



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇANAKKALE'DE CUMA PAZARINDAN FARKLI ZAMANLARDA
ALINAN HIYAR ÖRNEKLERİNDE BAZI PESTİSİT
KALINTILARININ BELİRLENMESİ**

Hayriye ÇATAK

Bitki Koruma Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇANAKKALE'DE CUMA PAZARINDAN
FARKLI ZAMANLARDA ALINAN
HIYAR ÖRNEKLERİNDE BAZI PESTİSİT
KALINTILARININ BELİRLENMESİ

Hayriye ÇATAK

Bitki Koruma Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 23/06/2020

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Osman TİRYAKİ

ÇANAKKALE

Hayriye ÇATAK tarafından Prof. Dr. Osman TİRYAKİ yönetiminde hazırlanan ve 23/06/2020 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “Çanakkale’de Cuma Pazarından Farklı Zamanlarda Alınan Hıyar Örneklerinde Bazı Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Bitki Koruma Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. Osman TİRYAKİ

Başkan

Dr. Öğr. Üyesi Perihan YOLCI ÖMEROĞLU

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Burak POLAT

Üye

Doç. Dr. Pelin KANTEN

Müdür V.

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Sıra No:

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası: FYL-2019-2840

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



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

Hayriye ÇATAK

TEŞEKKÜR

Tez konusunu seçmemde, tezin gerçekleştirilmesinde bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, çalışma boyunca ve eğitim süresince benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen Saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Osman TİRYAKİ'ye en içten dileklerimi ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi BAP komisyonu bu araştırmayı FYL-2019-2840 kodlu proje ile destekleyerek yürütülmesi ve gerçekleştirilmesinde finansal destek sağlamıştır. Sağladıkları maddi desteklerden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Jüri üyeleri Dr. Öğr. Üyesi Perihan YOLCI ÖMEROĞLU ve Dr. Öğr. Üyesi Burak POLAT'a yaptıkları katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Çalışmanın istatistiki değerlendirme kısımlarında yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Fatih KAHRIMAN'a;

Çalışmanın kromatografi kısmı için Çanakkale İl Gıda Kontrol Müdürlüğüne ve yardımlarının esirgemeyen Pestisit Kalıntıları Laboratuvarında çalışan Uğur ÇİFTÇİ'ye;

Çalışmanın analiz kısımlarına yardım eden arkadaşlarım Bedran TONĞA ve Hatice DÜLGER'e;

Hayatım boyunca hep bana inanan, sevgi ve desteklerini bir an olsun esirgemeyen hayatımın her evresinde yanımda olduklarını hissettiğim annem Meryem ÇATAK'a, babam Ali ÇATAK'a ve kardeşim Hasan ÇATAK'a çok teşekkür ederim.

Hayriye ÇATAK
Çanakkale, Haziran 2020

SİMGELER VE KISALTMALAR

MRL	Maksimum Kalıntı Limiti (Maximum Residue Limit)
MV	Metot Validasyonu
BAP	Bilimsel Araştırma Projesi
QuEChERS	Hızlı, Kolay, Ucuz, Etkili, Dayanıklı, Güvenli (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe)
FAO	Gıda ve Tarım Örgütü (Food Agricultural Organization)
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
FBE	Fen Bilimleri Enstitüsü
mM	Milimolar
ppm	Milyonda bir kısım (part per million)
ppb	Milyarda bir kısım (part per billion)
DDT	Dikloro Difenil Trikloroethan
PSA	Primary Seconder Amin
ABD	Ana Bilim Dalı
IPM	Entegre Mücadele Yönetimi (Integrated Pest Management)
AB	Avrupa Birliği (European Union, EU)
EFSA	Avrupa Gıda Güvenliği Kurumu (European Food Safety Authority)
TGK	Türk Gıda Kodeksi
RASFF	AB Yem ve Gıdalar için Hızlı Alarm Sistemi (EU Rapid Alert System for Food and Feed)
GTHB-BKÜ	Gıda Tarım ve Hayvan Bakanlığı-Bitki Koruma Ürünü
ITC	Uluslararası Ticaret Merkezi (International Trade Center)
PPDB	Pestisit Özellikleri Veri Tabanı (Pesticide Properties Database)
WP	Suda Islanabilir (Wettable Powder)
PHI	İlaçlama ile Hasat Arasındaki Süre (Preharvest Interval)
EPA	ABD Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency)
CAC	Kodeks Alimentarius Komisyonu (Codex Alimentarius Commission)
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografisi-Sıralı Kütle Spektrometresi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
TURKAK	Türk Akreditasyon Kurumu

GLP	İyi Laboratuvar Uygulamaları (Good Laboratory Practies)
TAGEM	Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü
ADI	Kabul Edilebilir Günlük Alım Miktarı (Acceptable Daily Intake)
NOAEL	Gözlenebilir Bir Yan Etkinin Olmadığı Düzey
GC	Gaz Kromotografisi (Gas Chromotography)
LC	Sıvı Kromotografisi (Liquid Chromotography)
TLC	İnce Tabaka Kromotografisi (Thin Layer Chromotography)
SFC	Süper Kritik Akışkan Kromotografi (Supercritical Fluid Chromotography)
CE	Kapiler Elektroz (Capillary Electrophesis)
RSD	Relatif Standart Sapma (Relative Standard Deviation)
AOAC	ABD Resmi Analitik Kimyacılar Derneği (US Official Analytical Chemists Association)
EN	Avrupa Standartları (European Norm)
ASE	Hızlandırılmış Çözücü Ekstraksiyon (Accelerated Solvent Extraction)
SD	Standart Sapma (Standard Deviation)
LOD	Tespit Limiti (Limit of Detection)
LOQ	Hesaplama Limiti (Limit of Quantification)
WHO	Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromotografisi (High Performance Liquid Chromotography)
DT ₅₀	Pestisit miktarının %50'sinin parçalanması için geçmesi gereken süre (Toprakta Yarılanma Ömrü)
D-SPE	Dağılım Katı Faz Ekstraksiyonu (Distribution Solid Phase Extraction)
MeCN	Asetonitril
MgSO ₄	Magnezyum Sülfat
MgSO ₄ *7H ₂ O	Magnezyum Sülfat Heptahidrat
NaAC	Sodyum Asetat
ARfD	Akut Referans Doz (Acute Referance Dose)
LogP	Oktonol/Su Bölme Katsayısı
LD ₅₀	Popülasyonun %50'sini Öldüren Lethal Doz (Lethal Dose)
LC ₅₀	Popülasyonun %50'sini Öldüren Lethal Konsantrasyon (Lethal Concentration)

Sw	Suda Çözünürlük (Solubility in Water)
AP	Analitik Porsiyon (Analytical portion)
AA	Asetik Asit
rpm	Dakikada Devir Sayısı (Revolutions per minute)
MPI	İzin Verilen Maksimum Alım (Maximum Permissible Intake)
TMDI	Teorik Maksimum Günlük Alım (Theoretical Maximum Daily Intake)
MC	Matris Uyumlu Kalibrasyon (Matrix-matched Calibration)
tR	Alınma Süresi (Retention Time)



ÖZET

ÇANAKKALE'DE CUMA PAZARINDAN FARKLI ZAMANLARDA ALINAN HIYAR ÖRNEKLERİNDE BAZI PESTİSİT KALINTILARININ BELİRLENMESİ

Hayriye ÇATAK

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Bitki Koruma Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Osman TIRYAKI

23/06/2020, 79

Bu araştırma Çanakkale Cuma pazarından toplanan hıyar örneklerinde pestisit kalıntılarını analiz etmek için yapılmıştır. Metot validasyonu için hıyar matrisi 0,1, 1,0 ve 10,0 MRL seviyesinde herbir pestisit için fortifikasyon yapılmıştır. Hıyarlar Çanakkale pazarındaki altı farklı tezgahtan altı hafta toplanmıştır. Fortifikasyon ve pazar örneklerinin analizinde QuEChERS prosedürü uygulanmıştır. Pestisitlerin dedeksiyon limiti MRL'lerin altında olup, tüm metodun geri alımı %97,71'dir (RSD=%19,01 n=90). Bu rakamlar SANTE geri alım limitleri (%60-140) ve tekrarlanabilirlik için belirtilen değerler aralığındadır ($\leq 20\%$). Kalıntılar, herbir örnekleme zamanı ve herbir tezgah bazında değerlendirilmiştir. 256,57 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ve 235,93 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 'lık acetamiprid kalıntısı sırasıyla, 5. hafta B kodlu tezgah ve 2. hafta E kodlu tezgahtan bulunmuştur. Bu değerler 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ MRL değerine yaklaşmıştır. Sadece az miktarda (MRL'den az) chlorpyrifos kalıntısı C kodlu tezgahın 6. hafta örneklerinde belirlenmiştir. F kodlu tezgahın 6. hafta örneklerinde bulunan formetanate hydrochloride (HCl) kalıntısı (36,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$), MRL değerinden (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$) daha fazladır. Hiçbir örnekte pirimiphos methyl kalıntısı bulunamamıştır. F kodlu tezgahın 1. hafta hıyar örneklerinde dört pestisite ek olarak 9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ oxadixly bulunmuştur. Bu rakam 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ MRL değerine yakındır. ADI değerinin yüzdesi olarak hesaplanan Teorik Maksimum Günlük Alım değerlendirmesinde hıyar tüketiminde bu 4 pestisit kronik maruziyet riski oluşturmadığı saptanmıştır.

Anahtar sözcükler: Hıyar, Pestisit Kalıntısı, Örnekleme, QuEChERS, MRL, Pazar

ABSTRACT

DETERMINATION OF SOME PESTICIDE RESIDUES IN CUCUMBER SAMPLES TAKEN AT DIFFERENT TIMES IN ÇANAKKALE OPEN MARKET

Hayriye ÇATAK

Çanakkale Onsekiz Mart University

Master of Science Thesis in Plant Protection Science

Advisor: Prof. Dr. Osman TİRYAKİ

06/23/2020, 79

This research was carried out to analyse pesticide residues in cucumbers collected Çanakkale Open market. For method validation, cucumber matrix was spiked at 0,1, 1,0 and 10,0 times MRL for each pesticide. Cucumbers were collected from six different stands of Çanakkale open market for six weeks. QuEChERS procedure was applied in analysis of spiked and market samples. Detection limits of pesticides were below the MRLs and the overall recovery of the method was 97,71% (RSD=19,01%, n=90). These figures were within the SANTE recovery limits (60-140%) and the values specified for the repeatability ($\leq 20\%$). Residues of each sampling time and each stand were assessed. Acetamiprid residue of 256,57 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 235,93 $\mu\text{g}/\text{kg}$ were detected in the 5th week samples of B-coded stand and in the 2nd week samples of E-coded stand, respectively. These values are close to MRL of 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Only trace (less than MRL) amount of chlorpyrifos residue was detected in the 6th week samples of C-coded stand. Formetanate HCl residues of 6th week cucumber samples of F-coded stand (36,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$) was more than MRL value of 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$. There was no pirimiphos methyl residues over cucumber samples, even at trace level. In addition to these four pesticides, 9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ oxadixyl residues were found in the 1st week cucumber samples of F-coded stand. This value is very close to the MRL value of 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Calculation of Theoretical Maximum Daily Intake, as a percent of ADI, showed that there was no chronic exposure risk for cucumber consumption for four pesticides.

Keywords: Cucumber, Pesticide Residues, Sampling, QuEChERS, MRL, Bazaar

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
TABLolar DİZİNİ	xiv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1. Hıyar (<i>Cucumis sativus</i>).....	1
1.2. Pestisit	4
1.2.1. Pestisit Tanımı	4
1.2.2. Pestisit Kullanımının Tarihçesi	6
1.2.3. Pestisitlerin Sınıflandırılması	7
1.2.4. Pestisitlerin Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkisi.....	8
1.2.5. Pestisit Kullanımı.....	9
1.3. Amaç ve Kapsam	11
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	16
2.1. Pestisit Kalıntı Analizlerinin Tarihçesi	16
2.2. QuEChERS Metodu ile Yapılan Çalışmalar	18
2.3. Metot Geçerli Kılma ile İlgili Yapılmış Çalışmalar	25
2.3.1. Metot Dayanıklılığı, Sağlamlığı (Robustness/Ruggedness).....	26
2.3.2. Özgünlük (Specificity).....	27
2.3.3. Doğruluk (Accuracy)	27
2.3.4. Kesinlik (Precision)	27
2.3.5. Gerçeklik (Trueness).....	29
2.3.6. Geri Alım (Recovery)	30
2.3.7. Tespit Limiti (Dedeksiyon Limiti-LOD)	30
2.3.8. Hesaplama Limiti (Tayin Limiti-LOQ)	30
2.3.9. Doğrusallık (Linearity)	31
2.4. Metot Geçerliliği ile İlgili Yapılmış Çalışmalar.....	31

2.5. Hıyarda Pestisit Kalıntıları ile İlgili Yapılmış Çalışmalar	32
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	36
3.1. Materyal.....	36
3.1.1. Etken Maddeler	36
3.1.2. Kimyasallar	40
3.1.3. Diğer Cihaz ve Gereçler	41
3.2. Yöntem.....	41
3.2.1. Örnek Alınması.....	41
3.2.2. Metot Verifikasyonu	43
3.2.3. Analiz Metodu	44
3.2.4. Hıyar Örneklerinde Kalıntı Analiz Değerlendirilmesi.....	48
3.2.5. Pestisitlerin Risk Değerlendirme Yöntemi.....	48
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	49
4.1. Metot Doğrulama	49
4.1.1. Doğrusallık (Linearity)	49
4.1.2. Kromotografik Tekrar Edilebilirlik	50
4.1.3. Hesaplama Limiti (Limit of Quantification, LOQ)	51
4.1.4. Geri Kazanım, Kesinlik ve Gerçeğe Yakınlık	51
4.2. Hıyar Örneklerinde Bulunan Kalıntılar.....	53
4.2.1. Acetamiprid	53
4.2.2. Chlorpyrifos.....	54
4.2.3. Formetanate HCl.....	55
4.2.4. Pirimiphos Methyl	56
4.3. Hıyar Örneklerinde İz Miktarda Bulunan Pestisit Kalıntıları.....	57
4.4. Günlük Pestisit Alımının Risk Değerlendirilmesi	66
4.4.1. Acetamiprid	65
4.4.2. Chlorpyrifos.....	65
4.4.3. Formetanate HCl.....	65
4.4.4. Pirimiphos Methyl	65
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	66
KAYNAKLAR	69
EKLERİ.....	I

EK 1. Hıyar ürününde ruhsatlı preparatlar ve özellikleri	II
EK 2. Pestisitlerin fizikokimyasal, toksikolojik özellikleri ve etki şekilleri	V
EK 3. Etkin maddelerin üç farklı seviyede bulunan geri alım, SD ve RSD değerleri VII	
EK 4. Hıyarlarda I., II. ve III. hafta ve tezgah bazında bulunan acetamiprid kalıntıları ve SD değerleri	XII
EK 5. Hıyarlarda IV., V. ve VI. hafta ve tezgah bazında bulunan acetamiprid kalıntıları ve SD değerleri	XIII
EK 6. Hıyarlarda I., II. ve III. hafta ve tezgah bazında bulunan formetanate HCl kalıntıları ve SD değerleri	XIV
EK 7. Hıyarlarda IV., V. ve VI. hafta ve tezgah bazında bulunan formetanate HCl kalıntıları ve SD değerleri	XV
EK 8. İz miktarda kalıntısı bulunan pestisitler, MRL değerleri, ruhsat durumu ve hıyar ürününde hangi zararlı organizmaya karşı kullanıldığı	XVI
ÖZGEÇMİŞ	XVII

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Hıyar ürünü	1
Şekil 2. Çoklu pestisit kalıntı analizlerinin tarihçesi.....	17
Şekil 3. Orijinal QuEChERS metodu işlem akış şeması	19
Şekil 4. QuEChERS-AOAC 2007.01 metodunun analiz basamakları.....	20
Şekil 5. QuEChERS metodunun CEN 15662 versiyonu işlem akış şeması.....	21
Şekil 6. Metot verifikasyon parametreleri	26
Şekil 7. Acetamiprid kimyasal yapısı.....	36
Şekil 8. Formetanate HCl etken maddenin kimyasal yapısı	38
Şekil 9. Chlorpyrifos etken maddenin kimyasal yapısı	39
Şekil 10. Pirimiphos methyl etken maddenin kimyasal yapısı	40
Şekil 11. Uygulanan QuEChERS yönteminin analiz safhaları	45
Şekil 12. Örnek doğrama (1), doğranmış örnekler (2), blenderda homojenizasyon (3), homojenize edilmiş.örnekten 15 g analitik porsiyon (AP) alma (4), vorteksleme işlemi (5), ekstrakte edilmiş örnekler (6) ve santrifüj öncesi falkon tüp örneği (7)47	47
Şekil 13. Santrifüj aşaması (8), kimyasalların tartımı (9), clean-up için PSA ve MgSO ₄ .7H ₂ O içeren tüplere ekstraktın aktarımı (10), clean-up işlemi bitmiş örnekler (11) ve LC-MS/MS kromatogramı cihazı (12)	47
Şekil 14. Acetamiprid'in kromatogramı (a) ve matrisli kalibrasyon ile kalibrasyon eğrisi (b).....	49
Şekil 15. Chlorpyrifos'un kromatogramı (a) ve matrisli kalibrasyon ile kalibrasyon eğrisi (b).....	49
Şekil 16. Formetanate HCl'nin kromatogramı (a) ve matrisli kalibrasyon ile kalibrasyon eğrisi (b)	50
Şekil 17. Pirimiphos methyl'in kromatogramı (a) ve matrisli kalibrasyon ile kalibrasyon eğrisi (b)	50
Şekil 18. Hafta ve tezgah bazında hıyar örneklerinde acetamiprid kalıntıları.....	54
Şekil 19. Hafta ve tezgah bazında hıyar örneklerinde formetanate HCl kalıntıları	55
Şekil 20. I. hafta hıyar örneklerinde bulunan pestisit kalıntıları.....	59
Şekil 21. II. hafta hıyar örneklerinde bulunan pestisit kalıntıları.....	60
Şekil 22. III. hafta hıyar örneklerinde bulunan pestisit kalıntıları	61
Şekil 23. IV. hafta hıyar örneklerinde bulunan pestisit kalıntıları	62
Şekil 24. V. hafta hıyar örneklerinde bulunan pestisit kalıntıları	63
Şekil 25. VI. hafta hıyar örneklerinde bulunan pestisit kalıntıları	64

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

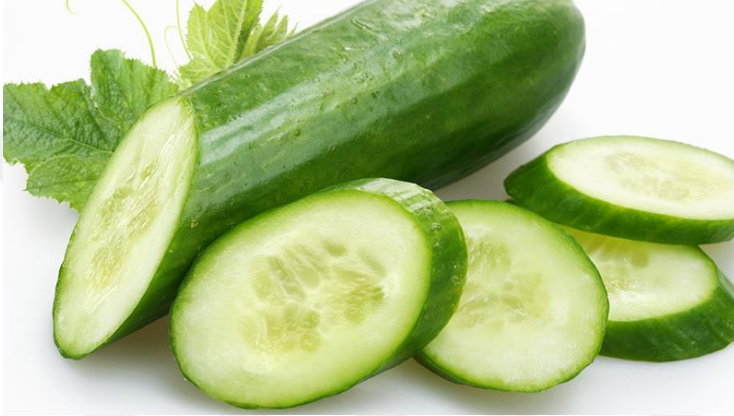
Tablo 1. Ülkemizde hıyar üretimi (ton).....	2
Tablo 2. TÜİK'e göre ülkemizde hıyar üretimine ait bazı veriler (ton).....	3
Tablo 3. Hıyarda ithalat ve ihracat verileri (ton)	3
Tablo 4. Türkiye'de pestisit tüketimi	10
Tablo 5. Türkiye'de yıllara göre pestisit kullanımı (ton)	14
Tablo 6. Analit konsantrasyonuna göre RSD değerleri.....	29
Tablo 7. Acetamipridin hıyar ürününde zararlılara karşı kullanılan ruhsatlı preparatları ..	37
Tablo 8. Formetanate HCl'nin hıyar ürününde zararlılara karşı kullanılan ruhsatlı preparatları	38
Tablo 9. Chlorpyrifosun hıyar ürününde zararlılara karşı kullanılan bazı ürünlerde ruhsatlı preparatları	39
Tablo 10. Pirimiphos methyl'in hıyar ürününde yaprak bitine (<i>Aphis</i> spp.) karşı kullanılan ruhsatlı preparatları.....	40
Tablo 11. Kullanılan cihazlar ve gereçler.....	41
Tablo 12. Örneklem formatı.....	42
Tablo 13. Örneklenen hıyar numunelerinin alındığı tezgah kod bilgileri ve ürün kaynağı	43
Tablo 14. Fortifikasyonda kullanılacak etkili maddeler ve fortifikasyon seviyeleri	44
Tablo 15. Matrisli kalibrasyon çözeltilerinde pestisitlerin kromatografik tekrarlanabilirliğinin değerlendirilmesi ve % RSD değerleri (n = 5)	51
Tablo 16. QuEChERS-AOAC Official Method 2007.01 yönteminin üç fortifikasyon seviyesinde dört pestisit metot validasyon sonuçları (kesinlik ve doğruluk).....	52
Tablo 17. Hıyar örneklerinde hafta ve tezgah bazında acetamiprid kalıntıları	53
Tablo 18. Hıyar örneklerinde hafta ve tezgah bazında formetanate HCl kalıntıları	55

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. Hıyar (*Cucumis sativus*)

Hıyar (*Cucumis sativus*) Kabakgiller familyasından tek yıllık olup sarılcı özellikte bir kültür bitkisidir (Şekil 1). Anavatanı Kuzey Hindistan olmakla birlikte bu ürünün tarımı çok eskilere dayanmaktadır. Hindistan'dan Çin'in doğusuna, Güney Avrupa'ya, Kuzey Afrika'ya ve Asyanın batısına yayılmıştır.



Şekil 1. Hıyar ürünü

Değişik şekillerde tüketilen hıyar kalorisi düşük olan bir sebzedir. Protein, yağ ve karbonhidrat bakımından fakir olan bu sebze vitaminler, enzimler ve mineral maddelerce zengindir. İnsan sağlığı açısından faydalı olan ürün damar rahatsızlıklarına iyi gelmektedir. Açık alan ve sera koşullarında yetiştirilen bir bitkidir. Yetiştirilmesinde nem önemli bir faktör olup çoğunlukla toprağın ilk 20-25 cm derinlikte gelişir. %90 üzerindeki nem yetiştirilmesi için uygun değildir. Ana kök kazık kök olup bunu takiben birçok yan kökü mevcuttur. Bu bitkinin yetiştirilmesinde havanın soğuk veya sıcak olması önemli bir faktör olup aşırı derecede soğuklarda verim kayıpları yaşanmakta, don vb. belirtiler görülebilmektedir. Aşırı sıcaklıklarda ise bitkinin fizyolojik yapısında değişimler görülebilmekte ve fungal hastalıkların oluşması artmaktadır. Ayrıca yaprakta deformasyonlara, solgunluk ve devamında yaprakta yanma gibi durumlara da rastlanılmaktadır. Bitki farklı sıcaklıklarda farklı reaksiyonlar göstermektedir. Gelişmesini genellikle 15 °C üzerinde sürdürmektedir. Doğrudan tohum ekimi yapılabilmekte aynı zamanda fide üretimi ile de yetiştirilebilmektedir. Yetiştiriciliğinde budama, sulama, gübreleme önemlidir. Budama genellikle sera koşulunda yetiştiricilikte yapılmaktadır.

Farklı budamalar (mono verim ve multi verim olma durumuna göre) yapılmaktadır. Sulama faktörüne geldiğimizde susuz bir yetiştiricilik mümkün değildir. Genellikle her gün hasat edilebilir bir ürün olan bu bitki hasat sonrası sulama yapılması gerekmektedir. Her gün hasat edilebilir olması pestisit kullanımında PHI (Preharvest Interval, son ilaçlama ile hasat arasındaki süre) faktörüne dikkat edilmesi gerektiğini ortaya çıkarmaktadır. Gübreleme, yetiştiricilik alanından toprak analizi yapılarak hangi besin elementi eksik ise ona göre yapılmalıdır. Azot, fosfor ve potasyum gübreleri verilmektedir (Aras, 2015; Tarım Kütüphanesi, 2017).

Ülkemizin iklim koşullarının hıyar yetiştiriciliğine uygun olması üretiminin yüksek ve yeterlilik derecesinin de yüksek olmasını sağlamaktadır. Tablo 1’de Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre hıyar üretimi incelendiğinde 2010-2018 yılı arasında ülkemiz hıyar üretiminde 109,082’lik bir artış görülmektedir (TÜİK, 2019).

Tablo 1
Ülkemizde hıyar üretimi (ton) (TÜİK, 2019; Anonim, 2019a)

Yıl	Hıyar
2019	1.916.645
2018	1.848.273
2017	1.827.782
2016	1.811.681
2015	1.822.636
2014	1.780.472
2013	1.754.613
2012	1.741.878
2011	1.749.174
2010	1.739.191

Üretimde hangi ürün yetiştirilirse yetiştirilsin mutlaka üretim kayıpları mevcuttur. Üretilen ürünün ne kadarının kullanım ne kadarının kullanılabilir üretim olduğu önemlidir. Tablo 2’de hıyar ürününe ait bazı veriler sıralanmaktadır. En az üretim kaybı 2010-2011 yılında 43.480 ton en fazla üretim kaybı ise 2018-2019 yılında 46.207 ton olarak görülmektedir. Kullanılabilir üretim; üretim miktarından üretim kayıplarının çıkartılmasıyla bulunmaktadır. Kullanılabilir üretim değerinin en yüksek olduğu piyasa yılı 2018-2019, en az olduğu piyasa yılı ise 2012-2013’tür. Kullanılabilir üretim değeri arz/kullanım değerinden her zaman daha düşüktür.

Tablo 2

TÜİK'e göre ülkemizde hıyar üretimine ait bazı veriler (ton) (TÜİK, 2019)

Piyasa Yılı	Üretim	Üretim Kayıpları	Arz Kullanım	Kullanılabilir Üretim
2018-2019	1.848.273	46.207	1.802.362	1.802.066
2017-2018	1.827.782	45.695	1.782.181	1.782.087
2016-2017	1.811.681	45.292	1.766.405	1.766.389
2015-2016	1.822.636	45.566	1.778.012	1.777.070
2014-2015	1.780.472	44.512	1.735.998	1.735.960
2013-2014	1.754.613	43.865	1.710.769	1.710.748
2012-2013	1.741.878	43.547	1.698.408	1.698.331
2011-2012	1.749.174	43.729	1.705.576	1.705.445
2010-2011	1.739.191	43.480	1.695.952	1.695.711

Ülkemizde farklı bölgelerde farklı ürünler yetiştirilmektedir. Bazı ürünler ülkemizin ihtiyacını karşılarken bazıları ise bu ihtiyaca cevap verememektedir. Bu durumun aksine üretim değerlerinin yüksek olduğu ürün grupları bulunmaktadır. Bunlar ithalat ve ihracatı doğurmuştur. 2010-2019 yılları arasındaki ithalat, ihracat ve bazı diğer veriler Tablo 3'de verilmektedir.

Tablo 3

Hıyarda ithalat ve ihracat verileri (ton) (TÜİK, 2019)

Piyasa Yılı	İthalat	İthalat AB 27-28	Yurt içi Kullanım	Tüketim	Kayıplar	İhracat	İhracat AB 27-28
2018-2019	296	264	1.682.018	1.513.816	168.202	120.344	72.031
2017-2018	94	40	1.662.802	1.496.522	166.280	119.379	64.897
2016-2017	16	2	1.664.788	1.498.309	166.479	101.617	65.087
2015-2016	942	2	1.665.209	1.498.688	166.521	112.803	57.262
2014-2015	38	1	1.591.135	1.432.022	159.114	144.863	57.230
2013-2014	21	20	1.572.827	1.415.544	157.283	137.942	57.536
2012-2013	77	6	1.563.952	1.407.557	156.395	134.456	51.240
2011-2012	131	33	1.584.973	1.426.475	158.497	120.603	50.952
2010-2011	241	92	1.554.253	1.398.828	155.425	141.699	59.026

1.2. Pestisit

1.2.1. Pestisit Tanımı

Pestisit tarım alanında ürün yetiştirilmede ürünü hastalık, zararlı, yabancı otların sebep olduğu zarardan elimine etmek ve ürünü kalite, kantite açısından korumak amacıyla uygulaması yapılan kimyasal maddedir. Pestisit sözcüğülatince kökenli olup “pest” zararlı anlamına gelirken “cide” öldüren, yok eden anlamındadır. Bitki koruma ürünü ve zirai ilaç olarak da bilinmektedir. Pestisit; nematisitler, fungusitler, herbisitler, insektisitler, rodentisitler, molluskisitler ve akarisitler şeklinde ayrılan sınıflamanın hepsini kapsayan bir terimdir.

Pestisit uygulaması tarımsal bir faaliyet olup birçok bilim dallarıyla ilişki içerisinde. Fizik, kimya, biyoloji, ticaret, ekonomi, istatistik, mühendislik, tıp ve ekoloji bilim disiplinleri arasındadır. Pestisitler tarım alanında kullanılabildiği gibi ev haşerelerini uzaklaştırmak amacıyla kullanılan formları da mevcuttur (Yıldız, 2009). Pestisit ve pestisit kalıntıları ile ilgili çalışmalar 1950-1960 yıllara dayanmaktadır. Pestisitlerin kullanımı sonrasında bitkide, ürün üzerinde, ürün içinde kalıntıya veya etken madde metabolitlerine (parçalanma ürünleri) rastlanılmaktadır. Pestisitler etki şekillerine göre sistemik, yarı sistemik ve kontak olarak sınıflandırılmaktadır. Sistemik pestisitler uygulandıktan sonra bitki tarafından alınıp bitki özsuyunda çözüldükten sonra iletim demetlerinde farklı yönlerde taşınmaktadır. Ksilem (odun boru) iletim demetinde aşağıdan yukarıya, floemde (soymuk boru) ise yukarıdan aşağıya doğru taşınmaktadır. Bitki bünyesinde farklı bölgelerde pestisit ve metabolit birikimi olmaktadır. Bitki yetiştirme periyodunda ilaçlama yapılmasa dahi toprakta geçen yıllarda yapılan ilaçlamalardan kaynaklı kalıntılar bulunabilmektedir.

Kalıntı (mg/kg, ppm); tarımsal üretimde karşılaşılan hastalık, zararlı, yabancı ot gibi pest zararlılarını azaltmak amacıyla en son çare olarak kullanılan kimyasal maddelerin kullanımından sonra bitkide, ürün üzerinde, ürün içerisinde, toprakta ve suda rastladığımız maddelere (etken madde, pestisit türevleri, metabolitleri vb) denir.

Kalıntı faktörü birçok açıdan (toprak, su, bitki, ürün içi ve üzeri) bakıldığında insan sağlığı ve çevre açısından bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Tarım ürünlerinin pestisitlerle bulaşık olunmamasına dikkat edilmeli ve pestisitlerin uygulama, uygulama sonrası aşamalarda pestisit akıbeti faktörü göz önünde bulundurulmalıdır. Pestisit kalıntıları konusundaki araştırmalara ağırlık verilmesi gerekir. Türkiye’de pestisit kalıntıları ile ilgili çalışmalara başlanması gelişmiş ülkelere daha sonra olmuştur. Ülkemizde 1959 yılında pestisit kalıntı çalışmaları başlamıştır. Pestisit kalıntı analizlerinin yapıldığı kurum ve

kuruluşlar belirli bir düzen dahilinde çalışmaktadırlar. Bu gibi yerler her ülkenin belirlediği akreditasyon sistemi ile çalışmalarını yürütmektedirler. Pestisit kalıntıları ile ilgili çalışmalar Türk Akreditasyon Kurumu (TURKAK, ISO 17025 kalite sistemi) akreditasyona sahip kamu ve özel kuruluşlarda yapılmaktadır. TURKAK sisteminden hariç pestisit kalıntı ile ilgili proje ve araştırmaların güvenilirliği, kontrolü ve kalitesi OECD-GLP (İyi Laboratuvar Uygulamaları-Good Laboratory Practies) ile de yapılmaktadır. Ayrıca proje kapsamında özel ve kamu kuruluşları gerek tarla gerek laboratuvarında kalıntı ile ilgili çalışmalar yürütmektedirler. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı-TAGEM’de çalışmalar yapılmaktadır. Pestisit kalıntıları ile ilgili çalışmalar farklı kapsamlar dahilinde yapılmaktadır. Bu kapsamlar; pestisitlerin uygulama sonrası akıbeti üzerine, risk analizi üzerine, topraktaki durumuna, işlenmiş ürünlerde kalıntı üzerinedir. Çalışmalar laboratuvarlarda yürütülebildiği gibi koşula uygun olarak sera ve tarla denemeleri ile de yürütülebilmektedir. Yapılan çalışmaların sonuçları ulusal, uluslararası sempozyum, kongrelerde sunulmalıdır. Uygun makale ve dergilerde yayınlanmalıdır. Ayrıca yapılan çalışmalar uzmanlar tarafından değerlendirilerek pestisit kalıntı çalışmalarına ve problem çözümüne yönelik yeni yaklaşımlar belirlenmelidir (Tiryaki, 2016).

MRL; gıdalarda ve hayvan yem ürünlerinde izin verilebilen en yüksek pestisit kalıntı miktarına (mg/kg, ppm) denir. Maksimum kalıntı miktarı birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir. Pestisitlerin fizikokimyasal, toksikolojik özellikleri; ürünün yetiştirme şekli, ürün gelişme süresi, mücadele yöntemleri vb. çevresel özellikler etkileyen faktörler arasında sayılmaktadır. Ayrıca MRL tarımsal ürünlerde, bunların işlenmiş ürünlerinde ve hayvan yemlerinde izin verilebilen maksimum konsantrasyonu olarak ifade edilebilir. MRL değerleri her ülkeye ve ürüne göre değişmektedir. Her ülkenin MRL listesi mevcuttur. Ülkeler arası ticarete farklı MRL değerlerinin sıkıntı yaratmaması için uluslararası geçerliliği bulunan FAO Kodeks limitleri ve AB limitleri baz alınmaktadır. Dünya’da dört farklı MRL listesi mevcuttur. Bunlar; Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği (TGK, 2016), FAO Kodeks Limitleri (CODEX, 2016), Avrupa Birliği Limitleri (European Union EU, 2016), ABD Çevre Koruma Kurumu (Environmental Protection Agency, EPA) Limitleri’dir. Bu sistemlere bakıldığında en disiplinli ve sıkı olan MRL sistemi AB, en toleranslı olan ise EPA MRL sistemidir. Son yıllarda bunlara Rusya Federasyonu limitleri de ilave olmuştur (Güngör, 2015).

Pestisit ve kalıntıları ile ilgili birçok terimsel ifadeler bulunmaktadır. Kabul Edilebilir Günlük Alım Miktarı (Acceptable Daily Intake, ADI); insan için ciddi bir tehlike oluşturmaksızın günlük olarak alınabilecek en yüksek seviye (mg/kg v.a./gün) olarak

tanımlanmaktadır.

Akut Referans Dozu (Acute Reference Dose); insan sağlığı açısından herhangi bir risk teşkil etmeden tek bir oğunde alınabilecek miktardır.

Gözlenilebilen bir yan etkinin olmadığı seviye (NOAEL); bir maddenin insan üzerinde farkedilebilir bir yan etki göstermeyen en yüksek sınır değeridir.

Gözlenebilir en düşük yan etki seviyesi (LOAEL-Lowest Observable Adverse Effect Level); insan üzerinde bir yan etkinin gözlenebildiği seviyeye denir. NOAEL'in karşıt ifadesidir (Güngör, 2015).

1.2.2. Pestisit Kullanımının Tarihçesi

Homer Milattan Önce (MÖ) 1000 yıllarında zararlılara karşı kullanılan kükürt fumigasyon uygulamalarından bahsetmektedir. Democraticus İsa'dan Önce 470 yıllarında bitkide oluşan küfün önlenmesi için yapraklarını zeytinden elde edilen ekstraktlar ile yağlamıştır. Cato MÖ 200 yıllarında bağ alanlarında kükürt dumanını kullanmıştır. Romalılar sıçan ile mücadelede Noel gülleri olarak da bilinen öpleme bitkisini (*Helleborus niger*) kullanmışlardır (GARDENA, 2019). İsa'dan önce 23-77 yıllarında Pliniy Historia Naturalis kitabında buğday pası hastalığının (*Puccinia* spp.) oluşmaması için tahıl tohumlarına şarap uygulanmasını önerilmektedir. Çinliler bitkileri zararlılardan (böcek vb.) korumak için karıncaları kullanmışlardır. MÖ 7000 yıllarında tohum ekim dönemlerinde zararlıları uzaklaştırmak için farklı yöntemler geliştirmişlerdir. Bazı insanlar ekim zamanlarını değiştirerek böcekleri uzaklaştırırken bazı insanlar ise gürültü yaparak böcekleri uzaklaştırmaya çalışmışlardır. MÖ 1500'lerde bir papirüs üzerinde zararlı olan bit ve pireye karşı insektisit kullanılmıştır. Bitkileri 900'ü yıllarda ise zararlılarla mücadelede arsenik kullanılmıştır. Arsenik ve Kükürt pestisit olarak kullanılan ilk kimyasal maddelerdir. Kükürt tozu Mezapotamya'da yaklaşık 4500 yıl önce Antik Sümer döneminde kullanılmıştır. 15. Yüzyılda arsenik, kurşun, cıva ve kükürt vb ürünlerdeki zararlılara karşı kullanılmıştır. 17. yüzyılda tütün yapraklarından nikotin ve sülfat elde edilerek pestisit olarak kullanıma sunulmuştur. 1860'lı yıllarda ise patates böceğine (*Leptinotarsa decemlineata*) karşı arsenik bileşikleri kullanılmıştır. 19. yüzyılda ise Kasımpatı bitkisinden elde edilmiş olan Pyrethrum ve bazı tropikal bitkilerin kök kısımlarından elde edilen Rotenone doğal pestisit olarak zararlılara karşı kullanılmıştır (Miller, 2001). II. Dünya Savaşı sonrasında refah düzeyinin artmasıyla birlikte nüfus miktarında ve bunun sonucunda gıda tüketim miktarında artışlar görülmüştür. Tarım alanında pestisit uygulamaları da son derece hız göstermiştir. Aşırı miktarda pestisit uygulaması birçok sorunu beraberinde getirmiştir. Bu sorunlardan birkaçı

çevre kirliliği, gıdalarda ki kalıntı, toprak ve sularda kimyasal ve kimyasalların parçalanma sonucu oluşturduğu metabolitleridir (Ahmed, 2001).

Paul Miller tarafından keşfedilen DDT [2,2-bis(p-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane] adlı insektisit etkili olması sebebiyle piyasaya sürülmüştür (Jurgens ve diğerleri, 2016). Bu kimyasal ilk kez Amerika'da 1943 yılında kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonrasında ise diğer kimyasallar bulunarak piyasada yer edinmiştir (Kurutaş ve Kılınç, 2003).

1.2.3. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler farklı özelliklere göre sınıflandırılmaktadır. Pestisitler etki yaptıkları zararlı organizmalara, kullanım alanlarına ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadır (Toros ve Maden, 1985). Bunlardan en önemlisi ve kullanımda olanı etkiledikleri canlı türlerine göre yapılan sınıflandırmadır.

Etkiledikleri Canlılara ve Kullanım Alanlarına Göre Sınıflandırma

İnsektisitler: Böceklere karşı kullanılmaktadır. Benzoil üreler, bakteriler, sentetik pyretroidler, karbamatlar, organik fosforlar, organik klorlular (klorlanmış hidrokarbonlar) ve diğerleri insektisit grubundadırlar.

Fungisitler: Funguslara karşı kullanılan kimyasallardır. Fungisitler; koruyucu ve sistemik olarak iki şekilde etkide bulunmaktadır.

Akarisitler: Akarlara karşı kullanılmaktadır. Kükürtlüler, amin ve hidrazin türevleri, halojen ve oksijenliler, organik kalaylılar, dinitrofenol esterler akarlar karşı etkili olmaktadır.

Avisitler: Kuşlara karşı kullanılan pestisitlerdir.

Afisit: Yaprak bitlerine karşı kullanılan pestisitlerdir.

Bakterisit: Bakterilere karşı kullanılan pestisitlerdir.

Nematisitler: Toprak altında bulunan Nematod zararlısına karşı kullanılırlar.

Rodentisitler: Kemirgenlere karşı kullanılan pestisit grubudur.

Molluskisitler: Yumuşakçalara karşı kullanılan pestisit grubudur.

Herbisitler: Yabani otlara karşı kullanılan pestisit grubudur. Üre bileşikler, fenoksi bileşikler, karbamatlar, anilinler, amidler, sülfonil üreler, diazinler, organik halojen asitler, triazinler, benzoik asitler, pikolinik asitler, benzonitriller, sikloheksanlar, imidazolinonlar, amino fosfanatlar ve diğerleri yabani otlara karşı etkili olan grublardır.

Kış Mücadele ve Yazlık Yağlar

Böcek cezbediciler

Demirli Bileşikler

Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma

Pestisilerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırmak tam anlamıyla mümkün değildir. Çok çeşitli şekillerde sınıflandırmalar mevcuttur. Organik fosforlular, organik klorlular, karbamatlılar ve pireroitler olmak üzere dört pestisit grubu vardır. Organik fosforlu pestisitler; sindirim, solunum, temas yolu ile etki göstermektedirler. Genellikle triester yapısındadırlar, fosforik asit türevleri ve aktif maddelerinin yapısında fosfor atomu bulunur. Malathion, chlorpyrifos, parathion vb. örnek olarak verilebilir. Gaz kromatografisi ve sıvı kromatografisinde analiz edilebilirler. Hangi kromatografi cihazında analiz edileceği ise pestisitlerin yapısına göre değişkenlik göstermektedir. Organik klorlu pestisitler; solunum ve temas yolu ile etki ederler ve karbon, klor ve oksijen atomları yapısında bulunur. DDT, lindane, endosulfan vb. bu grup pestisitlere örnek olarak verilebilir. Kromatografi analiz şekillerinde genellikle gaz kromatografisinde analiz edilirler. Bu pestisit grubunun çevre açısından çok tehlike ve zararı söz konusudur. Bu gruba ait bazı etken maddelerin (DDT) kullanımı yasaklanmıştır. Piretroit grubu pestisitler; sinir hücrelerinin işlevini olumsuz yönde etkileyerek zehirlilik etkisi gösterirler, piretrinlerin sentetik analoglarıdır. Deltamethrin, fenvalerate, bifenthrin vb. örnek olarak sayılabilir. Sıvı ve gaz kromatografi cihazlarında analizleri yapılmaktadır. Temas yolu ile etki göstermektedir. Karbamatlı pestisitler; karbamik asit esterleridir. Pirimicarb, methomyl, carbaryl vb. örnek olarak verilebilir. Sıvı kromatografisi ile analiz edilirler (Çetinkaya-Açar, 2015)

1.2.4. Pestisitlerin Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkisi

Pestisitler tarımsal üretimde tarlada ve depoda ürüne zarar veren organizmaların yaptığı zararı azaltmak ve yetiştiricilikte verim artışı sağlamak amacıyla kullanılır. Pestisit kullanımının dolaylı ve doğrudan birçok yan etkisi bulunmaktadır. Tarımsal üretimde verimlilik açısından değerlendirildiğinde pestisit kullanımı büyük oranda yarar sağlarken insan sağlığı ve çevreye verdiği zararda göz önünde bulundurulması gereken önemli konulardan bir tanesidir. Doğru olmayan ilaç seçimi yaparak uygun olmayan dozda, uygun olmayan alet ekipmanla uygun olmayan şekilde uygularsak üründe istenmeyen kalıntı problemi ortaya çıkmaktadır. Aşırı pestisit kullanımı da kalıntı problemine neden olmaktadır (Tiryaki ve diğerleri, 2010). Pestisitler uygulama sırasında sürüklenme ve uygulama anında taşınmaya neden olabilecek uygun iklim koşullarında atmosfere taşınırlar. Uygulanan alanda rüzgar, yağmur vb. çevresel yollarla başka alanlara taşınarak hedef olmayan organizmalara

ulaşıp çevre kirliliğine neden olmaktadır. Besin zincirini etkileyerek doğal dengeyi bozmaktadır. Pestisitlerin bir kısmı doğada parçalanarak toksik ve toksik olmayan metabolitlere dönüşürken bir kısmı ise buharlaşma yoluyla kalıcı toksik etkiye neden olur. Pestisitlerin parçalanması fotokimyasal, mikrobiyal ve kimyasal parçalanma ile olabilmektedir. Pestisitlerin topraktaki akıbeti öneme sahiptir. Uygulanan pestisitlerin bir kısmı toprakta kalır. Toprakta kalan pestisit toprağı kirletir ve o alanda bitki yetiştiriliyorsa bitki kökleri tarafından pestisit alınmaktadır. Bir kısmı ise topraktan yağmur gibi çevresel faktörler ile sulak alanlara ilerleyerek nehir, göl, akarsu alanlarını kirletmektedir (Erdoğan, 2010).

Pestisit kullanımının insan sağlığına doğrudan ve dolaylı yoldan etkisi vardır. Pestisitlerin insan vücuduna girişi ağız, solunum ve deri yoluyla olmaktadır. Vücutta birikerek toksiteye neden olur. Vücuda alınan pestisitlerin bir kısmı enzimler yardımıyla parçalanarak vücuttan dışarı atılır. Mutajenik, karsinojenik ve teratojenik etkilere sahiptir. Pestisitlere maruz kalan bireylerde kromozom yapısında anormallikler ve değişimler görülmektedir (Soyöz ve Özçelik, 2003). Diğer bir boyutu ise zehirlenmelerdir. Akut ve kronik etkiler görülebilmektedir. İritasyon, dermatite, sistemik emilime bağlı olarak ölüm akut etkilerindedir (Gül, 2017). Sinir, solunum, kardiyovasküler, gastrointestinal, dolaşım sistemleri ile karaciğer, böbrekler, kan, deri ve gözlerle etkisi kronik etkilerindedir (Kurutaş ve Kılınç, 2003). Pestisitlerin herbirinin farklı şekillerde etki ettiği bilinmektedir. Bazıları kanser yapıcı etkide (diclorvos, parathion methyl vb) bulunurken bazıları endokrin (endosulfan, parathion-methyl, chlorpyrifos-ethyl vb) üzerinde etkisi olabilmektedir. İnsektisitler akut toksite yönünden oldukça etkilidir, fungusitler (propineb, mancozeb, maneb, propineb vb) ise kronik toksite yönünden etkilidir (Görmez, 2012).

1.2.5. Pestisit Kullanımı

Kullanılan pestisit çeşitleri ülkelerden ülkelere ve bölgelere göre değişkenlik göstermektedir. Dünyada ve ülkemizde her geçen gün nüfusun artmasıyla açlık sorununa çözüm olarak birim alandan yüksek verim ana hedef olmuştur. Bu hedef doğrultusunda her geçen gün pestisit kullanımında artmaktadır. Türkiye’de pestisit kullanımı 1,7 kg/ha’dır (Durmuşoğlu ve diğerleri, 2020). AB ülkelerinde pestisit kullanım oranı 1,2-13,8 kg/ha oran sınırlarında değişmektedir (Delen ve diğerleri, 2005).

Dünyada en çok pestisit kullanan ülkeler ABD, Çin, Fransa, Brezilya ve Japonya’dır. Bu ülkeler pestisitleri uygun zamanda, uygun şekilde, uygun alet ekipmanla uygulayarak kalıntıya çok az neden olmaktadır. Neticesinde pestisitlerin gelişmiş ülkelere ziyade

gelişmekte olan ülkelerde sağlığa etkisi ön plandadır (Babayiğit ve diğerleri, 2014). Türkiye’de pestisit kullanım miktarında her geçen gün büyük oranda artış görülmektedir. Bitki Koruma Ürünleri kullanılmadığında ise çok büyük bir oranda verim kaybı olmaktadır (Tiryaki ve diğerleri, 2010). Türkiye’de bölgeler arasında ise homojen bir pestisit kullanımı yoktur. Türkiye’de zirai ilaç kullanımının büyük bir kısmı Akdeniz ve Ege Bölgelerinde gerçekleşmektedir. Bölgelere göre ilaç tüketiminde %28 oran ile Akdeniz Bölgesi ilk sırada yer alırken %25’lik oran ile Ege Bölgesi takip etmektedir. İç Anadolu Bölgesi ile Marmara Bölgesi aynı orana (%16) sahiptir. Avrupa Birliği ülkelerinde birim alanda tüketilen ilaç miktarı 2,69 kg/ha’dır. Türkiye’de pestisit kullanımı AB ülkelerindeki pestisit kullanım miktarına göre düşüktür (Arslan ve Çiçekgil, 2018). Tablo 4’de 2014-2018 yılı arasında Türkiye’de toplam tüketilen pestisit miktarları verilmektedir.

Tablo 4
Türkiye’de pestisit tüketimi (TÜİK, 2019)

Yıllar	Toplam pestisit tüketimi (ton)
2014	39.723
2015	39.026
2016	50.054
2017	54.098
2018	60.020

2014-2018 yılı arasında tüketim değerlerinde artış ve azalışlar görülmekte genellikle artışlar ön plandadır. 2015 yılındaki pestisit tüketimi 2014 yılındaki pestisit tüketimine göre 697 ton düşmüştür. En yüksek pestisit kullanımı 60.020 ton ile 2018 yılıdır (TÜİK, 2019).

İnsan sağlığına önem verilme bilincinin artması; çevrenin korunması ve gıda yetiştirmede dikkat edilmesi gereken bazı konuların ön planda tutulmasını sağlamıştır. Pestisit tüketiminin azaltılması ve tarımın sürdürülebilir olması bu konulardandır. Mücadelede kimyasallar yerine alternatif mücadele yöntemlerinin tümünü kapsayan Entegre Mücadele (IPM, Integrated Pest Management) ağırlık verilmeli. Pestisit tüketiminin düşürülebilmesi yukarıda belirtilen koşullara dikkat edilmesi ile gerçekleştirilebileceği en açık göstergelerdendir (Altıkat ve diğerleri, 2009).

1.3. Amaç ve Kapsam

Ülkemiz 785350 x10³ ha kara alanına, 76963 x10³ ha arazi alanına ve 38328 x10³ ha zirai alana ve 11715 x10³ ha orman alanına sahiptir (FAO, 2016). Ülkemizde 2019 yılında toplam tarım alanı 230.949.238 da, toplam sebze bahçeleri alanı ise 7.899.063 da'dır. Aynı yılda Çanakkale ili toplam tarım alanı 2.925.078 da, toplam sebze bahçeleri alanı ise 213.454 da'dır (TÜİK, 2019). Türkiye'de ki sebze üretiminin %47'si meyvesi yenen sebzedir. Hıyar bu grup içerisinde yer almakta ve üretimde ekonomik anlamda önemli bir yere sahiptir. Hıyar (*Cucumis sativus*) Cucurbitaceae familyasından tek yıllık bir bitkidir. Üretimi Hindistan'dan Çin'in doğusuna, Güney Avrupa'ya, Kuzey Afrika'ya ve Asyanın batısına yayılmıştır. Ülkemizdeki yetiştiriciliği çok eskilere dayanmakta ve hıyarın toplam sebze üretimimiz içerisindeki payı %5'tir. Türkiye'de 2018 yılında 7.836.320 da sebze alanında 356.583 da alanda hıyar üretimi yapılmıştır. 356.583 da alandan 1.848.273 ton hıyar üretilmiştir. Aynı yıl içerisinde Çanakkale ilinde 112.782 ton hıyar üretilmiştir. Türkiye'de 2019 yılında 1.916.645 ton hıyar üretimi, Çanakkale ilinde ise 7287 ton hıyar üretimi olmuştur (TÜİK, 2019). FAO verilerine bakıldığında Türkiye birçok ürün üretim miktarı sıralamasında üst sıralarda yer almakta ve en fazla üretimi yapılan sekiz ürün sıralamasında hıyar 3. sırada yer almaktadır. Hıyar ürünü Türkiye'de ki sebze üretimi açısından önemli bir yere sahip ve son 30-40 yıl içerisinde sebze üretim miktarı ve alanında büyük bir artış söz konusu olmuştur. Verim açısından ise aynı şekilde %40-45 oranında artış olmuştur. Ülkemizde sebze üretim miktarı her geçen gün artmakta 1970'lerde 8x10⁶ ton olan sebze üretimi son yıllarda 20-25 x10⁶ ton olmuştur. 2012-2013 yılı yaş sebze üretici ülkeler sıralamasında Türkiye 4. sırada yer almakta; 2012 yılında 21.947.514, 2013 yılında 22.693.935 ton sebze üretilmiştir. FAO kayıtlarına göre dünyada yaş meyve ve sebze üretimi 57,2 x 10⁶ ha alanda 1,1 x10⁹ ton olarak gerçekleşmiştir. Dünya'daki sebze üretiminde hıyar ve kornişon üretimi ürün bazında sıralamada 5. sırada yer almakta ve toplam üretim miktarı 65.134.078 ton'dur. FAO 2012 yılı kayıtlarına göre Türkiye yaklaşık 28x10⁶ tonluk sebze üretimi ile Dünya'da 4. sırada yer almakta ve dünyada yaş sebze üretimindeki payı %2,5'tur. 2012 yılında dünyadaki sebze ihracatına bakıldığında 31,7 milyar dolar olmuştur (FAO, 2012).

İklim çeşitliliğine sahip olması nedeniyle ülkemizde üretim deseni değişkenlik göstermektedir. Farklı ürünler yetiştirilmektedir. Bazı yetiştirilen ürünler ülkemizdeki nüfusun ihtiyacını karşılayabilirken bazı ürünler nüfusun ihtiyacını karşılamamaktadır. Ülkedeki herhangi bir ürünün yetip yetmemesi gibi durumlar ihracat ve ithalatı

doğurmuştur. Son 10 yıl içerisinde yapılan ihracat durumları göz önüne alındığında en çok ihracat yapılan ülkenin Almanya olduğu göze çarpmaktadır. Almanya'nın ihracatta ilk sırada yer alması coğrafi yakınlık ve Almanya'daki Türk vatandaşların kültür ve alışkanlıklarına uygun olan gıda ürünlerini Türkiye'den daha ucuz temin edilebilmesidir (Koşar, 2018). 2018 yılı tarımsal ürün ihracatı 167.921 milyon \$,ithalat 223.047 milyon \$ olmuştur (TÜİK, 2019). Dünya yaş sebze ihracatında hıyar ve kornişon ürünü 2014 yılında 2.355.687 \$, 2015 yılında 2.091.432 \$ olmuştur. Dünya yaş sebze ihracatında Türkiye 2012-2015 yılları arasında 16. sırada yer almaktadır. Türkiye yaş sebze ihracatında 2012 yılında 640.313 \$, 2013 yılında 687.559 \$, 2014 yılında 705.297 \$ ve 2015 yılında 589.343 \$ gelir elde etmiştir (ITC International Trade Center, 2019). Hıyar ihracatının %83'ü AB ülkelerine yapılmıştır (Anonim, 2019b).

Üretim miktarındaki değişimi birçok faktör etkilemektedir. Yetiştirilen ürünlerde dayanıklı çeşitlerin kullanılması, üretim modellerinin değişmesi, çiftçilerin bilinç düzeylerinin artması vb. birçok faktör sayılabilir (Kaymak ve diğerleri, 2005). Geleceği tehdit eden sorunlardan bir tanesi artan dünya nüfusuyla birlikte gelen açlık sorunudur. Nüfusun artmasıyla birlikte gıda tüketimleri artmış ve yapılan tarımsal üretim miktarları yeterli olmamaya başlamıştır. Üreticilerin birim alandan yüksek verim almaları ana hedefi olmuştur. Yüksek verim alabilmek için geleneksel ve modern teknikleri kullanmışlardır. Dayanıklı çeşit kullanımı bu tekniklerden bir tanesi sayılmakla birlikte tek başına yeterli olmamıştır. Aynı zamanda yetiştiricilikte hastalık, zararlı ve yabancı otların ürüne verdiği zararı tamamen yok edilmese de azaltılması için farklı önlem ve mücadele yöntemleri kullanılmıştır. Hıyar üretiminde de üreticiler verim ve kaliteyi düşüren bu sorunlarla karşılaşmaktadırlar. Zararlı organizmalar çok büyük ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Hıyar mozaik virüsü (*Cucumber mosaic virüs*), yabancı mildiyö (*Pseudoperonospora cubensis*), külleme (*Erysiphe cichoracearum*), kök ve gövde çürüklüğü (*Fusarium oxysporum*) ve köşeli leke (*Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*) vb. hıyarda görülen hastalıklar arasında yer alırken; danaburnu (*Grylotalpa grylotalpa*), kırmızı örümcekler (*Tetranychus urticae*), yaprak bitleri (*Aphid* spp.), tel kurtları (*Agriotes* spp.) ve kök ur nematodları (*Meloidogyne* spp.) ve thrips zararlıları hıyar ürününde zarar meydana getirmektedirler (Anonim, 2019c). Hıyar üretiminde üreticilerin ilaç kullanım düzeyleri ile araştırma ve yayım kuruluşlarının önerilerinin karşılaştırılmasına yönelik bir çalışmada, hıyar yetiştiriciliğinde en çok görülen hastalıklar; külleme (*Erysiphe cichoracearum*), beyaz çürüklük (*Sclerotinia sclerotiorum*) ve çökerten (*Rhizoctonia* spp.) olarak sıralanmıştır. Hıyar mozaik virüsü (*Cucumber mosaic virüs*), hıyar yeşil leke mozaik virüsü, hıyar halkalı

leke virüsü en çok görülen virüs hastalıklarıdır. Zararlılar ise yaprak bitleri (*Aphid spp.*), kırmızı örümcekler (*Tetranychus urticae*), beyaz sinekler (*Bemisia tabaci*), thripsler (*Thrips tabaci*) ve kök ur nematodları (*Meloidogyne spp.*)'dır. Fizyolojik bozukluklar ise meyvede sararma, şekil bozuklukları ve meyvede acılaşıma şeklindedir (Özkan ve diğerleri, 2002). Bu hastalık ve zararlılara karşı birçok farklı mücadele yöntemleri kullanılmaktadır. Bu önlem ve yöntemler; karantina önlemleri, kültürel, biyolojik, fiziksel, kimyasal ve biyoteknik mücadelelerdir. Bu mücadele yöntemlerinin hepsini kapsayan IPM (Integrated Pest Management) tercih edilmesi gereken bir yöntemdir. Kimyasal mücadele yani pestisit kullanımı tarımsal üretimde hızlı sonuç vermesi ve etkin olması dolayısıyla en fazla tercih edilen yöntemdir (Delen ve diğerleri, 2015). Bilinçli ve doğru bir şekilde kullanımı ekonomik olmasını sağlamaktadır. Türkiye'de yıllara göre pestisit kullanımı Tablo 5'de verilmektedir. Bu verilere göre en yüksek miktarda kullanılan zirai ilaç türleri; fungusitler, insektisitler ve herbisitlerdir. Tüm veriler değerlendirildiğinde yıldan yıla azalış ve artışlar göze çarpmaktadır. Ülkemizde 2006 yılından 2018 yılına kadarki pestisit kullanımında en fazla kullanım 2018 yılında 60.020 ton şeklinde olmuştur. Pestisit kullanımında en fazla artış 2015-2016 yıllarında olmuştur. 2015 yılında pestisit kullanımı 39.026 ton iken 11.028 ton artış ile 2016 yılında 50.054 tona ulaşmıştır. Pestisit kullanımında en fazla azalış ise 2007-2008 yıllarında olmuştur. 2007 yılında pestisit kullanımı 48.176 ton iken 9.34 ton azalış ile 2008 yılında 38.836 tona düşmüştür (TÜİK, 2019). Pestisit aşırı miktar ve uygun olmayan dozda bilinçsiz bir şekilde kullanımının olumsuz birçok sonucu bulunmaktadır. Bu şekilde kullanımı insan sağlığı açısından tehlikeler oluşturmaktadır (Çiftçioğlu ve Issa, 2006). Gıda ürünlerinde, sulara ve toprakta bu kimyasallara ve parçalanması sonucu oluşan metabolitlere (parçalanma ürünleri) rastlanması, çevreye ve insan sağlığına olumsuz etkisi birkaç sonucudur. Kalıntılar insanlarda farklı farklı rahatsızlıklara ve hatta ölümlere sebebiyet vermektedir. Akut ve kronik zehirlenmeler de görülebilmektedir. İshal, kusma, solunum güçlüğü, terleme istemsiz kasılmalar ve akut pestisit zehirlenmelerin belirtilerindedir. Uzun süre kronik olarak pestisite maruz kalan insanlarda genetik hasarlar ve bunun sonucunda kanser hastalığı görülmektedir. Karaciğer, böbrekler ve kas, sinir sistemlerinde bozulmalar da görülebilmektedir (Altıkat ve diğerleri, 2009; Kurutaş ve Kılınç, 2003). Doğal dengenin bozulmasına ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Gıdalardaki kalıntı başta insan ve sonrasında geleceği tehdit eden en büyük problemidir. Pestisit kullanımının sonucunda insan hayatına ve sağlığına görülen olumsuz etkiler o kadar fazladır ki pestisit kullanımının azaltılması ve önlemler alınması gerçeğini ortaya çıkarmaktadır. Şu da bilinmektedir ki pestisit kullanımı doğru zamanda, uygun dozda ve

uygun alet ekipman ile ruhsatında önerilen formatta yapılır ise herhangi bir kalıntıya sebebiyet vermemektedir (Anonim, 2019c).

Tablo 5

Türkiye’de yıllara göre pestisit kullanımı (ton) (TÜİK, 2019) *

Pestisit Yıl	İnsektisit	Fungisit	Herbisit	Akarisit	Rodentisit ve Mollusit	Diğer**	Toplam
2006	7.628	19.900	6.956	902	3	9.987	45.376
2007	21.046	16.707	6.669	966	51	3.277	48.716
2008	9.251	16.707	6.177	737	351	5.613	38.836
2009	9.914	17.863	5.961	1.533	78	2.302	37.651
2010	7.176	17.396	7.452	1.040	147	5.344	38.555
2011	6.120	17.546	7.407	1.062	421	6.978	39.534
2012	7.264	18.124	7.351	859	247	8.766	42.611
2013	7.741	16.248	7.336	858	129	7.128	39.440
2014	7.586	16.674	7.794	1.513	149	6.007	39.723
2015	8.117	15.984	7.825	1.576	197	5.327	39.026
2016	10.425	20.485	10.025	2.025	259	6.835	50.054
2017	11.436	22.006	11.759	2.452	236	6.209	54.098
2018	13.583	23.047	14.794	2.486	309	5.801	60.020

(*) formülasyon olarak

(**) Bitki gelişim düzenleyici, bitki aktivatörü, böcek cezbedici, nematisitler ve fumigantları içermektedir.

Tarımsal üretim sonucunda elde edilen ürünlerden kendi piyasamıza ve dış pazara sürülenlerde kalıntıya rastlanılmaktadır. Bazı ürünlerde kalıntı MRL değerinin altında, bazılarında ise üstünde bulunmaktadır. Ülkemizde ve dünyada pestisit ve kalıntıları konusunda birçok çalışma yapılmaktadır. Gıda kalıntı seviyelerinin belirlenmesi yönelik analiz çalışmaları mevcuttur fakat yeterli değildir. Avrupa Birliği’nin ‘RASFF sistemi verilerine göre pestisit kalıntısı sebebiyle uyarı alan ihraç ürünlerimiz arasında hıyar ürünü de yer almaktadır. Çalışılacak pestisitler de başta RASFF ve EFSA sistemindeki kalıntı verileri olmak üzere, ülkemizde GTHB-BKÜ Veri Tabanı Programı’nda ruhsatlı olma durumları birlikte değerlendirilmiştir. Bu çalışma kapsamında formetanate hydrochloride, acetamiprid, chlorpyrifos ve pirimiphos methyl olarak belirlenmiştir. Formetanate

hydrochloride etkili maddesi hıyara karşı ruhsatludur. Ayrıca RASFF' da 2015 yılında hıyarda iki adet (0.153 mg/kg Avusturya ve 2.204 mg/kg Bulgaristan'dan) uyarı almıştır (RASFF, 2020). T.C. Orman Bakanlığı Koruma Kongresi Genel Müdürlüğüne yasaklanması düşünülen 41 pestisit biridir. Chlorpyrifos etkili maddesi hıyara karşı ruhsatlı olmadığı halde, RASFF'da 2016 yılında hıyarda bir adet uyarı almıştır. Acetamiprid hıyarda ruhsatludur ve 2015 yılında RASFF'da tüm sebze ve meyveler odaklı 15 adet uyarı almıştır. Pirimiphos methyl etken maddesi hıyara karşı ruhsatludur fakat RASFF'da uyarı almamıştır (RASFF, 2020; EFSA, 2019).

Bu çalışma kapsamında Marmara Bölgesi Çanakkale ilinde Cuma pazarında alınan hıyar (*Cucumis sativus*) örneklerindeki bazı pestisit kalıntı seviyelerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Farklı haftalarda belirlenmiş farklı tezgahlardan hıyar örnekleri alınmıştır. Her tezgaha bir kod verilmiş ve tezgah sahiplerinin hıyar ürünü üretilip üretilmediği veya satın alıp almadıkları sorulmuştur. Bu şekilde tez çalışmasının özgünlüğü artırılmış ve çalışma kapsamı da genişletilmiştir. Analiz aşamalarında ise ucuz, hızlı, güvenli, kolay ve etkili bir metot olan QuEChERS metodu uygulanmıştır (Dashtbozorgi ve diğerleri, 2013; Wu ve Hu, 2014; Abdel-Ghany ve diğerleri, 2016; Leili ve diğerleri, 2016; Khan, 2019).

BÖLÜM 2

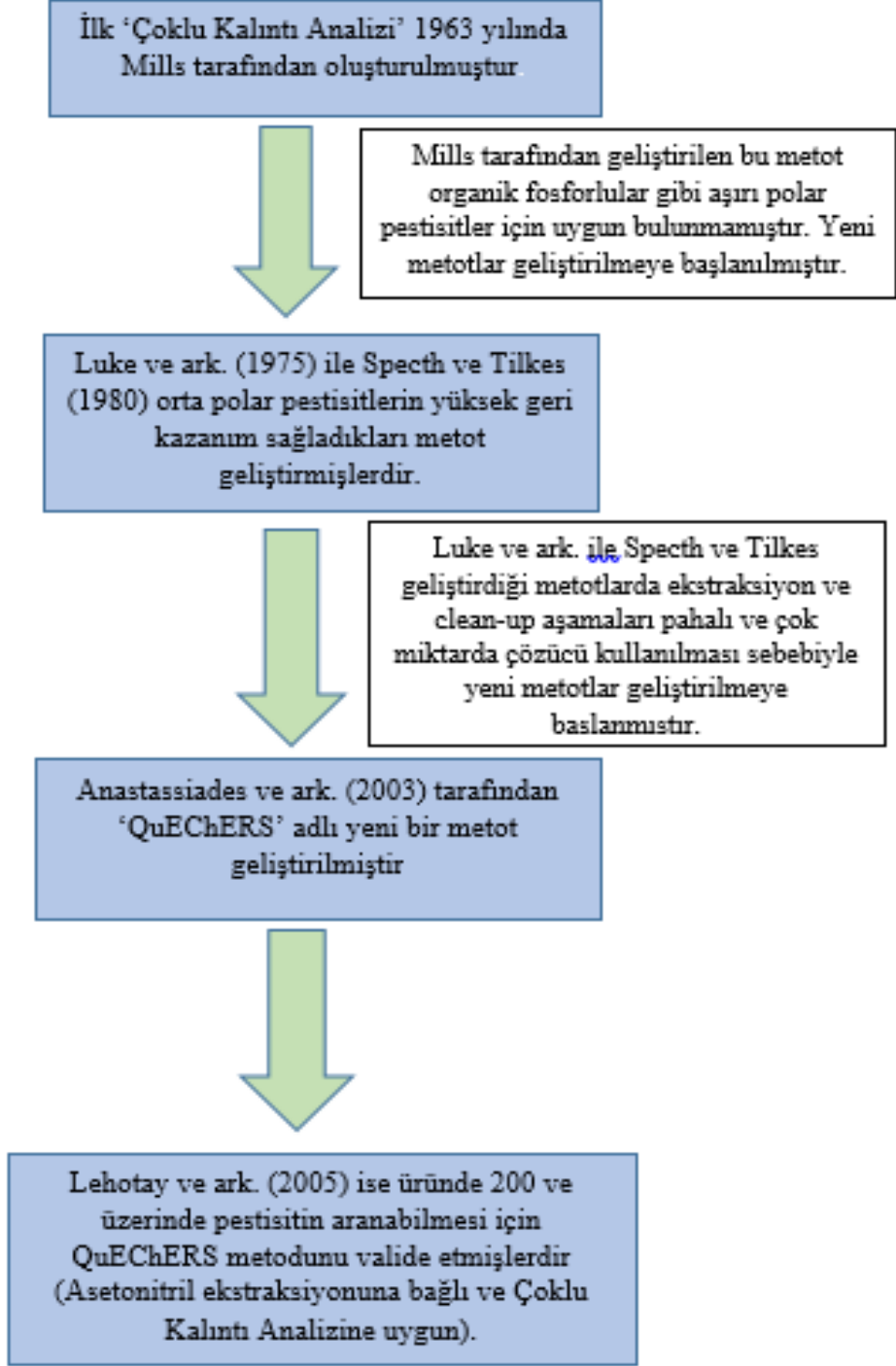
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Pestisit Kalıntı Analizlerinin Tarihçesi

Pestisit kullanımını ürün üzerinde, ürün içerisinde, bitkide ve toprakta kalıntıya neden olmaktadır. Bu ürünler insan tüketimine sunulduğunda meydana gelen kalıntıların ne kadar olduğunun bilinmesi gerçeğini ortaya çıkarmaktadır. Analizler ile kalıntı durumu belirlenmektedir.

Geçmişten günümüze kadar kalıntı analizlerinin temelinde üç aşama yer almaktadır. Ekstraksiyon (pestisit ekstraksiyon çözücüsü içine geçirilmesi), clean-up (ekstraktın örnek matrisinden gelen kirliliklerden temizlenmesi, arındırılması) ve kromatografi kalıntı analizinin temelini oluşturan kilit aşamalardır. Ekstraksiyon ile örnekleri (gıda, toprak, su örneği) veya herhangi bir bitkinin analizi yapılacak birleşimi (mikotoksin, pestisit vs.) çözücüye geçirmek için yapılabilen kimyasal işlem olarak tanımlanabilir. Örneğin (analitin) bir fazdan başka bir faza geçirilme işlemidir. Clean-up işlemi ile örnek ekstraktındaki istenmeyen diğer bileşiklerin giderilmesi sağlanır. Bu basamakta matristen analizin doğru sonuçlanmamasına neden olabilecek ve aranılan maddenin tespitinin zorlaşmasına veya kromatografi cihazlarının kirlenmesine sebep verecek istenmeyen bileşik ve kirliliklerin uzaklaştırılması sağlanır. Analizin son aşaması olan kromatografi; ayırıştırma tekniğidir. Kromatografi hedef bileşimi bulunduğu ortamdaki diğer bileşiklerden ayırma ve hedef bileşimin miktarını ölçme tekniğidir. Kromatografi Rus Botanikçi M.S Tswett tarafından 1906 yılında (petrol eteri- CaCO_3) ilk tekniği oluşturmuştur (Gümüştas, 2020). Kromatografi çeşitleri; gaz kromatografisi (Gas Chromatography, GC), sıvı kromatografisi (Liquid Chromatography, LC), kolon kromatografisi (Column Chromatography), ince tabaka kromatografisi (Thin Layer Chromatography, TLC), süper kritik akışkan kromatografisi (Supercritical Fluid Chromatography, SFC) ve kapiler elektroforezi (Capillar Elektrofoze, CE)'dir. Kromatografide iki faz bulunmakta bunlardan bir tanesi mobil faz diğeri ise sabit fazdır. Sıvı kromatografisinin kullanım sahası geniş, gaz kromatografisinin kullanım sahası dardır. Sıvı kromatografisi; doğruluk, eş zamanlı analiz, yüksek hassasiyet (ppm, ppb), zor olmayan analiz koşulları ve çok iyi tekrarlanabilirlik sağlar.

Pestisit kalıntı analizlerinde Çoklu Kalıntı Analizleri en uygun yaklaşım tipidir. Şekil 2'de ilk çoklu kalıntı analiz aşamasından günümüzde yaş sebze ve meyvelerde kalıntı analizi için kullanılan QuEChERS yöntemine kadar tarihsel aşamalar yer almaktadır.



Şekil 2. Çoklu pestisit kalıntı analizlerinin tarihçesi (Luke ve diğerleri, 1975; Specth ve Tilkes, 1980; Anastassiades ve diğerleri, 2003; Lehotay ve diğerleri, 2005)

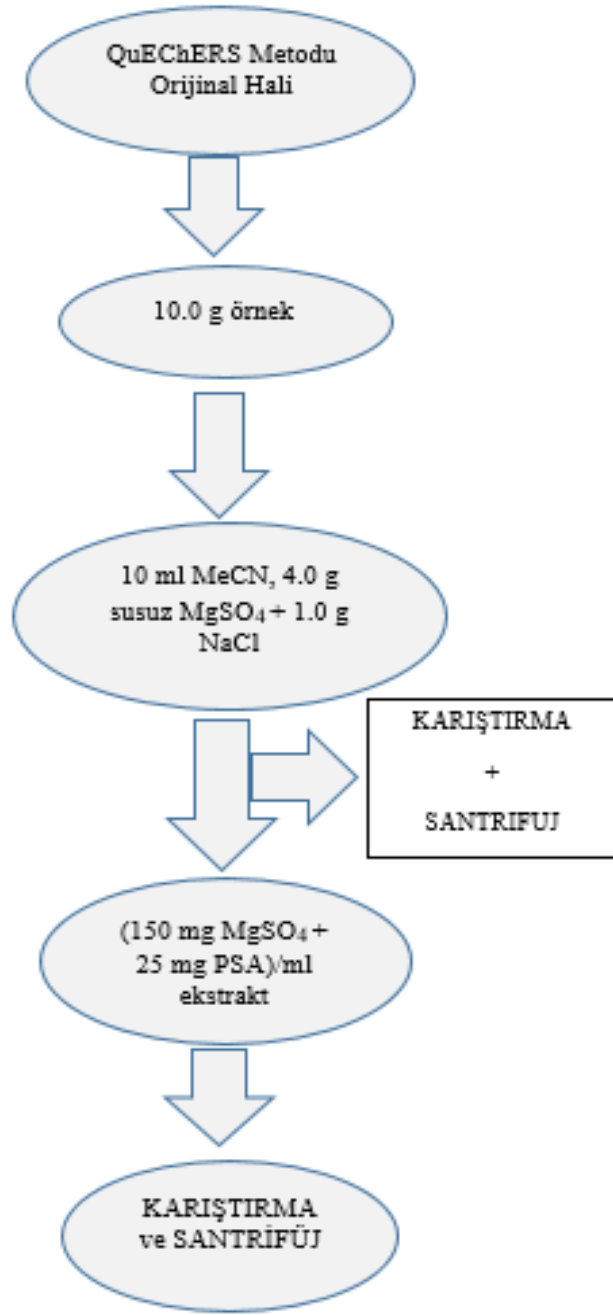
Günümüzde kalıntı analizlerinde QuEChERS metodu kullanılmaktadır. Anastassiades ve diğerleri (2003) ve Lehotay ve diğerleri (2005) tarafından geliştirilen QuEChERS metot versiyonları kalıntı analizlerinde kullanılmaktadır. Bitki, toprak ve yaş sebze-meyvelerde kullanılmaktadır.

2.2. QuEChERS Metodu ile Yapılan Çalışmalar

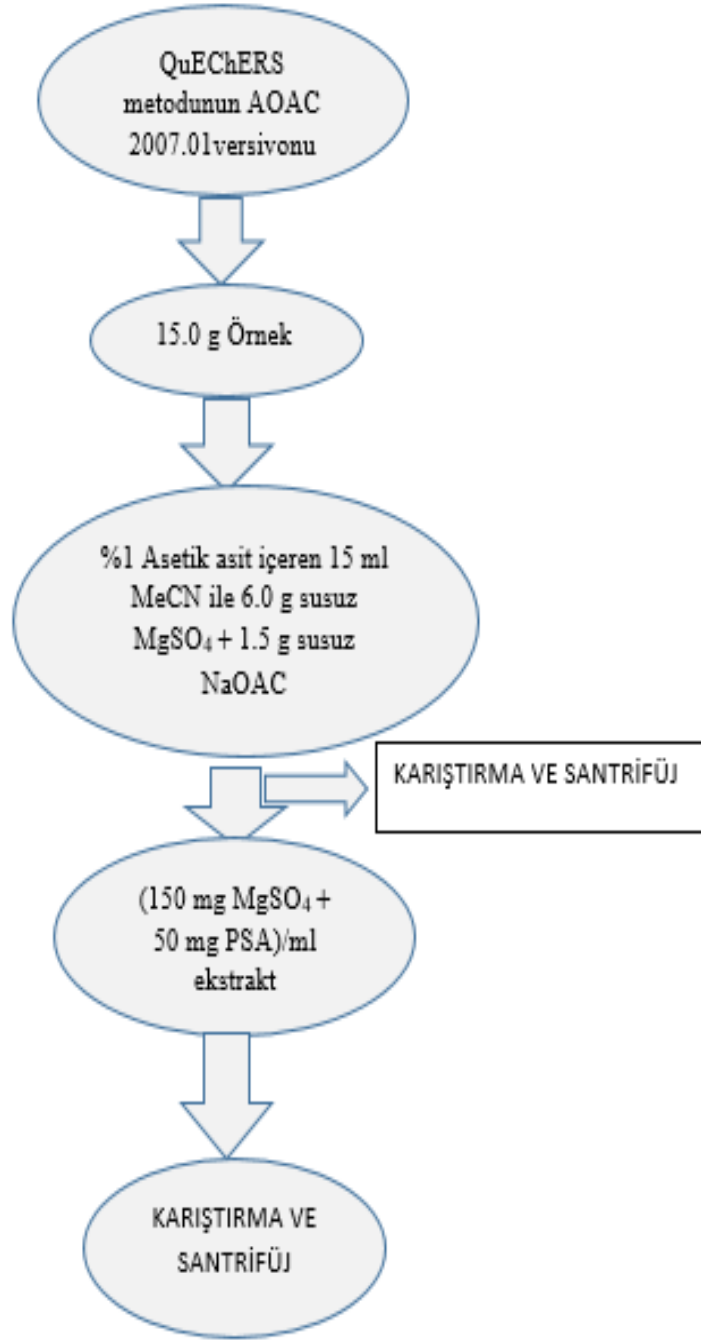
QuEChERS; 2003 yılında Anastassiades ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş yaş sebze ve meyvelerde başarı ile kullanılan bir kalıntı analiz metodudur. Hızlı, kolay, ucuz, etkili, güvenli ve dayanıklı sözcüklerinin İngilizce karşılığı olan “Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe” kelimelerinden türetilmiş olunun kural olarak ‘u’ ve ‘h’ harfleri küçük diğer harfler büyük olmak suretiyle ‘QuEChERS’ şeklinde yazılır (Anastassiades ve diğerleri, 2003).

Anastassiades ve diğerleri (2003) geliştirmiş oldukları QuEChERS metodunu farklı pestisitler üzerinde uygulayarak geri alım (recovery) değerinin %85-101 arasında bulunduğunu ve oransal standart sapma (Relatif Standart Sapma, RSD) değerinin ise %5’ten küçük olduğunu tespit etmişlerdir. Bu araştırmacılar yaptıkları çalışmalarda ‘QuEChERS’ metodunun bir aşaması olan ekstraksiyonda pH değerinin üç ve beş seviyelerinde tutulmasını pH’a karşı duyarlı olan pestisitler için geri alım sonuçlarının da >%70 olacağı sonucuna varmışlardır. Lehotay ve diğerleri (2005) yılında bu metod üzerinde değişiklikler yapmışlardır. Asetonitril ekstraksiyonuna bağlı, çoklu kalıntı analizlerine uygun, 200 ve üzerinde pestisitlerin taranabilmesi şeklinde yapılmış modifikasyonlardır. Bu modifikasyonlardan bir tanesinde daha güçlü asetat tamponlama koşullarını uygulamaktır. Anastassiades ve diğerleri (2007), Lehotay ve diğerleri (2005) daha zayıf sitrat tamponlama koşullarını benimsemişlerdir. Her 2 uygulama güvenle kullanılmaktadır. ‘AOAC Official Method 2007.01’(AOAC,2007); Lehotay ve diğerleri (2005)’nin uyguladığı zayıf sitrat tamponlama tekniği resmi metod olarak kabul edilmiştir. ‘CEN, European Committee for Standardization Standart Method EN 15662’ (CEN, 2018); Anastassiades ve diğerleri (2007)’nin kullandığı daha güçlü asetat tamponlama tekniği resmi metod olarak uygulanmaktadır.

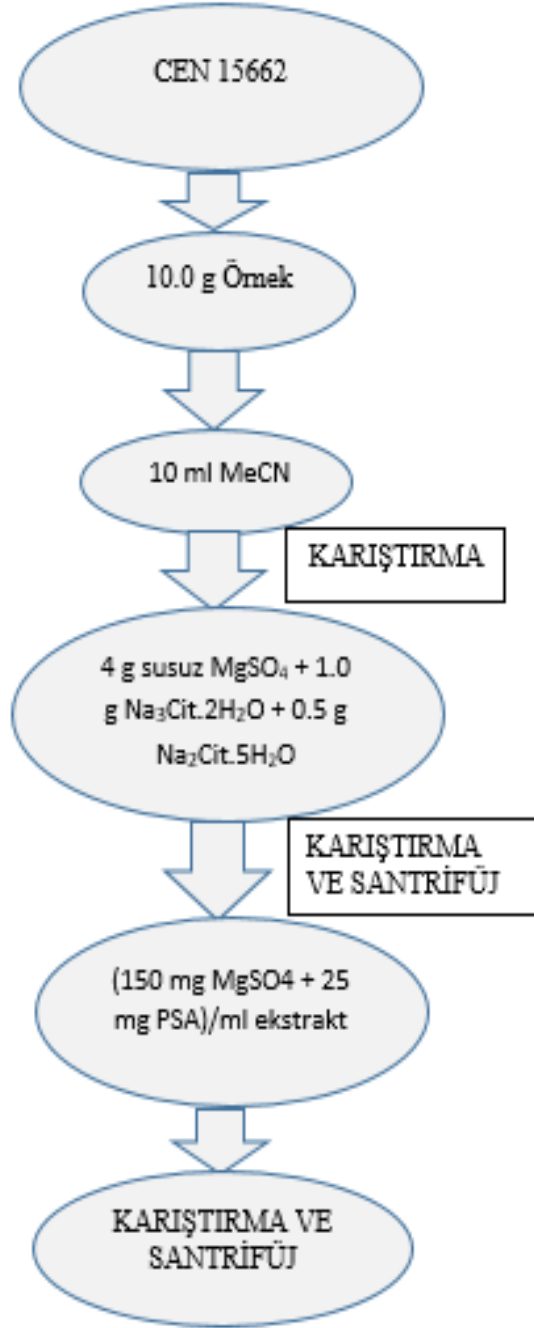
QuEChERS metodunun orijinal hali, AOAC 2007.01 ve CEN 15662 versiyonları Şekil 3, 4 ve 5’de verilmiştir.



Şekil 3. Orijinal QuEChERS metodu işlem akış şeması (Anastassiades ve diğerleri, 2003)



Şekil 4. QuEChERS-AOAC 2007.01 metodunun analiz basamakları (Lehotay ve diğerleri, 2005)



Şekil 5. QuEChERS metodunun CEN 15662 versiyonu işlem akış şeması (Anastassiades ve diğerleri, 2007)

QuEChERS metodu ile yaş sebze ve meyvelerdeki ve toprak örneklerindeki kalıntı analizleri için yapılmış birçok çalışma vardır. Yapılan bir çalışmada ‘Golden Delicious’ elma çeşidi ile işlenmiş ürünlerinde en çok kullanılan QuEChERS yöntemi ve LC-MS/MS cihazı ile indoxacarb ve imidacloprid analiz edilmiştir. İki farklı hasat dönemi esas alınan çalışmada son ilaçlamadan 14 gün sonra hasat edilen elma numunesinde 129,82 µg/kg, son ilaçlamadan üç gün sonra hasat edilen elma numunesinde 211,38 µg/kg imidacloprid

kalıntısına rastlanılmıştır. Son ilaçlamadan 14 gün sonra ve 3 gün sonra hasat edilen elma numunelerinde sırasıyla 417,84 ve 563,7 µg/kg indoxacarb kalıntısı bulunmuştur. Ürün işleme sonrasında posada ve kabukta kalıntı miktarlarında artış gözlenmiştir. İlk sıkım ve tam proses elma suyunda, kabuksuz meyvede, hasat tarihleri arasındaki kalıntı azalma oranları arasındaki fark, %1 oranında önemli çıkmıştır (Özel ve Tiryaki, 2019).

Görmez (2012), Manisa Alaşehir bölgesindeki bağ alanlarında kullanılan bazı pestisitlerin belirlenmesini araştırmıştır. Örnekler belirlenmiş beş üreticiden iki haftada bir olacak şekilde alınmıştır. Ekstraksiyon ve clean-up için QuEChERS metodu kullanılmıştır. Kromatografik analizler ise LC-MS/MS ve GC-MS ile yapılmıştır. AB'nin belirlediği kapsamda herhangi bir yasaklanmış ilaç bulunmamıştır. Çalışmada bağ alanlarında ruhsatı olmayan zirai ilaçların kullanıldığı bulunmuştur.

Ahat (2015), domates ve biberde pestisit uygulamasının parçalanma kinetiğine etkisini araştırmıştır. Ekstraksiyon ve clean-up işlemi olarak QuEChERS yöntemi kullanılmış GC-MS ve LC-MS/MS kromatografi cihazlarında analizler gerçekleştirilmiştir.

Çileklerle yapılan başka bir çalışmada her biri sekiz adet çilekten (*Fragaria* sp.) oluşan 60 numune grubu oluşturulmuş her bir gruba farklı seviyelerde ruhsatlı bir pestisit olan %26,7 Boscalid + %6,7 Pyraclostrobin ile fortifikasyon gerçekleştirilmiştir. Fortifikasyon yapılan örneklerde değişen konsantrasyonlarda kalıntı bulunmuştur. Kalıntı değerleri yakın kızılötesi spektroskopisi ile bulunmuş olup teyit etmek amacıyla QuEChERS metodu uygulanmıştır. Çilek örneklerinde boscalid ve pyraclostrobin aktif maddeler tespit edilerek bu iki parametre değeri için Kısmi En Küçük Kareler Regrasyon modeller (Partial Least Squares Regression Models-PLSR) geliştirilmiştir. RPDVAL değeri boscalid ve pyraclostrobin için sırasıyla 2,28, 2,31 olarak bulunmuştur. Bu veriler geliştirilen modellerin tahmin gücünün iyi olduğunu göstermiştir (Yazıcı, 2019).

Konya ilinde pazar ve marketlerden alınan domates, patlıcan ve biber örneklerinde 203 adet pestisit kalıntısı araştırılmıştır. QuEChERS metodu ve LC-MS/MS ve GC/MS ile çalışma yapılmıştır. Analiz sonuçlarında; domates ve patlıcanda kullanımı tamamen yasaklanmış oxamyl pestisitine rastlanılmıştır. Biber örneğinde benomyl-carbendazim etkili maddesi 120 µg/kg olarak bulunmuştur. Bu TGK'nin tolerans değeri olan 100 µg/kg'lık değerden yüksektir (Ersoy ve diğerleri, 2011a).

Tütün örnek matrisi ile yapılan bir çalışmada 10 aktif maddenin alıkonma zamanları belirlenerek kalibrasyon grafikleri ortaya çıkartılmıştır. Kullanılan tütün matrisinde hızlandırılmış çözücü ekstraksiyon (Accelerated Solvent Extraction, ASE) tekniği esas

alınmıştır. QuEChERS yöntemi ve GC-ECD kullanılarak ile tespit edilmiştir. Bu şekilde analiz için uygun koşullar belirlenmiştir (Adıgüzel, 2010).

Alaşehir Bölgesinde alınan yaş-kuru üzümde QuEChERS metodu ve GC-MS/MS ve GC/ECD ile kalıntılar belirlenmiştir. Farklı bölgelere, farklı üreticilere göre değerlendirmeler yapılmıştır. Cyprodinil ve fludioxonil etken maddeleri tüm üreticiler tarafından kullanılmıştır. Örneklerde metalaxly kalıntısına rastlanılmamıştır. Pestisit kullanımı bölgeden bölgeye ve üreticilere göre farklılık göstermekte Subaşı köyünde pestisit kullanımı diğer bölgelere göre fazla bulunmuştur (Yıldız, 2009).

Balkan (2019), Tokat ilinde yapmış oldukları bir çalışmada domates yetiştiriciliği yapılan alanlarda beyazsinek zararlısına karşı kullanılan bazı insektisitlerin beyaz sinekte oluşturduğu direncin ve domateste pestisit kalıntılarını belirlemek ana hedef olmuştur. Alışveriş merkezinde alınan 30 adet domates örneğinde acetamiprid, imidacloprid, thiacloprid, clothianidin ve thiamethoxam pestisitlerin kalıntı düzeyleri belirlenmiştir. QuEChERS analiz metodu ve LC-MS/MS kromatografi cihazı kullanılmıştır. 30 adet örneğin %53,3'ü kalıntı rastlanılan örnekler oluşturmuş, %46,66'sında kalıntıya rastlanılmamıştır. Bir adet örnekte ise kalıntı, TGK ve AB MRL seviyesini aşmıştır. Acetamiprid ve imidacloprid kalıntıları MRL değeri üzerinde bulunmuştur.

Konya ilinde pazar ve marketlerden toplanılan 10 adet çilek ve 101 adet yaş üzüm örneklerinde 203 adet pestisit kalıntı seviyeleri belirlenmiştir. QuEChERS metodu kullanılmıştır. LC-MS/MS ve GC-MS sisteminde kalıntı analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz bulgularına göre yaş üzüm örneklerinde etken madde rastlanılmayan örnek toplam örneğin %38'ini oluşturmuştur. Çilek örneklerinde %70'inde kalıntıya rastlanılmamıştır. Çilek ve yaş üzüm örneklerinde kullanımı yasaklanan etken maddeler tespit edilirken bazı örneklerde kalıntı TGK'nin limit değeri üzerinde bulunmuştur (Ersoy ve diğerleri, 2011b).

İzmir'de yetiştirilen Satsuma (mandarin) ve Antalya'da yetiştirilen Narlarda *Ceratitis capitata*'ya karşı kullanılan pestisitlerin kalıntı analizleri için QuEChERS metodu kullanılmıştır. Analizlerde göre tespit limitlerini aşan (0,005 mg/kg) malathion, spinosad, tau-fluvaltate, esfenvalerate ve deltamethrin aktif maddelere rastlanılmıştır. Malathion etken maddesi için kalıntı değerleri MRL üzerinde bulunmuştur. Satsuma örneklerinde etken maddelerden; tau-flavalinate, esfenvalerate ve deltamethrin turuncgillerde akdeniz meyve sineğine (*Ceratitis capitata*) ruhsatı bulunmamaktadır. Deltamethrin etken madde haricindeki diğer etken maddeler narda Akdeniz meyve sineğine karşı ruhsatlı değildir (Dinçay ve diğerleri, 2017).

Özata (2012), Tokat'da Merkez, Erbaa, Niksar, Pazar, Zile ve Turhal ilçelerinde üretilen salamuralık asma yapraklarında pestisit ve bakır kalıntıları araştırılmıştır. QuEChERS analiz metodu ile LC-MS/MS kromatografi cihazı kullanılmıştır. Kalıntı miktarları TGK limitlerine göre değerlendirilmiştir. Yaprak örneklerinde %50'sinde etken madde MRL değeri üzerinde bulunmuştur. Örneklerde 12 insektisit ve 11 fungusit aktif maddeye rastlanılmıştır. Kalıntı analizi sonucunda azoxystrobin, metalaxly ve triadimenol kalıntılarına diğer pestisitlere göre daha fazla rastlanılmıştır.

Yapılan diğer çalışmada Konya ilinde bazı yerlerden alınan elma, ayva ve armut (63 adet) örneklerinde 203 adet pestisit miktarları araştırılmıştır. QuEChERS metodu kullanılmıştır. Örnekler LC-MS-MS ve GC-MS kromatografi cihazlarında analize tabi tutulmuştur. Toplam numunenin %68'i kalıntılı numunelerdir. Çalışma sonunda kullanımı yasaklanan thiabendazol etken maddenin bir elma örneğinde, kullanımı yasaklanan chlorpyrifos etken maddenin iki ayva örneğinde kalıntısı bulunmuştur. Amitraz etken maddenin bir armut örneğinde TGK'nin tolerans değerinin üç katı üzerinde bulunmuştur (Ersoy ve diğerleri, 2011c).

Tatlı (2006), Ege Bölgesinde toplanılan çilek, domates, enginar, taze incir, kiraz, patates, şeftali, taze üzüm, zeytin yaş meyve-sebzeler; kuru incir ve kuru üzüm gibi kurutulmuş gıdalarda tarım ilacı kalıntısı araştırılmıştır. QuEChERS metodu kullanılarak Patates, taze-kuru incir, enginar ve domates örneklerinde pestisit kalıntısı bulunmamıştır. Kalıntılar TGK ve AB MRL'leri odaklı yorumlanmıştır. Analizler neticesinde tarımsal ürünlerin %2,34'ünde tolerans değeri üzerinde kalıntıya rastlanılmıştır.

Uşak ilinde yapılmış bir çalışmada sera koşullarında yetiştirilen domateslerde 249 adet pestisit kalıntısı araştırılmıştır. 2015 ve 2016 yılı temmuz ve ağustos aylarında toplam 120 kg domates örneklerinde kalıntı çalışması yapılmıştır. QuEChERS metodu kullanılmıştır. Analizlerde iki farklı kromatografi (LC-MS/MS ve GC-MS/MS) cihazı kullanılmıştır. Analiz sonucuna göre 60 adet domates örneğinin %63'ünde pestisit kalıntısı bulunmamış ve %37'sinde ise MRL değeri altında kalıntı tespit edilmiştir. Tespit edilen etken maddeler yasaklanmış ve tavsiye dışı kullanılan (ruhsatsız) herhangi bir pestisit bulunmamıştır (Zengin ve Karaca, 2017).

Örnek (2008), İzmir, Manisa ve Denizli illerinde geleneksel, entegre ve organik üretim yapılan bağ alanlarında üzüm ürünü olarak 27 aktif madde kalıntı analizi yapmıştır. QuEChERS analiz metodu ve GC-MS kromatografi cihazı kullanılmıştır. Sonuç olarak 74 kuru üzüm numunesinin yedi adedinde, 99 yaş üzüm numunesinin 17 adedinde kalıntı MRL değeri üzerinde bulunmuştur. Kalıntı rastlanılan örnekler geleneksel yetiştiricilik yapılan

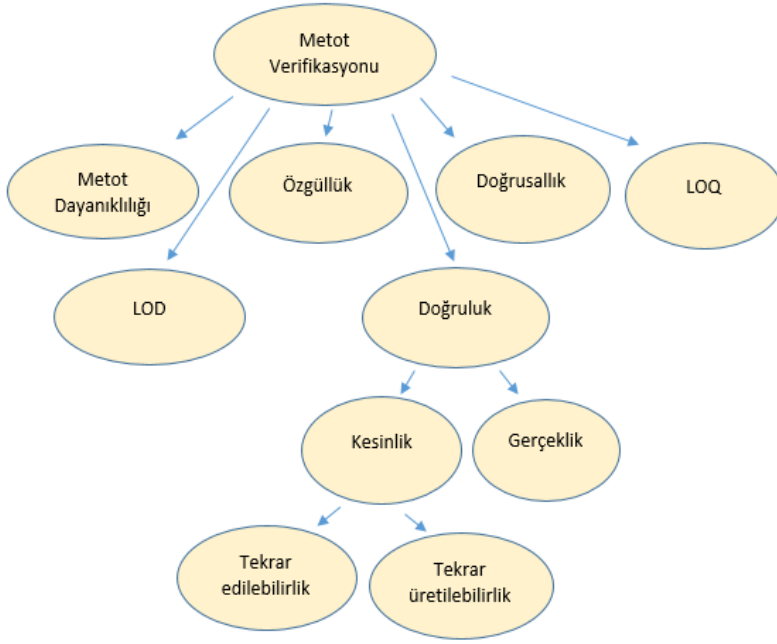
alanlardan alınan örnekleri tespit etmektedir. Organik ve entegre üretim yapılan alanlarda alınan örneklerde herhangi bir kalıntı tespit edilmemiştir.

Dağlı (2008), Türkiye’de Konya bölgesinde üretimi yapılan buğdaylarda organoklorlu pestisitlerin varlığını tespit etmeyi amaçlamıştır. 36 örnek üzerinde yapılan çalışmada farklı çeşitlerde organoklorlu pestisitlerin varlığı MRL’den yüksek bulunmuştur. MRL değerini aşan pestisitler; aldrin, metoksiklor, trans-klordan ve oksiklordan MRLs değerinden yüksek bulunmuştur. Cis-klordan ve metoksiklor kalıntılarına tüm numunelerde belirlenmiştir.

Battaloğlu (2009), Niğde ilinde topladığı 17 adet pekmez toprak örneklerinde bazı pestisit kalıntılarını (QuEChERS metodu) ve polisiklik hidrokarbonların düzeylerini araştırmıştır. Azoxystrobin, deltamethrin, cypermethrin, lambdacyhalothrin ve procymidone pestisitleri toprak örnekleri için seçilmiştir. Toprak örneklerinde seçilen pestisitlere rastlanılmamıştır. Polisiklik aromatik hidrokarbonların belirlenmesine yönelik araştırma neticesinde ise dört örnekte naftalin tespit edilmiştir.

2.3. Metot Geçerli Kılma ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Metot validasyonu; yeni geliştirilen metodun belirlenen amaca uygunluğunun test edilmesidir. Bir nevi performans kriterlerine uygunluğunun saptanmasıdır. Yapılan çalışma için ön aşama olarak düşünülebilir. Metot doğrulama (method verification) ise geliştirilen ve valide edilen bir metodun kendi laboratuvar koşullarında işlediğinin gerekli performans kriterlerinin karşıladığının test edilmesidir (Eurochem, 2014; TURKAK, 2019). Validasyon ve doğrulama çalışmasında birçok parametreler bulunmaktadır. Geri alım (recovery), doğruluk (accuracy), kesinlik, dedeksiyon limiti, hesaplama limiti, dayanıklılık ve doğrusallık gibi parametreler vardır. Validasyon çalışmasında kesinlik, özgüllük, doğruluk, hesaplama ve dedeksiyon limitlerinin bilinmesi uygunluğun belirlenmesi adına yeterli parametrelerdendir (Eurochem, 2014). Metot geçerli kılma parametreleri Şekil 6’da verilmektedir.



Şekil 6. Metot verifikasyon parametreleri

2.3.1. Metot Dayanıklılığı, Sağlamlığı (Robustness/Ruggedness)

Robustness; bir laboratuvarında birden fazla araştırmacının farklı günlerde farklı kalibrasyon eğrileri ile yaptıkları analizlerin değerlendirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Birden fazla araştırmacı olduğu için geliştirilmiş hassas metot ile çalışırken performans kriterleri istenilen limit aralığında olmalıdır. Ayrıca geliştirilen metot düzenli aralıklar ile valide edilmesi gerekmektedir. Ruggedness; herhangi bir analitik metodun sağlamlığı (ruggedness) o metot basamaklarında kaynaklanan küçük bias kaynaklarına karşın dayanıklılığıdır. Kısacası analitik metottaki farklılık ve değişimlere karşı dayanıklılıktır (Tiryaki, 2017).

Her iki performans kriteri için çalışmaya başlamadan önce laboratuvar koşulu gözden geçirilmelidir. Laboratuvarında herhangi bir eksiklik durumu fark edilirse eksikliğin giderilmesi gerekmektedir. Çalışmaya başlamadan önce laboratuvar temizleme işlemi yapılmalıdır. Kullanılacak kimyasalların üretim tarihleri gözden geçirilmeli, kullanılacak cihaz ve gereçlerin kontrolü (pH, sıcaklık, basınç, uçuculuk, akış hızı, kolon sıcaklığı, ekstraksiyon-clean up süresi vb.) yapılmalı. Hataların düşük olmasının analiz sonucuna etkisi az olurken, büyük olmasının ise etkisi yüksektir (Çetinkaya-Açar ve Diler, 2018).

2.3.2. Özgüllük (Specificity)

Özgüllük; bir yöntemin aranan pestisit ile diğer pestisitlerin bulunduğu numune içinde farkedilebilmesi olarak tanımlanmaktadır. Özgüllük parametresinde farklı metotlar üzerinde

çalışılarak belirlenebilir. Araştırmayı yapan kişi belirlenecek analitin başka kimyasal formlar üzerinde bulunup bulunmayacağı hakkında bilgi sahibi olması gerekmektedir. SANTE dokümanına göre özgüllük; dedektörün analiti tanımlayacak sinyali sağlama yeteneğidir. Hedef etken madde içermeyen örnek ile kontrol örnekler karşılaştırılarak değerlendirme yapılır. Hedef etken maddeyi içermeyen analiz (reaktif blank analiz); cihazdan ve kullanılan kimyasallardan (materyal veya çözücü) kaynaklı değerlendirme yapılmasını sağlar. Örneğin yapısındaki bileşenler pik oluşturacağı için önemlidir. Etken madde bileşenleri; parçalanma ürünleri veya katkı maddeleridir (yapıştırıcı, yayıcı vb.). Örnekte bulunan etken maddeler ile metot analiti cihaz aşamasından sonra üst üste pik oluşturuyorsa iki çözüm önerilmektedir. Farklı bir clean-up (temizleme) işlemi yapılabilir ya da başka bir cihazda analiz yapılabilir. Özgüllüğün kontrolü için çok sayıda yöntemler bulunmaktadır. Pestisit Kalıntıları analizleri için daha konsantre olan örnek ekstraktı analiz edilerek tekrardan pik oluşup oluşmayacağına bakılabilir (Anonim, 2019d; SANTE, 2019)

2.3.3. Doğruluk (Accuracy)

Bir çalışmanın ölçümü sonucunda gerçek değere yakınlığını ifade eden terim doğruluk olarak bilinmektedir. Çalışma sonucu bulunan değer ile gerçek değer arasındaki yakınlık derecesidir. Kesinlik ve gerçeklik olarak iki alt parametresi bulunmaktadır.

2.3.4. Kesinlik (Precision)

Bu parametre değeri rastgele hataların dağılımı üzerinde değerlendirme yapmakta ve herhangi bir değere (doğru ve referans değer) tabi değildir. Kısacası dağılım göstergesi olarak düşünülebilir. Standart sapma (SD) ve RSD değerleri ile ifade edilmektedir. Kesinlik parametresi; zamana, farklı kalibrasyon eğrilerinin kullanılıp kullanılmadığına, ölçümlerde farklı ekipman kullanıp kullanmama gibi durumlara göre değişkenlik göstermektedir. Kesinlik alt parametreleri; tekrarlanabilirlik (repeatability) ve tekrarüretilebilirlik (reproducibility)'dir. Bu alt parametre değerleri RSD değerleri üzerinde yapılmaktadır \leq 20% limitine uygunluğuna bakılmaktadır (Eurachem, 2014).

2.3.5. Tekrarlanabilirlik (Repeatability-r)

Tekrarlanabilirlik değerinde; yapılan çalışma ve çalışma sonucunda elde edilen veriler kısa zaman sonra tekrardan aynı kişi tarafından aynı laboratuvarında aynı alet ve ekipmanlar kullanılarak yapılmasıdır. Sonuç olarak farklı zaman aralıklarında tekrarlanan çalışma sonucundaki elde edilen verilerin (tekrarlanabilirlik) kesinliğidir. Bu değer örneğin

konsantrasyonun düşük, orta veya yüksek olup olmamasına göre değişkenlik göstermektedir. Konsantrasyonun ne derecede olduğu önemlidir. Aynı gün içerisinde ve farklı günlerde yapılan çalışmanın SD ile RSD'si formülleri sırasıyla Denklem 2.1, 2.2 ve 2.3'te verilmektedir (Tiryaki, 2017).

$$SD = \frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-1} \quad (2.1)$$

X: Ölçüm sonuçlarının ortalaması

X_i: Her bir ölçüm sonucu

n: Yapılan çalışma sayısı

Aynı gün içerisinde yapılan çalışmanın SD

$$SD = \sqrt{\frac{\sum d^2}{2n}} \quad (2.2)$$

n: Veri çifti sayısı

d: İki paralel ölçüm sonucu arasındaki fark

$$RSDr (CVR) = \frac{s}{\bar{x}} \quad RSDr (CVR) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (2.3)$$

Elde edilmiş SD değerleri kullanılarak araştırmacıların farklı konsantrasyon seviyelerindeki kesinlik değeri arasında fark bulunup bulunmadığı karşılaştıma testleri kullanılarak teyit edilir. Eğer istatistiksel olarak herhangi bir fark bulunmazsa her seviyedeki SD değerleri birleştirilerek tek bir değer elde edilir. Bu değer ilgili matris için kesinlik değeri olarak alınır. Farklı araştırmacılar tarafından yapılan çalışma sonucunda araştırmacılar arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmazsa tek bir SD ve RSD değeri hesaplanabilir.

Varyanslar arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunursa her bir matris grubu (seviye veya personel) için ayrı bir tekrarlanabilirlik SD ve % RSD hesaplanır. Hesaplanan bu değerler metodun amacına uygun ise seviyelerde belirlenen en yüksek değer laboratuvarın tekrarlanabilir değeri olarak alınır.

Tekrarlanabilirliğin Değerlendirilmesi

Farklı şekilde değerlendirme yapmak mevcuttur: Analit konsantrasyonuna bağlı

kalarak değerlendirme yapılabilir. Farklı örnek konsantrasyonlarında beklenen %RSD değerleri Tablo 6’da verilmektedir.

Tablo 6
Analit konsantrasyonuna göre RSD değerleri (AOAC, 2008)

Konsantrasyon	RSD (%)
%0,1	3,7
%1	2,7
%10	1,9
%100	1,3
100 mg/kg	5,3
10 mg/kg	7,3
1 mg/kg	11
1 µg/kg	30
10 µg/kg	21
100 µg/kg	15

Tekrarlanabilirlik SD konsantrasyonuna göre tekrarlanabilirlik durumu değerlendirilebilir.

2.3.6. Tekrarüretilebilirlik (Reproducibility-R)

Farklı laboratuvarlarda farklı kişiler tarafından farklı ekipmanlar ile metodun uygulanabilirliğinin test edilmesi kesinliğidir. Aynı metot olması gerekmektedir. Tekraredilebilirlik değerinde olduğu gibi bu parametrede de konsantrasyonun ne derecede olduğu bilinmelidir. Laboratuvarlar arası tekrarüretilebilirlik ve laboratuvarlar içi tekrarüretilebilirlik olarak ikiye ayrılmaktadır (Anonim 2019d).

Her bir konsantrasyon değeri için ayrı olarak analizde görev alan tüm yetkililer ve farklı zamanlarda gerçekleştirilen geri alım çalışması sonucuna göre %RSD değerleri hesaplanır. Ayrıca ≤ 20 % koşuluna uygun olup olmadığına bakılır.

Gerçeklik (Trueness)

Gerçeklik, değeri belli sayıdaki değerlerin analiz sonucunda ortalamasının gerçek değere ne kadar yakın olduğunun göstergesidir. Sistemik hataları (bias) gösteren parametredir ve bias olarak ifade edilir. Gerçeklik parametresi konsantrasyon ve matris

göre değişiklik göstermektedir. Gerçeklik parametresinde bias ve geri alım (recovery) alt parametreleri vardır. Gerçeklik çalışması tüm çalışmalarda yapılabilecek bir parametre değildir. Her çalışmaya göre farklı matriks ve konsantrasyonlar bilinmelidir. Gerçeklik iki farklı konsantrasyon ve en az 5 tekrarlı geri alma (recovery) çalışmaları şeklinde yapılması gerekmektedir. Geri alma çalışmaları neticesinde %70-120 aralığında sonuç çıkması gerekmektedir (Eurachem, 2014; SANTE, 2019).

2.3.7. Geri Alım (Recovery)

Metot performans kriterlerinden bir tanesi olan geri alım en çok kullanılan parametredir. Geri alım çalışması için fortifikasyon (zenginleştirme) ve diğer gerekli analiz basamaklarının yapılması ile elde edilir. Bu parametre için minimum üç fortifikasyon seviyesi olmalıdır (SANTE, 2019).

2.3.8. Tespit Limiti (Dedeksiyon Limiti-LOD)

Yöntemin laboratuvar şartlarında analitin varlığının tespit edildiği fakat kesin miktarını ölçemediği en az pestisit konsantrasyonudur. Dedeksiyon limitinin belirlenmesi farklı şekillerde olabilmektedir. Örneğin; 10 tekrarlı olacak şekilde düşük konsantrasyonda analiti doğal olarak içeren örnek veya düşük konsantrasyonda analitle kirletilmiş örnek veytüm ölçüm prosedürü izlenerek analiz edilir ve sonuçların SD'si hesaplanır. Bu şekilde dedeksiyon limiti hesaplanabilmesi için sıfırdan farklı SD değeri bulunmalıdır. Pestisit kalıntı çalışmalarında yaygın olarak kullanılan dedeksiyon limiti hesaplanma şekli ise şu şekildedir. Aynı şekilde 10 tekrar olacak şekilde en düşük konsantrasyon değerine sahip spike işlemi yapılmış örnek analiz edilerek standart sapma (SD) bulunur. LOD hesaplanması Denklem (2.4)'te verilmektedir (Anonim, 2019d).

$$LOD: \text{Ortalama örnek konsantrasyonu} + 3SD \quad (2.4)$$

2.3.9. Hesaplama Limiti (Tayin Limiti-LOQ)

Hesaplama limiti, miktarsal olarak tespit edilebilen en az örnek konsantrasyonudur. Bu parametre metot performans kriterlerinin sağlandığı en düşük konsantrasyon olarak da bilinmektedir. Hesaplama limiti için geri alım çalışmaları yapılmalıdır ve %70-120 değer aralığında bulunmalıdır. RSD değeri ise %20'den az bulunmalıdır. En düşük konsantrasyon değeri hesaplama limiti olarak alınmalıdır. Ayrıca hangi pestisit ile çalışılıyorsa LOQ değeri MRL değeri altında bulunmalıdır. Analiz için belirlenmiş kişiler ile toplam en az 10 tekrarlı

olarak en düşük konsantrasyon değerinde spike (fortifikasyon) yapılmış numune analiz edilerek SD'nın hesaplanması ve LOQ: $10SD$ formülünde hesaplama limitinin bulunmasıdır. LOQ farklı şekillerde bulunabilmekte ve Denklem 2.5'te verilmektedir (Anonim, 2019d).

$$\%RSD = \frac{SD}{ortalama} \cdot 100 \quad 10 = \frac{SD}{LOQ} \cdot 100 \quad 0.1 = \frac{SD}{LOQ} \quad LOQ = 10SD \quad (2.5)$$

2.3.10. Doğrusallık (Linearity)

Pestisit kalıntı çalışmalarında genel olarak kullanılan validasyon parametresidir. Farklı kalibrasyonlar (matrisli kalibrasyon, tek noktalı kalibrasyon, parantez kalibrasyon, dış kalibrasyon, iç kalibrasyon, standart ekleme kalibrasyonu, iki noktalı kalibrasyon) mevcuttur. Kalibrasyondaki farklılık çalışılan etken maddenin özelliğine bağlı olmakla birlikte analiz metodunada bağlıdır. Kalibrasyon eğrisinin oluşturabilmesi için minimum üç farklı konsantrasyon aralığında referans standart çözeltiler hazırlanır ve her bir çözeltiden kromatografik cihaza iki tekrarlı enjeksiyonlar gerçekleştirilir. Korelasyon katsayısı, denklem, eğim, kesişim ve doğrusal eğri olarak sonuçlar verilmelidir (Eurochem, 2014).

2.4. Metot Geçerliliği İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Metot validasyonu ile ilgili yapılmış çalışmalar şu şekilde özetlenebilir. Aksu (2007), GC/MS cihazında analiz edilebilen etken maddeler seçerek validasyon yapmıştır. Elde edilen veriler kabul edilebilir değerler arasında bulunmuştur. Etken maddelerin LOQ (hesaplama limiti) ve LOD (tespit limiti) değerleri MRL değerinden daha düşük bulunmuştur. Recovery (geri alım) %65-130 bulunmuş olup korelasyon katsayısı 0,99'dan daha yüksek bulunmuştur.

Durmaz ve Tiryaki (2018), iki farklı elma çeşidinde (Golden Delicious ve Starking Delicious) chlorpyrifos aktif maddenin kalıntı analizi için farklı oranlarda fortifikasyon işlemi ve validasyon yapmıştır. Analiz metodu olarak QuEChERS, kromatografi cihazı olarak LC-MS/MS kullanılmıştır. Birçok validasyon parametresi (geri alım, gerçeğe yakınlık, kesinlik, LOQ, LOD, doğrusallık) ile metot validasyonu gerçekleştirilmiştir. Bulgularda geri alım (limit; %70-120) ve tekrar edilebilirlik (limit; $RSD \leq 20$) belirlenen limit değerlerine uygun bulunmuştur (SANTE, 2019).

Döğen (2010), Ege bölgesindeki farklı illerden aldığı karma yemlerde 55 etken madde seçerek QuEChERS yöntemi ile ekstraksiyon ve clean-up işlemi yapmış GC/MS ve LC-

MS/MS kromatografi cihazlarında analiz ettirmiştir. Toplam 50 örneğin 15 adedinde etken maddeler LOQ değerinin üzerinde bulunmuştur.

2.5. Hıyarda Pestisit Kalıntıları ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Ülkemizde hıyar ürününde zararlılara (hastalık, zararlı, yabancı ot vb.) karşı kullanılan ruhsatlı pestisitler, pestisit çeşiti, kimyasal sınıfı, MRL (ppm) ve WHO Zehirlilik Sınıflandırması EK 1’de verilmektedir.

Hıyarda pestisit kalıntıları ile ilgili yapılmış birçok çalışma vardır. Kaya ve Tuna, (2019) tarafından yapılan bir çalışmada İzmir ilinde Buca, Bornova ve Karşıyaka’da pazardan toplanılan nar, limon, portakal, patates, biber, üzüm, hıyar, patlıcan, kabak, şeftali, kiraz, domates, çilek ve asma yaprağı meyve ve sebzelerinde pestisit kalıntıları araştırılmıştır. Ekstraksiyon yöntemi olarak QuEChERS yöntemi, kromatografi cihazı olarak LC-MS/MS ve GC/MS kullanılmıştır. TGK ve AB MRL değerlerine göre kalıntılar değerlendirilmiştir. Toplam 42 örnekten yedi örnekte limit değeri üzerinde kalıntıya rastlanırken 35 adedinde limit değeri üzerinde kalıntıya rastlanılmamıştır.

Bir başka çalışmada sekiz neonikotinoid insektisit ve iki primer parçalanma ürününün (metabolit) hıyarda ve toprakta HPLC-MS/MS kromatografi cihazı ile tespit edilmesi hedeflenmiştir. Analizler QuEChERS metodu ile yapılmıştır. Hıyar örneklerinde asetonitril ile ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilirken toprak örneklerinde ise asetonitril:diklorometan ile ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Hıyar örneklerinde ortalama geri alım değerleri %81,6-95,7 arasında bulunmuştur. sekiz neonikotinoid insektisit ve iki primer parçalanma ürünü için hesaplama limiti 0,26-20 ng/g, dedeksiyon limit değeri ise 0,08-6,06 ng/g aralığında olduğu gözlenmiştir. Çalışma neticesinde; pestisitlerin yarılanma ömrü en fazla nitenpyram etken maddesi için 15 gün, yarılanma ömrü en az thiacloprid etken maddesi için bir gün bulunmuştur (Abdel-Ghany ve diğerleri, 2016).

Diğer bir çalışmada ruhsatsız yedi pestisit in beş fortifikasyon seviyesinde geri alım değeri %81,02-91,66 aralığında bulunmuştur. Analiz metodu olarak QuEChERS yöntemi kullanılmıştır. RSD %20’den düşük bulunmuş ve tekrarlanabilirliği kanıtlanmıştır. Üç hıyar örneğinde α -endosulfan, β -endosulfan, endosulfan sulfate, α -HCH, β -HCH, γ -HCH ve phosalone kalıntıları tespit edilmiştir (Yarinia ve diğerleri, 2017).

Yapılan başka bir çalışmada ise sera koşullarında yetiştirilen hıyar ve domateslerde toplam 19 adet fungusit ve insektisit kalıntısı tespiti amaçlanmıştır. Kalıntı analizlerinde en çok kullanılan QuEChERS yöntemi kullanılmıştır. Kromatografi cihazı olarak GC/MS-MS kullanılmıştır. Matris etkisini elimine etmek amacıyla matrisli kalibrasyonları kullanılmıştır.

Geri alım değerleri kullanılarak kalibrasyonların doğruluğu karşılaştırılmıştır. Hıyar ve domates ürünlerinde pestisit kalıntılarının belirlenmesi için matrisli kalibrasyonlar uygun bulunmuştur (Dashtbozorgi ve diğerleri, 2013a).

Islam ve diğerleri, (2015) pazardan aldıkları hıyar örnekleri üzerinde kalıntı çalışması yürütmüşlerdir. Örnekler üç farklı bölgeden alınmış ve laboratuvara getirilerek derin dondurucuya (-20°C) konulmuştur. Analizler Gaz kromatografi (GC) ile yapılmıştır. Hıyar örneklerinde mancozeb kalıntısı 50 ppm konsantrasyonunda bulunmuştur.

2012 yılında yapılmış bir çalışma ile seralarda yetiştirilen hıyar ve domates ürünlerinde 19 pestisitinin bir LC-MS analizi için çoklu kalıntı metodu optimize edilmiştir. QuEChERS metodu kullanılmıştır. Tüm pestisitler için RSD %12'nin altında bulunmuştur. Tüm metod için geri alım %86-104 olarak bulunmuştur. Tüm çalışılan pestisitler için %10'un altında bulunan SD ile doğrusalılık ve kesinlik parametrelerinden iyi sonuç elde edilmiştir. Geliştirilen metod için LOD 3,4-10,4 µg/kg bulunurken LOQ 11,2-34,5 µg/kg bulunmuştur. Geliştirilmiş yöntem sonuçları ile QuEChERS metodu sonuçları karşılaştırılarak değerlendirme yapılmıştır. Değerlendirme neticesinde hıyar ve domates ürünü için geliştirilen yöntem etkili bulunarak olumlu sonuç göstermiştir. (Dashtbozorgi ve diğerleri, 2013b).

2012 yılında İran'da Mazandaran eyaletinde yapılmış bir çalışmada imidaclopridin serada yetiştirilen hıyarlarda tek ve çift dozlu ilaçlamada degradasyonu araştırılmıştır. Confidor 200 SL ruhsatlı ilaç önerilen oranda ve önerilen oranın iki katı şeklinde uygulaması yapılmıştır. Uygulama yapıldıktan sonra örnekler bir saat ile 21 gün arasında değişen aralıklarda toplandı. Imidacloprid etken maddenin hıyar ürününde iki farklı uygulama sonucu kalıntı miktarını belirlemek için analiz koşullarına tabi tutulmuştur. QuEChERS metodu kullanılarak HPLC-UV cihazında okumalar yapılmıştır. Imidacloprid etken maddenin tek dozda kalıntı miktarı 1,93 bulunurken çift dozda ise 3,65 mg/kg bulunmuştur. Her iki farklı dozda belirli bir aralıktan sonra hıyar ürününde kalıntı miktarında azalma görülmüştür. Imidacloprid kalıntıları üç günde bir mg/kg MRL değeri altına düşmüştür. Hıyar ürününde imidaclopridin parçalanması için uygulanan tek dozda 3,40 gün, çift dozda ise 2,70 gün olduğu belirlenmiştir. Bu çalışma neticesinde hıyar ürününün güvenli bir şekilde tüketilmesi için hasat aralığının (Preharvest Interval, PHI) üç gün olduğu sonucuna varılmıştır (Hassanzadeh ve diğerleri, 2012)

Khan (2019), hıyar ürününde pestisit kalıntısının belirlenmesine yönelik bir Thermo Scientific TraceGOLD TG-5MS GC kolonu kullanmayı ve bu tekniğin GC/MS cihazında etkinliğini belirlemesini amaçlamıştır. Hızlı, etkili, ucuz, kolay, dayanıklı ve güvenli bir

metot olan QuEChERS metodu kullanılmıştır. Hıyarda spike (fortifikasyon) yapılmış örneklerde %75,2-119,6 geri alım ve %2,1-8,9 değer aralığında da RSD bulunmuştur. Metodun doğrusallığını değerlendirmek adına pestisitler herbiri için bir kalibrasyon eğrisi oluşturmuştur. Kalıntıların konsantrasyon aralığı 25 ile 1000 ng/g olarak bulunmuştur. Korelasyon katsayısı 0,99'dan daha büyük bulunmuş olup metodun doğrusallığını göstermiştir. Çalışmalar sonucunda kullanılan TraceGOLD TG-5MS GC kolonu pestisitler için iyi sonuç göstermiştir. QuEChERS metodu belirlenen konsantrasyon aralığında doğrusal bulunup aynı zamanda yüksek geri alım ve iyi kromatografik tekrarlanabilirlik sağlamıştır.

Bir çalışmada da sera alanlarında yetiştirilen hıyarlarda ethion ve imidacloprid kalıntılarının hangi oranda olduğunu tespit etmek araştırılmıştır. Bazı ürün işleme uygulamaları (depolama, yıkama ve soyma) yapılarak ethion ve imidacloprid kalıntıları üzerinde nasıl bir etkiye sahip olduğuda araştırılmıştır. Hıyar ürünü üreten 10 sera seçilmiştir. Bu 10 serada yetiştirilen hıyarlarda bu iki pestisit uygulamasını diğer pestisit uygulamalarına nazaran daha çok bulunmuştur. Pestisit uygulamasından bir saat ve bir gün sonra toplanılan örneklerde kalıntı miktarındaki değişiklik araştırılmıştır. Ethion ve imidacloprid kalıntıları uygulamadan bir saat sonra alınan örneklerde FAO-Codex MRL değerlerinden daha yüksek bulunur iken bir gün sonra alınan örneklerde MRL değerinden yüksek bulunmuş fakat kalıntı miktarında %35-31 oranında azalma olmuştur. Ürün işleme uygulamalarından yıkama işleminden sonra ethion ve imidacloprid kalıntıları sırasıyla %51 ve %42,5 oranlarında azalma göstermiştir. Soyma işleminde ise ethion ve imidacloprid kalıntılarında azalma sırasıyla %93,4 ve %63,7 olmuştur. Her iki pestisit için de geri alım değerleri %88-102 bulunmuştur (Leili ve diğerleri, 2016).

İran'da hıyar ürünüde yapılan bir çalışmada 12 pestisit belirlenmesi için GC-MS yöntemi kullanılmıştır. QuEChERS metodu kullanılmış ve kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Çalışma sonuçları kapsamında pestisitlerin beş farklı konsantrasyon aralığında geri alımı %80,6-112,3, RSD değeri ise %20'den daha düşük seviyelerdedir. LOQ ve LOD değerleri sırasıyla <25, <10 ng/g'dir. Analiz edilen 60 örnek içerisinde %41,7'sinde pestisit kalıntısına rastlanılmış, %31,7'sinde ise kalıntılar MRL değerinden daha düşük ve %10'unda ise kalıntı MRL değerinden daha yüksek bulunmuştur (Nasiri ve diğerleri, 2016).

Elma ve hıyar ürünlerinde 120 pestisit belirlenmesi ve validasyonu şeklinde yapılan çalışmada QuEChERS metodu kullanılarak LC-MS/MS kromatografi cihazında okumalar yapılmıştır. Üç farklı fortifikasyon (0,01 µg/g, 0,05 µg/g ve 0,1 µg/g) seviyesinde ve geri alımlar %70-120 arasında olmuştur. Metodun tekrarlanabilirliği (RSD) %20'den daha az

bulunmuştur. LOD değeri elma için 0,0014 ile 0,0110 µg/g, hıyar için 0,0012 ile 0,0075 µg/g aralığında bulunmuştur. LOQ değeri ise elma ve hıyar için 0,01 µg/g bulunmuştur (Ramadan ve diğerleri, 2016).

Çin lahanası ve hıyarda yapılmış bu çalışmada 238 pestisit LC-MS/MS ile belirlenmesi ve farklı saflaştırma yöntemlerinin uygulanarak karşılaştırılması hedeflenmiştir. QuEChERS metodu kullanılmış olup okumalar LC-MS/MS cihazında yapılmıştır. Validasyon parametrelerinden geri alım ve matris etkisi sekiz ve 40 µg/kg seviyelerinde spike işlemi yapılmış 238 pestisitten birindeki sonuçlara bakılarak değerlendirilmiştir. Çin lahanasında PSA dağılım kat faz ekstraksiyonu (D-SPE) uygulandığında, 183 pestisit geri alım değerleri %70-120 aralığında olmuş ve RSD %20'den daha düşük bulunmuştur. Hıyarda da 203 pestisit geri alım değeri %70-120, RSD %20'nin altında bulunmuştur. LOQ; çin lahanasında 0,16-10,20 µg/kg ve hıyarda 0,06-21,06 µg/kg olarak bulunmuştur. LOD; çin lahanasında 0,05-3,06 µg/kg ve hıyarda 0,02-6,32 µg/kg bulunmuştur. Çin lahanası ve hıyar ürününde çoklu kalıntı analizi için geri alım değeri yüksek bulunmuştur (Zhao ve diğerleri, 2014).

Başka bir çalışmada ise Ege Bölgesinden toplanılan meyve ve sebzelerde kalıntı durumunun tespit edilmesi amaçlanmıştır. 2010-2012 yıllarında toplanılan 1423 örnekte 186 pestisit kalıntısı araştırılmıştır. Analizler QuEChERS metodu, UPLC/MS/MS ve GC/MS ile yapılmıştır. Kalıntı durumu TGK MRL Yönetmenliğine göre değerlendirilmiştir. 2010 yılında 478, 2011 yılında 441 ve 2012 yılında 504 örnek analiz edilmiştir. 1423 meyve ve sebze örneklerinden nar ve lahanagiller familyasından olan karnabahar ve lahana örneklerinde pestisit kalıntısına rastlanılmamıştır. Sonuç olarak sebze numunelerinin %9,8'i ve meyve numunelerinin %8,4'ünde pestisit kalıntısına rastlanılmıştır. MRL değerini aşan ürünler hıyar, roka, limon ve üzüm örnekleridir. Dimethomorp etken madde hıyar ürününde MRL'yi aşan konsantrasyonlarda bulunmuştur. Üzüm, hıyar, biber ve domates ürünlerinde dört veya daha fazla sayıda pestisit kalıntısı bulunmuştur (Türköz Bakırcı ve diğerleri, 2014).

Suudi Arabistan'da yapılan bir çalışmada pazarlanan sebzelerde pestisit kalıntılarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Süpermarketlerden alınan 160 farklı sebze 23 pestisit grubunun kalıntısı durumu GC-MS kromatografi cihazı ile araştırılmıştır. 160 örneğin 89'unda pestisit kalıntısına rastlanırken 53 örnekte ise kalıntılar MRL üzerinde tespit edilmiştir. Carbaryl, bifenil ve carbofuran etken maddelerine örneklerde çok sayıda rastlanılmıştır. En fazla kalıntı marul ürününde (ethiofencarb, 7,648 mg/kg) bulunmuştur. Carbofuran ve carbaryl pestisitler en yüksek konsantrasyonlarda 1,573 ve 1,457 mg/kg sırasıyla marul ve hıyarda bulunmuştur (Osman ve diğerleri, 2010).

BÖLÜM 3

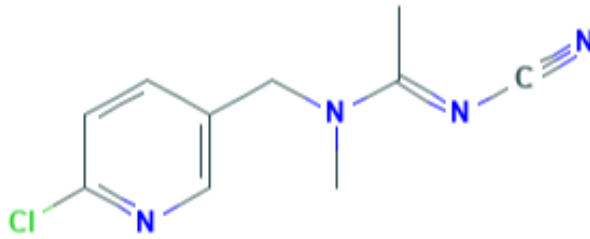
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Etken Maddeler

Bu çalışma kapsamında analiz edilecek etkili maddeler acetamiprid, formetanate hydrochloride, chlorpyrifos ve pirimiphos methyl'dir.

Acetamiprid etken maddesi neonicotoid grubunda bir insektisittir. Bu aktif maddenin kimyasal yapısı Şekil 7'de gösterilmektedir (PPDB, 2019). Acetamiprid aktif maddesi hıyar ürünüde sera beyazsineği (*Trialeurodes vaporariorum*) ve tütün beyazsineği (*Bemisia tabaci*) mücadelesinde kullanılmaktadır. Bitki Koruma Veri Tabanına göre bu zararlılara karşı kullanılan ruhsatlı preparatlar ve formülasyonlar Tablo 7'de verilmektedir (BKÜ, 2019). Acetamiprid etken madde 2002 yılında Türkiye'deki tüketimi 14,012 kg veya bir iken 2008 yılında 70,362 kg'a çıkmıştır (ZMO, 2008). 2018 yılında neonicotinoid grubunda yer alan bu etken madde yasaklanmış olup daha sonrasında yasaklanma kararı iptal edilmiştir. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından; acetamiprid etkili maddesinin, AB tarafından 2033 yılına kadar herhangi bir yasaklama ve kısıtlama yapılmayacağına belirtilmesi üzerine, 25.12.2018 yılı itibariyle ülkemizde de kullanımına devamına karar verilmiştir (Anonim, 2019e).



Şekil 7. Acetamiprid kimyasal yapısı (PubChem, 2019)

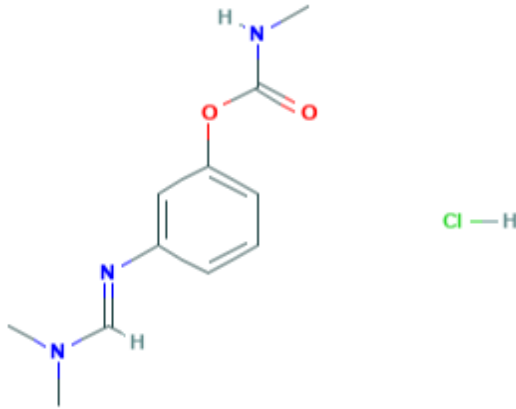
Tablo 7

Acetamipridin hıyar ürününde zararlılara karşı kullanılan ruhsatlı preparatları (BKÜ, 2019)

Zararlı	Preperat Adı/Formülasyon	Pestisit Grubu	Ruhsat Tarihi ve numarası	Etki Ettiği biyolojik dönemi	Uygulama Dozu	Bekleme Süresi, gün (PHI)
Tütün beyaz sineği (<i>Bemisia tabaci</i>)	Hekplan 20 SP (imal)	İnsektisit	25.06.2001/3959	Ergin, nimf	30 g/100 l su	3
	Goldplan 20 SP (imal)	İnsektisit	22.09.2004/4834	Larva, ergin	30 g/100 l su	3
	Umeed 20 SP (ithal)	İnsektisit	10.12.2018/11270	Larva, ergin	30 g/100 l su	3
	No-Fly 20 SP (imal)	İnsektisit	21.03.2012/8621	Ergin, nimf	30 g/100 l su	3
	Perlica 20 SP (imal)	İnsektisit	03.05.2019/11367	Larva, ergin	30 g/100 l su	3
	Mosplate 20 SP (imal)	İnsektisit	06.06.2006/5538	Larva, ergin	30 g/100 l su	3
Sera beyaz sineği (<i>Trialeurodes vaporariorum</i>)	Hekplan 20 SP (imal)	İnsektisit	25.06.2001/3959	Ergin, nimf	30 g/100 l su	3
	Goldplan 20 SP (imal)	İnsektisit	22.09.2004/4834	Larva, ergin	30 g/100 l su	3
	Umeed 20 SP (ithal)	İnsektisit	10.12.2018/11270	Larva, ergin	30 g/100 l su	3
	No-Fly 20 SP (imal)	İnsektisit	21.03.2012/8621	Ergin, nimf	30 g/100 l su	3
	Perlica 20 SP (imal)	İnsektisit	03.05.2019/11367	Larva, ergin	30 g/100 l su	3
	Mosplate 20 SP (imal)	İnsektisit	06.06.2006/5538	Larva, ergin	30 g/100 l su	3

Formetanate hydrochloride (HCl) aktif maddesi formamidin grubunda bir insektisit ve akarisitir. CAS'da sicil numarası 23422-53-9'dur. Formetanate HCl beyaz kristalimsi bir katıdır (EPA, 1983). Bu etken maddenin kimyasal yapısı Şekil 8'de gösterilmektedir. Molekül ağırlığı 257,8 g/mol'dür. Suda çözünmekte ve çoğu organik çözücü içinde az da olsa çözünmektedir. Akut toksititeye neden olmakta tahriş edici çevresel riskleri bulunmaktadır. Çiçek açmış bitkilere ve arı bulunan alanlara uygulanmaz. Ayrıca doğrudan su ve sulak alanlara uygulanması tehlikelidir (PPDB, 2019). Formetanate HCl etken madde hıyar ürününde çiçek thripsi (*Frankliniella occidentalis*) zararlısına karşı uygulanmaktadır. T.C. Orman Bakanlığı Koruma Kongresi Genel Müdürlüğüne yasaklanması düşünülen 41 pestisitten biridir. Bitki Koruma Veri Tabanına göre bu zararlıya karşı kullanılan ruhsatlı

preparatlar ve formülasyonlar Tablo 8’de verilmektedir.



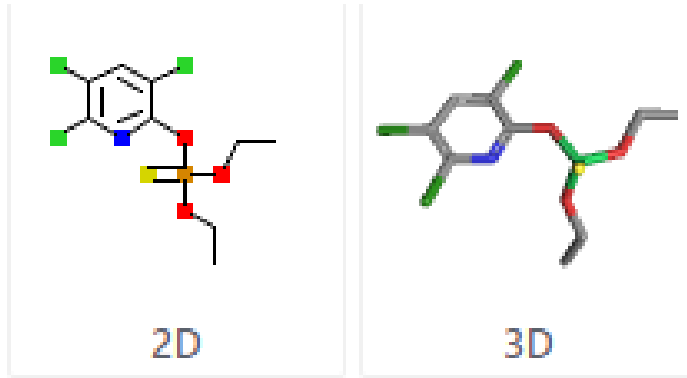
Şekil 8. Formetanate HCl etken maddenin kimyasal yapısı (PubChem, 2019)

Tablo 8
Formetanate HCl’nin hıyar ürününde zararlılara karşı kullanılan ruhsatlı preparatları (BKÜ, 2019)

Zararlı	Preparat Adı/Formülasyon	Ruhsat Tarihi ve Numarası	Pestisit Grubu	Etki Ettiği Biyolojik Dönem	Uygulama Dozu	Bekleme Süresi, gün (PHI)
Çiçek thripsisi (<i>Frankliniella occidentalis</i>)	Suprator 50 SP (imal)	24.11.2014/9 928	İnsektisit	Larva, ergin	100 g/100 l su	7
	Gangster 50 SP (imal)	24.11.2014/9 929	İnsektisit	Larva, ergin	100 g/100 l su	7
	Dıcarzol 50 SP (ithal)	06.04.2009/6 871	İnsektisit	Larva, ergin	100 g/100 l su	7

Chlorpyrifos etken maddesi bitki zararlılarını kontrol etmek amacıyla kullanılan geniş spektrumlu bir organofosforlu insektisit ve akarisit. Sistemik olmayan kontak, solunum ve mide etkili bir etken maddedir. Bu etken maddenin kimyasal yapısı Şekil 9’da gösterilmektedir. Yaprak biti (*Aphid* spp.), bozkurt (*Agrotis ipsilon*), danaburnu (*Gryllotalpa gryllotalpa*) tel kurtları (*Agriotes* spp.) vb. zararlılarına karşı kullanılmaktadır. Chlorpyrifos son yıllarda yargılanan bir pestisittir. Nitekim Gıda Kontrol Genel Müdürlüğü Chlorpyrifos etyl aktif maddesini içeren BKÜ etiketlerinde bulunan elma, armut, şeftali, bağ, patates, domates, biber, patlıcan ile meyve ve sebze genel tavsiyelerinin 8 Nisan 2016 tarihi itibarıyla iptal edilmesine karar vermiştir (Anonim, 2016).

Bitki Koruma Veri Tabanına göre chlorpyrifos etken maddenin kullanıldığı ürün ve zararlı grupları Tablo 9’da verilmektedir.



Şekil 9. Chlorpyrifos etken maddenin kimyasal yapısı (PubChem, 2019)

Tablo 9

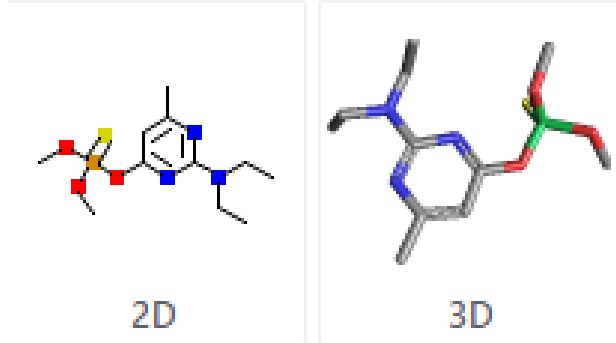
Chlorpyrifosun hıyar ürününde zararlılara karşı kullanılan bazı ürünlerde ruhsatlı preparatları (BKÜ, 2019)

Ürün	Zararlı	Ruhsatlı Ticari İlaç İsmi	Ruhsat tarihi ve numarası	Pestisit Grubu	Etki Ettiği Biyolojik Dönem	Uygulama Dozu	Bekleme Süresi (PHI)
Mısır	Bozkurt (<i>Agrotis ipsilon</i>)	Sunban 25 WP (imal)	01.06.2019/6941	İnsektisit	Larva (zehirli yem olarak)	300 g + 100 kg kepek + 500 g şeker	1
Ayçiçeği	Bozkurt (<i>Agrotis ipsilon</i>)	Sunban 25 WP (imal)	01.06.2019/6941	İnsektisit	Larva (zehirli yem olarak)	300 g + 100 kg kepek + 500 g şeker	1
Pamuk	Tel kurtları (<i>Agriotes spp.</i>)	Sunban 25 WP (imal)	01.06.2019/6941	İnsektisit	- (Toprak ilaçlaması)	1000 g/da (Toprak ilaçlaması)	1
Mısır	Dana burnu (<i>Grylotalpa grylotalpa</i>)	Sunban 25 WP (imal)	01.06.2019/6941	İnsektisit	Nimf ergin (zehirli yem olarak)	300 g + 100 kg kepek + 500 g şeker	1

Chlorpyrifos Gıda Kontrol Genel Müdürlüğü tarafından 23.05.2020 tarihinde yasaklanan 16 pestisit etkili maddesi kapsamındadır. Bu nedenle BKÜ veritabanında bu etkili madde ile ilgili herhangi bir ruhsat bulunmamaktadır (Anonim, 2020).

Pirimiphos methyl etken maddesi bitki zararlılarının yaptığı zararı engellemek veya kontrol etmek için kullanılan kontak etkili bir pestisittir. Organofosfat grubu kimyasaldır. Bu etken maddenin kimyasal yapısı Şekil 10'da gösterilmektedir. Hıyar ürününde ruhsatlı olan bu etken madde yaprak bitine (*Aphid spp.*) karşı kullanılmaktadır. RASFF sisteminde

uyarı almamıştır (PPDB, 2019; RASFF, 2020). Bitki Koruma Veri Tabanına göre pirimiphos methyl etken maddenin hıyar ürününde yaprak biti zararlısına karşı kullanıldığı preparatlar Tablo 10’da verilmektedir.



Şekil 10. Pirimiphos methyl etken maddenin kimyasal yapısı (PubChem, 2019)

Tablo 10
Pirimiphos methylin hıyar ürününde yaprak bitine (*Aphis* spp) karşı kullanılan ruhsatlı preparatları (BKÜ, 2019)

Preparat Adı/Formülasyon	Ruhsat tarihi ve numarası	Pestisit Grubu	Etki Ettiği Biyolojik Dönem	Uygulama Dozu	Bekleme Süresi, gün (PHI)
Actellic 50 EC (ithal)	23.02.1976 1010	İnsektisit	Nimf, ergin	100 ml/100 l su	4
Trapez 50 EC (imal)	30.03.2015 10185	İnsektisit	Nimf, ergin	100 ml/100 l su	4
Chımpık 50 EC (imal)	10.05.2019 11378	İnsektisit	Nimf, ergin	100 ml/100 l su	4
Activizim 50 EC (imal)	17.02.2010 7558	İnsektisit	Nimf, ergin	100 ml/100 l su	4
Kornilofos 50 EC (imal)	06.09.2018 11190	İnsektisit	Nimf, ergin	100 ml/100 l su	4

3.1.2. Kimyasallar

Çalışmada Dr. Ehrenstorfer’dan %98 saflıkta acetamiprid, %99 saflıkta chlorpyrifos, %99,2 saflıkta formetanate HCl ve pirimiphos methyl, %97,59 saflıkta etken maddeleri kullanılmıştır. Acetamiprid, chlorpyrifos, formetanate HCl ve pirimiphos methyl etken maddelerinin fizikokimyasal ve toksikolojik özellikleri EK 2’de verilmektedir. Analiz yöntemi olarak QuEChERS kullanılmıştır. Analizler ekstraksiyon, clean-up ve kromatografi olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır. Ekstraksiyon aşamasında kullanılan çözümü ve

kimyasallar asetonitril (MeCN, %99,9 saflıkta, Merck), 7 sulu magnezyum sülfat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Merck) ve sodyum asetat (%99 saflıkta NaAC)'dır. Clean-up aşamasında kullanılan kimyasal ve çözücüler bondesil PSA (Primary Secondary Amin, 40 μm , 100 g, Analitik saflıkta, Agilent) ve Magnezyum sülfat heptahidrat (%99-100,5 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Merck)'dir.

3.1.3. Diğer Cihaz ve Gereçler

Çalışma sürecinde kullanılan cihaz ve gereçler Tablo 11'de gösterilmektedir.

Tablo 11

Kullanılan cihazlar ve gereçler

✓ LC-MS/MS kromatografi cihazı
✓ Mikrosantrifüj (Eppendorf 5418, 1,5 ml'lik tüpe uygun)
✓ Santrifüj (Hettich EBA 280, 4500 rpm)
✓ Hassas tartım aleti (Shimadzu ATX224, $\pm 0,0001$ g) ve tartım kapları
✓ Vorteks (VELP Scientifica)
✓ Blender (Waring blender)
✓ Hamilton şırınga
✓ Eppendorf tüpü (1,5 ml)
✓ Agilent GC viyali, 1,5 ml)
✓ Balon joje
✓ Ölçü silindiri
✓ Tek kullanımlık pipet
✓ 50 ml'lik falcon tüpü (Shimadzu)
✓ Mikropipet

3.2. Yöntem

3.2.1. Örnek Alınması

Çalışmanın ana materyali olan örnek toplama aşaması; 2018 yılı içerisinde, sonbahar mevsiminde, Marmara Bölgesi'nin en büyük Pazar yerlerinden biri olan Çanakkale'deki Cuma Pazarı'ndan alınan hıyar örnekleri TGK (2017) Numune Alma Tebliğine göre olmuştur. Numuneler rastgele alınmıştır. Analiz materyalini altı farklı tezgahtan iki kg olmak üzere alınmış hıyar örnekleri oluşturmuştur. Bu işlem altı hafta boyunca tekrarlanmıştır. Örnek alma tarihleri, örnek alma formatı ve örneklenen hıyar numunelerinin alındığı tezgah bilgileri Tablo 10'da verilmiştir. Her bir tezgaha bir kod verilmiş olup her

hafta boyunca aynı tezgahlardan hıyar örnekleri alınmıştır. Herbir tezgahlara verilmiş kod Tablo 12’de gösterilmiştir. Her bir tezgahtaki satıcılara ürünü üretip üretmedikleri, satın alıp almadıkları sorulmuştur (Tablo 13). Bazı haftalarda gerek hıyarların satıcılara geliş fiyatının pahalı olması ve ürünün bazı haftalarda satıcıya ulaşmaması sebebiyle ürün temin edilememiştir. O gün içerisinde farklı tezgah belirlenerek hıyar ürünü alınmıştır. Daha önceden pestisit kalıntısına rastlanılmayan örnekler kontrol blank örneklerini oluşturmuştur. Alınan örnekler laboratuvara getirilerek derin dondurucuya konulmadan analiz edilmiştir. Çalışmada başta acetamiprid, chlorpyrifos, formetanate HCl ve pirimiphos methyl pestisit etkili maddeleri olmak üzere diğer iz miktarda bulunan pestisit kalıntıları da analiz edilmiştir.

Tablo 12
Örnekleme formatı

Örnek alınan tezgah kodları	1.hafta (23.11.2018)	2. hafta (30.11.2018)	3. hafta (07.12.2018)	4. hafta (14.12.2018)	5. hafta (21.12.2018)	6. hafta (28.12.2018)
A	3 AP*	3 AP	3 AP	3 AP	3 AP	3 AP
B	3 AP*	3 AP	3 AP	3 AP	3 AP	3 AP
C	3 AP*	3 AP	3 AP	3 AP	3 AP	3 AP
D	3 AP*	3 AP	3 AP	3 AP	3 AP	3 AP
E	3 AP*	3 AP	3 AP	3 AP	3 AP	3 AP
F	3 AP*	3 AP	3 AP	3 AP	3 AP	3 AP
TOPLAM	18 AP (GC Viyali)	18 AP (GC Viyali)	18 AP (GC Viyali)	18 AP (GC Viyali)	18 AP (GC Viyali)	18 AP (GC Viyali)

*Homojenize edilmiş 2 kg örnekten, 3 tekrarlı, 15 g’lık analitik porsiyon (AP) analize alınmıştır.

Tablo 13

Örneklenen hıyar numunelerinin alındığı tezgah kod bilgileri ve ürün kaynağı

Örnek Kodu	Pazar Yeri Tezgah Kodu	Satıcı isim-soyisim	Ürün Kaynağı
A	E-01-10	Murat Of	Halileli köyündeki seralardan Yahya Bey'den temin etmektedir.
B	E-11-24	Serkan Dilek	Antalya, İzmir ve Bursa hallerinden karşılamaktadır.
C	F-11-24	Ahmet Çeker	İzmir halinde ki 36, 38 ve 85 numaralı hal dükkanlarından temin etmektedirler.
D	C-11-24	Muhammed Aras	İzmir halinde ki 1, 34 ve 60 numaralı hal dükkanlarından sağlamaktadır.
E	C-11-24	Hasan Pazarbaşı (Gökhan)	Antalya Kumluca'dan temin etmiştir.
F	C-25-34	Ferhat	Balıkesir ve Bandırma'dan sağlamışlardır.

Örnek alma tarih aralıklarında 14.12.2018, 21.12.2018 ve 28.12.2018 günlerinde kod verilmiş tezgahlardan hıyar ürünü olmaması nedeniyle örnek alınamadı. 14.12.2018 Cuma günü E-11-24 kodlu B tezgahı Serkan Dilek adlı satıcı yerine C-20-24 kodlu Mesut adlı satıcıda hıyar örneği alınmıştır. 14.12.2018, 24.12.2018 ve 28.12.2018 günlerinde C-11-24 kodlu D tezgahı Muhammed Aras adlı satıcı yerine D-35-48 kodlu İlker Demirtaş adlı satıcıdan hıyar örneği alınmıştır.

3.2.2. Metot Verifikasyonu

Literatürdeki rehber ve kılavuzlarda belirtilen Metot Verifikasyon parametreleri çalışmamızda gerçekleştirilmiştir. Acetamiprid, chlorpyrifos, formetanate HCl ve pirimiphos methyl etken maddelerinin stok çözeltileri toluen ile hazırlanmıştır. Çalışma standartı çözeltileri (1,0 µg/ml) dört etken madde için hazırlanmış olan stok çözeltiden elde edilmiştir. 2-50 pg/µl aralığında (temsili matris uyumlu kalibrasyon, MC) olan kalibrasyon çözeltileri asetonitril çözeltisi içinde hazırlanmıştır. 0,1 x MRL, 1,0 x MRL ve 10,0 x MRL seviyelerine karşılık gelen fortifikasyon standart çözeltiler hazırlanmıştır. Matrisli kalibrasyonda çalışılan ürünler için ürünün özelliğine göre temsili ürün kullanılabilceği CAC (2019) ve SANTE (2017) de açıklanmıştır. Bu çalışmada temsili ürün matrisi olarak elma kullanılmıştır. 10,0*MRL seviyesindeki spike işlemi kalibrasyon aralığına (2-50 pg/µl) uyacak şekilde seyreltilmiştir. Hıyar ürünü ve dört etken madde için validasyon işlemi tekli metot validasyon (Singel Method Validation) yaklaşımı ile gerçekleştirilmiştir (Thompson ve diğerleri, 2002). Tekli metot validasyonu; tek bir araştırmacının tek bir laboratuvarında

yürüteceği metodun laboratuvar koşuluna uygun olup olmadığını araştırmasıdır. Metod validasyon çalışmasını teyit etmek için bazı doğrulama kriterleri dikkate alınmıştır (Kanrar ve diğerleri, 2010; SANTE, 2017).

Geri Alım Çalışması (Recovery)

Çalışmada kullanılacak pestisitlerin analiz yapılan laboratuvar koşullarında geri alım değerleri ile metodun valide edilmesi analizin başında yapılması gereken çok önemli kalite parametresidir. Bu anlamda daha önceden hiç pestisit uygulanmamış hıyar örneğine, homojenizasyon işleminden sonra Tablo 14’de verilen formata göre her dört pestisitle 0,1 X MRL, 1,0 X MRL ve 10,0 X MRL seviyelerinde üç tekrarlı (üç analitik porsiyon) olarak fortifikasyon (zenginleştirme) yapılmıştır. Her analitik porsiyondan üç GC viyaline örnek alınmıştır. Tekli laboratuvar validasyon yaklaşımına göre validasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Şekil 11’de verilen analiz basamaklarından sonra LC-MS/MS de geri alım %’leri bulunmuştur. Her bir pestisit için matrisli kalibrasyon eğrileri ve kromatogramları da bulunmuştur.

Tablo 14
Fortifikasyonda kullanılacak etkili maddeler ve fortifikasyon seviyeleri

Fortifikasyon	Kod	Acetamiprid, µg/kg	Chlorpyrifos, µg/kg	Formetanate HCl, µg/kg	Pirimiphos methyl µg/kg
0.1 X MRL	F1/1-3	30	5	1	1
1.0 X MRL(*)	F2/1-3	300	50	10	10
10.0 X MRL	F3/1-3	3000	500	100	100
Kontrol	F0/1-2				

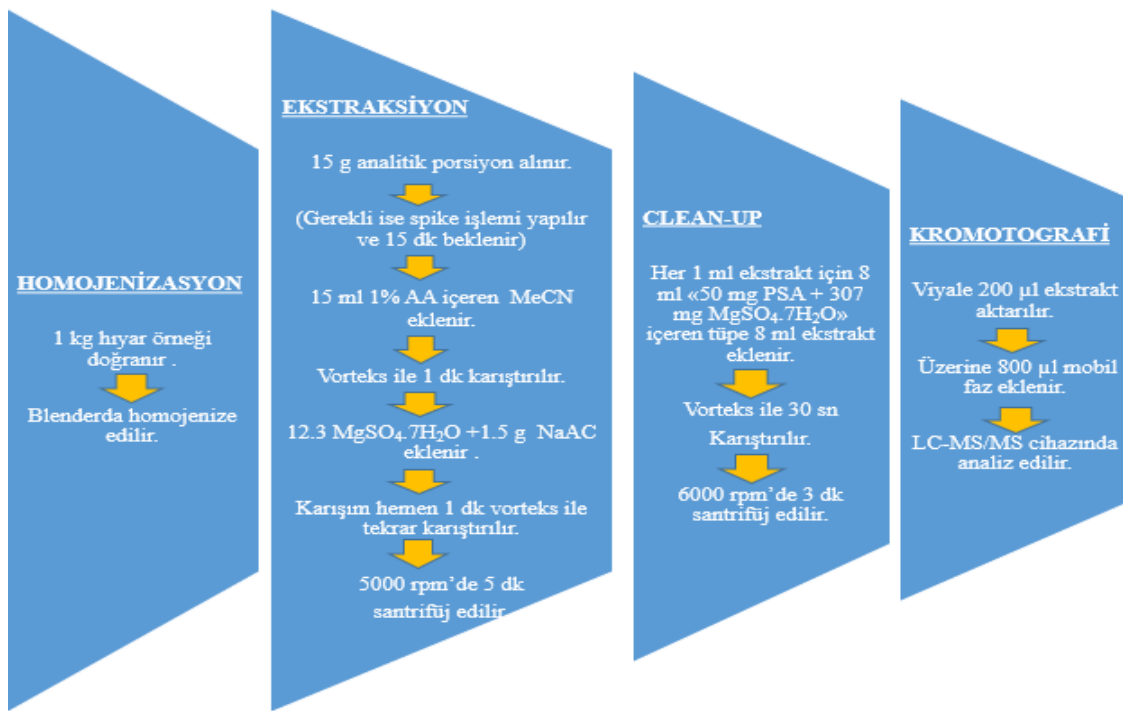
(*)AB MRL, µg/kg (EU, 2020)

3.2.3. Analiz Metodu

QuEChERS yönteminin orijinali yaş meyve ve sebzelerde kalıntı analizleri için asetonitril ekstraksiyonu ve dispersive-SPE clean-up sistemine odaklıdır (Anastassiades ve diğerleri, 2003). Bu yöntem sonra farklı araştırmacılar tarafından farklı reagent’ler ile modifiye edilmiştir.

QuEChERS yöntemini, Lehotay ve diğerleri (2005) güçlü asetat a ile modifiye etmiş ve AOAC Official Method 2007.01 resmi analiz yöntemi olarak yayınlanmıştır (AOAC, 2007). Anastassiades ve diğerleri (2007)’nin oluşturduğu zayıf sitrat tamponlama prosedürü ise “European Committee for Standardization (CEN) Standard Method EN 15662” metodu

olarak araştırıcılara sunulmuştur (CEN, 2018). QuEChERS yöntemi iyi laboratuvarlarda birçok çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Polat ve Tiryaki 2019 ve 2020). Laboratuvar alt yapılarının yeterli olmadığı koşullarda method validasyona ihtiyaç duyulmaktadır (Omeroğlu ve diğerleri, 2012; Tiryaki, 2006). Çalışmamızda method validasyon ile QuEChERS yönteminin AOAC 2007.01 versiyonu uygulanmıştır. Örneklerin analizi Çanakkale İl Gıda Kontrol Laboratuvarında hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiş olunup. QuEChERS yönteminin diğer analitik basamakları ÇOMÜ, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü Pestisit Kalıntı Laboratuvarında yapılmıştır. QuEChERS yöntemi aşamaları (ekstraksiyon, clean-up ve kromatografi kısımları) Şekil 11'de gösterilmektedir.



Şekil 11. Uygulanan QuEChERS yönteminin analiz safhaları

Hıyar rneklerinin Homojenizasyonu

Pazardan altı farklı haftada, belirlenmiş altı tezgahdan alınan ikişer kg hıyar örnekleri laboratuvara getirilmiştir. Getirilen rnekler derin dondurucuya konulmadan direk analize tabi tutulmuştur. Her bir ikişer kg'lık örnekler kendi içerisinde homojen olacak şekilde AB Rehberine göre (EC, 2002) birer kg (10 adet hıyar) alınarak analizler için blende edilmiştir.

Ekstraksiyon

QuEChERS yöntemine göre ekstraksiyon aşaması için gerekli olan kimyasal tartımları yapıldıktan sonra homojenize örnekten 15 g analitik porsiyon (AP) 50 ml'lik falkon tüpü içine alınıp üzerine %1'lik asetik asit (AA) ihtiva eden 15 ml asetonitril (MeCN) ilave edilmiştir. Sonra 1 dk vortekslenmiştir. Daha sonra 12,3 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ve 1,5 g NaAC eklenerek hızlı bir şekilde bekletilmeden bir dk vortekslenmiştir. En sonda ise 5000 devirde (rpm) 5 dk santifüjlenmiştir.

Clean-up

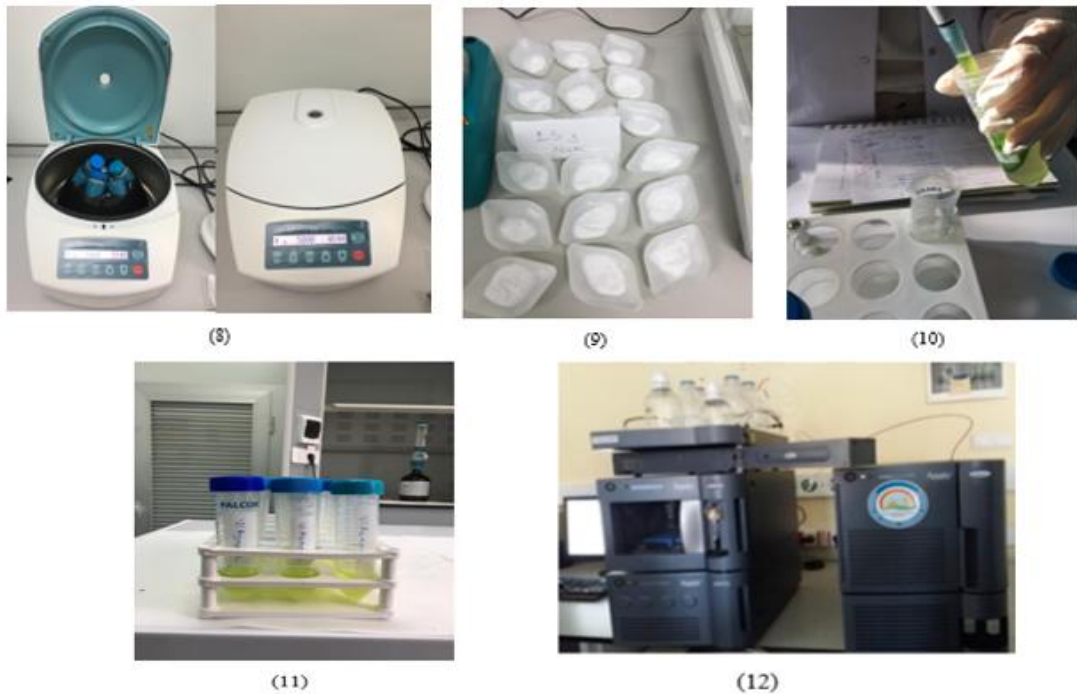
QuEChERS yönteminin ikinci aşaması olan clean-up'ta öncelikle kimyasal maddelerin (PSA ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) tartımları yapılmıştır. Tartılmış sodyum asetat (NaAC) Şekil 24'te gösterilmektedir. Bir mililitre ekstrakt başına 50 mg PSA+307 mg $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ içeren tüpe sekiz ml ekstrakt eklenmiş olup ekstrakt ekleme Şekil 25'te verilmiştir. Ekstrakt eklendikten sonra vorteks ile 30 s karıştırılmıştır. Clean-up'ın son aşamasında 6000 rpm hızında üç dk santrifüj edilmiştir. Clean-up aşaması bitimi örnekleri Şekil 26'da verilmektedir.

Kromatografi

Ekstraksiyon ve clean-up aşaması bittikten sonra her bir GC viyale 200 µl ekstrakt mikropipet yardımıyla eklenilmiştir. Ardından 800 µl mobil faz eklenilmiş ve LC/MS-MS cihazında analiz edilmiştir (Şekil 27). Kromatografik analizler, ACQUITY UPLC® BEH C18 kolonu (1,7 µm, 2,1 mm x 100 mm) ile bağlanan LC-MS/MS (Waters Acquity UPLC + Acquity TQD) ile yapılmıştır. LC-MS/MS cihazının 20 uL enjeksiyon volumu, 0,3 ml/dk akış hızı, su (A) içinde 5 mM amonyum asetat +%5 MeOH ve 5 mM amonyum asetat +%95 MeOH gradyan programı (B) ve toplam çalışma süresi 15 dakikadır. Quasimoleküler iyonlar, acetamiprid için $223,1 m z^{-1} [M+H]^+$, chlorpyrifos için $349,9 m z^{-1} [M+H]^+$, formetanate HCl için $222,1 m z^{-1} [M+H]^+$ ve pirimiphos methyl için $306,15 m z^{-1} [M+H]^+$ şeklindedir. Hesaplama ve doğrulama iyonları acetamiprid, chlorpyrifos, formetanate HCl ve pirimiphos methyl için sırasıyla; $223,1/126,1 m z^{-1}$ ve $223,1/90,0 m z^{-1}$; $349,9/96,9 m z^{-1}$ ve $349,9/197,9 m z^{-1}$; $222,10/165,1 m z^{-1}$ ve $222,1/93,0 m z^{-1}$; $306,15/164,11 m z^{-1}$ ve $306,15/108,05 m z^{-1}$ şeklindedir. Reaksiyonları izlemek için ise çoklu reaksiyon (MRM) modu ayarlanmıştır. Tüm analiz safhalarını içeren işlem akış şeması Şekil 12 ve 13'de verilmektedir.



Şekil 12. Örnek doğrama (1), doğranmış örnekler (2), blenderda homojenizasyon (3), homojenize edilmiş örnekten 15 g analitik porsiyon (AP) alma (4), vorteksleme işlemi (5), ekstrakte edilmiş örnekler (6) ve santrifüj öncesi falkon tüp örneği (7)



Şekil 13. Santrifüj aşaması (8), kimyasalların tartımı (9), clean-up için PSA ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ içeren tüplere ekstraktın aktarımı (10), clean-up işlemi bitmiş örnekler (11) ve LC-MS/MS kromatografi cihazı (12)

3.2.4. Hıyar Örneklerinde Kalıntı Analiz Değerlendirilmesi

Bu çalışmada altı hafta boyunca belirlenmiş altı farklı tezgahtan alınan 36 örnek, üç tekerrür olmak üzere toplam 108 analitik porsiyon analiz edilmiştir. Değerlendirmeler her pestisit için, hafta ve tezgah temelinde yapılmıştır.

3.2.5. Pestisitlerin Risk Değerlendirme Yöntemi

Pestisitlerin risk değerlendirmeleri WHO kılavuzlarına göre yapılmıştır (WHO, 1997). Pestisitlerin ADI ve İzin Verilen Maksimum Alım (Maximum Permissible Intake, MPI, mg/kişi/gün) değerleri Ek 2’de verilmiştir. Ortalama Teorik Maksimum Günlük Alım (Average Theoretical Maximum Daily Intake, TMDI, mg/gün) hesaplanması % ADI miktarı ile MPI çarpımına eşittir. Ülkemizde kişi başına hıyar tüketimi 18,5 kg/yıl ’dır (0,05068 kg hıyar/gün) (TÜİK, 2019). Ortalama NTMDI ve % ADI değerleri Denklem 3.1 ve 3.2 ile hesaplanmıştır. WHO (1997) a göre ADI değerinin %100 ünü aşmayan değerlere sahip olan pestisitlerin kronik maruz kalma düzeyi düşüktür.

$$\text{Ortalama NTMDI} \left(\frac{\text{mg}}{\text{gün}} \right) = \text{Günlük hıyar tüketimi} \left(\frac{\text{kg}}{\text{gün}} \right) \times \text{Ortalama pestisit kalıntısı} \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \quad (3.1)$$

$$\% \text{ADI} = \frac{\text{Ortalama NTMDI}}{\text{MPI}} \quad (3.2)$$

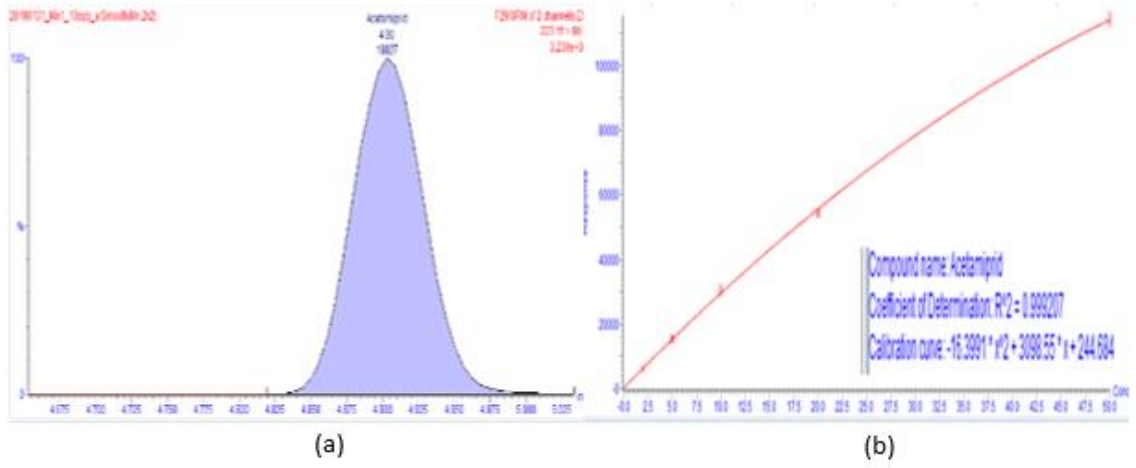
BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

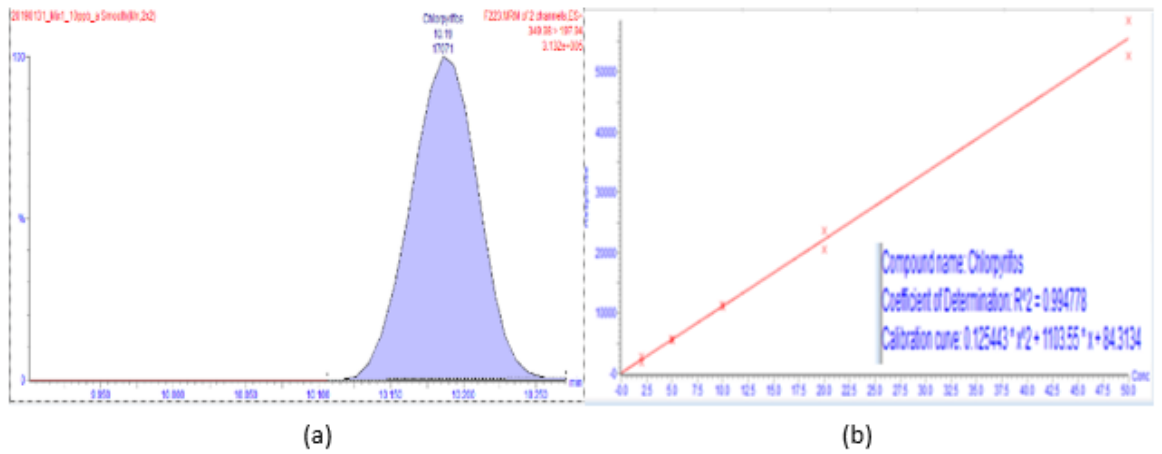
4.1. Metot Doğrulama

4.1.1. Doğrusallık (Linearity)

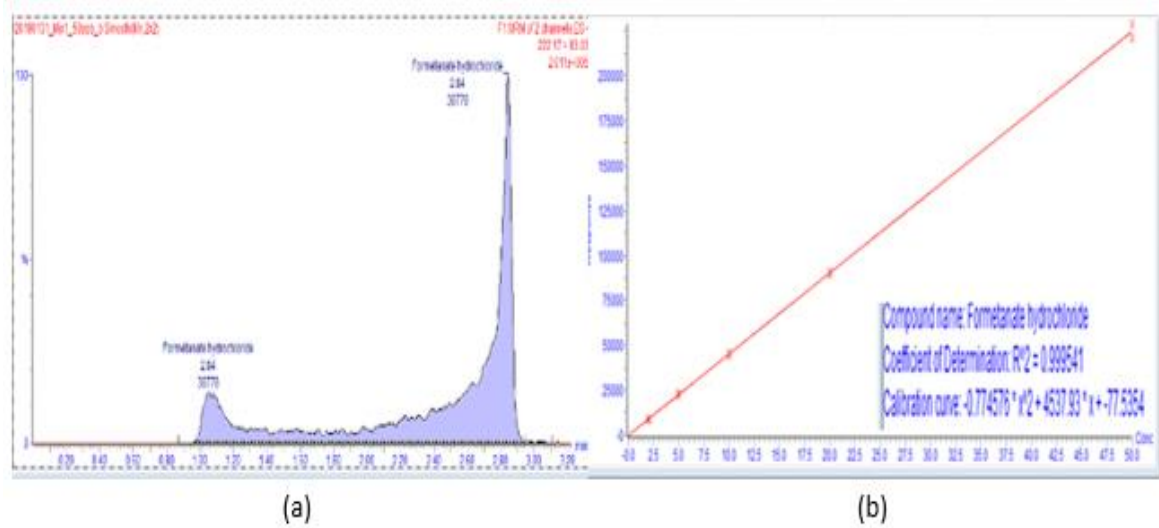
Temsili elma matrisinde acetamiprid, chlorpyrifos, formetanate HCl ve pirimiphos methyl etken maddelerinin kalibrasyon eğrileri 2-50 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ aralığında doğrusal olarak bulunmuştur ($R^2 \geq 0.999$). Matris uyumlu kalibrasyonlarda regresyon denklemi analitik fonksiyon olarak bilinir (Tiryaki ve diğerleri, 2008). Analitik fonksiyon denklemleri pestisitlerin miktar tayini için kullanılmıştır. Acetamiprid, chlorpyrifos, formetanate HCl ve pirimiphos methyl etken maddelerinin kromatogramları, kalibrasyon eğrileri, regresyon denklemi ve korelasyon katsayı değerleri sırasıyla Şekil 14, 15, 16 ve 17’de verilmiştir.



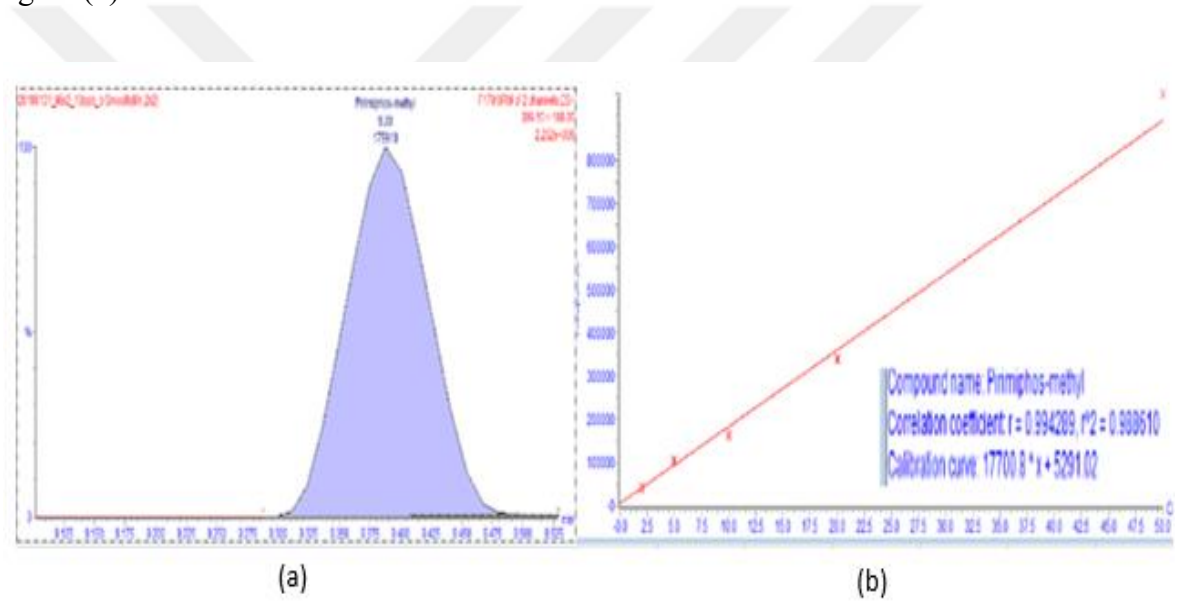
Şekil 14. Acetamiprid’in kromatogramı (a) ve matrisli kalibrasyon ile kalibrasyon eğrisi (b)



Şekil 15. Chlorpyrifos’un kromatogramı (a) ve matrisli kalibrasyon ile kalibrasyon eğrisi (b)



Şekil 16. Formetanate HCl'nin kromatogramı (a) ve matrisli kalibrasyon ile kalibrasyon eğrisi (b)



Şekil 17. Pirimiphos methyl'in kromatogramı (a) ve matrisli kalibrasyon ile kalibrasyon eğrisi (b)

4.1.2. Kromatografik Tekrar Edilebilirlik

Metot validasyon parametrelerinden biri olan kromatografik tekrarlanabilirlik de değerlendirilmiştir. Elde edilen ekstrakt içerisindeki etken maddelerin alıkonma süreleri $\pm 0,1$ dk tolerans ile kalibrasyon standardına uygun olmalıdır (Brankovic ve diğerleri, 2019; SANTE, 2017). Acetamiprid, chlorpyrifos, formetanate HCl ve pirimiphos methyl pestisitlerinin alıkonma sürelerinin tekrarlanabilirliği 2, 5, 10, 20 ve 50 pg/ μ l'lik matris uyumlu kalibrasyon çözeltileri ile değerlendirilmiştir. Pestisitler için alıkonma süreleri (tR) ve RSD değerleri Tablo 16'da gösterilmektedir. RSD değeri %0,00 ile %0,19 arasında değişmiştir.

Tablo 15

Matrisli kalibrasyon çözeltilerinde pestisitlerin kromatografik tekrarlanabilirliğinin değerlendirilmesi ve % RSD değerleri (n = 5)

Pestisit	Tutunma Zamanları (Alıkonma Süresi, tR), dk	RSD, %
Acetamiprid	4,91 *	0,00
Chlorpyrifos	10,18-10,19	0,05
Formetanate HCl	2,85-2,86	0,19
Pirimiphos methyl	9,38-9,39	0,04

*Acetamiprid etken maddenin tüm kalibrasyon seviyelerinde alıkonma süreleri 4,91 olarak bulunmuştur

4.1.3. Hesaplama Limiti (Limit of Quantification, LOQ)

Acetamiprid, chlorpyrifos, formetanate HCl ve pirimiphos methyl etken maddelerinin dedeksiyon limitleri sırasıyla 2, 10, 5 ve 1 µg/kg olarak elde edilmiştir. LC-MS/MS'den elde edilen dedeksiyon limitleri MRL değerlerinden daha az bulunmuştur. MRL değerleri acetamiprid, chlorpyrifos, formetanate HCl ve pirimiphos methyl için sırasıyla 300, 50, 10 ve 10 µg/kg'dir. Formetanate HCl ve pirimiphos methyl etken maddelerinin MRL değeri aynıdır.

4.1.4. Geri Kazanım, Kesinlik ve Gerçeğe Yakınlık

Geri kazanım (alım), kesinlik ve gerçeğe yakınlık validasyon parametreleri üç fortifikasyon seviyesinde gerçekleştirilmiştir.

Geri alım değeri kalıntı miktarının fortifikasyon seviyesine oranlanması ile hesaplanmıştır. Pestisitlerin geri alım değerleri %74,70-126,54 değeri arasında bulunmuştur. Geri alım aralıkları ve ortalama değerleri acetamiprid, chlorpyrifos, formetanate HCl ve pirimiphos methyl etken maddeleri için sırasıyla %70-117 (ortalama %89,13, n=27), %66-106 (ortalama %84,14, n=18), %75-123 (ortalama %111,18, n=18) ve %75-129 (ortalama %107,33, n=27) olarak bulunmuştur. Tüm metodun tüm geri alım değeri %97,71 (n = 90) ve RSD değeri %19,01'dir. Metodun kesinlik parametresi (tekrarlanan analizlerin yakınlığı) göz önüne alındığında, RSD değeri acetamiprid, chlorpyrifos, formetanate HCl ve pirimiphos methyl için sırasıyla %15,44, %15,81, %11,55 ve %18,30 olarak bulunmuştur. Analiz aşamalarındaki tüm kısımlar ortalama değeri alınmadan EK 3'de, dört pestisit için geri alım, gerçeğe yakınlık, SD ve RSD değerleri Tablo 14'de verilmektedir.

Tablo 16

QuEChERS-AOAC Official Method 2007.01 yönteminin üç fortifikasyon seviyesinde dört pestisit metot verifikasyon sonuçları

Pestisit	Fortifikasyon, µg/kg	Bulunan kalıntı, µg/kg	Geri alım % (gerçeklik değeri olarak) ^a	SD	RSD % (Kesinlik değeri olarak)	Gerçeğe yakınlık, %
Acetamiprid	30	30,67	102,24*	9,95	9,73	
	300 ^b	271,10	90,37	8,87	9,81	
	3000	2241,07	74,70	2,91	3,90	
	Ortl. geri alım, n:27		89,10	13,76	15,44	89,10
Chlorpyrifos	5	<LOD	-	-	-	
	50 ^c	38,72	77,44	8,60	11,10	
	500	454,20	90,84	14,20	15,62	
	Ortl. geri alım, n:18		84,14	13,30	15,81	84,14
Formetanate HCl	1	<LOD	-	-	-	
	10 ^d	10,86	108,68	16,98	15,62	
	100	113,68	113,67	6,94	6,10	
	Ortl. geri alım, n:18		111,18	12,84	11,55	111,18
Pirimiphos methyl	1	0,83	83,77	7,77	9,28	
	10 ^e	11,17	111,68	3,45	3,09	
	100	126,54	126,54	2,87	2,27	
	Ortl. geri alım, n:27		107,33	19,64	18,30	107,33

QuEChERS-AOAC Metodunun tüm geri alımı (gerçeğe yakınlık): 97,71 (n=90, RSD=19,01)

^aÜç analitik porsiyonun ortalaması (LOQ altında); ^bEU-MRL acetamiprid; ^cEU-MRL chlorpyrifos
^dEU-MRL formetanate HCl; ^eEU-MRL pirimiphos methyl

Dört farklı etken madde için geri alım, RSD olarak tekrarlanabilirlik değerleri hıyar ürünü için ($60 \leq Q \leq 140$ ve RSD %20) belirlenmiş sınırlar içerisinde bulunmuştur (SANTE 2017). Gerçeğe yakınlık ölçülen değerlerin gerçek değerlere yakınlığının ne oranda olduğunu gösteren parametredir. Bu çalışma neticesinde gerekli metot doğrulama kriterleri gerçekleştirilmiştir. Metot validasyonda RSD, geri alım ve kesinlik parametreleri yüksek performans göstermiştir. QuEChERS metodu laboratuvar koşullarımızda dört etken madde ve hıyar ürünü için uygun bulunduğu sonucuna varılmıştır.

Bu çalışma kapsamında dört pestisit ile çalışılmıştır. Analiz sonucunda dört pestisit haricinde iz miktarda kalıntısı bulunan pestisitler de bulunmuştur.

4.2. Hıyar Örneklerinde Bulunan Kalıntılar

Bu çalışmada altı hafta boyunca belirlenmiş altı farklı tezgahtan alınan 36 örnek, üç tekerrür olmak üzere toplam 108 analitik porsiyon analiz edilmiştir. Değerlendirmeler her pestisit için, hafta ve tezgah temelinde yapılmıştır.

Hıyar örneklerinde acetamiprid, chlorpyrifos, formetanate HCl ve pirimiphos methyl kalıntılarına rastlanılmıştır. Ayrıca iz miktarda başka pestisit kalıntılarında tespit edilmiştir. Bunların bazıları hıyara karşı ruhsatlı iken bazılarının ruhsatsız olduğu belirlenmiştir. Pyrimethanil, emamectin benzoate, boscalid, azoxystrobin etken maddeleri hıyar ürününe ruhsatlı iken pyridaben, imidacloprid, oxadixly, flutriafol etken maddeleri ruhsatsızdır. Ancak çalışmamızda bunlar için metot verifikasyonu yapılmamıştır.

4.2.1. Acetamiprid

Bu çalışma kapsamında hıyar örneklerinde acetamipridin I., II., III. hafta ve tezgah bazında kalıntı ve SD miktarı EK 4’de, IV., V. ve VI. hafta ve tezgah bazında kalıntı ve SD miktarı EK 5’de verilmektedir.

Hafta ve tezgah bazında acetamiprid kalıntı miktarı (ortalama alınmış hali) ve SD değeri Tablo 17’de gösterilmektedir. Sütun grafiği şeklinde acetamiprid kalıntılarının hafta ve tezgah bazında değerlendirilmesi Şekil 18’de verilmektedir.

Tablo 17

Hıyar örneklerinde hafta ve tezgah bazında acetamiprid kalıntıları ($\mu\text{g}/\text{kg}\pm\text{SD}$)

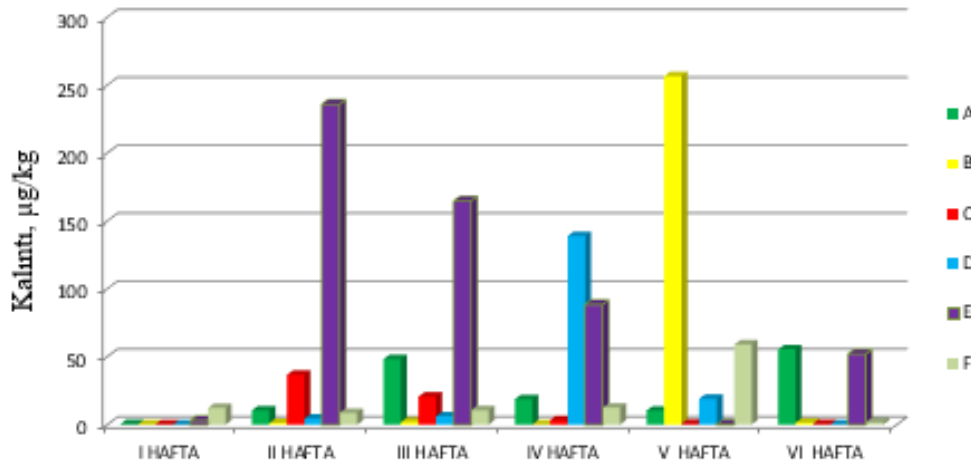
Hafta/Tezgah	Hafta					
	I	II	III	IV	V	VI
A	te*	10,57 \pm 0,71	48,30 \pm 6,02	18,77 \pm 0,15	10,37 \pm 0,15	55,43 \pm 2,54
B	te	te	2,03 \pm 0,32	te	256,57 \pm 13,57	te
C	te	36,77 \pm 0,92	20,70 \pm 0,53	3,37 \pm 0,15	te	te
D	te	4,43 \pm 0,15	6,20 \pm 0,17	138,93 \pm 5,42	19,03 \pm 1,07	te
E	3,03	235,93 \pm 7,08	164,63 \pm 10,66	88,50 \pm 3,98	te	52,03 \pm 1,64
F	12,33	8,73 \pm 1,15	10,60 \pm 1,06	12,50 \pm 0,88	59,07 \pm 5,72	te

Tablo 17

Hıyar örneklerinde hafta ve tezgah bazında acetamiprid kalıntıları ($\mu\text{g}/\text{kg}\pm\text{SD}$) (Devamı)

Hafta/Tezgah	Hafta					
	I	II	III	IV	V	VI
Ortalama Kalıntı,						
$\mu\text{g}/\text{kg}$	7,68	59,28	42,07	52,41	86,25	53,73
Tüm kalıntıların ortalaması $\mu\text{g}/\text{kg}$	53,28					

(*) te=tespit edilmedi (LOQ altında)



Şekil 18. Hafta ve tezgah bazında hıyar örneklerinde acetamiprid kalıntıları

Acetamiprid (LOD değeri $2 \mu\text{g}/\text{kg}$) için V. hafta B tezgahı hıyar örneğinde bulunan kalıntısı ($256,57 \mu\text{g}/\text{kg}$) ve II. hafta E tezgahı hıyar örneğinde bulunan kalıntı ($235,93 \mu\text{g}/\text{kg}$) MRL değerine ($300 \mu\text{g}/\text{kg}$) çok yakındır. III. hafta E tezgahı hıyar örneğinde $164,63 \mu\text{g}/\text{kg}$, VI. hafta D tezgahı hıyar örneğinde ise $138,93 \mu\text{g}/\text{kg}$ acetamiprid kalıntısı bulunmuştur. Bu değerler MRL ye uzaktır. Acetamiprid kalıntısı hiçbir örnekte MRL değerini aşmamıştır. Türköz-Bakırcı ve diğerleri (2014)'nin çalışmalarında 9 hıyar örneğinde LOQ değerinin altında acetamiprid kalıntısı bulunmuştur. Kaya ve Tuna (2019) ise hıyar örneğinde $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ acetamiprid kalıntısı bulmuşlardır.

4.2.2. Chlorpyrifos

Chlorpyrifos için MRL değeri $50 \mu\text{g}/\text{kg}$, LOD değeri $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ olup VI. hafta C tezgahında iz miktarda ($1,7 \mu\text{g}/\text{kg}$) kalıntı bulunmuştur. Başka herhangi bir kalıntı miktarı bulunmamıştır. Kaya ve Tuna (2019), hıyar örneklerinde $33 \mu\text{g}/\text{kg}$ chlorpyrifos kalıntısı tespit ettiklerini bildirmiştir.

4.2.3. Formetanate HCl

Bu çalışma kapsamında hıyar örneklerinde formetanate hydrchloride'nin I., II., III. hafta ve tezgah bazında kalıntı ve SD miktarı EK 6'da, IV., V. ve VI. hafta ve tezgah bazında kalıntı ve SD miktarı EK 7'de verilmektedir.

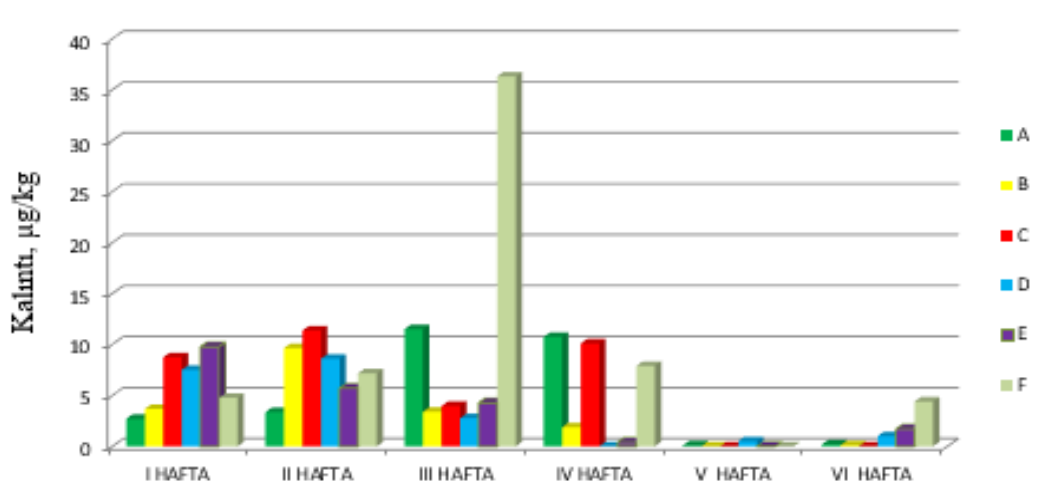
Hafta ve tezgah bazında formetanate hydrchloride kalıntı miktarı (ortalama alınmış hali) ve SD değeri Tablo 18'de gösterilmektedir. Sütun grafiği şeklinde formetanate hydrchloride kalıntılarının hafta ve tezgah bazında değerlendirilmesi Şekil 19'da verilmektedir.

Tablo 18

Hıyar örneklerinde hafta ve tezgah bazında formetanate HCl kalıntıları ($\mu\text{g}/\text{kg} \pm \text{SD}$)

Hafta/Tezgah	Hafta					
	I	II	III	IV	V	VI
A	te	te	11,50 \pm 0,92	10,77 \pm 0,15	te	te
B	te	9,65 \pm 1,36	te	te	te	te
C	8,73 \pm 0,69	11,37 \pm 0,23	te	10,10 \pm 0,80	te	te
D	7,50 \pm 1,99	8,60 \pm 0,68	te	te	te	te
E	9,77 \pm 0,78	5,70 \pm 0,34	te	te	te	te
F	te	7,17 \pm 2,25	36,30 \pm 4,02	7,90 \pm 0,63	te	te
Ort. kalıntı, $\mu\text{g}/\text{kg}$	8,67	8,49	23,90	9,58	te	te
Tüm kalıntıların ortalaması, $\mu\text{g}/\text{kg}$				11,15		

(*) te=tespit edilmedi (LOQ altında)



Şekil 19. Hafta ve tezgah bazında hıyar örneklerinde formetanate HCl kalıntıları

F kodlu tezgahın III. hafta hıyar örneğinde formetanate HCl (36,3 µg/kg) kalıntısı MRL değerinden (10 µg/kg) 3 katdan daha fazla bulunmuştur. Kalıntı miktarları; C kodlu tezgahın II. hafta hıyar örneklerinde (11. 37 µg/kg), A kodlu tezgahın III. hafta hıyar örneklerinde (11.5 µg/kg), IV.hafta A kodlu tezgah örneklerinde (10.73 µg/kg) ve IV.hafta C kodlu tezgah örneklerinde (10.10 µg/kg) MRL'yi biraz aşmıştır. WHO' nün zehirlilik sınıflandırmasına göre formetanate HCl yüksek tehlikeli gruba (Sınıf Ib) girmektedir (WHO, 2009).

4.2.4. Pirimiphos Methyl

Pirimiphos methyl MRL değeri 10 µg/kg, LOD değeri 1 µg/kg'dır. MRL'yi aşan ya da LOD'ye yakın olan pirimiphos methyl kalıntıları hiçbir örnekte bulunmamıştır.

Birçok çalışmada kalıntı seviyeleri MRL altında kalır iken bazı çalışmalarda ise MRL üzerinde tespit edilmiştir. Yapılmış bir çalışmada sera koşulunda yetiştirilen hıyarlarda imidacloprid etken maddenin kalıntı durumu ve dağılımı incelenmiştir. Imidaclopridi hıyara karşı önerilen dozda ve bu dozun iki katı şeklinde uygulaması yapılmıştır. Hıyarda ortalama imidacloprid kalıntısı tek ve çift katı dozlarda sırasıyla, 1,93 ve 3,65 mg/kg bulunmuştur. Tek ve çift dozlarda imidaclopridin 21 gün içindeki dağılım miktarı sırasıyla %94,48 ve %99,18'dir. Üç gün içinde imidacloprid kalıntıları 1 mg/kg MRL altında kalmıştır (Hassanzade ve diğerleri, 2012).

Türkiye'de 1996-2000 yıllarında gerçekleştirilen bir kalıntı izleme projesinde toplam 999 sebze ve meyve örneği incelenmiştir. 45 sera hıyar örneğinde MRL'yi aşan hiçbir pestisit kalıntısı bulunmamıştır (Anonymous, 2002). Yaptığımız çalışmada da acetamiprid, chlorpyrifos ve pirimiphos-methyl etken maddelerin kalıntı seviyeleri MRL altında tespit edilmiştir.

Mymensingh Sadar Upazila bölgesindeki pazarlardan alınan hıyar ürünü üzerinde pestisit kalıntıları ile çalışılmıştır. Toplanan örnekler hemen laboratuvara getirilerek derin dondurucuda (-20°C) beklemeye alınmıştır. Analiz okumaları gaz kromatografisi (GC) ile yapılmıştır. Alınan hıyar örneklerinin üçte birinde mancozeb kalıntısına rastlanılmıştır. Mancozeb kalıntısı yaklaşık 50 ppm konsantrasyonunda bulunmuştur (Islam ve diğerleri, 2015).

Yapılmış diğer bir çalışmada İzmir ilindeki üç pazardan alınan hıyarlarda pestisit kalıntısı araştırılmıştır. Alınmış 42 sebze ve meyve numunelerinde (hıyar ürünü dahil) pestisit kalıntıları belirlenmiştir. Analizler QuEChERS metodu ile LC/MS-MS ve GC/MS

cihazları ile yapılmıştır. Hıyar örneklerinde bulunan acetamiprid, chlorpyrifos, metalaxly-m, thiamethoxam kalıntıları sırasıyla; 0,01, 0,004, 0,033 ve 0,025 mg/kg olarak bulunmuştur. Bu etken maddelerin EU-MRL değerleri ise sırasıyla 0,3, 0,05, 0,5 ve 0,5 mg/kg'dır (Kaya ve Tuna, 2019).

Ege Bölgesi'nde yapılan bir çalışmaya göre 18 (%26) hıyar örneğinde kalıntı MRL değerini aşmıştır. Chlorpyrifos, Dimethomorph ve Methomyl kalıntıları, sırasıyla, 1, 8 ve 4 adet hıyar örneğinde MRL'yi aşmıştır. Yine hıyar ürününde dört veya daha fazla sayıda pestisit kalıntısı bulunmuştur (Türköz Bakırcı ve diğerleri, 2014). Çalışmamızda da formetanate HCL MRL'yi aşmıştır.

Yaptığımız çalışma neticesinde acetamiprid, chlorpyrifos ve pirimiphos methyl pestisitlerinde MRL'yi aşan kalıntılara rastlanılmamıştır. Formetanate HCl günümüzde yasaklanması düşünülen pestisitlerden biri olup V. ve VI. haftalarda alınan örneklerde kalıntıya rastlanılmamasının son ilaçlama ile hasat arasındaki sürenin (Preharvest Interval, PHI) etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

4.3. Hıyar Örneklerinde İz Miktarda Bulunan Pestisit Kalıntıları

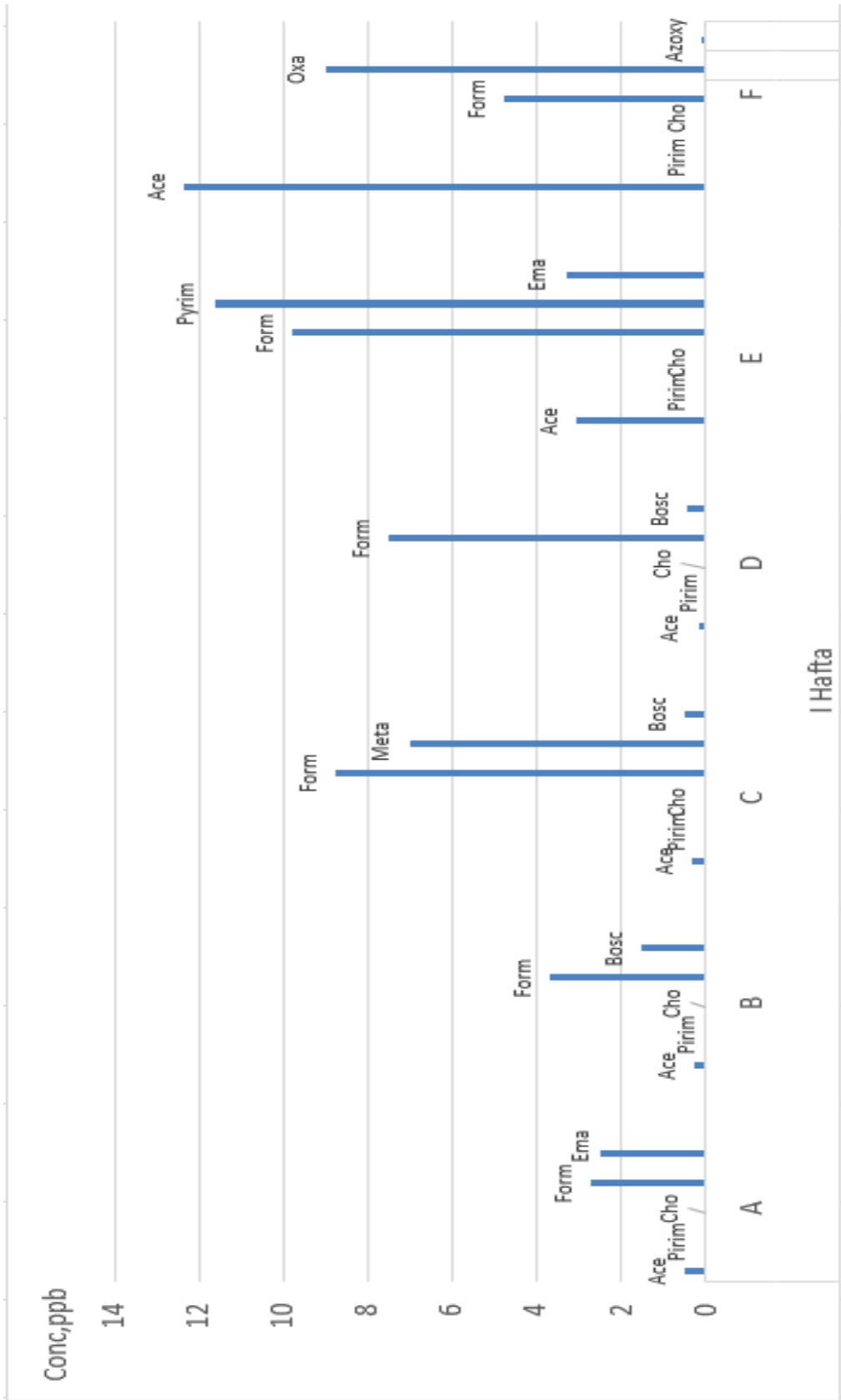
Yapılan çalışma neticesinde alınan sonuçlarda kalıntı olarak iz miktarda kalıntısı bulunan pestisitlere de rastlanılmıştır. 29 adet iz miktarda kalıntısı bulunan pestisitlere rastlanılmış olup sekiz iz miktarda kalıntısı bulunan pestisit değerlendirilme kapsamına alınmıştır. Değerlendirilmeye alınan sekiz iz miktarda kalıntısı bulunan pestisitlerin MRL değerleri, ruhsat durumu, ruhsatlı ise hangi hastalık veya zararlıya karşı ruhsatının olup olmadığı, hıyarda bulunan kalıntı miktarı ve bu kalıntıların hangi haftadan ve tezgahdan alınmış olduğu EK 8'de verilmektedir.

İz miktarda kalıntısı bulunan pestisitlerden ruhsatlı olanlar pyrimethanil, emamectin benzoate, boscalid, azoxystrobin etkili maddeleridir. Bunların hangi pestlere karşı kullanıldığı Ek 8'de verilmiştir. Bunların kalıntıları MRL değerlerinden oldukça düşüktür. İz miktarda kalıntısı bulunan pestisitlerden ruhsatlı olmayanlar pyridaben, imidacloprid, oxadixly, flutriafol etkili maddeleridir. Ruhsatlı olmayanlardan oxadixlyin kalıntısı 9 µg/kg olmuştur. Bu rakam 10 µg/kg olan MRL değerine oldukça yakındır. Ruhsatlı olmayan diğer pestisitlerin kalıntıları MRL değerinin yaklaşık olarak onda biri azdır. Ancak bu üreticilerin hıyar için ruhsatlı olmayan kimyasal maddeleri de kullandığının bir işaretidir. Kalıntısı çalışılan dört etken madde haricinde bulunan bu pestisitlerin kalıntıları MRL değerlerinin altında olsa da kümülatif kalıntı olarak düşünüldüğünde anlamlı olabilecektir.

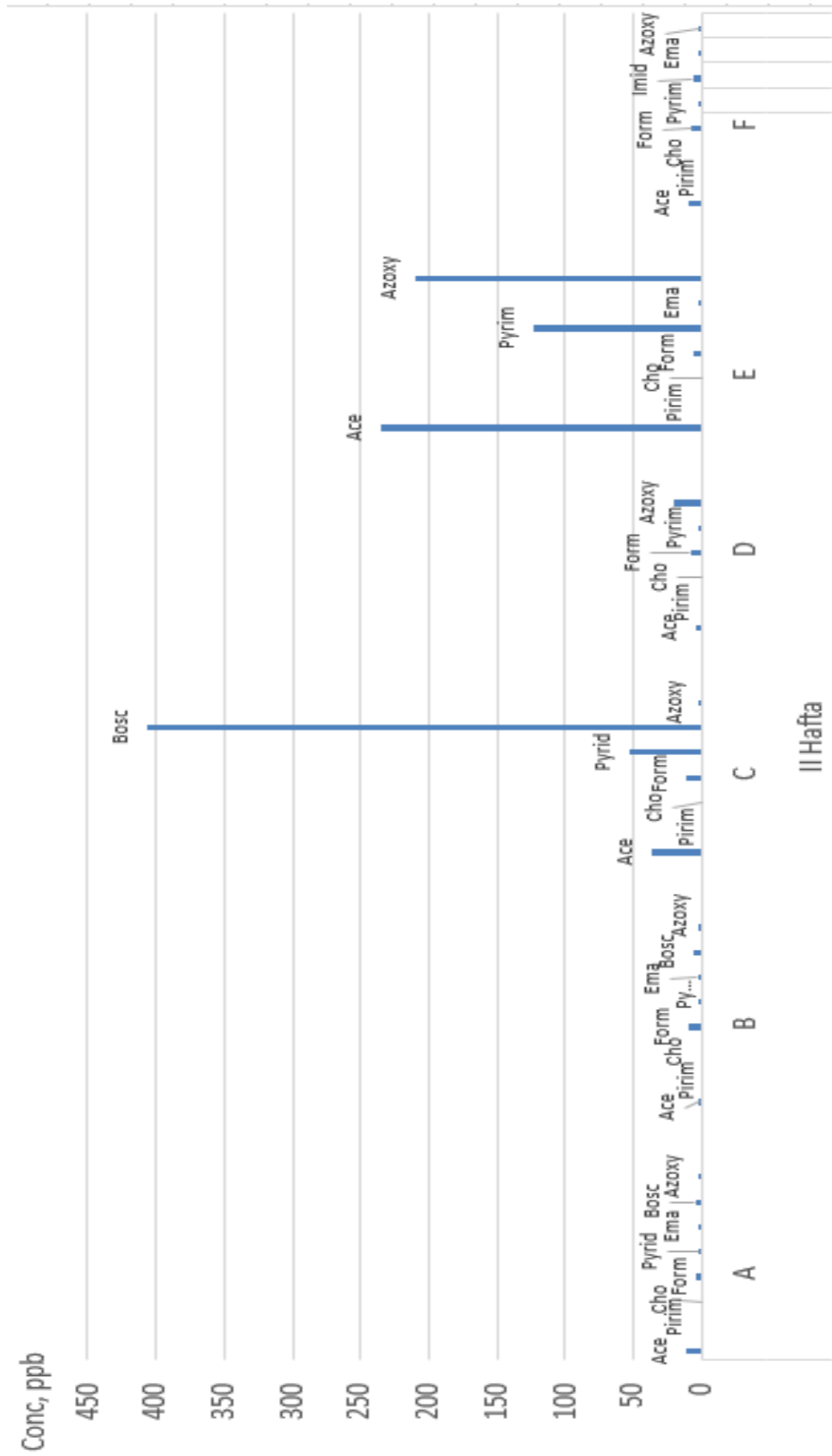
Dört pestisit ve iz miktarda kalıntısı bulunan pestisitlerden hangilerine hangi haftada

rastlanıldığı hafta bazında grafik oluşturularak belirtilmiştir. I. hafta hıyar örneklerinde bulunan pestisit kalıntıları Şekil 20’de, II. hafta hıyar örneklerinde bulunan pestisit kalıntıları Şekil 21’de, III. hafta hıyar örneklerinde bulunan pestisit kalıntıları Şekil 22’de, IV. hafta hıyar örneklerinde bulunan pestisit kalıntıları Şekil 23’de, V. hafta hıyar örneklerinde bulunan pestisit kalıntıları Şekil 24’de ve VI. hafta hıyar örneklerinde bulunan pestisit kalıntıları Şekil 25’de verilmektedir.

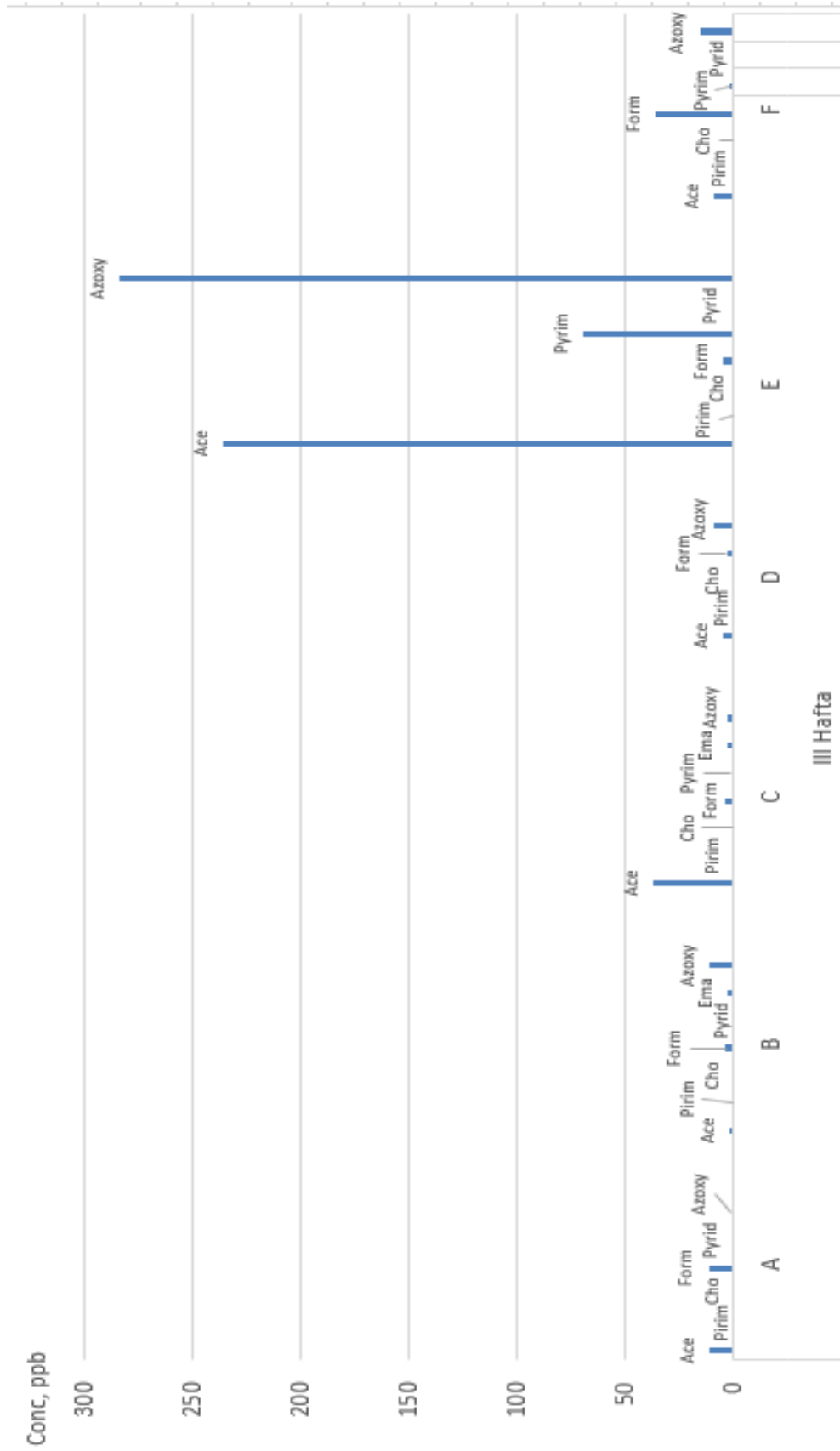




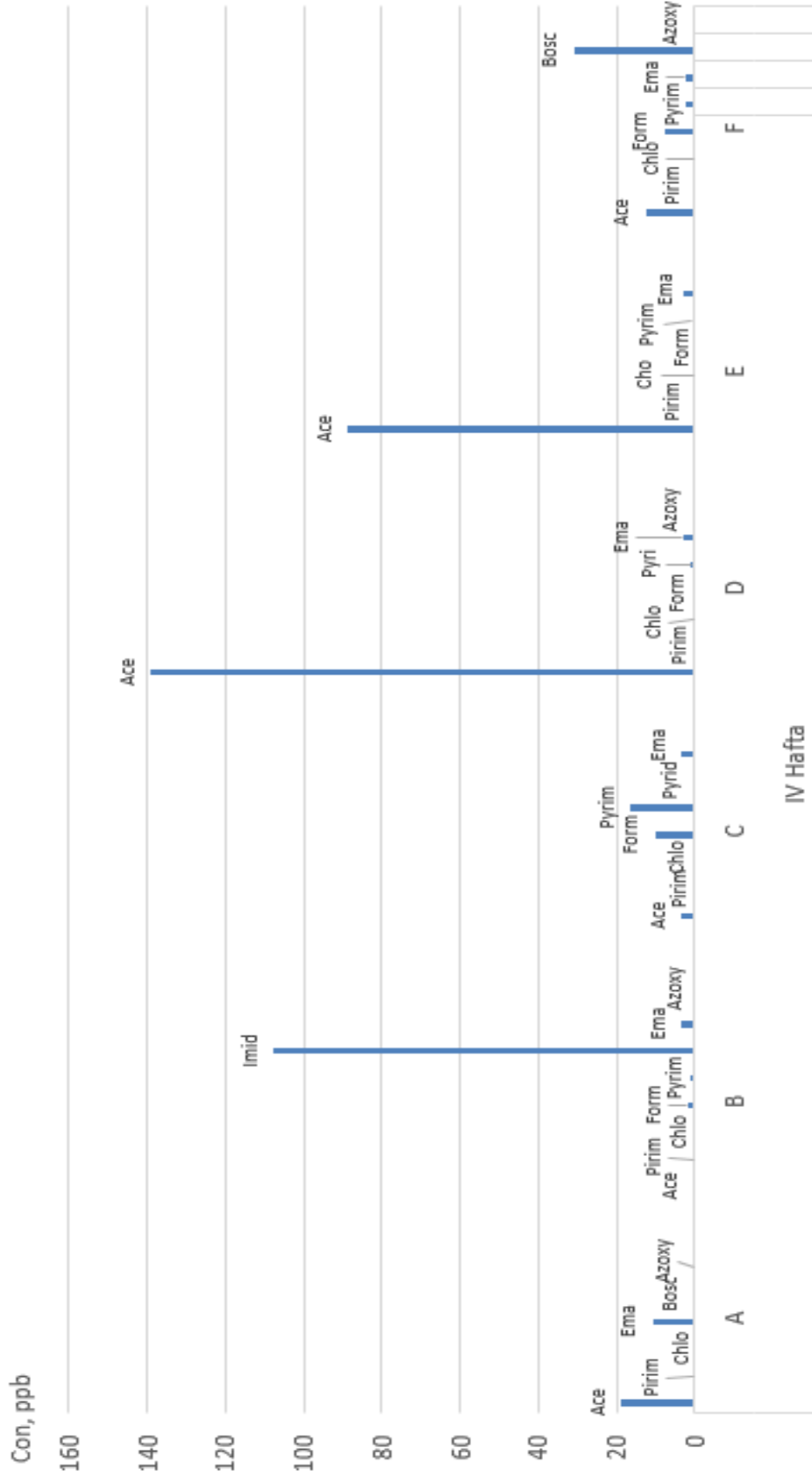
Şekil 20. I. hafta hıyar örneklerinde bulunan pestisit kalıntıları



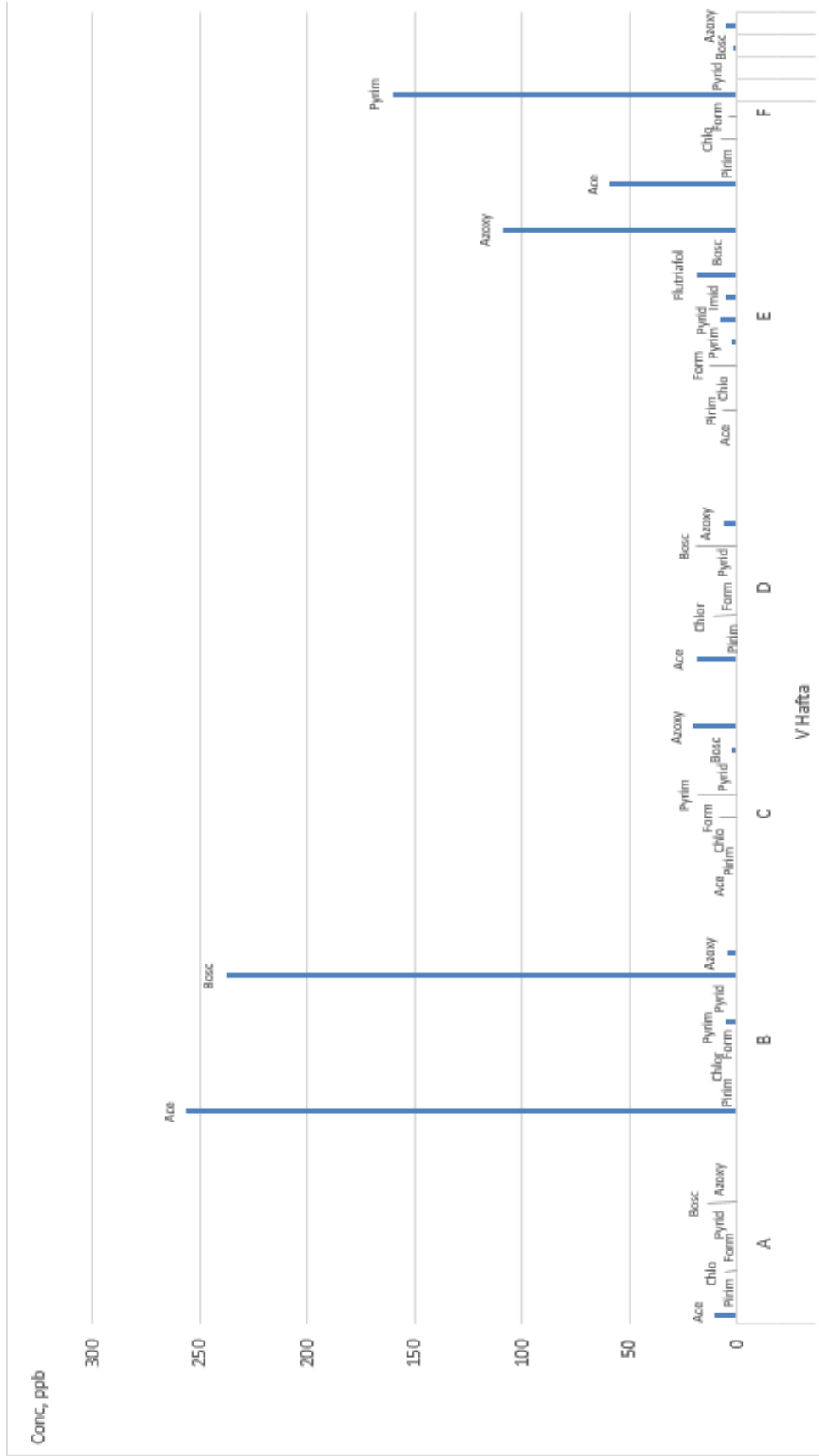
Şekil 21. II. hafta hıyar örneklerinde bulunan pestisit kalıntıları



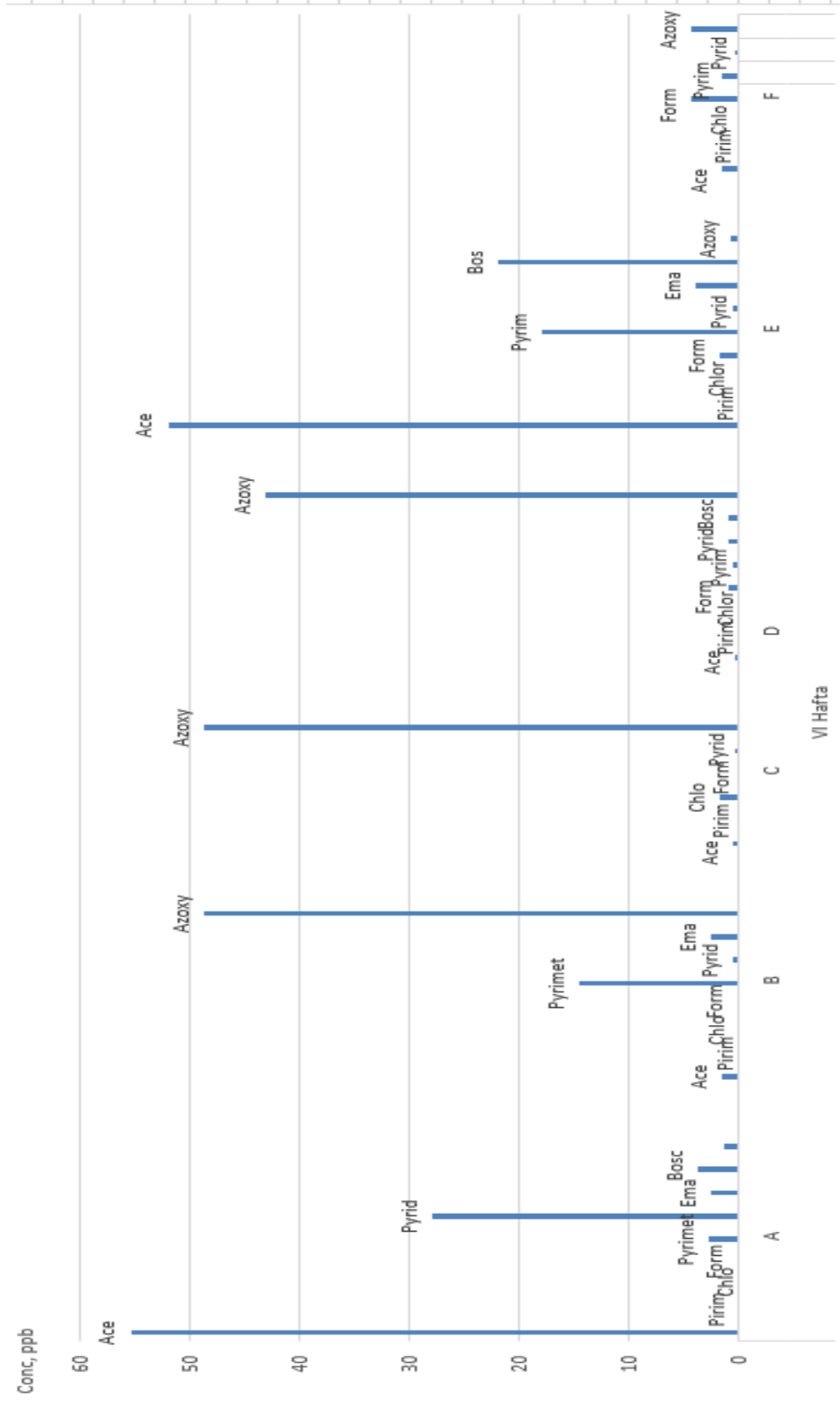
Şekil 22. III. hafta hıyar örneklerinde bulunan pestisit kalıntıları



Şekil 23. IV. hafta hıyar örneklerinde bulunan pestisit kalıntıları



Şekil 24. V. hafta hıyar örneklerinde bulunan pestisit kalıntıları



Şekil 25. VI. hafta hıyar örneklerinde bulunan pestisit kalıntıları

4.4. Günlük Pestisit Alımının Risk Değerlendirilmesi

4.4.1. Acetamiprid

Acetamiprid hıyar örneklerinde en sık kalıntıya rastlanılan pestisittir. Kalıntı miktarı 2,03-256,57 µg/kg aralığında bulunmuştur. Acetamiprid kalıntılarının tüm ortalaması 0,05328 mg/kg'dır (Tablo 17). Risk değerlendirmesi 24 kalıntı verisi ile yapılmıştır. Acetamiprid'in NTMDI değeri Denklem 3.1 ile 0,0027 mg/gün olarak bulunmuştur ADI değeri Denklem 3.2 ile 0,180 olarak bulunmuştur. Acetamiprid için ADI değerinin %100 ünü aşmayan değer bulunduğundan bu pestisitın kronik maruz kalma düzeyi düşüktür. (WHO, 1997). Gölge ve Kabak (2015) günlük ortalama acetamiprid alımını 0,04 µg/kg/b.w olduğunu belirtmişlerdir.

4.4.2. Chlorpyrifos

Hıyar örneklerinin hiçbirinde chlorpyrifos kalıntısı (LOQ değerinden fazla) bulunmadığından risk değerlendirilmesi yapılamamıştır.

4.4.3. Formetanate hydrochloride

Formetanate hydrochloride kalıntısı hıyar örneklerinde 5,7-36,3 µg/kg aralığında bulunmuştur. Tüm formetanate HCl kalıntılarının ortalaması 11,15 µg/kg (0,01115 mg/kg)'dır (Tablo 18). Risk değerlendirmesi 13 kalıntı verisi ile yapılmıştır. NTMDI 0,00056 mg/gün (Denklem 3.1) ve % ADI 0,233 (Denklem 3.2) olarak bulunmuştur. Formetanate HCl için ADI değerinin %100 ünü aşmayan deger bulunduğundan bu pestisitın kronik maruz kalma düzeyi düşüktür (WHO, 1997).

4.4.4. Pirimiphos Methyl

MRL değerini aşan ve LOQ değerine yakın herhangi bir pirimiphos methyl kalıntısı hıyar örneklerinde rastlanmadığından risk değerlendirilmesi yapılamamıştır.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada analizi yapılan hıyar örneklerinden farklı gruplardan pestisitlerin varlığı araştırılmıştır. Acetamiprid, hıyar bitkisine ruhsatlı ve RASFF sisteminde 2015 yılında 12 uyarı ve 2016 yılında 1 uyarı almıştır. Acetamiprid kalıntıları her ne kadar MRL değerinin altında ise de bazı haftalarda bazı tezgahların örneklerinde (V. hafta B tezgahı 256,57 µg/kg ve II. hafta E tezgahı 235,93 µg/kg) bulunan kalıntılar 300 µg/kg'lık MRL değerine çok yaklaşmıştır. Bu da dikkat edilmesi gereken eşik noktasına yakındır. Ancak yapılan risk değerlendirmesinde kronik maruziyet düşük çıkmıştır.

Chlorpyrifos her ne kadar hıyar için ülkemizde ruhsatlı değilse de, gerek RASFF sisteminde gerek EFSA sisteminde, ülkemiz için hıyarda kalıntısından bahsedilmektedir. Bu sebepten, chlorpyrifos bu çalışma kapsamına alınan etken madde olmuştur. 8 Nisan 2016 tarihinde bazı sebze ve meyvelerde chlorpyrifosun kullanımına kısıtlama getirilmiştir. Chlorpyrifosun hıyar için EU-MRL değeri 50 µg/kg'dır. Çalışmamızda hıyar örneklerinde MRL üzerinde chlorpyrifos kalıntısı bulunamamıştır.

Hıyar örneklerinde bulunan formetanate HCl kalıntısı, sadece III. Hafta örneklerinde (F tezgahı, kalıntı: 36,3 µg/kg) MRL değeri olan 10 µg/kg'ı 3 kat aşmıştır. Yine 3 örnekte (III. hafta A tezgahı, II. hafta C tezgahı ve VI. hafta A tezgahı) MRL değerini aşan formetanate HCl kalıntısı bulunmuştur. Ancak yapılan risk değerlendirmesinde kronik maruziyet düşük çıkmıştır. T.C. Orman Bakanlığı Koruma Kongresi Genel Müdürlüğü 2020 Ocak ayı içerisinde bütün üniversitelere bir yazı ile bu etkili maddenin yasaklanması konusunda görüş istemiştir. Formetanate hydrchloride etkili maddenin yasaklanması durumunda acrinathrin ve spinosad gibi alternatif ilaçları mevcuttur. Bu insektisit RASFF sisteminden oldukça fazla uyarı alan etkili maddeler arasındadır (RASFF, 2020). Bu etken madde ülkemizde; Avusturya'dan 2015 yılında hıyar ürününde (0,153 mg/kg) ve Bulgaristan'dan aynı yılda aynı üründe (2,204 mg/kg) uyarı almıştır (RASFF, 2020). EFSA 2012 raporunda biberde MRL değerini aşan 62 örneğin 29'u formetanate etkili maddeye aittir (EFSA, 2012). Formetanate HCl kalıntısına V. ve VI. hafta örneklerinde rastlanılmaması, son ilaçlama ile hasat arasındaki süre (PHI) attıkça kalıntının düşeceği görüşünü ortaya çıkartsa da, bu yargı, aynı tarladan değişik PHI aralıklarında alınan örnekler olmadığı için çok doğru olmayacağı düşüncesindeyiz.

Pirimiphos methyl hıyara karşı ruhsatlı ve RASFF sisteminde herhangi bir uyarı almamıştır. Bu etken maddenin MRL değeri 10 µg/kg, LOD değeri 1 µg/kg'dır. MRL'yi

aşan ya da LOD'ye yakın olan pirimiphos methyl kalıntıları hiçbir örnekte bulunmamıştır.

Bu dört etkili maddeden başka iz miktarda kalıntısı bulunan pestisitler de vardır. Her ne kadar bunlar MRL ya da LOQ seviyesinden az ise de aynı örnekte birçok iz miktarda pestisit var ise bunların kümülatif miktarı riskli olabilir. Bu iz seviyesindeki kalıntıların bazıları hıyarda ruhsatlıdır, bazıları da ruhsatsızdır. Bu da üreticilerin hıyar için ruhsatlı olmayan pestisitleri kullandığının bir işaretidir. Bu sonuç bize ülkemizde bilinçlendirme programlarına (iyi tarım, organik tarım ve entegre mücadele sistemleri, İl ve İlçe Gıda Müdürlüklerinin ve diğer kurum kuruluşların yürütmüş olduğu eğitim ve seminerler, zirai mücadele kapsamındaki yönetmelik ve kanunlar, ürünlerdeki kalıntı durumunun belirlenmesi adına yapılmış izlenebilirlik programlar) rağmen yanlış pestisit uygulamasının devam ettiğini göstermektedir.

Çalışma kapsamında kalıntısı bulunan pestisitlerin, pestisit alımı risk değerlendirmesi de yapılmıştır. Acetamiprid için risk değerlendirmesi 24 kalıntı verisi ile yapılmıştır. Günlük hıyar tüketimi, ortalama pestisit kalıntıları verilerinden pestisit riski %ADI olarak hesaplanmış ve 0,180 olarak bulunmuştur. Bu değer 13 adet kalıntı verisi ile risk değerlendirilmesi yapılan formetanate HCl kalıntısında 0,233 olarak bulunmuştur. Bu çalışmadaki verilerle hıyar için günlük alım riski bulunmadığı belirtilebilir.

WHO zehirlilik sınıflandırmasına göre acetamiprid, chlorpyrifos ve pirimiphos methyl etken maddeleri II, orta derecede tehlikeli sınıfta yer almaktadır. Formetanate hydrchloride etken maddesi Ib, yüksek derecede tehlikeli (çok zehirli) sınıfında yer almaktadır (EK 2). Çalışmamızda formetanate hydrchloride etken madde II., III. ve VI. hafta örneklerinde MRL değerini aştığı için bu etken maddenin uygulanmasının izlenebilirliği sağlanmalıdır. Çanakkale Cuma pazarından alınan hıyar örneklerinde Ib (yüksek düzeyde) pestisit kalıntıları içerdiği yargısına, tek örnekte rastlanıldığı için, varılmasının uygun olmadığı düşünülmektedir.

Elde edilen bu sonuçlar sınırlı sayıda alınan numunelere dayandığı ve sadece tek bir numunede gözlemlendiği için hıyarların bu pestisit kalıntısı için risk teşkil ettiği sonucuna varılamayacağı belirtilebilir.

Sonuç olarak bitkisel ürünler üzerinde ve içerisindeki kalıntılar insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Aynı zamanda çevreyi ve doğadaki dengeyi bozmaktadır. Kalıntı durumu ihracatımızı ve diğer ülkeler ile olan ihracat rekabetimizi azaltıcı yönde etki göstermektedir. Bu yönde, üreticinin bilinçlendirilmesi adına seminer, eğitim çalışmaları sayısı artırılmalı ve bu programların sürdürülebilirliği sağlanmalıdır. Seminer ve eğitim çalışmalarına ek olarak üreticinin pestisit kalıntıları ve olumsuz etkilerinin farkındalığının

artırılması adına medya yayınları yapılmalıdır. Pestisit kalıntılarının tüm olumsuz etkilerini önlemleri ile içeren bir ders hazırlanarak ilk ve ortaöğretim müfredatlarına eklenmelidir. Bu şekilde küçük yaşlardan itibaren başlanılarak bilinçlendirilme sağlanılabilir. Pestisitlerin üretimin en başından başlanılarak hangi üretici tarafından, nerede, ne zaman, ne şekilde ve hangi ürüne karşı kullanıldığı rapor edilmelidir. Kısacası tarım ilaçlarının izlenebilirliğinin sağlanması adına kare kod uygulamaları yapılmalıdır ve bu kare kod uygulamalarının doğru şekilde yapılıp yapılmadığı sık sık kontrol edilmelidir. İç piyasada da gerek pazarlarda gerek hallerde pestisit kalıntılarının belirlenmesi adına analizler yapılmalıdır.



KAYNAKLAR

- Abdel-Ghany, M. F., Hussein, L. O., El Azab, N. F., ve El-Khatib, A. H. (2016). Simultaneous determination of eight neonicotinoid insecticide residues and two primary metabolites in cucumbers and soil by liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with QuEChERS. *Journal of Chromatography B*. 1031, 15-28.
- Adıgüzel, M. F. (2010). *Chemometrical approach to determination of pesticide residues from plant samples by accelerated solvent extraction* (Yüksek Lisans Tezi). Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye.
- Ahat, C. Ş. (2015). *Domates ve biberde ardışık pestisit uygulamasının pestisitlerin parçalanma kinetiğine etkisi* (Yüksek Lisans Tezi). Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, Türkiye.
- Ahmed, F. (2001). Analyses of pesticides and their metabolites in food and drinks. *Trends in Analytical Chemistry*. 20(11), 649-661.
- Aksu, P. (2007). *Meyve ve sebzelerdeki pestisit kalıntılarının tayininde gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GC/MS) ile çoklu kalıntı analiz yönteminin geliştirilmesi* (Doktora Tezi). Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye.
- Altıkat, A., Turan, T., ve Torun, F. E. (2009). Türkiye’de Pestisit Kullanımı ve Çevreye Etkileri. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 40(2), 87-92.
- Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Stajnbaher, D., ve 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., Tasdelen, B., ve Stajnbaher, D. (2007). Wiley-VCH, weinheim. in: Ohkawa H., Miyagawa H., Lee P.W. (Eds.). *Crop protection, Public Health, Environmental Safety*. Germany. 439 p.
- Anonim (2019a). Hıyar İstatistikleri. Erişim adresi: <http://www.tarimsalstatistik.com/tr-TR/Sayfa/hiyar-istatistikleri>
- Anonim (2019b). Salatalık ve Kornişon İhracatının % 80’i Ege’den Yapılıyor. Erişim adresi: <https://www.haberler.com/salatalik-ve-kornison-ihracatinin-yuzde-80-i-ege-10865964-haberi/>
- Anonim (2019c). Hıyar-Kabak Hastalık ve Zararlıları ile Mücadele, Erişim adresi: [https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/Bitki%20Sa%C4%9Fl%C4%B1%](https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/Bitki%20Sa%C4%9Fl%C4%B1%20ve%20Zararlıları)

C4%9F%C4%B1%20Hizmetleri/hastalik_zararlilari_ile_m%C3%BCcadele_dokumanlari/h%C4%B1yar-kabak.pdf

Anonim (2019d). Kimyasal ve Fiziksel Analizlerde Metot Validasyonu/Verifikasyon Rehberi. Erişim adresi:

https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/DB_Gida_Kont/Kimyasal_Fiziksel_Val_Ver_Rehberi.pdf.

Anonim (2019e). Aydın İl Tarım ve Orman Müdürlüğü (2018). Neonicotinoid grubu aktif maddelerinin yasaklanması ve kısıtlanması hakkında. Erişim adresi:

<https://aydin.tarimorman.gov.tr/Duyuru/263/Neonicotinoid-Grubu-Aktif-Maddelerinin-Yasaklanmasi-Ve-Kisitlanmasi-Hk>

Anonim, 2016. Aydın Gıda Tarım ve Hayvancılık İl Müdürlüğü.

<http://aydin.tarim.gov.tr/Duyuru/138/Bakanligimizca-Chlorpyrifos-Ethyl-Aktif-Maddesi-Iceren-Urunler-Yasaklandi>. Erişim adresi: 01.06.2016

Anonim, 2020. BKÜ Veri Tabanı. Bazı Aktif Maddelerin Kullanımının Sonlandırılması.

<https://bku.tarim.gov.tr/Duyuru/DuyuruDetay/55> Erişim. 13.06.2020

AOAC (2007). AOAC Official Method 2007.01 Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate. Erişim adresi:

https://nucleus.iaea.org/sites/fcris/Shared%20Documents/SOP/AOAC_2007_01.pdf

Anonymous (2002). Ministry of agriculture and rural affairs, general protection and control directorate, monitoring of food additives - residues and contaminants – 2. Publication Book, Bursa-2002. 99.

AOAC (2008). How to meet ISO 17025 requirements for method verification. Erişim adresi: www.aoac.org/alacc_guide_2008.pdf. 2.

Aras, V. (2015). Örtüaltı hıyar yetiştiriciliği. T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı.

Erişim adresi: <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/alata/Belgeler/Diger-belgeler/OrtualtiHiyarYetistiriciligiVAras.pdf>

Arslan, S., ve Çiçekgil, Z. (2018). Türkiye’de Tarım İlacı Kullanım Durumu ve Kullanım Öngörüsü. Tarım Ekonomisi Araştırmaları Dergisi. 4(1), 1-12.

Babayiğit, M. A., Tekbaş, Ö. F., ve Çetin, H. (2014). Zararlılarla mücadelede kullanılan pestisitlerin halk sağlığına etkileri ve korumaya yönelik önlemler. TAF Preventive Medicine Bulletin. 13(5), 405-412.

Balkan, T. (2019). *Tokat ili domates ekiliş alanlarında zararlı olan beyaz sinek [Bemisia tabaci (Gennadius) (Hemiptera: Aleyrodidae)]’in neonicotinoid grubu insektisitlere*

- karşı direnç düzeyleri ve bu pestisitlerin domateste kalıntı düzeylerinin belirlenmesi* (Doktora Tezi). Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, Türkiye.
- Battaloğlu, R. (2009). Niğde ilinden toplanan pekmez toprağı örneklerinde pestisit kalıntıları ve polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) aranması. I Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, 30 Ekim-1 Kasım 2009, Ürgüp Bld, Kültür Merkezi, Nevşehir.
- BKÜ (2019). T.C Tarım, Gıda ve Hayvancılık Bakanlığı. Erişim adresi: <https://bku.tarim.gov.tr/Arama/Index>.
- Branković, M., Anđelković, D., Kocić, H., ve Kocić, G. (2019). Assessment of GC–MS response of selected pesticides in apple matrices related to matrix concentration, *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, DOI:10.1080/03601234.2019.1571367.
- CAC (2019). 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. Erişim adresi: http://www.fao.org/input/download/standards/378/cxg_040e.pdf.
- CEN (2018). European Committee for Standardization Standart Method EN 15662. Erişim tarihi: <https://standards.globalspec.com/std/10387667/EN%2015662>
- CODEX (2016). World Health Organization. Erişim adresi: <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/maximum-residue-limits/en/>
- Çetinkaya-Açar, Ö. (2015). Pestisit analizleri eğitim notu. T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı Kalıntı/Pestisit Birimi.
- Çetinkaya-Açar, Ö., ve Diler, F. (2018). T.C Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı pestisit analizleri için metot validasyonu ve ölçüm belirsizliği hesaplanması. Erişim adresi: [https://kms.kaysis.gov.tr/\(X\(1\)S\(sb4li40ubweho5snkpraze5n\)\)/Home/Goster/58442?AspxAutoDetectCookieSupport=1](https://kms.kaysis.gov.tr/(X(1)S(sb4li40ubweho5snkpraze5n))/Home/Goster/58442?AspxAutoDetectCookieSupport=1)
- Çiftçioğlu, G., ve Issa, G. (2006). Çevre ve gıdalardaki pestisit kalıntılarının halk sağlığına etkisi. *İstanbul Üniv. Vet. Fak. Der.* 32(3), 91-96.
- Dağlı, Z. (2008). *Konya bölgesindeki buğdaylarda organik klorlu pestisit seviyelerinin araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye.
- Dashtbozorgi, Z., Ramezani, M. K., Husain, S. W., Abrumand-Azar, P., ve Morowati. (2013). Validation of matrix matched calibration for analysis of insecticide and fungicide residues in cucumber and tomato using QuEChERS sample preparation followed by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal Chil. Chem Soc.* 58, 2.

- Dashtbozorgi, Z., Ramezanib K. M., ve Waqif-Husaina, S. (2013). Optimization and validation of a new pesticide residue method for cucumber and tomato using acetonitrile-based extraction-dispersive liquid-liquid microextraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. The Royal Society of Chemistry. 5, 1192-1198.
- Delen, N., Tiryaki, O., Türkseven, S., ve Temur C. (2015). Türkiye’de pestisit kullanımı, kalıntı ve dayanıklılık sorunları, çözüm önerileri. TMMOB-Ziraat Mühendisleri Odası, Türkiye Ziraat Mühendisliği VIII. Teknik Kongresi, 12-16 Ocak 2015, Ankara, Bildiriler Kitabı-2, 758-778.
- Delen, N., Durmuşoğlu, E., Günçan, A., Güngör, N., Turgut, C., ve Burçak, A. (2005). Türkiye’ de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalış sorunları. TMMOB, Ziraat Mühendisleri Odası, Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongresi, 3 – 7 Ocak 2005. Ankara, Bildiriler Kitabı-2, 629 – 648.
- Diñay, O., Civelek, H. S., ve Görmez, E. (2017). İzmir’de yetiştirilen satsuma (mandalina) ve Antalya’da yetiştirilen narlarda akdeniz meyve sineği [*Ceratitis capitata* (Wiedemann) (Diptera: Tephritidae)] mücadelesinde kullanılan insektisitlerin kalıntı analizi. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi. 54(2), 231-238.
- Döğen, E. (2010). Karma yemlerde pestisit düzeylerinin belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye.
- Durmaz, A., ve Tiryaki, O. (2018). Elmalarda chlorpyrifos’un QuEChERS analiz yöntemi ile metot validasyonu. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi. 4(2), 33-45.
- Durmuşoğlu, E., Tiryaki, O., Kumral, A. N., Aydın, A., ve Özden, G. (2020). "Bitki koruma ürünleri ile ilgili mevzuat", Türkiye Ziraat Mühendisliği IX. Teknik Kongresi, Ankara, Türkiye, 13-17 Ocak, 47-72.
- EC (2002). Commission Directive 2002/63/EC of 11 July 2002 Establishing community methods of sampling for the official control of pesticide residues in and on products of plant and animal origin and repealing. Erişim adresi: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002L0063&from=EN>
- EFSA (2019). Scientific Report of EFSA. Erişim adresi: <http://www.efsa.europa.eu/>.
- EFSA (2012). Erişim adresi: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2014.3942>
- EPA (1983). Formatanate hydrochloride etken madde incelemesi. Erişim adresi: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/90110200.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1981+Thru+1985&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&Search>

Method=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A%5Czyfiles%5CIndex%20Data%5C81thru85%5CTxt%5C00000013%5C90110200.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h%7C-&MaximumDocuments=1&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x150y150g16/i425&Display=hpfr&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActions&BackDesc=Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=1&SeekPage=x&ZyPURL#

- EU (2020). Erişim adresi: <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.detail&language=EN&selectedID=911>
- Erdoğan, B. H. (2010). Samsun’da yaygın olarak kullanılan pestisitlerin sağlığa ve çevreye etkileri. Erişim adresi: [https://dergipark.org.tr > download > article-file](https://dergipark.org.tr/download/article-file). Derleme 19(B), 28.35.
- Ersoy, N., Tatlı, Ö., Özcan, S., Evcil, E., Coşkun, L. Ş., ve Erdoğan E. (2011a). LC-MS/MS ve GC-MS’le bazı sebze türlerinde pestisit kalıntılarının tespiti. Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi. 25(3), 79-85.
- Ersoy, N., Tatlı, Ö., Özcan, S., Evcil, E., Coşkun, L. Ş., Erdoğan, E., ve Keskin, G. (2011b). Üzüm ve çilekte pestisit kalıntılarının LC-MS/MS ile belirlenmesi. Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi. 25(2), 70-80.
- Ersoy, N., Tatlı, Ö., Özcan, S., Evcil, E., Coşkun, L. Ş., ve Erdoğan, E. (2011c). Konya’da halkın tüketimine sunulan yumuşak çekirdekli meyve türlerinde pestisit kalıntı düzeyleri. Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi. 25(1), 84-89.
- EU (2016), European Union Pesticide Database. Erişim adresi: <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.selection&language=EN>
- 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 adresi: <http://www.eurachem.org>.
- FAO (2012). Erişim adresi: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QV>
- FAO (2016). Erişim adresi: <http://www.fao.org/countryprofiles/index/en/?iso3=TUR>
- GARDENA (2019). GARDENA. Erişim adresi: <https://www.gardena.com/tr/bahce-hayati/bahce-dergisi/copleme/>

- Kanrar, B., Mandal, S., ve Bhattacharyya, A. (2010). Validation and uncertainty analysis of a multiresidue method for 42 pesticides in made tea, tea infusion and spent leaves using ethyl acetate extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 1217, 1926–1933.
- Kaymak, Ç, H., Güvenç, İ., ve Dursun, A. (2005). Türkiye’de sebze tarımının mevcut durumu, önemli bazı gelişmeler ve çözüm önerileri. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi.* 36(2), 227-234.
- Khan, A. I. (2019). QuEChERS dispersive solid phase extraction for the GC-MS analysis of pesticides in cucumber. Thermo Fisher Scientific, Runcom, Cheshire, UK.
- Koşar, A. (2018). Türkiye’nin son 10 yılda en çok ihracat ve ithalat yaptığı ülkelerin hiyerarşik kümeleme analizi ile gruplandırılması ve değerlendirilmesi. *Bucak İşletme Fakültesi Dergisi (MAKÜ-BİFD)*, 1(1), 17-28.
- Kurutaş, E., ve Kılınç, M. (2003). Pestisitlerin biyolojik sistemler üzerine etkisi. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 12(3). Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/aktd/issue/2231/29481>
- Kurutaş, E. B. ve Kılınç, M. (2003). Pestisitlerin biyolojik sistemler üzerine etkisi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Biyokimya ABD. ARŞİV* 12, 215-228.
- Leili, M., Pirmoghani, A., Samadi, T. M., Shokoohi, R., Roshanaei, G., ve Poormohammadi, A. (2016). Determination of pesticides residues in cucumbers grown in greenhouse and the effect of some procedures on their residues. *Iran Journal Public Health.* 45(11), 1481-1490.
- Lehotay, S. J., Mastovska, K., ve 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.
- Luke, M. A., Froberg, J. E., ve Masumotoi H. T. (1975). Extraction and clean-up of organochlorine, organosphosphate, organonitrogen and hydrocarbon pesticides in produce for determination by gas-liquid chromatography. *Journal Association of Official Analytical Chemists.* 58(5), 1020-1026.
- Miller, G. T. (2001). *Living in the Environment.* Vol. 12th.
- Nasiri, A., Amirahmadi, M., Mousavi, Z., Shoeibi, S., Khajeamiri, A., ve Kobarfard, F. (2016). A multi residue GC-MS method for determination of 12 pesticides in cucumber. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research.* 15(4), 809-816.

- 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(6), 1469-1480.
- Osman, K. A., Al-Humaid, A. M., Al-Rehiyani, S. M., ve Al-Redhaiman, K. N. (2010). Monitoring of pesticide residues in vegetables marketed in al-qassim region, saudi arabia. *Journal Ecotoxicology and Environmental Safety*. 73, 1433-1439.
- Örnek, H. (2008). *Ege bölgesi bağlarında elde edilen yaş ve kuru üzümlerde bazı pestisit kalıntılarının ve risk durumunun araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, Türkiye.
- Özel, E., ve Tiryaki, O. (2019). Elma ve işlenmiş ürünlerinde imidacloprid ve indoxacarb kalıntılarının belirlenmesi. *Bitki Koruma Bülteni*, 59, 23-32.
- Özata, K. (2012). *Tokat yöresinde üretilen salamuralık asma yapraklarında pestisit kalıntı düzeylerinin belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, Türkiye.
- Özkan, B., Akçaöz, H. V., Karaman, S., ve Taşcıoğlu, Y. (2002). Antalya ilinde serada sebze üretiminde pestisit kullanımının ekonomik açıdan değerlendirilmesi. *BAHÇE* 31(1-2), 9-16.
- PubChem (2019). National Center for Biotechnology Information. Erişim adresi: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2730>
- PPDB (2019). Pesticide Properties Database Erişim adresi: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/11.htm>
- Ramadan, G., Al-Jabir, M., Alabdulmalik, N., ve Muhammed, A. (2016). Validation of a method for the determination of 120 pesticide residues in apples and cucumbers by LC-MS/MS. *Drug. Test. Analysis*. 8, 498-510.
- RASFF (2020). RASFF Portal. Erişim adresi: <https://webgate.ec.europa.eu/rasff-window/portal/?event=searchForm&cleanSearch=1#>
- SANTE (2017). Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. SANTE/11813/2017. Erişim adresi: https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkd oc_2017-11813.pdf.
- SANTE (2019). Main Changes Introduced in Document N° SANTE/12682/2019 with respect to The Previous Version (Document N° SANTE/11813/2017). Erişim adresi:

https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkd-oc_2019-12682.pdf

- Soyöz, M., ve Özçelik, N. (2003). Zırai mücadelede kullanılan pestisitlerin sitogenetik etkileri. Süleyman Demirel Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi. 10(1), 6-9.
- Specht, W., ve Tilkes, M., (1980). Gas chromatographische bestimmung von rckstanden an pflanzenbehandlungsmitteln nach clean-up ber gel-chromatographie und minikieselgel-saulen-chromatographie. Fresenius. Journal of Analytical Chemistry. 301, 300-307.
- Tarım Kütüphanesi (2017). Hıyar yetiştiriciliği. Erişim adresi: http://www.tarimkutuphanesi.com/hiyar_yetistiriciligi_00028.html
- Tatlı, . (2006). *Ege bölgesine özgü bazı yaş meyve, sebze ve kurutulmuş gıda ürünlerinde pestisit kalıntı düzeylerinin tespiti* (Yüksek Lisans Tezi). ukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye.
- TGK (2016). Türk gıda kodeksi belirli gıdalarda erusik asit seviyesinin resmi kontrolü için numune alma ve analiz metodu kriterleri tebliği. Erişim adresi: <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2016/02/20160213-3-1.pdf>
- TGK (2017). Türk gıda kodeksi gıdalarda eser elementler ve bulaşan seviyelerinin resmi kontrolü için numune alma, numune hazırlama ve analiz metodukriterleri tebliği (Tebliğ no: 2017/7). Erişim tarihi: http://www.lebibyalkin.com.tr/mevzuat/mevzuattaki-son-degisiklikler/2017-mevzuattaki-son-degisiklikler_temp_temp-000_/2017-subat_temp_temp-000_2017_02_/turk-gida-kodeksi-analiz-metodu-tebligi-2017-7.html
- Thompson, M., Ellison, S. L. R., ve Wood, R. (2002). Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. Pure Appl. Chem. 74 (5), 835–855.
- Tiryaki, O. (2006). Method validation for the analysis of pesticide residues in grain by thin-layer chromatography. Accreditation and Quality Assurance. ISSN: 0949-1775, 11(10), 506-514.
- Tiryaki, O., Baysoyu, D., Seer, E., ve Aydın, G. (2008). Testing the stability of pesticides during sample processing for the chlorpyrifos and malathion residue analysis in cucumber including matrix effects. Bull of Environ Contam Toxicol, 80(1), 38-43.
- Tiryaki, O., Canhilal, R., ve Horuz, S. (2010). “Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri”, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi. 26(2), 154-169.

- Tiryaki, O. (2016). Validation of QuEChERS method for the determination of some pesticide residues in two apple varieties. *J. Environmental Sci. and Health B.* 51(10), 722-729.
- Tiryaki, O. (2017). Pestisit kalıntı analizlerinde kalite kontrol ve (QC) ve kalite güvencesi (QA). NOBEL Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık TİC. LTD. ŞTİ. Yayın no: 1697, Fen Bilimleri No: 129, ISBN: 978-605-320-604-0 2. Basım Mart 2017
- Tiryaki, O., ve Polat, B. (2019). Determination of some pesticide residues in conventional grown and IPM-grown tomato by using QuEChERS method. *Journal Environmental Sci.* 54(2), 112-117.
- Tiryaki, O., ve Polat, B. (2020). Assessing washing methods for reduction of pesticide residues in Capia pepper with LC-MS/MS. *Journal of Environmental Science and Health, Part B.* ISSN: 0360-1234, 55, 1, 1-10.
- Toros, S., ve Maden, S. (1985). Tarımsal savaş yöntem ve ilaçları. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları. Ankara.
- TUİK (2019). Erişim adresi: http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001
<https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr>
- TURKAK (2019). Metodun geçerli kılınması ve doğrulanması için bilgilendirme kılavuzu. Erişim adresi: file:///C:/Users/PAATYA/Desktop/25_HAZRN_METODUN_GEÇERLİ_KILINMASI_VE_DOGRULANMASI.pdf
- Türköz-Bakırcı, G., Yaman-Acay, D. B., Bakırcı, F., ve Ötleş, S. (2014). Pesticide residues in fruits and vegetables from the aegean region Turkey. *Food Chemistry.* 160, 379-392.
- WHO (1997). Guidelines for predicting dietary intake of pesticide residues.
- WHO (2009). The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification. Stuttgart, Germany. 78 p.
- Wu, M., ve Hu, J. (2014). Residue analysis of fosthiazate in cucumber and soil by QuEChERS and GC-MS. *Chemical.* 68(10), 1368-1374.
- Yazıcı, A. (2019). *Yakın kızılötesi spektroskopisi ile çileğin (fragaria) pestisit kalıntılarının belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye.
- Yarinia, M., Amirahmadi, M., Ostadgholami, M., Babaei, M., ve Emami, A. (2017). Simultaneous analysis of seven non-authorized pesticides residue in cucumber using spiked calibration curve by GC/ECD. *Iranian Journal of Toxicology.* 11(4), 43-49.

- Yıldız, A. (2009). *Chemometrical approach to pesticides types used for grapes in alaşehir area* (Yüksek Lisans Tezi). Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye.
- Zengin, E., ve Karaca, İ. (2017). Uşak ilinde örtü altı üretimi yapılan domateslerdeki pestisit kalıntılarının belirlenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi. 21(2), 554-559.
- Zhao, M. A., Feng, Y. N., Zhu, Y. Z., ve Kim, J. H. (2014). Multi-residue method for determination of 238 pesticides in chinese cabbage and cucumber by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: comparison of different purification procedures. J. Agric. Food Chem. 62, 11449-11456.
- ZMO (2008). ZMO Raporları TMMOB ZMO Genel Merkezi, Ankara



EKLERİ



EK 1. Hıyar ürününde ruhsatlı preparatlar ve özellikleri (WHO, 2009; BKÜ, 2019; PPDB, 2019)

Pestisit Adı	Pestisit Çeşiti	Kimyasal Sınıfı	MRL (ppm)	WHO Zehirlilik Sınıfı*
Triadimenol	Fungisit	Triazole	0,20	II
Propamocarb	Fungisit	Carbamate	5,00	U
Mancozeb+Metalaxly	Fungisit	Dithiocarbamate	2,00	U
Metalaxly	Fungisit	Phenylamide	0,50	II
Hymexazol	Fungisit	Oxazole	0,05	III
Kükürt	Fungisit	-	-	-
Azoxystrobin	Fungisit	Strobilurin	1,00	U
Cymoxanil+Famoxadone	Fungisit	Cyanoacetamide oxime	0,50	II
Famoxadone	Fungisit	Oxazole	0,20	U
Folpet+Triadimenol	Fungisit	Phthalimide	0,03	U
Prochloraz+Triadimenol	Fungisit	Imidazole	0,05	II
Deltamethrin	İnsektisit Metabolite, veterinary substance	Pyrethroid	0,20	II
Spinosad	İnsektisit	Bilgi yok	0,30	Bilgi yok
Trichoderma viride	Biyolojik Fungisit	-	-	-
Çay Ağacı Yağı	Fungisit	-	-	-
Methoxyfenozide+Spinetoram	İnsektisit	-	-	-
Spinetoram	İnsektisit	Spinosym	0,20	U
Maneb	Fungisit	Dithiocarbamate	2,00	U
Metalik Bakıra Eşdeğer Bakır Sülfat	Fungisit	-	-	-
Chlorothalonil	Fungisit	Chloronitrile	5,00	U
Fosetyl-Al	Fungisit ve Bakterisit	Organophosphate	75,00	U
Mancozeb+Dimethomorp	Fungisit	Morpholine	0,50	III
Metalik Bakıra Eşdeğer Bakır Oksiklorid	Fungisit	-	-	-
Azoxystrobin+Difenoconazole	Fungisit	Triazole	0,30	II
Fluxapyroxad+ Difenconazole	Fungisit	Pyrazolium	-	NL
Etozazole	Akarisit	-	0,02	-
Chlorantraniliprole	İnsektisit	Anthranilic diamide	0,30	U
Milbemectin	Akarisit	-	0,02	-
Abamectin	İnsektisit ve Akarisit	Avermectin	0,04	-
Lufenuron	İnsektisit, Akarisit, Veterinary substance	Benzoylurea	0,20	NL
Cyazofamid	Fungisit	Cyanoimidazole	0,20	NL
Terpenoid blend QRD 460	İnsektisit ve Akarisit	-	-	-
Purpureocillium lilacinus	Nematisit	-	-	-
Bacillus amyloliquefaciens	Fungisit	-	-	-
Penthiopyrad	Fungisit	Carboxamide	-	NL
Fludioxonil	Fungisit	Phenylpyrrole	0,40	U
Acetamiprid	İnsektisit	Neonicotinoid	0,30	II
Portakal Yağı	İnsektisit	-	-	-
Cyantraniliprole	İnsektisit	Diamide	0,30	NL

Cyflufenamid	Fungisit	Amidoxine	0,04	NL
Metaflumizone	İnsektisit	Semicarbazone	0,40	NL
	Veterinary substance			
Fenpyrazamine	Fungisit	Pyrazolium	-	NL
Tebuconazole+Azoxystrobin	Fungisit, Bitki Büyüme Düzenleyicileri	Triazole	-	II
Indoxacarb	İnsektisit	Oxadiazine	0,50	II
Isopyrazam	Fungisit	Pyrazole	-	NL
Tolclofos methyl	Fungisit	Chlorophenly	0,01	U
Metam Potassium	Fungisit, İnsektisit, nematisit ve toprak sterilanti	Carbamate	-	II
Tetraconazole	Fungisit	Triazole	0,20	II
Dimethyl disulfide	Fungisit, herbisit, insektisit, nematisit	Sınıflandırılmamış	0,01	-
Yağ asitlerinin potasyum tuzları	İnsektisit	-	-	-
Pseudomonas fluorescens	Biyolojik fungusit	-	-	-
Propamocarb-hydrochloride+Fenamidone	Fungisit	Carbamate	5,00	U
Fluopyram	Fungisit, Nematisit	Benzamide, pyramide	0,50	NL
Thiram	Fungisit, uzaklaştırıcı, metabolite	Carbamate	0,10	II
Reynoutria spp.	Biyolojik fungusit	-	-	-
Bacillus firmus	Nematisit	-	-	-
Metalik demir	Bitki Gelişim Düzenleyici	-	-	-
Metalaxly-m	Fungisit	Phenylamide	0,50	NL
Fosforoz asit (Phosphorous acide)	Fungisit	-	-	-
Hexythiazox	Akarisit	Carboxamide	0,50	U
Spiromesifen	İnsektisit, Akarisit	Tetronic acid	0,30	NL
Tebufenpyrad	İnsektisit, Akarisit	Pyrazolium	0,30	II
Fenhexamid	Fungisit	Hydroxyanilide	1,00	U
Quillaja saponaria	Nematisit	-	-	-
Trichoderma harzianum	Biyolojik fungusit	-	-	-
Penconazole	Fungisit	Triazole	0,10	III
Ametoctradin+Dimethomorp	Fungisit	Triazolopyrimidine	2,00	NL
Emamectin benzoate	İnsektisit	Emamectin	0,01	-
Metiram+Pyraclostrobin	Fungisit	Dithiocarbamates	2,00	U
Pyraclostrobin	Fungisit	Strobilurin	0,50	NL
Triflumizole+Cyflufenamid	Fungisit	Imidazole	0,20	II
Cyflufenamid	Fungisit	Amidoxine	0,04	NL
Bifenazate	İnsektisit, Akarisit	Hydrazine carboxylate	0,50	U
Cyprodinil+fludioxonil	Fungisit	Anilinopyrimidine	0,50	III
Cyazofamid	Fungisit	Cyanoimidazole	0,20	NL
Pyriproxyfen	İnsektisit, veterinary substance	Sınıflandırılmamış	0,10	U
Cypermethrin	İnsektisit, veterinary substance	Pyrethroid	0,20	II

Parafinik yağ	İnsektisit, akarisit, Adjuvant	Alkane hydrocarbon	-	NL
Mineral yağlar	İnsektisit, akarisit	-	-	-
Formetanate HCl	İnsektisit, akarisit	Formamidine	0,01	Ib
Flunicamid	İnsektisit	-	-	-
Fluopicolide+ Propamocarb	Fungisit	Benzamide	0,50	-
Metrafenone	Fungisit	Benzophenone	0,20	NL
Novaluron	İnsektisit, Insect growth regulator	Benzoylurea	0,10	U
Flubendiamide	İnsektisit	Benzene-dicarboxamide	-	III
Flonicamid	İnsektisit	-	-	-
Bacillus subtilis	Biyolojik insektisit	-	-	-
Acrinathrin	İnsektisit, akarisit	Pyrethroid	0,10	U
Azadirachtin A	İnsektisit	-	-	-
Boscalid+ Kresoxim methyl	Fungisit	Carboxamide	4,00	U
Kresoxim methyl	Fungisit, bakterisit	Strobilurin	0,05	NL
Pirimiphos methyl	İnsektisit, akarisit	Organophosphate	0,01	II
Iminoctadine tris (albesilate)	Fungisit	Guanidine	0,01	III
1-Naphthyl Acetamide	Bitki Gelişim Düzenleyicisi	Synthetic auxin	0,05	III
Propamocarb HCL	Fungisit	Carbamate	5,00	U

*WHO Zehirlilik Sınıfı; Ia: En çok düzeyde tehlikeli, Ib: Yüksek düzeyde tehlikeli, II: Orta düzeyde tehlikeli, III: Az tehlikeli, U: Akut tehlike gösterme ihtimali az, NL: Sınıflandırılmamış

EK 2. Pestisitlerin fizikokimyasal, toksikolojik özellikleri ve etki şekilleri (PPDB, 2019)

Parametre	Acetamiprid	Chlorpyrifos	Formatenate HCl	Pirimiphos Methyl	
Kimyasal formül	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₃	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ PS	
Grup	Neonicotinoid	Organophosphate	Formamide	Organophosphate	
Etki mekanizması	Sistemik	Sistemik değil	Kontak	Kontak	
WHO Zehirlilik sınıfı	II	II	Ib	II	
MRL mg/kg	0,3	0,05	0,01	0,01	
Fizikokimyasal özellikler	LogP	0,8	4,7	-0,0014	4,2
	Sw	2950	1,05	822000	11
	GUS	0,40	1,04	1,51	1,03
	KOC	200	5509	616	1100
	Kf	1,58	91,6	6,27	-
	Toprakta DT ₅₀ (gün)	3	27,6	8	39
	Kaynama noktası	Kaynamadan önce ayrışır	Kaynamadan önce ayrışır	Kaynamadan önce ayrışır	Kaynamadan önce ayrışır
	Parçalanma (ayrılma) noktası	200	170	204	162
	Molekül ağırlığı g/mol	222,67	350,58	221,26	305,33
	Toksikolojik parametreler	ADI mg/kg/v.a./gün	0,025	0,001	0,004
MPI		1,50	0,06	0,24	0,24
ARfD		0,025	0,005	0,005	0,1
Memeliler – Akut LD ₅₀ mg/kg		146	66	14,8	1414
Memeliler -Deri LD ₅₀ mg/kg		> 2000	> 1250	> 2000	> 2000
Memeliler – Solunum LC ₅₀ mg/l		> 1,15	0,1	0,29	> 4,7
Bal arısı LD ₅₀ µg/arı		8,09	0,059	1,04	-
Bombus arısı LD ₅₀ µg/arı		> 100	> 1,58	4,37	-
Mason arısı LD ₅₀ µg/arı		1,72	4,19	-	-
Balık LC ₅₀ mg/l		> 100	0,025	2,76	0,2

Kuşlar LD ₅₀ mg/kg	98	39,2	11,7	> 1695
Solucanlar LC ₅₀ mg/l	9	129	1048	-
Sağlık problemleri	Cilt kaşıntıdırıcı	Üreme/gelişme etkileri Kolinesteraz engelleyicisi Nörotoksik	Göz tahriş edici Kolinesteraz engelleyicisi	Kolinesteraz inhibitörü Cilt ve göz tahriş edici Solunum yolu tahriş edici

Memeliler Akut LD₅₀ (mg/kg)-Memeliler Deri LD₅₀ (mg/kg body weight)-Memeliler Solunum LC₅₀ (mg/L)-ARfD Akut Referans Doz (mg/kg/v.a./gün)-ADI (mg/kg/v.a./gün)-Kaynama Noktası (°C) at 760 mmHg-Ayrışma (Parçalanma) Noktası (°C)-logP su bölünme katsayısı at pH 7, 20 °C-Sw Suda Çözünürlük at 20 °C (mg/L)-Moleküler kütle (g/mol)

EK 3. Etken maddelerin üç farklı seviyede bulunan geri alım, SD ve RSD değerleri

Etken madde	Fortifikasyon $\mu\text{g/kg}$	Fortifikasyon Kodu	Tekerrür	Bulunan $\mu\text{g/kg}$	Geri alım %	SD	RSD %	
Acetamidrid	0,03 mg/kg = 30 $\mu\text{g/kg}$	30	F1/1	A	35,00	116,67		
				B	30,00	100,00		
				C	34,00	113,33		
			Ort		33,00	110,00	8,81	8,01
			F1/2	A	30,30	101,00		
				B	28,50	95,00		
				C	25,20	84,00		
			Ort		28,00	93,33	8,62	9,23
			F1/3	A	29,80	99,33		
	B	33,00		110,00				
	C	30,27		100,89				
	Ort		30,67	103,40	5,76	5,57		
	F1 Ort			30,67	102,24	9,95	9,73	
	0,3 mg/kg = 300 $\mu\text{g/kg}$	300	F2/1	A	245,70	81,90		
				B	230,00	76,67		
				C	238,50	79,50		
			Ort		238,07	79,35	2,61	3,31
			F2/2	A	302,30	100,77		
				B	287,40	95,80		
C				298,50	99,50			
Ort				296,07	98,69	2,58	2,61	
F2/3			A	280,50	93,50			
			B	272,00	90,67			
			C	285,00	95,00			
Ort				279,17	93,06	2,20	2,36	
F2 Ort					271,10	90,37	8,87	9,81
		F3/1	A	2187,30	72,91			
			B	2301,02	76,70			
			C	2250,01	75,00			
		Ort		2246,11	74,87	1,89	2,53	
					A	2290,00	76,33	
			B	2318,20	77,27			

			F3/2	C	2367,50	78,91		
			Ort		2325,23	77,50	1,30	1,68
				A	2212,00	73,73		
				B	2098,60	69,95		
			F3/3	C	2145,00	71,50		
			Ort		2151,86	71,72	1,90	2,64
F3 Ort	3 mg/kg = 3000 µg/kg	3000			2241,07	74,70	2,91	3,90

Chlorpyrifos	0,005 mg/kg = 5 µg/kg	5	F1/1	A	0	0		
				B	0	0		
				C	0	0		
			Ort		0	0	0	0
			F1/2	A	0	0		
				B	0	0		
				C	0	0		
			Ort		0	0	0	0
			F1/3	A	0	0		
		B	0	0				
		C	0	0	0	0		
	Ort		0	0	0	0		
	F1 Ort				0	0	0	0
	0,05mg/k g = 50 µg/kg	50	F2/1	A	34,02	68,04		
				B	36,40	72,80		
			C	40,30	80,60			
		Ort		36,90	73,81	6,34	8,59	
			A	42,70	85,40			
		F2/2	B	46,50	93,00			
			C	36,40	72,80			
		Ort		41,87	83,73	10,20	12,18	
			A	38,00	76,00			
		F2/3	B	33,20	66,40			
			C	41,00	82,00			
		Ort		37,40	74,80	7,86	10,51	

	F2 Ort				38,74	77,44	8,59	11,10		
	0,5 mg/kg = 500 µg/kg	500	F3/1	A	372,00	74,40				
				B	352,00	70,40				
				C	363,00	72,60				
			Ort		362,33	72,47		2,00	2,76	
			F3/2	A	475,90	95,18				
				B	487,90	97,58				
				C	503,40	100,68				
			Ort		489,07		97,81	2,75	2,81	
			F3/1	A	487,50	97,50				
				B	532,10	106,42				
	C	514,00		102,80						
	Ort		511,20	102,24		4,48	4,38			
	F3 Ort			454,20	90,84	14,19	15,62			
Fometanate hydrochlorid e	0,001 mg/kg = 1 µg/kg	1	F1/1	A	0	0				
				B	0	0				
				C	0	0				
				Ort		0	0	0	0	
			F1/2	A	0	0				
				B	0	0				
				C	0	0				
				Ort		0	0	0	0	
			F1/3	A	0	0				
				B	0	0				
	C	0		0						
		Ort		0	0	0	0			
		F1 Ort			0	0	0	0		
	0,01 mg/kg = 10 µg/kg	10	F2/1	A	12,30	123,00				
B				11,50	115,00					
C				12,10	121,00					
			Ort		11,97	119,67	4,16	3,47		
F2/2			A	12,00	120,00					
			B	9,00	90,00					
			C	7,50	75,00					
	Ort		9,50	95,00	22,91	24,11				

			F2/3	A	12,01	120,10		
				B	9,80	98,00		
				C	11,60	116,00		
			Ort		11,13	111,37	11,75	10,56
		F2 Ort			10,86	108,68	16,97	15,62
	0,1 mg/kg = 100 µg/kg	100	F3/1	A	108,00	108,00		
				B	121,00	121,00		
				C	113,00	113,00		
			Ort		114,00	114,00	6,55	5,75
			F3/2	A	119,50	119,50		
				B	103,60	103,60		
				C	113,00	113,00		
			Ort		112,03	112,03	7,99	7,13
			F3/3	A	122,00	122,00		
				B	118,00	118,00		
				C	105,00	105,00		
			Ort		115,00	114,09	6,47	5,67
		F3 Ort			113,68	113,68	6,94	6,10
Pirimiphos methyl	0.001 mg/kg = 1 µg/kg	1	F1/1	A	0,80	80,00		
				B	0,96	96,00		
				C	0,95	95,00		
			Ort		0,90	90,33	8,96	9,92
			F1/2	A	0,80	80,00		
				B	0,90	90,00		
				C	0,79	79,00		
			Ort		0,83	83,00	6,08	7,32
			F1/3	A	0,75	75,00		
				B	0,81	81,00		
				C	0,78	78,00		
			Ort		0,78	87,67	11,74	13,39
		F1 Ort			0,83	83,78	7,77	9,28
	0,01 mg/kg = 10 µg/kg	10	F2/1	A	10,43	104,30		
				B	9,18	91,80		
				C	9,79	97,90		
			Ort		9,80	98,00	6,25	6,37
			F2/2	A	11,79	117,90		
				B	12,10	121,00		
				C	11,82	118,20		
			Ort		11,90	119,03	1,70	1,43
			F2/3	A	12,03	120,30		
				B	11,82	118,20		
				C	11,55	115,50		
			Ort		11,80	118,00	2,40	2,03

F2 Ort				11,16	111,68	3,45	3,09		
0,1 mg/kg = 100 µg/kg	100	F3/1	A	128,20	128,20				
			B	124,20	124,20				
			C	135,00	135,00				
		Ort				129,13	129,13	5,46	4,22
		F3/2	A	127,40	127,40				
			B	125,60	125,60				
			C	129,20	129,20				
		Ort				127,40	127,40	1,80	1,41
		F3/3	A	123,50	123,50				
			B	124,20	124,20				
			C	121,60	121,60				
		Ort				123,10	123,10	1,34	1,09
F3 Ort				126,54	126,54	2,86	2,27		

EK 4. Hıyarlarda I., II. ve III. hafta ve tezgah bazında bulunan acetamiprid kalıntıları ve SD değerleri

I HAFTA			II HAFTA			III HAFTA		
Örnek Kodu	Bulunan kalıntı, µg/kg	SD	Örnek Kodu	Bulunan kalıntı, µg/kg	SD	Örnek Kodu	Bulunan kalıntı, µg/kg	SD
IA1AP*	te**		IIA1AP	9,80		IIIA1AP	51,00	
IA2AP	te		IIA2AP	11,20		IIIA2AP	41,40	
IA3AP	te		IIA3AP	10,70		IIIA3AP	52,50	
Ort	te	0	Ort	10,57	0,70	Ort	48,30	6,02
IB1AP	te		IIB1AP	te		IIIB1AP	2,40	
IB2AP	te		IIB2AP	te		IIIB2AP	1,80	
IB3AP	te		IIB3AP	te		IIIB3AP	1,90	
Ort	te	0	Ort	te	0	Ort	2,03	0,32
IC1AP	te		IIC1AP	37,30		IIIC1AP	20,10	
IC2AP	te		IIC2AP	37,30		IIIC2AP	20,90	
IC3AP	te		IIC3AP	35,70		IIIC3AP	21,10	
Ort	te	0	Ort	36,77	0,92	Ort	20,70	0,52
ID1AP	te		IID1AP	4,40		IIID1AP	6,40	
ID2AP	te		IID2AP	4,60		IIID2AP	6,10	
ID3AP	te		IID3AP	4,30		IIID3AP	6,10	
Ort	te	0	Ort	4,43	0,15	Ort	6,20	0,17
IE1AP	2,90		IIE1AP	237,80		IIIE1AP	154,30	
IE2AP	2,90		IIE2AP	228,10		IIIE2AP	164,00	
IE3AP	3,30		IIE3AP	241,90		IIIE3AP	175,60	
Ort	3,03	0	Ort	235,93	7,08	Ort	164,63	10,66
IF1AP	12,20		IIF1AP	7,40		IIIF1AP	9,80	
IF2AP	12,30		IIF2AP	9,40		IIIF2AP	10,20	
IF3AP	12,50		IIF3AP	9,40		IIIF3AP	11,80	
Ort	12,33	0	Ort	8,73	1,15	Ort	10,60	1,05

EK 5. Hıyarlarda IV., V. ve VI. hafta ve tezgah bazında acetamipridin kalıntıları ve SD değerleri

IV HAFTA			V HAFTA			VI HAFTA		
Örnek Kodu	Bulunan kalıntı, µg/kg	SD	Örnek Kodu	Bulunan kalıntı, µg/kg	SD	Örnek Kodu	Bulunan kalıntı, µg/kg	SD
IVA1AP*	18,80		VA ₁ AP	10,50		VIA ₁ AP	54,90	
IVA2AP	18,90		VA2AP	10,20		VIA2AP	58,20	
IVA3AP	18,60		VA3AP	10,40		VIA3AP	53,20	
Ort	18,77	0,15	Ort	10,37	0,15	Ort	55,43	2,54
IVB1AP	te**		VB1AP	242,60		VIB1AP	te	
IVB2AP	te		VB2AP	257,40		VIB2AP	te	
IVB3AP	te		VB3AP	269,70		VIB3AP	te	
Ort	te	0	Ort	256,57	13,56	Ort	te	0
IVC1AP	3,40		VC1AP	te		VIC1AP	te	
IVC2AP	3,20		VC2AP	te		VIC2AP	te	
IVC3AP	3,50		VC3AP	te		VIC3AP	te	
Ort	3,37	0,15	Ort	te	0	Ort	te	0
IVD1AP	134,10		VD1AP	18,10		VID1AP	te	
IVD2AP	137,90		VD2AP	18,80		VID2AP	te	
IVD3AP	144,80		VD3AP	20,20		VID3AP	te	
Ort	138,93	5,42	Ort	19,03	1,06	Ort	te	0
IVE1AP	87,10		VE1AP	te		VIE1AP	50,20	
IVE2AP	85,40		VE2AP	te		VIE2AP	53,10	
IVE3AP	93,00		VE3AP	te		VIE3AP	52,80	
Ort	88,50	3,98	Ort	te	0	Ort	52,03	1,59
IVF1AP	13,20		VF1AP	63,50		VIF1AP	te	
IVF2AP	12,80		VF2AP	61,10		VIF2AP	te	
IVF3AP	11,50		VF3AP	52,60		VIF3AP	te	
Ort	12,50	0,89	Ort	59,07	5,72	Ort	te	0

EK 6. Hıyarlarda I., II. ve III. hafta ve tezgah bazında bulunan formetanate HCl kalıntıları ve SD değerleri

I HAFTA			II HAFTA			III HAFTA		
Örnek Kodu	Bulunan kalıntı, µg/kg	SD	Örnek Kodu	Bulunan kalıntı, µg/kg	SD	Örnek Kodu	Bulunan kalıntı, µg/kg	SD
IA1AP*	te**		IIA1AP	te		IIIA1AP	17,70	
IA2AP	te		IIA2AP	te		IIIA2AP	11,60	
IA3AP	te		IIA3AP	te		IIIA3AP	5,20	
Ort	te	0	Ort	te	0	Ort	11,50	6,25
IB1AP	te		IIB1AP	8,20		IIIB1AP	te	
IB2AP	te		IIB2AP	9,85		IIIB2AP	te	
IB3AP	te		IIB3AP	10,90		IIIB3AP	te	
Ort	te	0	Ort	9,65	1,36	Ort	te	0
IC1AP	1,50		IIC1AP	11,50		IIIC1AP	te	
IC2AP	3,40		IIC2AP	11,50		IIIC2AP	te	
IC3AP	21,30		IIC3AP	11,10		IIIC3AP	te	
Ort	8,73	10,92	Ort	11,37	0,23	Ort	te	0
ID1AP	8,00		IID1AP	2,90		IIID1AP	te	
ID2AP	9,20		IID2AP	8,50		IIID2AP	te	
ID3AP	5,30		IID3AP	14,40		IIID3AP	te	
Ort	7,50	1,99	Ort	8,60	5,75	Ort	te	0
IE1AP	14,30		IIE1AP	5,30		IIIE1AP	te	
IE2AP	9,60		IIE2AP	5,90		IIIE2AP	te	
IE3AP	5,40		IIE3AP	5,90		IIIE3AP	te	
Ort	9,77	4,45	Ort	5,70	0,34	Ort	te	0
IF1AP	te		IIF1AP	9,40		IIIF1AP	31,90	
IF2AP	te		IIF2AP	7,20		IIIF2AP	37,20	
IF3AP	te		IIF3AP	4,90		IIIF3AP	39,80	
Ort	te	0	Ort	7,17	2,25	Ort	36,30	4,02

EK 7. Hıyarlarda IV., V. ve VI. hafta ve tezgah bazında bulunan formetanate HCl kalıntılarını ve SD değerleri

IV HAFTA			V HAFTA			VI HAFTA		
Örnek Kodu	Bulunan kalıntı, µg/kg	SD	Örnek Kodu	Bulunan kalıntı, µg/kg	SD	Örnek Kodu	Bulunan kalıntı, µg/kg	SD
IVA1AP*	10,70		VA1AP	te**		VIA1AP	te	
IVA2AP	10,91		VA2AP	te		VIA2AP	te	
IVA3AP	10,60		VA3AP	te		VIA3AP	te	
Ort	10,73	0,15	Ort	te	0	Ort	te	0
IVB1AP	te		VB1AP	te		VIB1AP	te	
IVB2AP	te		VB2AP	te		VIB2AP	te	
IVB3AP	te		VB3AP	te		VIB3AP	te	
Ort	te	0	Ort	te	0	Ort	te	0
IVC1AP	te		VC1AP	te		VIC1AP	te	
IVC2AP	18,40		VC2AP	te		VIC2AP	te	
IVC3AP	1,80		VC3AP	te		VIC3AP	te	
Ort	10,10	11,73	Ort	te	0	Ort	te	0
IVD1AP	te		VD1AP	te		VID1AP	te	
IVD2AP	te		VD2AP	te		VID2AP	te	
IVD3AP	te		VD3AP	te		VID3AP	te	
Ort	te	0	Ort	te	0	Ort	te	0
IVE1AP	te		VE1AP	te		VIE1AP	te	
IVE2AP	te		VE2AP	te		VIE2AP	te	
IVE3AP	te		VE3AP	te		VIE3AP	te	
Ort	te	0	Ort	te	0	Ort	te	0
IVF1AP	12,90		VF1AP	te		VIF1AP	te	
IVF2AP	2,90		VF2AP	te		VIF2AP	te	
IVF3AP	te		VF3AP	te		VIF3AP	te	
Ort	7,90	7,07	Ort	te	0	Ort	te	0

EK 8. İz miktarda kalıntısı bulunan pestisitler, MRL değerleri, ruhsat durumu ve hıyar ürününde hangi zararlı organizmaya karşı kullanıldığı

No	Etken Madde	EU MRL, µg/kg	Örnek kodu Hafta/tezgah	Bulunan Kalıntı µg/kg	Ruhsat	Hıyarda kullanıldığı zararlı organizma
1	Pyrimethanil	800 (700)*	V/F	160,73**	+	Beyaz çürüklük
			II/E	123,57		
2	Pyridaben	150 (-)***	VI/A	27,97	-	-
			II/C	52,50		
3	Imidacloprid	1000 (-)	IV/B	107,50	-	-
4	Oxadixly	10 (-)	I/F	9,00	-	-
5	Flutriafol	150 (-)	V/E	19,07	-	-
6	Emamectin benzoate	10 (10)	I/A	2,50	+	Pamuk yaprak kurdu (<i>Spodoptera littoralis</i>)
			I/E	3,30		
			II/A	2,63		
			II/B	2,73		
			II/E	2,97		
			III/B	2,63		
			III/C	3,00		
			II/F	2,50		
			III/E	2,90		
			IV/B	3,47		
			IV/C	3,20		
			IV/D	3,03		
			IV/E	3,03		
			IV/F	2,53		
VI/A	2,50					
VI/B	2,60					
VI/E	3,90					
7	Boscalid	4000 (4000)	V/B	238,13	+	Sebzelerde beyaz çürüklük (<i>Sclerotinia sclerotiorum</i>), Kabakgillerde mildiyö
			II/C	405,87		
8	Azoxystrobin	1000 (1000)	III/E	284,20	+	Kabakgillerde mildiyö, sebzelerde çökerten ve kök çürüklüğü (<i>Fusarium</i> , <i>Pythium</i> ve <i>Rhizoctonia</i> spp.), Külleme (<i>Erysiphe cichoracearum</i>), kabakgillerde külleme (<i>Sphaerotheca fuliginea</i>)
			II/E	209,23		

(*) TGK MRL

(**) Aynı örneğin a b c viyal ortalaması

(***) TGK'da MRL yok, ruhsatlı değil

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hayriye ÇATAK
Doğum Yeri : Kahramanmaraş
Doğum Tarihi : 04.09.1996

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Ziraat Fakültesi,
Bitki Koruma Bölümü, 2014-2018
Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim
Enstitüsü, Bitki Koruma Anabilim Dalı, 2018-2020
Önlisans Öğrenimi : Eskişehir Anadolu Üniversitesi, Açıköğretim Fakültesi,
Tarım Programı, 2018 (Devam ediyor)
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar

- 1) SCI
- 2) Diğer

Çatak, H., Polat, B., ve Tiryaki, O. (2020). Farklı yıkama uygulamaları ile kapyta biberlerde pirimiphos-methyl kalıntılarının giderilmesi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Anadolu ve Tarım Bilimleri Dergisi, vol.35, 97-105.

b) Bildiriler

- 1) Uluslararası

Çatak, H., Polat, B., ve Tiryaki, O. (2019). Method validation for determination of pirimiphos-methyl residue in pepper by quechers method. 1st International Symposium On Biodiversity Research, the book of Abstracts and Fulltexts of the ISBR 2019, 238-243. <http://isbr2019.comu.edu.tr/sempozyum-kitabi.html>

Çatak, H., ve Tiryaki, O. (2019). Validation of QuEChERS method for the analyses of acetamiprid, chlorpyrifos and formetanate HCl residues in cucumbers, 1st International Erciyes Agriculture, Animal and Food Sciences Conference

(AGANFOS-2019), Kayseri, TÜRKİYE, pp.17-17. <http://www.kongre2019.com/site.php?http://www.aganfos2019.com>

Çatak, H., ve Tiryaki, O. (2019). Validation of QuEChERS method for the analyses of acetamiprid, chlorpyrifos and formetanate HCl residues in cucumbers. 1st International Erciyes Agriculture, Animal and Food Sciences Conference (AGANFOS-2019), Kayseri, TÜRKİYE, pp.375-378. (Proceedings Books, Fulltext), <http://www.kongre2019.com/site.php?http://www.aganfos2019.com>

2) Ulusal

Çatak, H., ve Tiryaki, O. (2019). Farklı Yıkama Uygulamaları ile Kapyra Biberlerinde ki Pirimiphos-methyl Kalıntılarının Giderilmesi, Trakya Üniversiteler Birliği IV. Lisansüstü Öğrenci Kongresi (TUBLOK 2019), Kırklareli, Türkiye, pp, 5-5 tublok.klu.edu.tr

c) Katıldığı Projeler

Çatak, H. Çanakkale’de Cuma Pazarından farklı Zamanlarda Alınan Hıyar Örneklerinde Bazı Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi, FYL-2019-2840, ÇOMÜ –BAP, B. Tez Projesi, **Yüksek Lisans Projesi Araştırmacı** 16924,01 TL, 12 ay, 06.03.2019-07.09.2020. ÇANAKKALE

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: Primer Tarım Teknolojileri, 2018-2018
Murtazaoğlu Tarım, 2018-2018

İLETİŞİM

E-posta Adresi : catakhayriye@gmail.com.tr

ORCID : 0000-0003-4678-6814