtan (A, B, C, D, E) 1'er kilo olacak şekilde alınmıştır.

Bu çalışmanın metot verifikasyon (doğrulama) bölümünde LOQ üzerinde bulunan 23 adet pestisitinin geri alım sınırları %60,3-140 aralığında SANTE geri alım limitleri içinde ($60 \leq Q \leq 140$), tüm metodun geri alımı %91,06; RSD = %14,24 (n=230) RSD değerleri de tekrar edilebilirlik sınırından düşük (≤ 20) bulunmuştur. Bu bulgular doğrultusunda metot SANTE kriterlerini karşılamıştır. Bayramiç Beyazı nektarin örneklerinin kalıntı analizinde kullanılacak olan QuEChERS AOAC 2007.01 metodu doğru sonuç veren hızlı bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır.

Çanakkale Cuma Pazarından 14 hafta boyunca 5 ayrı tezgahtan alınan 1'er kilo örnek 3 analitik porsiyona ayrılmıştır ve toplamda 210 analitik örnek analiz edilmiştir. Örneklerde LOQ üzerinde bulunan pestisitler değerlendirilmiştir. Abamectin, etoxazole, novaluron, pyriproxyfen, spirodiclofen, thiacloprid, bupirimate, cyflufenamid, difenoconazole, penconazole, tetraconazole etken maddeleri hiç MRL değerini aşmamıştır. Acetamiprid, boscalid, carbendazim, deltamethrin ve thiophanate-methyl ise MRL değerini aşmamasına rağmen örneklerde en sık rastlanan pestisitler arasındadır. 2. Hafta A tezgahından alınan örneklerde rastlanan dimethoate kalıntısı MRL'nin 9 katından fazla (97,80 µg/kg), flusilazole yaklaşık 1,5 katı (14,33 µg/kg), omethoate kalıntısı ise çok az aşmıştır (10,16 µg/kg). 4. hafta (29,28 µg/kg), 5. hafta (14,36 µg/kg) ve 6. hafta (14,47 µg/kg) A tezgahından alınan örneklerde triadimenol kalıntısı MRL'nin üzerinde bulunmuştur. 6. Hafta B tezgahından alınan örneklerde imidacloprid kalıntısı MRL değerinin 1.5 katından fazla

olarak bulunmuştur (17,66 µg/kg). 7. hafta C tezgahından alınan örneklerde flusilazole kalıntısı MRL değerini çok az aşmıştır (10,90 µg/kg). Tetramethrin ve cyclote etken maddelerinin MRL değeri bilinmediğinden değerlendirmeye alınmamıştır. Yasaklandığı halde örneklerimizde omethoate, carbendazim, triadimenol, flusilazole, novaluron, thiacloprid ve dimethoate etken maddelerine rastlanmıştır. Bu durum yasaklanan etken maddelerin ülkemizde hala kullanıldığını ve üreticiler tarafından ulaşılabilir olduğunu göstermektedir.

Çalışma kapsamında pestisit kalıntılarının risk analizleri de gerçekleştirilmiştir. Her pestisit için tehlike katsayısı $HQ \leq 1$ 'e göre değerlendirilmiştir. En yüksek HQ_a değeri dimethoate (0,3449) için bulunmuştur fakat $HQ \leq 1$ olduğu için insan sağlığı üzerinde herhangi bir risk oluşturmamaktadır ve orta derecede tehlikeli insektisitler (Sınıf II) sınıfındadır (WHO, 2019). En yüksek HQ_k değeri ise omethoate (1,1285) için bulunmuştur. $HQ_k > 1$ olduğu için insan sağlığı açısından kronik risk teşkil etmektedir ve yüksek derecede tehlikeli insektisitler (Sınıf Ib) sınıfında bulunmaktadır (WHO, 2019). Omethoate dışındaki diğer pestisitler insan sağlığı üzerinde akut ve kronik risk oluşturmamaktadır.

Sonuç olarak Bayramiç Beyazı nektarin Çanakkale için önemli olduğu kadar ülkemiz açısından da ihracatta önemli bir üründür. MRL değerinin üzerinde pestisit kalıntısı içeren ürünlerin ihracatı mümkün değildir. MRL değerleri mutlaka incelenmelidir. Bu yüzden pestisit kalıntı analizlerinin önemi büyüktür. Tüketicinin ürüne doğrudan ulaştığı pazarlar, haller, marketlerdeki sebze-meyve reyonlarından sık sık örnek alınıp pestisit kalıntı analizleri yapılmalı ve tüketiciye daha güvenilir bir pazar oluşturulmalıdır.

KAYNAKÇA

- Akdoğan, A., Divrikli, Ü. ve Latif, E. (2012). ‘‘Pestisitlerin önemi ve ekosisteme etkileri’’. *Akademik Gıda*, 10 (1), 125-132.
- Altıkat, A., Turan, T. ve Torun, E. F. (2009). ‘‘Türkiye’de pestisit kullanımı ve çevreye olan etkileri’’. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 40 (2), 87-92.
- Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D. and Schenck, F.J. (2003). ‘‘Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce’’. *Journal of AOAC International*, 86, 412-431.
- Anastassiades, M., Scherbaum, E., Tsdelen, B. and Stajnbaher, D. (2007). ‘‘Wiley-VCH, weinheim in: Ohkawa H., Miyagawa H., Lee P.W. (Eds.). ‘‘Crop protection’’, Public Health’’. *Environmental Safety*, 439.
- Anonymous, (1999). Guidelines for single-laboratory validation of analytical methods for trace-level concentrations of organic chemicals AOAC/FAO/IAEA/IUPAC expert consultation meeting, November. Hungary.
- Anonim, 2010. Veteriner Hizmetleri, Bitki Sağlığı, Gıda ve Yem Kanunu. T.C. Resmi Gazete, 13 Haziran 2010, Kanun no: 5996. Erişim: 17.11.2023, <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2010/06/20100613-12.htm>
- Anonim, 2011. T.C. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığının Teşkilat ve Görevleri Hakkında Kanun Hükmünde Kararname. T.C Resmi Gazete, 8 Haziran 2011, Kanun no: 639. Erişim: 09.08.2023, <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2011/06/20110608M1-7.pdf>
- Anonim, 2014. Bitki sağlığında alternatif mücadele yöntemleri. Erişim:12.08.2023, https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/Tuketici_Bilgi_Kosesi/EBultenler/12.pdf
- Anonim, 2018. Kimyasal ve fiziksel analizlerde metot validasyonu/verifikasyonu rehberi. Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü. Erişim: 08.11.2023,

[https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/DB_Gida_Kont/Kimyasal Fiziksel Val Ver Rehberi.pdf](https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/DB_Gida_Kont/Kimyasal_Fiziksel_Val_Ver_Rehberi.pdf)

- Anonim, 2019. Kazdağı'nın genç kızı bayramiç beyazı ve pazarlama iletişimi. Erişim:08.08.2023, <http://www.kemalcifci.com/icerik/bayramic-beyazi-ve-cografisi-aretli-urunlerde-markalasma-92.aspx>
- Anonim, 2022. RASFF 2022 Türkiye menşei ürün bildirimlerinin özeti. Erişim: 06.11.2023, <https://www.gursahakman.com/rasff-2022-turkiye/>
- Anonim, 2023. Bayramiç Beyazı (Bayramiç Ziraat Odası). Erişim: 04.08.2023, <http://bayramic.ziraatodasi.org.tr/bayramicbeyazi#:~:text=Bayrami%C3%A7%20Beyaz%C4%B1%20yeti%C5%9Ftiricili%C4%9Fi%20500%2D1000m,600%2D700%20mm'%20dir>
- Anonim, 2024. Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) ve EFSA ile ilişkiler. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı. Erişim: 02.01.2024, <https://www.tarimorman.gov.tr/Konu/1960/efsa>
- AOAC, (2007). "Official method 2007.01: Pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate". *Journal of AOAC International*. 90 (2): 485-520.
- Atabey, C., Koluman, A. ve Kahraman, T. (2019). "Gıda güvenliği ve risk değerlendirme: küresel ve ulusal boyut". *Uluslararası Sosyal ve Beşeri Bilimler Araştırma Dergisi*. 6 (35), 937-947.
- Bailey, L.H. (1963). "The Standart Cyclopedia of Horticulture" (Vol. III). MacMillan Comp.: New York.
- Balkan, T. ve Yılmaz, Ö. (2022). "Method validation, residue and risk assessment of 260 pesticides in some leafy vegetables using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry". *Food Chemistry*, 384, 132516.
- Balkan, T. ve Karaağaçlı, H. (2023). "Determination of 301 pesticide residues in tropical fruits imported to Turkey using LC-MS/MS and GC-MS". *Food Control*, 147, 109576.

- Balkan, T. ve Yılmaz, Ö. (2023). ‘‘Antalya'da yetiştirilen narlarda pestisit kalıntılarının belirlenmesi ve sağlık risk değerlendirmesi’’. *GIDA*, 48 (5), 993-1003.
- BKÜ (2023). T. C. Tarım ve Orman Bakanlığı. Bitki Koruma Ürünleri Veri Tabanı. Erişim: 24.09.2023, <https://bku.tarimorman.gov.tr/>
- Bitkisel üretim ve tüketim istatistikleri*, (2023a). Türkiye İstatistik Kurumu, TÜİK.
- CAC (2003). ‘‘Representative commodities/samples for validation of analytical procedures for pesticide residues. In codex alimentarius commission guidelines on good laboratory practice in pesticide residue analysis’’. CAC/GL 40-1993. http://www.fao.org/input/download/standards/378/cxg_040e.pdf
- Cámara, A. M., Cermeño, S., Martínez, G. and Oliva, J. (2020). ‘‘Removal residues of pesticides in apricot, peach and orange processed and dietary exposure assessment’’. *Food Chemistry*, 325, 126936.
- Choubbane, H., Ouakhssasec, A., Chahidd, A., Taourirteb, M. and Aamouche, A. (2022). ‘‘Pesticides in fruits and vegetables from the Souss Massa region, Morocco’’. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 15(2), 79–88.
- Costa, P.F., Caldas, S. S. and Primel, G. E. (2014). ‘‘Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in canned and fresh peach’’. *Food Chemistry*, 165, 587-593.
- Çetinkaya-Açar, Ö. (2015). Pestisit analizleri eğitim notu. T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı Kalıntı/Pestisit Birimi. Erişim: 12.11.2023, <https://gidalab.tarimorman.gov.tr/gidareferans/Belgeler/Bölümler/Pestisit-Egitim-Notu2015.pdf>
- Çopuroğlu, G., Kasımoğu-Doğru, A. ve Ayaz, D. N. (2015). ‘‘Türk gıda mevzuatında risk analizi’’. *Etlik Veteriner Mikrobiyoloji Dergisi*, 26 (1): 23-28.
- Dülger, H. ve Tiryaki, O. (2021). ‘‘Investigation of pesticide residues in peach and nectarine sampled from Çanakkale, Turkey, and consumer dietary risk assessment’’. *Environmental Monitoring Assessment*, 193,561.

- Dülger, H. ve Tiryaki, O. (2022). ‘‘Verification of an efficient method for some pesticide residues determination in nectarine and peach samples’’. *ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 10(1), 69-75.
- EFSA (2019). *Pesticide Residue intake model- EFSA PRIMo revision 3.1. EFSA Supporting Publications*. 16(3), 1-15.
- EFSA (2020). *Setting of import tolerances for abamectin in various crops*. EFSA Journal, 18 (7), 6173. Erişim: 31.12.2023, <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2020.6173>
- Ersoy, N., Tatlı, Ö., Özcan, S., Evcil, E., Coşkun, Ş. L., ve Erdoğan, E. (2011a). ‘‘Konya’da halkın tüketimine sunulan bazı yumuşak çekirdekli meyve türlerinde pestisit kalıntı düzeyleri’’. *Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 25 (1), 84-89.
- Ersoy, N., Tatlı, Ö., Özcan, S., Evcil, E., Coşkun, Ş. L. ve Erdoğan, E. (2011b). ‘‘Bazı tropikal ve subtropikal meyve türlerinde pestisit kalıntıları’’. *Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 25 (2), 81-88.
- EURACHEM (2014). *The fitness for purpose of analytical methods -a laboratory guide to method validation and related topics*. Second Edition, ISBN 978-91-87461-59-0. Erişim: 22.09.2023, <http://www.eurachem.org>
- FAO/WHO (1995). *Application of risk analysis to food standards issues. Report of the Joint Expert Consultation*. Geneva, March 1995. Erişim: 11.09.2023, <https://www.who.int/publications/i/item/WHO-FNU-FOS-95-3>
- FAO/WHO (2003). *Assuring food safety and quality: Guidelines for strengthening national food control systems*. Food and Nutrition Paper No. 76. Erişim: 12.09.2023, <https://www.fao.org/documents/card/en?details=92f82d38-5557-4ca1-b361-be14cd129db6%2F>
- Görmez, E., Civelek, H.S. ve Dinçay, O. (2016). ‘‘Kiraz Sineği, *Rhagoletis cerasi* L. (Diptera: Tephritidae)’ne karşı kullanılan insektisitlerin kalıntı analizlerine göre uygunluğunun değerlendirilmesi’’. *Türkiye Entomoloji Bülteni*, 6 (4), 311-320.
- Güngör, Ö. (2015). MRL nedir? (Maksimum Kalıntı Limiti). Erişim: 07.11.2023, <https://docplayer.biz.tr/14279628-Mrl-nedir-maksimum-kalinti-limiti-ozden->

[gungorziraat-muhendisleri-odasi-genel-merkez-yonetim-kurulu-baskani-10-temmuz.html](http://www.gungorziraat-muhendisleri-odasi-genel-merkez-yonetim-kurulu-baskani-10-temmuz.html)

- IRIS (2010). Integrated Risk Information System. US Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH., Retrieved March 26, 2021. Erişim: 13.11.2023, <http://www.epa.gov/iris0>
- JMPR (2002). Pesticide residues in food –Report of the joint meeting of the FAO panel of experts on pesticide residues in food and the environment and the WHO core assessment group on pesticide residues, Rome.
- Kanbolat, M. Balkan, T. ve Kara, K. (2023). ‘‘Verification of QuEChERS method for the analysis of pesticide residues and their risk assessment in some fruits grown in Tokat, Turkey’’. *Journal of Agricultural Sciences*, 29(2):573-588.
- Kaya, T. ve Tuna, L. A. (2018). ‘‘İzmir ilindeki üç halk pazarından alınan meyve ve sebze örneklerindeki pestisit kalıntı miktarının araştırılması’’. *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 6 (1), 32-38.
- Liu, Y., Shen, D., Li, S., Ni, Z., Ding, M., Ye C. and Tang, F. (2016). ‘‘Residue levels and risk assessment of pesticides in nuts of China’’. *Chemosphere*. 144: 645-651.
- Lehotay, S.J., Mastovska, K. and Lightfield, A.R. (2005). ‘‘Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables’’. *Journal of AOAC International*. 88(2), 615-629.
- Malhat, F., Abdallah, O., Ahmed, F., Salam, S.A., Anagnostopoulos, C. and Ahmed, M.T. (2021). ‘‘Dissipation behavior of thiophanate-methyl in strawberry under open field condition in Egypt and consumer risk assessment’’. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 1029-1039.
- Omeroglu, P. Y., Boyacioglu, D., Ambrus, A., Karaali, A. ve Saner, S. (2012). ‘‘An overview on steps of pesticide residue analysis and contribution of the individual steps to the measurement uncertainty’’. *Food Analytical Methods*, 5 (5), 1469-1480.
- Osaili, M. T., Al Sallagi, S. M., Dhanasekaran, K. D., Bani Odeh, M. A. W., Al Ali, J. H., Al Ali A. S. A. A., Ismail, C. L., Al Mehri, O. K., Pisharath, A. V., Holley, R. and Obaid S. R. (2022). ‘‘Pesticide residues in fresh fruits imported into the United Arab Emirates’’. *Heliyon*, 8, e11946.

- Öztekin, L. ve Başoğlu, F. (2007). “Şeftali nektarı işleme teknolojisi basamaklarında diazinon kalıntısı saptanması”. *GIDA*, 32(2), 75-80.
- Pedigo, L.P., Hutchins, S.H. and Higley, L.G. (1986). “Economic injury levels in theory and practice”. *Annual Review of Entomology*, 31(1), 341-368.
- Pirsaheb, M., Fakhri, Y., Karami, M., Akbarzadeh, R., Safaei, Z., Fatahi, N., Sillanpää, M. and Asadi, A. (2019). “Measurement of permethrin, deltamethrin and malathion pesticide residues in the wheat flour and breads and probabilistic health risk assessment: A case study in Kermanshah, Iran”. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 99 (13), 1353-1364.
- Polat, B. ve Tiryaki, O. (2018). “Çanakkale ili açık alan domates yetiştiriciliğinde pestisit kalıntılarının QuEChERS yöntemi ile araştırılması”. *ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 6 (1), 71-79.
- Polat, B. ve Tiryaki, O. (2019). “Determination of some pesticide residues in conventional grown and IPM- grown tomato by using QuEChERS method.” *Journal of Environmental Science and Health B*, 54 (2): 112-117.
- PPDB (2023). IUPAC Pesticides Properties DataBase. Erişim: 15.10.2023, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/>
- SANCO (2004). *Quality control procedured for pesticide residues analysis*. Document No SANCO/10476/2003; 5/February/2004. Erişim: 06.09.2023, http://www.crl-pesticides.eu/library/docs/allcrl/AqcGuidance_Sanco_2003_10476.pdf.
- SANCO (2006). *Quality control procedures for pesticide residues analysis*. Document No SANCO/10232/2006. Erişim:17.09.2023, https://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/allcrl/AqcGuidance_Sanco_2006_10232.pdf
- SANCO (2007). *Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed*. Document No. SANCO/2007/3131. Erişim: 18.08.2023, <https://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/srm/AqcGuidance.pdf>
- SANTE (2021). *Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed*. Document No. SANTE/11312/2021 V2. Erişim:

04.12.2023,https://www.eurlpesticides.eu/userfiles/file/EurlALL/SANTE_11312_2021.pdf

Soydan, D. K., Turgut, N., Yalçın, M., Turgut, C. ve Karakus, P. B. K. (2021). ‘‘Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region of Turkey and assessment of risk to consumers’’. *Environmental Science and Pollution Research*, 28 (22), 27511-27519.

Tang, H., Ma, L., Huang, J., Li, Y., Liu, Z., Meng, D., Wen, G., Dong, M., Wang, W. and Zhao, L. (2021). ‘‘Residue behavior and dietary risk assessment of six pesticides in pak choi using QuEChERS method coupled with UPLC-MS/MS’’. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 213, 112022.

Tiryaki, O., Canhilal, R. ve Horuz, S. (2010). ‘‘Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri’’. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Entitüsü Dergisi*, 26 (2), 154-169.

Tiryaki, O. ve Temur, C. (2010). ‘‘The fate of pesticide in the environment’’. *Journal of Biodiversity and Environmental Sciences*, 4, 29-38.

Tiryaki, O. (2016). ‘‘Türkiye’de yapılan pestisit kalıntı analiz ve çalışmaları’’. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 32 (1), 72-82.

Tiryaki, O. (2017). ‘‘Pestisit Kalıntı Analizlerinde Kalite Kontrol (QC) ve Kalite Güvencesi (QA)’’. NOBEL Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık Tic. Ltd. Şti.: Ankara.

Tarımsal İlaç Kullanımı, (2023b). Türkiye İstatistik Kurumu, TÜİK.

TURKAK (2023). Metodun geçerli kılınması ve doğrulanması için bilgilendirme kılavuzu. Erişim:07.12.2023,https://secure.turkak.org.tr/TURKAKSITE/docs/bilgilendirme_kilavuzlari/METODUN_GE%C3%87ERL%C4%B0_KILINMASI_VE_DOGRULANMASI_ICIN_BILGILENDIRME_KILAVUZU_30122022.pdf

WHO (1987). *International programme on chemical safety, principles for the safety assessment of food additives and contaminants in food*. Environmental Health Criteria 70. Erişim: 15.09.2023, <https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/29491/1/EHC70CF.pdf>

WHO (1997). *Guidelines for predicting dietary intake of pesticide residues*. Erişim: 17.09.2023, https://www.who.int/publications/i/item/WHO_FSF_FOS_97.7

- WHO (2019). *The WHO Recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification.* Erişim: 14.12.2023, <https://apps.who.int/iris/rest/bitstreams/1278712/retrieve>
- WHO (2021). *Human health risk assessment toolkit: chemical hazards, Second edition, Harmonization Project.* Document No. 8. Erişim: 16.10.2023, <https://www.who.int/publications/i/item/9789240035720>
- Yakar, Y. (2018). ‘‘Çekirdeksiz sofralık üzümde pestisit kalıntılarının belirlenmesi’’. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 28(4), 444-447.
- Yigit, N., Öktem, B. A. ve Yentür, G. (2012). ‘‘Bazı meyve ve sebzelerde pestisit kalıntılarının analizinde yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ile çoklu kalıntı analiz metodunun geliştirilmesi’’. *Bitki Koruma Bülteni*, 52(4),375-394.
- Zhang, Y., Si, W., Chen, L., Shen, G., Bai, B. and Zhou, C. (2021). ‘‘Determination and dietary risk assessment of 284 pesticide residues in local fruit cultivars in Shanghai, China’’. *Scientific Reports*, 11, 9681.

EKLER

Ek Tablo 1

Geri alım çalışmalarında her bir tekerrür analizin verileri

Pestisit	Fortifikasyon µg/kg	Bulunan µg/kg	Geri alım %	SD	RSD %	Doğruluk %
Abamectin	5 µg/kg (1x LOQ)	4,47	89,40	6,44	7,20	89,40
	50 µg/kg (10x LOQ)	41,52	83,05	1,95	2,35	83,05
Acetamiprid	1 µg/kg (1x LOQ)	0,86	86,00	5,61	6,53	86,00
	10 µg/kg (10x LOQ)	7,692	76,92	4,23	5,49	76,92
Boscalid	1 µg/kg (1x LOQ)	0,89	89,8	8,23	9,16	89,8
	10 µg/kg (10x LOQ)	8,26	82,58	2,29	2,78	82,58
Bupirimate	1 µg/kg (1x LOQ)	1,04	104,40	7,16	6,86	104,40
	10 µg/kg (10x LOQ)	8,72	87,24	2,33	2,67	87,24
Carbendazim	1 µg/kg (1x LOQ)	0,90	90,40	4,88	5,39	90,40
	10 µg/kg (10x LOQ)	7,73	77,34	3,11	4,02	77,34
Cycloate	10 µg/kg (1x LOQ)	7,94	79,42	9,98	12,56	79,42
	100 µg/kg (10x LOQ)	71,52	71,52	1,72	2,40	71,52
Cyflufenamid	1 µg/kg (1x LOQ)	0,96	96,60	5,02	5,21	96,6
	10 µg/kg (10x LOQ)	8,14	81,48	2,55	3,14	81,48
Deltamethrin	3 µg/kg (1x LOQ)	3,14	104,86	6,34	6,05	104,86
	30 µg/kg (10x LOQ)	28,49	94,98	4,42	4,65	94,99
Difenoconazole	1 µg/kg (1x LOQ)	1,01	100,20	6,72	6,71	100,2
	10 µg/kg (10x LOQ)	8,63	86,28	2,83	3,28	86,28
Dimethoate	1 µg/kg (1x LOQ)	0,94	93,40	5,50	5,89	93,40
	10 µg/kg (10x LOQ)	7,36	73,62	4,05	5,50	73,62

Ek Tablo 1'in devamı

Etoxazole	1 µg/kg (1x LOQ)	1,00	99,60	6,46	6,49	99,60
	10 µg/kg (10x LOQ)	8,78	87,76	2,74	3,13	87,76
Flusilazole	1 µg/kg (1x LOQ)	1,04	104,00	5,61	5,39	104,00
	10 µg/kg (10x LOQ)	9,18	91,88	2,04	2,22	91,88
Imidacloprid	1 µg/kg (1x LOQ)	0,99	98,20	7,19	7,32	98,20
	10 µg/kg (10x LOQ)	9,68	96,78	3,78	3,91	96,78
Novaluron	1 µg/kg (1x LOQ)	0,77	77,60	4,72	6,08	77,60
	10 µg/kg (10x LOQ)	6,82	68,22	2,06	3,03	68,22
Omethoate	1 µg/kg (1x LOQ)	0,97	97,40	4,88	5,01	97,40
	10 µg/kg (10x LOQ)	9,06	90,60	4,46	4,93	90,60
Penconazole	1 µg/kg (1x LOQ)	1,11	110,40	10,26	9,29	110,4
	10 µg/kg (10x LOQ)	10,58	105,84	2,77	2,62	105,84
Pyriproxyfen	1 µg/kg (1x LOQ)	0,92	91,40	5,94	6,50	91,40
	10 µg/kg (10x LOQ)	8,28	82,82	2,68	3,24	82,82
Spirodiclofen	1 µg/kg (1x LOQ)	1,09	109,80	3,89	3,55	109,80
	10 µg/kg (10x LOQ)	9,25	92,46	2,25	2,44	92,46
Tetraconazole	1 µg/kg (1x LOQ)	1,30	131,00	7,07	5,39	131,00
	10 µg/kg (10x LOQ)	9,99	99,9	3,23	3,24	99,90
Tetramethrin	1 µg/kg (1x LOQ)	0,86	85,80	5,45	6,35	85,80
	10 µg/kg (10x LOQ)	8,21	82,08	2,30	2,80	82,08
Thiacloprid	1 µg/kg (1x LOQ)	0,99	99,00	4,64	4,68	99,00
	10 µg/kg (10x LOQ)	8,97	89,74	2,84	3,16	89,74

Ek Tablo 1'in devamı

Omethoate	1 µg/kg (1x LOQ)	0,97	97,40	4,88	5,01	97,40
	10 µg/kg (10x LOQ)	9,06	90,60	4,46	4,93	90,60
Thiophonate- methyl	1 µg/kg (1x LOQ)	0,79	79,80	5,07	6,35	79,80
	10 µg/kg (10x LOQ)	6,82	68,20	4,54	6,66	68,20
Triadimenol	1 µg/kg (1x LOQ)	1,01	100,80	6,98	6,92	100,80
	10 µg/kg (10x LOQ)	9,82	98,18	5,80	5,91	98,18



