

**T.C.
SİİRT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK PERFORMANSLI SIVI KROMATOĞRAFİSİ (HPLC) İLE
BİBERLERDE PESTİSİT TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Şerafettin AKTAŞ
(183101002)**

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İbrahim TEĞİN

**Eylül-2021
SİİRT**

TEZ KABUL VE ONAYI

Şerafettin AKTAŞ tarafından hazırlanan “Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile Biberlerde Pestisit Tayini” adlı tez çalışması 10/09/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Ömer YAVUZ

.....

Danışman

Prof. Dr. İbrahim TEĞİN

.....

Üye

Prof. Dr. Cafer SAKA

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Doç. Dr. Fevzi HANSU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Siirt Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 2019-SİÜFEB-015 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum ‘Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile Biberlerde Pestisit Tayini’ başlıklı bu çalışmanın, bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu beyan ederim.

Şerafettin AKTAŞ



ÖNSÖZ

Bu çalışmada Türkiye’de ve Dünya’da yaygın olarak tüketilen bir sebze türü olan biberlerde bulunabilecek pestisit kalıntılarının miktarlarını belirlemek ve sağlık açısından risk teşkil edip etmedikleri araştırıldı. Bu çalışma kapsamında analiz edilen biber örnekleri Siirt, Batman, Diyarbakır ve Mardin illerinden toplanılmıştır. Toplanan numuneler Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) cihazı ile pestisit kalıntılarının düzeyleri belirlendi. Belirlenen düzeyler Türk Gıda Kodeksi’nin belirlemiş olduğu sınır değerlerle karşılaştırılarak sağlık açısından riskleri araştırılmıştır.

Tez çalışması süresince yardımlarını ve bilgi birikimini esirgemeyen, danışman hocam Sayın Prof. Dr. İbrahim TEĞİN’e vermiş olduğu destek ve emeğinden dolayı sonsuz teşekkürlerimi ve en derin saygılarımı sunarım.

Lisans, Lisansüstü eğitimi ve tez sürecinde mesleki bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen tezimin son haline gelmesinde büyük emeği olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Murat KIZIL’a teşekkürlerimi sunar, saygılarımı arz ederim.

Tez çalışması boyunca değerli bilgilerini ve önerilerini esirgemeyen, tez çalışmamı titizlikle takip eden değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Uyan YÜKSEL’e ve Siirt Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırmalar Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü’ne teşekkür ederim.

Şerafettin AKTAŞ
SİİRT-2021

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ BİLDİRİMİ	iii
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
TABLolar LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	ix
ÖZET	x
ABSTRACT.....	xi
1.GİRİŞ	1
1.1.Pestisitler.....	2
1.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması.....	3
1.2.1 Biyolojik hedeflere yönelik pestisitler	3
1.2.2 Etken madde grubuna göre pestisitler.....	4
1.2.3. Biyolojik periyotlarına göre pestisitler	4
1.3. Pestisitlere karşı direnç mekanizma.....	5
1.4. Organofosfatlı Pestisitler	5
1.4.1. Pestisitlerin etki mekanizmaları.....	6
1.5. Organoklorlu Pestisitler	7
1.5.1. Biyolojik etkileri	7
1.6. Pestisitlerin Taşınma Mekanizmaları.....	8
1.7. Pestisitlerin Ayrışma Mekanizmaları.....	11
1.7.1. Fotokimyasal ayrışma	11
1.7.2. Kimyasal ayrışma	11
1.7.3. Biyolojik ayrışma.....	12
1.8. Pestisitlerin Çevreye Etkileri	12
1.9. Pestisitlerin İnsanlar Üzerindeki Etkileri.....	13
1.10. Global pestisit kullanımı	14
1.11. Meyve Ve Sebzelerde Pestisit Kalıntılarının Analizi İçin Analitik Yöntemler .	15
1.11.1 Meyve ve sebzelerde pestisit kalıntılarının analizleri için kullanılan teknikler	17
1.12. Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri	18
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	19
3.MATERYAL VE METOT.....	30
3.1. Kullanılan Cihazlar	30
3.2. Kullanılan Kimyasallar	31
3.3. Analize hazırlık.....	32

3.3.1. Numunelerin toplanılması.....	32
3.3.2. Nununelerin analize hazırlanması.....	32
3.3.3. HPLC analiz koşulları.....	32
3.4. Çalışma Kapsamında Analizleri Yapılan Pestisitlerin Molekül Yapıları	33
3.5. Çalışma Kapsamında Analizleri Yapılan Pestisitlerin Kromatogram Eğrileri	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	42
4.1. I. Dönem Toplanan Biberlerin Pestisit Analizi.....	44
4.2. II. Dönem Toplanan Biberlerin Pestisit Analizi	45
4.3. I. Dönem ve II. Dönem Toplanan Biberlerin Ortalaması	46
4.4. İllere Göre Pestisit Karşılaştırılması	47
4.5. Pestistlerin İllere Göre Çoklu Karşılaştırılması (Tukey).....	51
4.6. Pestisitlerin Dönemlere Göre Karşılaştırılması	53
4.7. Biber Çeşitlerine Göre Pestisitlerin Karşılaştırılması.....	56
4.8. Pestisitlerin Manav ve Semt Pazarına Göre Karşılaştırılması	60
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	62
6. KAYNAKLAR	63
7. ÖZGEÇMİŞ	69

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1. 1. Türk Gıda kodeksi pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri.....	18
Tablo 4. 1. Farklı dönemde dört ilden toplanan farklı biber çeşitlerinin pestisit analiz sonuçları.....	42
Tablo 4. 2. I. Dönem toplanan biberlerin pestisit analizi.....	44
Tablo 4. 3. II. Dönem toplanan biberlerin pestisit analizi	45
Tablo 4. 4. I. Dönem ve II. dönem toplanan biberlerin ortalaması.....	46
Tablo 4. 5. İllere göre pestisit karşılaştırılması.....	48
Tablo 4. 6. İllere göre biber çeşitlerine göre Anova analizi	50
Tablo 4. 7. Pestisitlerin illere göre çoklu karşılaştırılması.....	51
Tablo 4. 8. Pestisitlerin dönemlere göre karşılaştırılması.....	53
Tablo 4. 9. Pestisitlerin dönemlere göre karşılaştırılması Anova analizi	54
Tablo 4. 10. Biber çeşitlerine göre pestisitlerin karşılaştırılması	56
Tablo 4. 11. Biber çeşitlerine göre pestisitlerin karşılaştırılması Anova analizi	59
Tablo 4. 12. Pestisitlerin manav ve semt pazarına göre karşılaştırılması	60
Tablo 4. 13. Pestisitlerin manav ve semt pazarına göre karşılaştırılması Anova analizi	61

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. 1. Biyolojik olarak aktif organik fosfor bileşiklerinin genel yapıları	6
Şekil 1. 2. Pestisitlerin taşınma mekanizması	8
Şekil 3. 1 HPLC cihazı	30
Şekil 3. 2. Terazi	31
Şekil 3. 3. Çalkalamalı su banyosu	31
Şekil 3. 4. Santrifüj	31
Şekil 3. 5. Pestisitlerin molekül yapıları	33
Şekil 3. 6. Pyrimethanil.....	34
Şekil 3. 7. Buprimate	34
Şekil 3. 8. Pyridaphention.....	35
Şekil 3. 9. Diclofop-methyl.....	35
Şekil 3. 10. Dinoseb.....	36
Şekil 3. 11. Pirimiphos-methyl	36
Şekil 3. 12. Diazinon.....	37
Şekil 3. 13. a)Yeşil kapyra biberi, b) Çarliston biberi, c) Sivri biber, d) Kırmızı kapyra biberi	38
Şekil 3. 14. a) Yeşil Urfa biberi, b) Ürdün biberi, c) Süs biberi, d) Kırmızı urfa biberi	39
Şekil 3. 15. a) Ürdün biberi, b) Süs Biberi, c) Kırmızı kapyra biberi, d) Çarliston biberi	40
Şekil 3. 16. a) Yeşil kapyra biberi, b) Sivri biber, c) Kırmızı Urfa biberi, d) Yeşil Urfa biberi	41

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
CE	: Kapiler elektroforez
GC	: Gaz kromatografisi
LC	: Sıvı kromatografisi
GC – MS	: Gaz kromatografisi - kütle spektrometrisi
LP-GC-MS	: Düşük basınçlı gaz kromatografisi-kütle spektrometresi
LC-MS	: Sıvı kromatografi - kütle spektrometresi
GLC	: Gaz sıvı kromatografisi
CL	: Kemilüminesans yöntemi
GC-ITMS	: Gaz kromatografisi-iyon tuzağı kütle spektrometresi
GC-MS/ MS	: Gaz kromatografisi-tandem kütle spektrometrisi
ECD	: Elektron yakalama dedektörü
NPD	: Azot fosfor dedektörü
FPD	: Alev fotometrik dedektörü
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
OPP	: Organofosforlu pestisit
SFC	: Süperkritik akışkan kromatografisi
QuEChERS	: Hızlı, kolay, etkili, sağlam ve güvenli
LOQ	: Miktar tayini
HI	: Tehlike indeksi
HQ	: Tehlike Bölümleri
RSD	: nispi standart sapma
PHRL	: Hasat öncesi kalıntı aralığı
ESI	: İyon elektrosprey iyonizasyon
MRL	: Maksimum kalıntı limiti
ppb	:Parts Per Billion
DDT	: Dikloro Difenil Trikloroetan
mm	: Milimetre
ppm	: Milyonda bir birim (mg/kg veya L)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YÜKSEK PERFORMANSLI SIVI KROMATOĞRAFİSİ (HPLC) İLE BİBERLERDE PESTİSİT TAYİNİ

Şerafettin AKTAŞ

Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. İbrahim TEĞİN

2021, 68 +XI Sayfa

Tüm tarımsal ürünlerde olduğu gibi sebzelerde de zararlı otlardan, bakteriyel ve viral etmenlerden kaynaklı çok sayıda hastalık görülebilir. Bu tür zararlı organizmaların sebep olduğu olumsuz etkileri azaltmak ya da kontrol altına almak için pestisitler kullanılır. Dünya genelinde tarımsal faaliyetlerde pestisitler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada Türkiye’de ve Dünya’da yaygın olarak tüketilen bir sebze türü olan biberlerde bulunabilecek pestisit kalıntılarının miktarlarını belirlemek ve sağlık açısından risk teşkil edip etmediklerini araştırıldı. Bu çalışma kapsamında analiz edilen biber örnekleri Siirt, Batman, Diyarbakır ve Mardin illerindeki pazar ve manavlardan rastgele olarak toplanılmıştır. Toplanan numunelere gerekli ön işlemler uygulandıktan sonra Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) cihazı ile pestisit kalıntılarının düzeyleri belirlendi.

Birinci dönemde Siirt ilinde Pazar ve manavdan toplanan biber örneklerin pestisit analizleri yapılmış ve Pyrimethanil, bupirimate, diclofop-methyl, pyridaphention, dinoseb, pirimiphos-methyl ve diazinon miktarları sırasıyla $20,94 \pm 15,19$, $25,85 \pm 6,94$, $29,28 \pm 7,92$, $28,95 \pm 7,09$, $27,54 \pm 0,90$, $22,70 \pm 6,05$, ve $20,56 \pm 5,53$ olarak bulunmuştur.

İkinci dönemde dört ilden toplanan biber örneklerin pestisit analizleri yapılmış ve Pyrimethanil, bupirimate, diclofop-methyl, pyridaphention, dinoseb, pirimiphos-methyl ve diazinon miktarları sırasıyla $27,76 \pm 5,24$, $27,65 \pm 1,12$, $29,40 \pm 7,73$, $28,94 \pm 0,95$, $27,62 \pm 1,22$, $23,81 \pm 4,47$ ve $21,43 \pm 4,09$ olarak bulunmuştur.

Birinci ve ikinci dönem toplanan biber örneklerin pestisit analizleri ortalamaları incelendiğinde en fazla diclofop-methyl $29,36 \pm 7,73$, en düşük ise $21,14 \pm 4,58$ değeri ile diazinon tespit edilmiştir.

Türk gıda kodeksi yönetmeliğinde belirtilen pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri kabul edilebilir maksimum kalıntı limitine göre pyrimethanil, bupirimate ve diclofop-methyl limitin altında olduğu ve pyridaphention, dinoseb, diazinon ve pirimiphos-methyl pestisitleri ise limitin üstünde olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Pestisit, Biber, HPLC, LC-MS

ABSTRACT

MS THESIS

DETERMINATION OF PESTICIDES IN PEPPERS USING HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY (HPLC)

Şerafettin AKTAŞ

Siirt University Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Ibrahim TEĞİN

2021, 68 +XI Pages

As in all agricultural products, vegetables can also have many diseases caused by weeds, bacterial and viral factors. Pesticides are used to reduce or control the adverse effects caused by such harmful organisms so they are used in agricultural activities worldwide. The aim of this study was to determine pesticide residues in pepper which is widely consumed in both Turkey and World, and assess their risks on human health. The samples of pepper to be analyzed within the scope of this study were collected randomly from the market, grocery, street market, in Siirt province. After performing the necessary pretreatments for the samples to be collected, the levels of pesticide residues were determined by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC). The determined levels were compared with the Turkish Food Codex and the limit values determined by the European Union and the risks for health will be investigated.

In the first period, pesticide analyzes of pepper samples collected from the market and greengrocer in Siirt were made and the amounts of Pyrimethanil, bupirimate, diclofop-methyl, pyridaphention, dinoseb, pirimiphos_methyl and diazinon were 20.94 ± 15.19 , 25.85 ± 6.94 , 29.28 ± 7.92 , 28.95 ± 7.09 , 27.54 ± 0.90 , 22.70 ± 6.05 , and 20.56 ± 5.53 . respectively.

In the second period, pesticide analyzes of pepper samples collected from four provinces were made and the amounts of Pyrimethanil, bupirimate, diclofop-methyl, pyridaphention, dinoseb, pirimiphos-methyl and diazinon were 27.76 ± 5.24 , 27.65 ± 1.12 , 29.40 ± 7.73 , 28.94 ± 0.95 , 27.62 ± 1.22 , 23.81 ± 4.47 and 21.43 ± 4.09 , respectively.

When the pesticide analysis averages of the pepper samples collected in the first and second periods were examined, diclofob-methyl was found to be the highest with 29.36 ± 7.73 and the lowest with 21.14 ± 4.58 .

The maximum residue limits of pesticides specified in the Turkish food codex regulation were found to be below the maximum acceptable residue limit, pyrimethanil, bupirimate and diclofob-methyl pesticides, and pyridaphantion, dinoseb, diazinon and pirimiphos-methyl pesticides were found to be above the limit.

Keywords: Pesticide, Papper, HPLC, LC-MS

1.GİRİŞ

Genel olarak pestisitler, yabancı ot türlerini, zararlı böcekleri ve mahsulü rahatsız eden sayısız bitki hastalığını kontrol etmeye yardımcı olur. Bu önemli mahsul koruma ve haşere kontrol teknolojileri olmadan, gıda üretimi düşecek ve meyve ve sebzelerin arzının azalmasına neden olmaktadır. Sonunda, durum devam ettikçe, gıdaların fiyatı aşırı bir şekilde artmaktadır. Uzun yıllardır yabancı ot, böcek, mantar, parazit ve kemirgen zararlılarını kontrol etmek için pestisit kullanmanın faydalarından yararlanıldı. Ancak pestisit kullanımı, insan sağlığının yanı sıra çevre için de potansiyel risklere neden olabilir. Pestisitlerin potansiyel olarak zararlı etkileri arasında kısa süreli maruziyetten kaynaklanan akut zehirlenme ölümü sonuçlanabilmektedir. Gıdalardaki pestisit kalıntıları da dâhil olmak üzere pestisitlere uzun süreli maruz kalmanın kronik etkileri de ölümle sonuçlanabilir.

Dünyada yaşanan en önemli sorunlardan biri olan sanayileşme ve iklim değişikliğine bağlı çevre kirliliği, tarım arazilerinin azalması ve artan nüfusa kıyasla verimlilik artışlarının azalması bize beslenme ihtiyacının karşılanmadığını göstermektedir. Mevcut tarım alanları, verimliliği artıracak bir yöntem bulmak için mümkün olan en iyi şekilde değerlendirilmektedir. Kimyasal kontrol yöntemi, bunun için en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Günümüzde tarım ilacı kullanılmaksızın üretim yapılması durumunda ürün miktarının % 65'i kaybolmaktadır (Öztürk, 1997).

Kimyasal pestisitlerin kullanımı, yüksek kalitede ve miktarda ürün sağlamakta, kolay uygulama sunmakta, kısa sürede sonuç vermekte, geniş alanlara uygulanabilmektedir ve nispeten düşük maliyetlidir. Ancak bu avantajların yanı sıra, pestisit kalıntılarının çevreye yönelik olumsuz etkilerinin de fark edilmesi gereklidir. Bilinçsiz pestisit kullanımı doğal dengeyi bozabilir, toprak, su ve hava kirliliğine neden olabilir, gıdalarda kalıntı bırakabilir ve zararlılarda direnç oluşturabilir (Özkan ve ark., 2002).

Pestisitler çevrede uzun süre aktif kaldığında, biyoakümülyasyon eğilimleri ve hedef olmayan türler üzerindeki etkileri, ekosistem sağlığı için büyük bir tehlike oluşturur. Bu nedenle pestisitler, sağlığın korunması, çevresel değerlendirme ve kirlilik nedenleriyle gıdalarda ve çevrede izleme ve gözetim gerektirir. Kirleticilerin teşhisi, tanımlanması ve konsantrasyon ölçümü sadece kirlilik içeriği ve etkileri açısından değil,

aynı zamanda, yeni kirlilik kontrol önlem faaliyetlerinin anlaşılması için de önemlidir (Akbal ve Onar, 2000).

Bazı pestisitlerin toksik etkileri veya kansere neden olma potansiyeli nedeniyle artık kullanımına izin verilmemektedir. Ne yazık ki, bu tanımlardan bazıları yiyeceklerde kaçınılmazdır. Bunun nedeni, kalıcı pestisitlerin, kullanımları durdurulduktan yıllar sonra bile çevrede bulunabilmeleridir. Bu kalıntılar bazen kirliliği toprakta yetiştirilen gıda mahsullerinde bulunur. Bu pestisitler meyveler, sebzeler, tahıllar ve diğer yiyeceklerin içinde veya üzerinde küçük miktarlarda (kalıntı olarak adlandırılır) kalabilmektedir.

Bu çalışmanın amacı Türkiye’de ve Dünya’da yaygın olarak tüketilen bir sebze türü olan biberlerde bulunabilecek pestisit kalıntılarının miktarlarını belirlemek ve sağlık açısından risk teşkil edip etmediklerini araştırmaktır.

1.1.Pestisitler

Pestisit; böcekler, kemirgenler, yabancı otlar, mantarlar vb. canlı formlarının insan ve hayvan vücutları, bitkiler ve çevrelerindeki diğer canlılar üzerindeki yıkıcı etkilerini azaltmak için kullanılan ve gıda kaynağı üretimi, depolama ve tüketimine verdikleri zararı azaltan kimyasalların ortak adıdır. (Meister, 1999).

Pestisitler tarımsal faaliyetlerin yanı sıra, sivrisineklerin neden olduğu önemli bir sağlık sorunu olan sıtmadan korunma, evde haşere kontrolü, ormancılık, çevre düzenlenmesi, fümigasyondan korunma, endüstriyel haşere kontrolü, inşaat, sucul organizma kontrolü, gıda koruma ve toplumsal hijyen gibi farklı alanlarda da kullanılabilir. Geniş kullanım alanlarıyla uzun yıllardır kullanılan pestisitler günümüzde çevreye yayılmış durumdadır ve en tehlikeli çevre kirleticilerden biridir (Güler, 1997).

Sentezlenen ilk organoklor yapılı böcek ilacı DDT'dir (Dikloro Difenil Trikloroetan). İlk kez 1847'de Othmar Zeid tarafından sentezlenmiş ve biyolojik aktivitesi 1936'da Paul Muller tarafından gösterilmiştir. İlk olarak İkinci Dünya Savaşı'nda mekanik ve biyolojik olarak yayılan hastalıklara karşı kullanılmıştır. DDT'nin sentetik ve pestisit kullanımından sonra sentetik pestisit üretimi ve kullanımı hızlanmıştır (Dağlıoğlu, 2004).

Pestisit kullanımıyla ilgili çevresel risklerle alakalı ilk endişeler sentetik pestisitlerin keşfedilmesiyle ortaya çıkmıştır. Örneğin 1946'da Cottam ve Higgins, DDT'nin balıklar, kuşlar ve vahşi yaşam üzerindeki doğrudan ve dolaylı etkilerini incelemiştir. Ancak Amerikalı yazar Rachel Carson tarafından 1962 yılında yayınlanan

“Sessiz Bahar” (Silent Spring) adlı kitap, pestisit kullanımının çevrede yarattığı riskler konusunda kamuoyunda büyük bir ilgi uyandırmıştır. Carson, kitabında, başta DDT, dieldrin ve aldrin organoklorlu pestisitlerin sınırsız kullanımının balıklar ve kuşlar üzerinde nasıl olumsuz etkileri olduğuna, tüm boyutlarıyla, ilk kez dikkat çekmişti. DDT'ye direnç gelişimi ve canlı deneklerin yağ dokularında birikim gibi hedef dışı türler üzerindeki olumsuz etkiler tartışılmıştır.

Araştırmalar sonucunda, fizikokimyasal özelliklerinden dolayı kalıcı özellikli organoklorlu pestisitlerin çok sayıda kuş ve balık ölümüne yol açtığı ve besin zincirinin tepesinde olan insanlarda daha yoğunlaşmış olduğu görülmüştür. Daha sonraki yıllarda bazı ülkeler kısıtlamalar getirmiş, bazı ülkelerde ise kesinlikle yasaklanmıştır. DDT'nin Amerika Birleşik Devletleri'nde kullanımı 1971'de yasaklanmış, İngiltere'de ise 1974-1984 yılları arasında gönüllü olarak terk edilmiştir, bugün kullanılması tamamen yasaklanmıştır (Erdem, 2010).

Günümüzde özellikle gelişmiş ülkelerde pestisit kullanımı daha bilinçli ve kontrollüdür. Bunu başarmak için AB ülkeleri ve Amerika Birleşik Devletleri birçok yasa çıkarmıştır ve resmi kuruluşlar olarak sivil toplum kuruluşlarının da bu yönde söz hakkı vardır. Modern pestisit uygulamasında, çevreye zarar vermeyecek düzeyde ve ancak gerekli olduğu zaman kullanılabileceğini belirten bir ilke benimsenmiştir. Bunun bir sonucu olarak ABD de dahil olmak üzere gelişmiş ülkelerde “düşük riskli” veya “çevre dostu” pestisitler tercih edilmiştir. Örneğin Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA), bu tür pestisitlerin ruhsatlandırılmasını ve kullanımını kolaylaştırmaya ve tanıtımını yapmaya başlamıştır (Tarakçı ve Türel, 2009).

1.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler çeşitli kriterlere göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir (Erdem, 2010):

1. Biyolojik hedeflere göre
2. Bileşimin aktif grup maddesine göre
3. Biyolojik periyoda göre

1.2.1 Biyolojik hedeflere yönelik pestisitler

1. Böcekleri öldürür (İnsektisitler / Böcek İlaçları)

2. Mantarları öldürür (Fungisit / Mantar İlaçları)
3. Bakterileri öldürür (Bakterisidal)
4. Örümcekleri ve akarları / maytları öldürür (Akarisit)
5. Yabani / zararlı otları öldürür (Ot Öldürücüler)
6. Yuvarlak solucanları / Nematodları öldürür (Nematisitler)
7. Kemirgenleri öldürür (Rodentisitler)
8. Salyangozları öldürür (Mollusisitler)
9. Deniz yosunlarını öldürür (Algisit)

1.2.2 Etken madde grubuna göre pestisitler

1. İnorganik pestisitler
 - a) Arsenik içelikli pestisitler
 - b) Civa içelikli pestisitler
 - c) Florür içelikli pestisitler
 - d) Bakır içelikli pestisitler
 - e) Elementel sülfür
2. Sentetik Organik Pestisitler
 - a) Organoklorlar
 - b) Organofosfatlar
 - c) Organosülfürler
 - d) Karbamatlar
3. Doğal Organik Pestisitler
 - a) Rotenon
 - b) Pireotu
 - c) Nikotin
 - d) Alletrin

1.2.3. Biyolojik periyotlarına göre pestisitler

1. Larvisidler (larvaları öldürür)
2. Ovisidler (yumurtaları öldürür)
3. Adultisitler (yetişkin böcekleri öldürür)
4. Ovalarvisidler (yumurta ve larvaları öldürür)

Zirai kimyasallar listesinde % 47 ile herbisitler bulunmaktadır. Onu % 29 ile insektisitler ve % 19 ile fungusitler takip etmektedir. Herbisitler ve böcek öldürücü insektisitler toplam kullanımın % 70 gibi büyük bir bölümünü oluşturmaktadır (Dağ ve ark., 2000).

1.3. Pestisitlere karşı direnç mekanizma

İklim değişikliği, hastalıklar, çevresel faktörler ve diğer türlerle rekabet ile türlerinin devamlılığını sağlama mücadelesinde, pestisitler tarımsal zararlıları zorlayan bir başka faktör olmuştur. Bu koşullara genetik olarak uyum sağlamak için sürekli değişen güçlü bireyler, popülasyonlar direnç geliştirmişlerdir (Cygler ve ark., 1993).

Direncin gelişimi ve oluşumu seçici bir olaydır. Bir popülasyonda pestisitlere dirençli olmayan bireylerin elimine edilmesiyle dirençli bireyler genlerini bir sonraki nesle aktarmakta ve bunu yaparak popülasyondaki dirençli birey yüzdesi gün geçtikçe artmaktadır. Aynı popülasyonda sık sık zirai ilaç kullanımı direnci hızlandırmaktadır (Kaygısız, 2003).

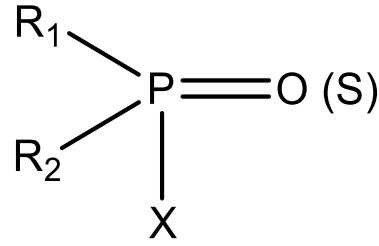
Zirai ilaçlara karşı direnç, her yıl artan bir oranda kimyasalların kullanılmasına neden olmakta ve sadece zararlı türler değil, faydalı türlerin de yok olması gibi sorunlar yaratmaktadır (Çakır ve Yamanel, 2005).

Zirai zararlıların pestisitlere dayanıklılığı açısından sorun yaratan en önemli durum, kullanım sırasında bu zararlı ile beslenen diğerlerinin aynı direnci göstermemesidir. Bunun neticesinde bir haşere türü diğer bir türe göre üstünlük sağlayabilmekte ve dolayısıyla sayıları artmaya başlamaktadır. Bu tür durumlar ekolojik dengenin bozulmasını tetikleyebilir. Direnç gelişimini azaltmak için, aynı alanda farklı ilaçlar kullanılabilir, farklı ilaçlar karıştırılabilir veya haşerelerin üreme aşamalarında ilaçlama yapılabilir (Erdem, 2010).

1.4. Organofosfatlı Pestisitler

Organofosfatlar, içeriğinde fosfor bulunan asitlerin ester, tiol ester ya da anhidrit türevleridir ve tarımda, evlerde, bahçelerde ve veterinerlikte kullanılır. Organofosfatlı pestisitler ilk defa 1800'lü yıllarda sentezlenmiştir ve 1930'larda kolinerjik etkileri tanımlanarak pestisit özellikleri keşfedilmiştir. Kısa bir süre sonra ise kimyasal savaş ajanı olarak kullanılacakları keşfedilmiştir. II. Dünya Savaşı'nın ardından organofosfatlı pestisitlerin büyük ölçekli üretimlerine başlanmıştır (Demirdöğen, 2010).

Biyolojik olarak aktif organik fosfor bileşiklerin Genel yapıları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir:



Şekil 1. 1. Biyolojik olarak aktif organik fosfor bileşiklerinin genel yapıları

Burada R_1 ve R_2 alkil, alkoksi, alkil aminodur; X , bir asit radikali (florür, nitrit, fenol, enol) olabilir. Oksijen veya kükürt (sülfür) doğrudan fosfora bağlanır. Biyolojik aktivitede beşinci halka güçlü asit radikali olmalıdır (Vural ve Güley, 1978).

Oldukça toksik olmalarına rağmen, organofosfatlar genellikle çevresel olarak kalıcı değildir; güneş ışığı, hava ve toprakla temas ettiklerinde hidroliz olarak parçalanırlar. Bu özellikleri sayesinde organofosfatlar DDT, aldrin ve dieldrin gibi kalıcı organoklorinlere alternatif olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1970'lerde organoklorlu pestisitlerin yasaklanmasıyla organofosfatlı pestisitlerin popülaritesi artmıştır. Organofosfatlar, organoklorinlerden daha hızlı parçalanmasına rağmen, akut toksisiteleri daha yüksektir (Costa, 2006).

1.4.1. Pestisitlerin etki mekanizmaları

Organofosfatların etki mekanizmasının dayanağı asetilkolinesteraz enziminin baskılanmasıdır. Bir tür nörotransmitter olan asetilkolini kolin ve asetik asit şeklinde parçalayan asetilkolinesteraz, merkezi ve periferik sinir sisteminde, nöromüsküler kavşaklarda ve eritrositlerde bulunmaktadır (Demirdöğen, 2010). Organofosfatlar, asetilkolinesteraz enzimini, etkin bölgesindeki serin aminoasitinin hidroksil grubunu fosforlama yoluyla inaktif ederler. Asetilkolinesteraz enzimi baskılandığı zaman sinir sisteminde asetilkolin birikmeye başlar ve bu durum muskarinik ve nikotinik reseptörlerin aşırı uyarılmasıyla sonuçlanır. Bu olaya “kolinerjik sendrom” denmektedir. Kolinerjik sinir kavşaklarında asetilkolin miktarının yükselmesi, düz kasların kasılmasına ve salgı bezlerinin çalışmasına neden olur. İskelet kası kavşaklarında aşırı birikmiş asetilkolin uyarıcı olabileceği gibi, hücre için paralize edici de olabilir. Merkezi sinir sisteminde

bulunan yüksek miktarda asetilkolin, duyuşsal ve davranışsal bozukluklara, koordinasyon bozukluğuna, motor fonksiyonların baskılanmasına ve solunum yetmezliğine yol açabilmektedir. Organofosfat zehirlenmelerinde görülen mortalitenin en sık karşılaşılan nedenlerinden biri, solunum bozukluğuna eşlik eden artmış akciğer salgılarıdır (Demirdöğen, 2010).

İnhalasyon ve gastrointestinal kanallar ile absorbe edilebilen organofosfor bileşikleri deri yoluyla da önemli ölçüde absorbe edilebilmektedir. Organofosforlu insektisitler aynı zamanda serbest radikal oluşumunu artırarak antioksidanların oluşumunu da azaltabilir. Özellikle düşük kolinesteraz düzeyine sahip kişilerde lipid peroksidasyonunda artış ve toplam antioksidan kapasitede azalma, eritrosit membran yapısında bozulma olabilir ve asetilkolinesteraz inhibisyonuna bağlı oksidatif streste artış olabilir (Yalvaç ve ark., 2004).

Birçok organofosfatlı pestisitinin bileşiminde fosfora çift bağlı halde sülfür atomu mevcuttur. Toksik duruma gelmeleri için metabolik aktivasyon ile oksonlara dönüşmeleri gereklidir. Yani bileşiklerindeki P=S grubunun P=O grubuna dönüşmesi gerekmektedir. Bunun nedeni, yalnızca yapısında P=O grubu mevcut olan organofosfatlı bileşikler asetilkolinesterazı baskılayabiliyor olmasıdır. "Oksidatif desülfürasyon" adı verilen ve karaciğerde mikrozomal sitokrom P450 enzimleri tarafından katalizlenen bu biyotransformasyon reaksiyonu neticesinde organofosfatlı pestisitler toksik olurlar (Demirdöğen, 2010).

1.5. Organoklorlu Pestisitler

1.5.1. Biyolojik etkileri

Zirai mücadelede kullanılan ilk sentetik organik insektisitler, karbon ve klor ile birleştirilen organoklorlu pestisitlerdir (Tuncer, 2000).

Organoklorlu insektisitler uzun süre bozulmadan kalabilir, lipide çözünebilir, biyotransformasyonu ve biyolojik bozunması çok yavaştır ve bu nedenle çeşitli organizmalar biyomagnifikasyonlara maruz kalır. Bu durum ise besin zinciri boyunca bu olumsuz etkileri insanlara ulaştırır (Vural, 2005).

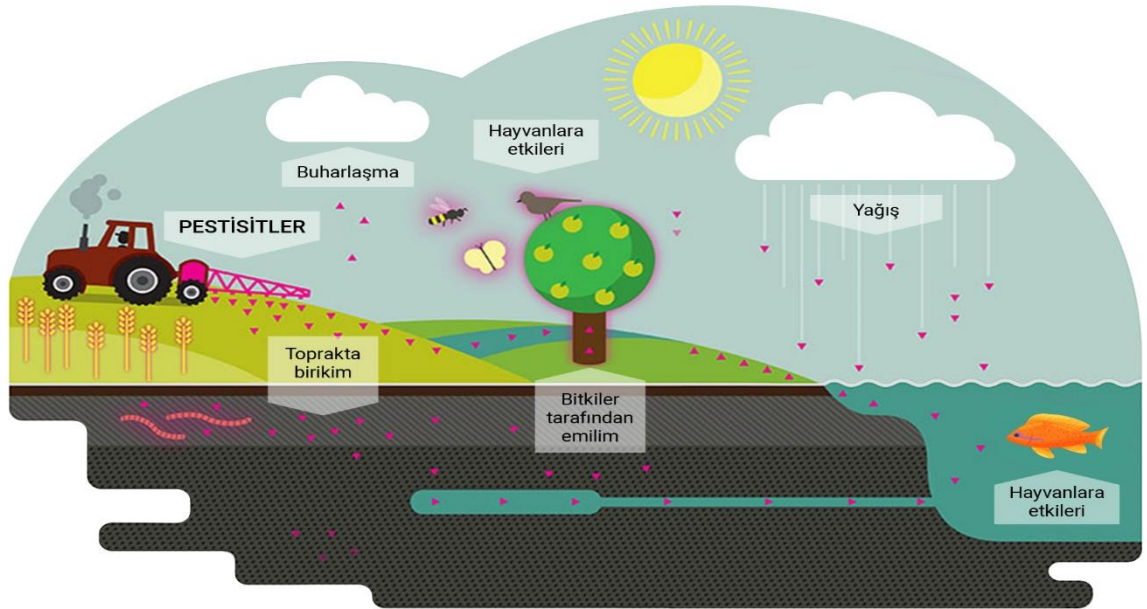
Aldrin, dieldrin, endosülfan ve iyot gibi organoklorlu pestisitler, suda yıllar sonra bile stabil kalabilir (Golfinopoulos ve ark., 2003). Organoklorlu insektisitler, akrilik hidrokarbonların klorlanmasıyla hazırlanır. Yağda çözünme özelliğinden dolayı nöral toksisiteleri yüksektir. Organoklorlu insektisitler suda çözünmez, ancak organik

çözücüler, mineraller ve bitki ve hayvansal yağlarda çözünürler. Bu özellikleri organoklorlu insektisitlerin çevrede uzun süre kalmasını sağlamaktadır ve diğer dokularda ve insan ve hayvan yağlarının içinde birikmesine neden olabilmektedir. Özellikle evcil hayvanların sütünde birikmesi, onu insan sağlığı açısından önemli kılmaktadır. Günümüzde bu grup içinden kullanılan en önemli insektisit endosulfandır (Dökmeçi, 1994).

1.6. Pestisitlerin Taşınma Mekanizmaları

Pestisitler öncelikle duman makinelerinden veya sıkıştırılmış kutulardan havaya püskürtülerek atmosfere yayılır. Pestisitlerin atmosferdeki hareketi, partikül boyutu, dağılmış hacim, hava akış hızı ve hava sıcaklığı gibi faktörlerden etkilenir. Havadaki toz parçacıklarıyla birleşen pestisitler kilometrelerce uzağa gidebilir ve havadaki diğer kimyasallarla birleşerek ikincil kirleticiler oluşturabilirler (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

Pestisit Döngüsü



Şekil 1. 2. Pestisitlerin taşınma mekanizması

Partikül veya buhar halinde atmosfere karışan insektisitler yağmurla temizlenerek, dere ve göllerde taşınarak toprağa bırakılır. Ayrıca atmosferdeki gazlara ve diğer

partiküllere bağlanarak toprakta birikir ve bunun sonucunda yüzey ve yeraltı sularına taşınırlar (Tunçbilek, 1998).

Doğrudan toprak yüzeyine veya bitkilere uygulanan pestisitlerde, buharlaşma, akış, toprağa nüfuz etme ve adsorpsiyon gibi faktörler rol oynar. Buharlaşma toprak, su ve bitkilerin yüzeyindedir ve pestisitlerin buharlaşmasındaki en önemli faktör buhar basıncıdır. Ayrıca, yüksek sıcaklık, düşük bağıl nem ve hava hareketi buharlaşmayı hızlandıran çevresel faktörlerdir. Pestisitlerin buharlaşması, toprak parçacıkları tarafından güçlü bir şekilde emilen pestisitlerde daha düşüktür. Bu nedenle toprağın fiziksel ve kimyasal yapısı ile pestisit formülasyon türü buharlaşmayı etkileyen diğer faktörlerdir (Aksoy ve Demirci, 2000).

Zirai ilaçların yüzeyde taşınmasında, akış, arazi ve yapının eğimi, toprak nem oranı ve erozyon durumu gibi yağış faktörleri etkilidir. Pestisitler genellikle ilaçlamadan sonra, yoğun ve sürekli yağmur ardından daha çok taşınır. Pestisitlerin toprak yüzeyinden toprağa hareketine toprağa sızma denir. Bu sızıntının bir sonucu olarak pestisitler yeraltı sularına karışabilir. Zemine nüfuz etmesi, pestisit fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bu özellikler; toprak tanecikleri tarafından emilen pestisit oranı, toprağın su geçirgenliği, pestisit kalıcılığı ve süresi, uygulama dozu, yöntemi, toprak yapısını değiştiren toprak işleme yöntemleri ve püskürtüldükten sonra alana yağın yağmur veya su olarak sıralanabilir (Aksoy ve Demirci, 2000).

Adsorbe eden ve adsorbe edilen özellikleri, kimyasalların toprak organik ve inorganik madde yüzeyinde adsorpsiyonunu etkilemektedir. Pestisitlerin toprak tarafından adsorbsiyonunda, pestisit fiziko-kimyasal yapısı, toprak reaksiyonu, kolloid değişim yüzeylerindeki katyonların yapısı, toprak nemi ve sıcaklık doğrudan etkili olmaktadır, substrat olarak toprağın fiziksel özellikleri ve dış ortamın iklim koşulları ise dolaylı olarak etkilidir (Erdem, 2010).

Pestisitlerin hedef veya hedef olmayan organizmalardaki emilimi, pestisit aktif maddesine, formülasyon tipine, fiziksel ve kimyasal özelliklerine, dozaj oranına, doğadaki parçalanma oranına, hedef ve hedef olmayan organizmaların biyokimyasal ve fizyolojik yapısına, çevresel koşullara ve toprağın fiziksel ve kimyasal yapılarına bağlıdır (Aksoy, 2000).

İnsektisit toprak yüzeyinde biriktiğinde buharlaşır ve tekrar atmosfere karışır. Böylece toprak yüzeyinde tamamen parçalanana kadar hareket eder (Tutkun, 1999).

1960'lara kadar zirai ilaçların neden olduğu kirliliğin yerel bir sorun olduğu ve çok az miktarda pestisit taşınması olduğuna inanılmış ve bu durum uzun süre devam

etmiştir. Arktik ve Antarktika'da bulunan balık ve memeli vücutlarında DDT ve diğer organoklor bileşikleri bulunduğu bu görüş değişmiştir. Böcek ilaçlarının şiddetli rüzgar ve yağmurla, püskürtülmediği yerlere taşındığı öğrenilmiştir. Günümüzde, insektisitlerin püskürtülmedikleri uzak bölgelere taşınmasında ve bu alanlarda birikiminde atmosferin büyük rol oynadığı düşünülmektedir. Atmosferde bulunan böcek öldürücüler listesinde bulunan başlıca organoklor bileşikleri DDT, α -HCH, γ -HCH (lindane), heptaklor ve dieldrin olarak sıralanabilir (Tunçbilek, 1998).

Besin zincirine giren pestisitlerin birikimi, artışı ve bunların biyotik ve abiyotik ortamda birikmesi önemli bir çevre sorunu oluşturmaktadır. Pestisit kullanımıyla ilgili en önemli sorun, ne zaman, nerede, nasıl etkileşime girdiği ve uzun süre kullanıldığında insana ve doğaya verdiği zararı kesin olarak bulmanın zor olmasıdır. Bu nedenle, yasal çerçeveleri içinde, doğada imha edilmesi zor ve zaman alıcı olan pestisitlerin kullanımına ilişkin büyük sınırlamalar getirilmiştir (Klinkhardt, 1993).

Pestisit uygulama sürecinde kullanılan pestisit miktarı, zamanlaması ve uygulama yöntemi pestisit kirliliği problemlerinin oluşumunda çok önemlidir. Her defasında daha fazla böcek ilacı kullanılıyorsa, yeraltı sularının kirlenme olasılığı mevcuttur. Bu durumdan dolayı yağmur, sulama ve yeraltı suyu akışı pestisitlerin hareketinde önemli rol oynar (Close, 1993).

Pestisitler toprağa yayılarak su kütlelerine girebilir. Bu, toprak yüzeyinden veya evlerden, bitkilerden ve tarım bölgelerinden gelen doğrudan akışlardan kaynaklanabilir. Bazı pestisitler su akışıyla, toprağa enjekte edilerek ve yağmur ve kar ile yeraltı suyuna sızabilir. Bu nedenle zirai ilaçlar her zaman kontrollü kullanılmalı ve su kütleleri düzenli olarak kontrol edilmelidir. Pestisitlerin ve alglerin kontrolünden önce, yüzey su kütleleri ve göller dikkatlice değerlendirilmelidir. Bu değerlendirme yapılmazsa pestisitler fayda yerine zarar verebilirler. Yağmur suyu olukları ve yer altı su kaynakları vasıtasıyla evlerde kullanılan tarımsal amaçlı gübrenin çok kolay bir şekilde taşınabileceği unutulmamalıdır. Pestisitlerin arazi işlenmesi sırasında ve içerisinden kaplarla su alınan kuyuların yanında kullanılması, kuyu çevresini pestisit yoğunluklu bir alan haline getirmektedir. Zirai ilaç bulaşmış kapların kuyu suyu kullanılarak yıkanması bu durumu daha da artırabilir (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

Pestisitlerin neden olduğu yeraltı ve yüzey sularının kirlenmesi ciddi sorunlar yaratmaktadır. Bu gibi durumlarda, kirliliğe neden olan pestisitlerin bilinçsiz kullanımı kontrol edilmelidir. Kirlenmiş yeraltı sularının varlığı, kirlenmeye neden olduğu gibi bozunmaya da neden olacaktır (Kırımhan, 1997).

1.7. Pestisitlerin Ayrışma Mekanizmaları

Pestisitlerin toprakta ayrışmasına neden olan olaylar, fotokimyasal ayrışma, kimyasal ayrışma ve biyolojik ayrışma olarak sıralanır. Tanımlanan üç ayrı ayrıştırma birbirinden ayrı veya üç mekanizmanın bir kombinasyonu olarak gerçekleşebilir (Oymen, 2014).

1.7.1. Fotokimyasal ayrışma

Pestisitlerin fotokimyasal ayrışması daha çok havada ve suda görülse de en önemlisi toprakta meydana gelendir. Işık enerjisi toprak tarafından güçlü bir şekilde emilir ve son olarak, toprak yüzeyinin yakınında bir fotokimyasal ayrışma gerçekleşir. Bu fenomen özellikle kuru toprakta ve ince bir tabaka halinde güneş ışığına maruz kalma durumunda gözlenmektedir (Connell ve Miller, 1984).

Bu tür bozunma tamamen toprak yüzeyi ile sınırlı olduğundan ve toprak yüzeyinden suyun kılcal yükselmesinden sonra toprağa karışmayacağından, bileşiklerin etkisi altında kalması muhtemeldir (Haktanır ve Arcak, 1998).

1.7.2. Kimyasal ayrışma

Bunu toprak bileşenleri tarafından oluşturan kimyasal reaksiyonlar, katalize ve katalize edilmemiş reaksiyonlar olarak sınıflandırılır. Kimyasal bozunma reaksiyonlarına giren ilk grup hidroliz, oksidasyon, izomerizasyon, iyonizasyon ve tuz oluşumundan meydana gelir. Toprağın oluşturduğu olayların katalizlenmesinde, özellikle toprak asit karakterli ise, kil fraksiyonu önemli bir rol oynar (Haktanır ve Arcak, 1998).

Genellikle kil minerallerinin yüzeyine yakın olan toprak bileşikleri tarafından katalize edilen ayrışma reaksiyonları, hidrojen iyon konsantrasyonundaki bir artışla ilişkilidir. Ayrıca demir oksitler ve amorf alümina gibi toprak bileşenleri de ayrışmayı katalize eder. Öte yandan ortamdaki organik maddeler kimyasal bozunmayı geciktirebilir veya durdurabilir. Toprağın katalizör etkisinin mekanizması kesin olarak açıklığa kavuşturulmamıştır. Katalitik etkiler büyük ölçüde pestisit doğasına bağlıdır. Bir pestisit bileşiğinin ayrışmasında katalitik etki yapan bir toprak faktörü, başka bir pestisit ayrışmasında geciktirici etkiye neden olabilir (Haktanır ve Arcak, 1998).

1.7.3. Biyolojik ayrışma

Bu tür bir ayrışma mikroorganizmalar tarafından kontrol edilir. Bu olay, topraktaki normal biyolojik etkileri etkileyen toprak sıcaklığı, nem içeriği, organik madde varlığı ve pH gibi faktörlerden etkilenir. Pestisit molekülleri içeren bazı polar gruplar, mikroorganizmalar için bir etki noktası oluşturur. Bunlar -OH-, -COOH-, -NH₂ ve -NO₂ gruplarıdır. 1980'lerde DDT gibi yoğun olarak kullanılan ve araştırılan klorlu hidrokarbonlar toprak ayrışmasına karşı oldukça dirençlidir. DDT'nin mikrobiyolojik ayrışması sırasında ortam şartlarında dirençli DDE oluşur (Haktanır ve Arcak, 1998).

1.8. Pestisitlerin Çevreye Etkileri

Pestisitler direkt olarak toprağa uygulanabileceği gibi, püskürtüldükten sonra yağmur suları ile yıkanıp dolaylı yollardan da toprağa ulaşabilir. Sonbaharda düşen yapraklar ve bitki artıkları ile birçok pestisit toprağa düşer (Pimentel, 1986). Bilindiği üzere topraktaki mikroorganizmalar bitkisel ve hayvansal artıkları parçalamak suretiyle başta azot olmak üzere, fosfor, kükürt gibi besin elementleri ile CO₂ ve H₂O oluşturarak toprak dengesinin sürekliliğini sağlamaktadır. Bununla beraber, atmosferdeki serbest azotu kararlı hale getirerek toprağa ya da bitkiye de azot sağlamaktadır. Toprak mikroflorası bunun gibi birçok yararlı faaliyet göstermektedir. Ancak insektisitler onlar üzerinde etkili olarak bu faydalı faaliyetleri yerine getirmelerine engel olmaktadır (Erdem, 2010).

Tarım alanlarında insektisit kullanılması yoluyla DDT ve benzeri tarım ilaçları toprakta birikir. Normal ilaçlı tarım arazilerinin topraklarında 15-20 kg/ha DDT tespit edilmiştir. Verimli, işlenmiş topraklar çok daha fazla canlı element içerir, bu nedenle toprakta zehirlerin birikmesi son derece tehlikelidir. Bir kg zengin çiftlik toprağı, bir trilyon bakteri, 200 milyon mantar, 25 milyon alg, 15 milyon protozoa ve farklı çok daha fazla canlı içerir. Bu, toprak organizmaları için hayati önem taşır. Bu organizmalar toprak döngüsü ve aktiviteleri sağlar. Zehrin bu organizmalar üzerindeki birikmiş etkileri tam olarak anlaşılamamıştır. Bununla birlikte, ABD'de yapılan bir araştırma, bazı organoklor hidrokarbonların toprağın nitrifikasyonunu önlediğini göstermiştir. 10 yıl önce toksafen püskürtülmüş toprakta termitler artık yaşamamaktadır (Tuncer, 2000).

Pestisitlerin, zararlıların yanı sıra, hedef olmayan organizmalar üzerinde de olumsuz etkileri vardır. Ancak bu etkiler değişebilmektedir. Konuyla ilgili yapılan

çalışmalarda yırtıcı olarak kabul edilen faydalı böceklerin ve parazitlerin insektisitlerden daha çok etkilendiğini görölmüştür. Yararlı böcekler doğrudan öldürölmekte ya da besinleri öldürölmönce dolaylı yoldan onlar da etkilenmektedir. Birçok pestisit doğrudan toksisite oranı yararlı böceklerde, konağa göre daha yüksektir (Tutkun, 1999).

Pestisitlerin topraktaki kalıcılığını etkileyen başlıca faktörler arasında toprak dokusu, toprak sıcaklığı ve nemi, toprak organik maddesi, kation değişim kapasitesi, toprak pH değeri, pestisit uçuculuğu ve adsorpsiyon kapasitesi, bitki kökleri ile pestisit alınma ve yıkanması ve toprakların mikrobiyal aktivitesi sayılabilir (Erdem, 2010).

Topraktan suya birçok yolla taşınan pestisitler, çeşitli canlılar üzerinde kötü etkilere sahiptir. Örneğin balıklarda bazı hastalıklara karşı derencin azalmasına, üreme bozukluklarına ve yeme bozukluklarına neden olabilmektedirler. Bazı pestisitler, balık larvalarının yavaş gelişmesine, solungaçlarına ve karaciğerlerine zarar verebilmektedir. Bazı pestisitler ayrıca balıktaki enzim aktivitesini de etkilemektedir. Başlangıçta balıklar ilaçlara direnç göstermiştir, gitgide daha fazla kalıntı biriktirmeye başlamışlardır ve bu balıkları yiyen insanlar ve hayvanlar da bu kalıntıları almış ve vücutlarındaki kalıntı birikimleri artmıştır (Zeren, 1978).

Zararlılarla mücadele sırasında hatalı ilaç kullanımı ve bilinçsizce kullanılan bazı pestisitler, tohumla beslenen kuşlar başta olmak üzere, böceklerle beslenen ve yırtıcı kuş türlerinin sayısında önemli düşüşlere neden olmaktadır. Pestisit kalıntılarında en çok etkilenenler ötücü kuşlardır. Bunları balıkçıl kuşlar izlemektedir. Aynı şekilde güçlü bir yapıya sahip olmasına karşın kartallar, pestisit kalıntılarında en çok etkilenen kuş türleri arasındadır (Erdem 2010).

İnsanların dikkatsiz yaklaşımları ve hayvan davranışları bazen çiftlik hayvanlarının zehirlenmesine neden olmaktadır. Sığırlar, köpekler, kediler ve atlar en çok zehirlenen hayvanlardır (Sunding ve Zivin, 2000).

Ayrıca verim düşüklükleri, hayvanların aldığı yemden gerekli ölçüde yararlanamama ve bunun sonucu olarak yeterli kiloyu kazanamama problemleri ortaya çıkmaktadır. Rastlanan sağlık problemleri arasında yavru atma, döllenme bozuklukları, üreme kapasitelerinde düşüklük de vardır (Erdem, 2010).

1.9. Pestisitlerin İnsanlar Üzerindeki Etkileri

Pestisitlerin insanlar üzerinde birçok olumsuz etkisi vardır. Bu etkiler her insan için farklı olabilmektedir. Bunun nedeni, maruziyet dozunu belirleyen birçok faktörün

olmasıdır. Yaş, cinsiyet, ırk, sosyoekonomik durum, beslenme düzeni, sağlık durumu, maruziyet süresi ve şekli, pestisit konsantrasyonu, pestisitlerin etkisi ve etkisi altındaki insanlar üzerinde önemli bir değişikliğe sahiptir (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

Pestisitlerin akut etkileri tahrişe, dermatite, sistemik absorpsiyona bağlı olarak ölüme dahi sebebiyet verebilir. Solunum ve kardiyovasküler hastalıklar, pestisitlerin etkilerine daha duyarlıdır. Astım veya şiddetli alerjiler, bunlardan yanıt düzeyi yüksek olanlardır (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

Dünyanın birçok ülkesinde pestisit zehirlenmesinin sonuçları doğal afet haline gelebilmektedir. Örneğin 1984 yılında Hindistan'da Union Carbide pestisit fabrikasında meydana gelen kazada en az 200.000 kişi zehirlenmiş ve 2500 kişi ölmüştür. 1970'den sonra, pirincin yetiştirilmesinde yapılan bir yenilik sonucunda böcek ilaçlarının kullanıldığı sözde “yeşil devrim” ile Asya'da erkeklerin ölüm oranı % 27 artmıştır (Ware, 1991).

Pestisitlerin insanlar üzerindeki kronik etkileri kanser, doğum kusurları, nörolojik etkiler, epilepside artış ve Parkinson, hipertansiyon, doğurganlığın azalması ve kısırlık olarak sıralanabilir (Tuncer ve Ecevit, 1991).

Pestisitlerin insanlar üzerindeki mesleki ve çevresel etkileri üzerine yapılan araştırmalar pestisitlerin kanser riskini artırdığını göstermektedir. Özellikle non-Hodgkin lenfoma, lösemi, karaciğer kanseri, testis kanseri, beyin kanseri ve akciğer kanseri riskinde önemli artış olduğu tespit edilmiştir. Bu hastalıkla görülen gruplar; tarım işçileri, haşere kontrol operatörleri ve böcek ilacı imalatçılarıdır. Yeni Zelanda ve İsveç'te non-Hodgkin lenfoma, Avustralya, Finlandiya ve Yeni Zelanda'da multipl miyelom, İngiltere, Galler ve İsveç'te testis kanseri, İsveç'te karaciğer kanseri, İtalya'da beyin kanseri, Batı Almanya'da akciğer kanseri artışı gözlenmiştir (Moses, 1989).

Amerika Birleşik Devletleri'ndeki bebek hastalık ve ölümlerinin %3-7'si doğum kusurlarından kaynaklanmaktadır. Tarım işçilerinin çocuklarında kol ve bacaklarda hastalık oranının yüksek olduğu bulunmuştur (Moses, 1998).

1.10. Global pestisit kullanımı

Pestisitler, çiftçiler tarafından yabancı otları kontrol etmek ve böcekler, kemirgenler ve mantar saldırısının neden olduğu mahsul hasarını önlemek için kullanılan toksik kimyasallardır. Aynı zamanda insanlar da dâhil olmak üzere diğer canlılar için toksiktirler. Küresel pestisit tüketiminin % 80'inden fazlası, % 50 veya daha fazla

kayıplardan kaçınmak için bir tür haşere kontrolü gerektiğinden, tohumları, bitkileri ve ürünleri korumak için tarımda kullanılmaktadır.

Dünyada özellikle gelişmiş ülkelerde, 1980'li yılların başlarına kadar ise tüm ülkelerde, tarımsal üretimde birim alan başına verimin artırılması ve bu şekilde üretim maliyetinin düşürülmesi, temel tarım politikası hedefi olmuştur. Ancak 1980'li yıllarda gelişmiş ülkelere başlayarak yoğun pestisit kullanımı, doğrudan ve dolaylı olumsuz etkileriyle insan sağlığı, doğal kaynaklar üzerindeki en önemli gelişme ve çevre sorunu olarak ortaya çıkmıştır (Tanrıvermiş, 2000).

Pestisitlerin son yıllarda dünyada neden olduğu riskler nedeniyle, bu kimyasallar özellikle gelişmiş ülkelerde daha bilinçli ve kontrollü biçimde kullanılmaya başlanmıştır. Bunu sağlayabilmek adına, örneğin Avrupa Birliği ülkelerinde ve ABD'de birçok yasa çıkarılmıştır ve sivil toplum örgütleri bu kapsamda resmi örgütler kadar söz sahibi olmuşlardır (Erdem, 2010).

Artık gelişmiş ülkelerde pestisitler, çevre ve sağlık riskleri açısından ciddi biçimde değerlendirilmektedir. Bu nedenle pestisitleri bilinçli ve kontrollü bir şekilde kullanırken bir yandan da pestisit kullanım riskini sınırlamak veya tamamen durdurmak istemektedirler (Delen, 2005).

Avrupa Birliği içme suyunda limit, her bir organoklor konsantrasyonu için 0,1 ml/L pestisit, toplam pestisit konsantrasyonu için 0,5 mg/L ve max 0,3 mg/L aldrin, dieldrin ve heptaklorin olarak belirlenmiştir. Yüzey suyu için sınır değeri 0,1 mg/L olarak belirlenmiştir.

1.11. Meyve Ve Sebzelere Pestisit Kalıntılarının Analizi İçin Analitik Yöntemler

Pestisit kalıntı analizi genellikle analiz edilen malların maliyet ve gecikme dağılımına katkıda bulunduğundan, kabul edilebilir sonuç kalitesi elde edilmesi koşuluyla analiz mümkün olduğunca hızlı ve ucuz olmalıdır. "Sonuçların kabul edilebilir kalitesini" tanımlayan kriterler veri ihtiyacına bağlıdır ve bu ilişki analitik yöntemlerde "amaca uygun" kavramının merkezinde yer almaktadır.

Gıdaların pestisit kalıntı analizinin yapılma nedenlerinden bazıları şunlardır:

- Uyum ve icra takibi
- Çevrenin korunması
- Uluslararası ticaret konuları

- Risk değerlendirmesi için veriler
- Pestisitlerin tescili ve yeniden tescili
- Bilimsel çalışma (örn., Endokrin bozucu etkileri veya pestisitlerin etkinliği)
- Kalıntı bırakmayan ürünlerin pazarlanması
- Organik gıda etiketlemesinin doğrulanması
- Kasıtlı kirlenme eylemlerinin bozulması
- Gıda güvenliğine güven duymak

Tarımda böcek ilaçları, haşereler, yabancı otlar ve küflere karşı savaşmak için uzun yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır ve böylelikle mahsul verimini arttırmaktadır. Olumlu etkilerinin yanı sıra tüketiciler için çeşitli sağlık riskleri de oluşturuyorlar. Bu nedenle, pestisit kalıntılarının konsantrasyonu sadece meyveler, sebzeler, bakliyat ve tahıllar dahil olmak üzere çeşitli gıda ürünlerinde değil, aynı zamanda mevcut durumu kontrol etmek için çevrenin üç bileşeninde, yani toprak, hava ve su içinde izlenmelidir.

Pestisitlerin çok yönlü kullanımı, yaşamın tüm temel ihtiyaçlarının, yani hava, su ve yiyeceklerin kirlenmesine yol açmıştır. Çeşitli pestisitler arasında, fosforik asit türevi olan organofosforlu pestisitler (OPP'ler), birçok üründe en yaygın olarak kullanılan böcek öldürücüler veya akarisitlerdir. OPP'lerin düşük kalıcılığı ve yüksek öldürme verimliliği nedeniyle, birçok tarımcı, çeşitli sebze ve meyve mahsulleri için bu pestisit grubunu düzenli olarak kullanır. Pestisitlerin sürekli kullanımı ekosisteme zararlı etkilere neden olmuştur. Buna yanıt olarak, çeşitli düzenleyici kurumlar ve özel laboratuvarlar tarafından bir dizi yöntem geliştirilmiştir ve sebzeler ve mahsullerdeki çoklu pestisit kalıntılarının ölçülmesi ve izlenmesi için rutin olarak uygulanmaktadır.

GC ve LC uzun zamandır kimyasalları karmaşık karışımlarda ayırmak için istisnai yöntemler olarak kurulmuştur ve şu anda analitik ayırmalar için uygun tespit sistemi ile birleştirilmiş GC veya LC'den daha iyi genel alternatifler yoktur. Kapiler elektroforez (CE), iyonik pestisitlerin analizi için bazı umutlar vermiştir, ancak sonuçta, LC'deki daha iyi sağlamlık ve daha büyük numune enjeksiyon hacimleri, CE'ye göre güçlü avantajlar sağlar. Pestisit kalıntı analizinde, analitik prosedürler genellikle en etkili şekilde Gaz Kromatografisi (GC) veya Sıvı Kromatografisi (LC) (genellikle ters faz) ile analiz edilen pestisit gruplarına ayrılır (Menzinger ve ark., 2000).

Çok sınıflı, çok boyutlu yöntemlerde, daha iyi ayırmalar sağladığından, tipik olarak daha düşük saptama limitlerine sahip olduğundan ve daha çeşitli detektörlere sahip olduğundan, kapiler sütunlu GC genellikle tercih edilir. Bu nedenle, LC genellikle iyonik,

termal olarak kararsız ve daha az uçucu pestisitler için ayrılmıştır. LC'de daha az sayıda teorik ayırma plakası ve polariteye dayalı ayırma modu nedeniyle, LC yöntemleri tipik olarak, tek bir yöntemde mümkün olan daha çeşitli analitler yerine tek bir pestisit sınıfı için tasarlanmıştır. Ayrılma büyük ölçüde oynaklığın bir fonksiyonudur. Bununla birlikte, LC / MS-MS cihazlarındaki son gelişmeler nedeniyle, LC muhtemelen pestisitlerin çoğu için birincil yaklaşım haline gelecektir ve GC, esas olarak termal olarak kararlı, polar olmayan ve yarı uçucu pestisitler için kullanılmaktadır.

LC ve GC şu anda mevcut en iyi analitik ayırma yaklaşımlarıdır. Bununla birlikte, bu kromatografik yöntemleri ideal akılda tutarak değerlendirmek gerekirse, analiz süreleri çok uzundur; ekstraktların enjeksiyonu sırayla numune verimini azaltır; tüm analitler tek bir yöntemle izlenemez; Sağlamlığı iyileştirmek ve matris müdahalelerini önlemek için genellikle temizleme gereklidir; aletler yeterince küçük veya taşınabilir değildir; örnek kapasitesi düşük ve aletlerin, kolonların ve bakımın maliyetleri yüksektir. Literatür araştırması, gaz kromatografisinin organofosforlu pestisitlerin (OOP) analizi için en yaygın kullanılan teknik olmuştur.

1.11.1 Meyve ve sebzelerde pestisit kalıntılarının analizleri için kullanılan teknikler

Meyve ve sebzelerde pestisit kalıntılarının analizleri için aşağıdaki teknikler sıklıkla kullanılmaktadır (Sharmaa ve ark., 2010).

1. Gaz kromatografisi (GC)
2. Gaz kromatografisi - kütle spektrometrisi (GC – MS)
 - Düşük basınçlı gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (LP-GC-MS)
3. Sıvı kromatografi (LC)
 - Sıvı kromatografi - kütle spektrometresi (LC-MS)
4. Gaz sıvı kromatografisi (GLC).
5. Kemilüminesans yöntemi (CL)

Herhangi bir metodolojiyi seçmenin ana kriteri, analitik yöntemin hızlı, kolay, ucuz ve farklı matrisler için uygulanabilir olmasıdır. Son yıllarda, gaz kromatografisi (GC), gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS), gaz kromatografisi-iyon tuzağı kütle spektrometresi (GC-ITMS) ve gaz kromatografisi-tandem kütle spektrometrisi (GC-MS/ MS), MS'nin yüksek ayırma gücü, seçiciliği ve tanımlama yetenekleri nedeniyle pestisitlerin izlenmesi alanında efsanevi bir ilerleme kaydetmiştir. Elektron

yakalama dedektörü (ECD) , azot fosfor dedektörü (NPD), alev iyonizasyon dedektörü (FID) gibi GC ile birleştirilmiş çeşitli hassas dedektörler, darbeli alev fotometrik dedektörü (GC-PFPD), alev fotometrik dedektörü (FPD) , farklı matrislerde pestisit kalıntılarının izlenmesinin tespit ve kantifikasyon prosedürlerini geliştirdi.

GC-MS yöntemlerinin yanı sıra, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), sıvı kromatografi-kütle spektrometresi (LC-MS), sıvı kromatografisi-tandem kütle spektrometresi (LC-MS/MS) ve düşük basınçlı gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (LP-GC/MS) kullanılmaktadır (Fong ve ark., 1999).

1.12. Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri

Türk Gıda kodeksi pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri aşağıdaki Tablo 1.1.'de verilmiştir.

Tablo 1. 1. Türk Gıda kodeksi pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri

Etken madde	MRL (ng/kg)	MRL (mg/kg)
Bupirimate	50	0,05
Dinoseb	10	0,01
Diazinon	10	0,01
Diclofop-methyl	50	0,05
Pirimiphos-methyl	10	0,01
Pyridaphention	10	0,01
Pyrimethanil	2000	2

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Cutillas ve ark. (2019), süperkritik akışkan kromatografisi (SFC) ile kurutulmuş baharatlardaki 162 pestisit analizini yapmıştır. Kütle spektrometrisine birleştirilmiş süper kritik akışkan kromatografisi karmaşık matrislerdeki böcek ilaçlarının analizinde önemli faydalar sağladığını göstermiştir. Bu teknik, kırmızı biber ve karabiberde incelenen 162 pestisit çoğunda yüksek bir hassasiyet ve düşük bir iyon supresyonu sağlamıştır. Değerlendirme için seçilen örnekler, karmaşık kurutulmuş baharatları temsil eden kırmızı biber ve karabiberdi. Bu tekniğin değerlendirmesini gerçekleştirmek için, boş numuneler iki konsantrasyon seviyesinde (50 ve 200 mg/kg) 162 pestisit içeren bir çözelti ile takviye edilmiştir. Değiştirilmiş QuEChERS yöntemi sırasında, EMR sorbent, temizleme aşamasında dağıtıcı SPE olarak kullanılmış. Numuneler, tandem kütle spektrometrisine bağlanmış süperkritik akışkan kromatografisiyle analiz edilmiş. Yöntem, farklı ülkelerden gelen 47 gerçek baharat örneğini analiz etmek için kullanılmış. Bu tespit edilen pestisitlerin bazıları Avrupa Birliği'nde onaylanmamıştır.

Song ve ark. (2019), Çok pestisit kalıntılarını belirlemek için hızlı, kolay, etkili, sağlam ve güvenli (QuEChERS) ekstraksiyon yaklaşımı ile birleştirilen yeni bir hızlı tek adımlı temizleme yöntemi geliştirilmiştir. Tek adımlı QuEChERS (sin-QuEChERS) temizleme prosedürü için, hedef olmayan maddeleri çıkarmak için bir ekstraksiyon santrifüj tüpü içine belirli bir kartuş takılmış. Biber, acı biber ve acı biber sosu içindeki 47 temsili pestisit üzerine LC-MS / MS ve GC-MS / MS tespitiyle yöntem validasyonu yapılmış. İki pestisit seviyesindeki çoğu pestisit tatmin edici geri kazanımları, % 17'den daha düşük nispi standart sapmalar (RSD'ler $n = 5$) ile % 70-120 aralığında tespit edilmiştir. 47 pestisit için miktar tayini (LOQ), üç matriste 0,01 mg / kg idi. Piyasadaki çok artıkları izlemek için Sin-QuEChERS yöntemi başarıyla uygulanmıştır.

Golge ve ark. (2018), Türkiye'de satılan yeşilbiber ve salatalıkta 170 pestisit kalıntısı seviyesini araştırmışlar. Seçilen pestisitlerin tüketici risk değerlendirmesinin sonucunu da içermektedir. Toplamda, 725 sebze örneği, tandem kütle spektrometrisine (LC-MS / MS) bağlanmış sıvı kromatografi ile 170 ayrı pestisit kalıntısı için analiz edilmiştir. Ölçümlerin limiti (LOQ) 0,003 ile 0,016 mg kg⁻¹ arasında değişmiştir. Geri kazanımlar % 80,5 ile 118,2 arasında değişirken, günler arası % 0,7–19 nispi standart

sapma (RSD) hassasiyetleri bulunmaktadır. Bireysel pestisitler için genişletilmiş ölçüm belirsizliği % 10,4 ile 42,4 arasında değişmiştir. Genel olarak, yeşil biberlerin % 12,9'u ve salatalıkların % 13,5'i en az bir tespit edilebilir kalıntı içerdiği, ancak seviyeler AB yasal sınırlarının altında kalmıştır. Yetişkinler için, yeşil biberlerde ve salatalıklarda tanımlanan pestisitlere ilişkin Tehlike Bölümleri (HQ) sırasıyla % 0,0003 ile 0,0143 ve % 0,0001 ile 0,0103 arasında değişmiştir. Propamocarb ve chlorpyrifos, sırasıyla yeşil biber ve salatalık için tehlike indeksine (HI) katkı yapan en önemli faktörlerdir. Sonuçlar, Türkiye popülasyonu için yeşil biber ve salatalık kalıntılarında kümülatif maruz kalma konusunda endişelenmenin bir nedeni olmadığını göstermiştir.

Lawal ve ark. (2019), sırasıyla Placket-Burman ve Box-Behnken tasarımları kullanılarak çok değişkenli yanıt yüzeyi metodolojisi optimizasyonu, sıvı kromatografi-tandem kütle spektrometresi için önemli faktörlerin taranması ve optimizasyonunda kullanmışlardır. Sonuç olarak, optimize edilmiş cihaz numune hazırlama protokolünü başarıyla geliştirilmiş ve yöntem onaylanmıştır. Bununla birlikte, meyve ve sebze örneklerinde multi-pestisit kalıntılarının belirlenmesi için iyonik sıvı bazlı dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu ile birleştirilmiş modifiye QuEChERS dispersif katı faz ekstraksiyonu kullanılmıştır. Analiz edilen örnekler nefis, çilek, salatalık, armut ve havuçtur. Elde edilen doğrusallık aralığı (5-400 /g/kg) ve regresyon katsayısı (>0,99) bulunmuş. Sonuç olarak, tepki yüzeyi metodolojisi optimize edilmiş alet ve numune işleme teknikleri, çeşitli meyve ve sebzelerde çoklu böcek ilacı kalıntısı tespiti için güvenilir ve kullanışlı olduğu bulunulmuştur.

Goon ve ark. (2018), karabiber, kakule, biber, kişniş, kimyon ve zerdeçal dahil olmak üzere baharat matrislerinde ultra yüksek performanslı sıvı kromatografisi-yüksek çözünürlüklü (Orbitrap) kütle spektrometresi kullanılarak pestisitlerin hedef dışı çoklu analizi için yeni bir tarama ve kantitasyon yöntemini rapor etmişlerdir. Metot, ardışık dokuz taramayı (çözünürlük = 70.000) ve ardışık dokuz parça parçalanma (değişken = 17.500) ile değişken veriden bağımsız edinimi (vDIA) içermektedir. Numuneler QuEChERS yöntemiyle ekstre edilmiş. Kişniş, kimyon, biber ve kakule için, tarama tespit sınırı büyük ölçüde 2 ng / g iken karabiber ve zerdeçal için 5 ng/g bulunmuş. Metot 199 pestisit için nicel olarak doğrulandığında, miktar tayini sınırı (LOQ) çoğunlukla 10 ng / g (karabiber hariç ve LOQ ile zerdeçal = 20 ng /g) geri kazanımlarla % 70-120 arasında ve hassasiyet -RSDs < % 20 olarak bulunmuştur. Ayrıca, metot, spesifik olmayan prekürsör ve ürün iyonlarının doğru kütlelerinin geriye doğru araştırılmasıyla şüpheli hedef olmayan analitlerin tanımlanmasına izin vermiştir. LC-MS / MS ile karşılaştırıldığında, bu Orbitrap-MS yönteminin kantitatif

performansı, % 78-100 arasındaki kalıntı değerlerinde varıldı.

Jang ve ark. (2014), kırmızı biberde bulunan dithianonun HPLC-UV kullanılarak analizi için basit ve hızlı bir yöntem geliştirdiler. Çözücü olarak asidik asetonitril ve sodyum klorür kullanılarak numune ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Ekstrakt daha sonra katı faz ekstraksiyon prosedürü ile saflaştırıldı. Metot standart kalibrasyon kullanılarak doğrulandı. Mükemmel korelasyon katsayıları (r^2) > 0,999 olan lineer bir standart aralığı belirlenmiştir. Tespit ve nicelendirme sınırları sırasıyla 0,01 ve 0,03 mg / kg idi. Geri kazanım, kırmızı biber örneklerinin üç kopya ile iki farklı konsantrasyonda (0,3 ve 1,5 mg / kg) eklenmesiyle değerlendirildi. Tutarlı bir iyileşme, tekrarlanabilirlik için SANCO kurallarına göre ve denemenin 3 günü (gün içi ve günler arası) < 4 olan göreceli standart sapmaya dayanarak (% 72,2 ve % 79,1) tespit edildi. Yöntem, dağılma ve hasat öncesi kalıntı aralığının (PHRL) belirlenmesi için saha örneklerine uygulanmıştır. PHRL eğrisinden, kalan dithianon miktarının 10 günde 8,5 mg / kg'ın altında veya hasattan önceki 7 gün içinde 5,51 mg / kg'ın altında olması durumunda, dithianon kalıntısının hasat sırasında MRL'nin altında olacağı tahmin edilebilir. Alan numunelerindeki kalıntı seviyeleri, negatif elektron sprey iyonlaştırma modunda LC-MS/MS kullanılarak doğrulandı.

Lee ve ark. (2014), çevresel numunelerde (toprak ve su) ve çeşitli ekinlerde elma, mandalina, kimchi lahanası, yeşil biber, patates ve soya fasulyede, cyazofamid ve metabolit, 4-kloro-5-ptolilimidazol-2-karbonitril (CCIM) analizi için hızlı ve sağlam bir LC-MS/MS yöntemi geliştirdiler. Bu bileşikler, LC-MS /MS üzerinde elektrosprey iyonlaşması (pozitif mod) ile seçilmiş reaksiyon izleme ile analiz edildi. Nicelleştirme metodu limiti 2 ng g⁻¹ (cyazofamid) ve 5 ng g⁻¹ olarak seçilmiş. Toprak / mahsul numuneleri için (CCIM), 0,02 ng mL⁻¹ (cyazofamid) ve su numuneleri için 0,05 ng mL⁻¹ (CCIM) elde edildi. Matris etkisi (%) örnek matrislere bağlı olarak farklıydı. Geri kazanım testlerinde, toprak / mahsul numuneleri QuEChERS yöntemiyle muamele edildi ve su numuneleri diklorometan ile ekstre edildi. Hedef analitlerin çevre ve mahsul numunelerindeki geri kazanımları, cyazofamid için % 80,2 – 105,1 ve % 75,1 - % 99,1, CCIM (varyasyon katsayıları; % B16,4) olarak belirlenmiştir.

Kasiotis ve ark. (2017), bir SC insektisit (aktif madde (a.s.) tebufenozid ile) ve bir EC fungusidinin (a.s. bupirimate) sprey uygulamasının ardından, sera biber ve domates içinde Yunanistan'ın Girit adasındaki yerinden bırakılabilir bir yaprak artıkları çalışması yapılmıştır. Ayrıca, işçinin işlenmiş mahsullerin yeniden girmesinin bir sonucu olarak pestisitlere maruz kalmasının değerlendirilmesi için, bağlama veya budama işleri

sırasında işçi özelliğine maruz kalma çalışması yapıldı, bu da belirli görevler için transfer katsayısı değerlerinin belirlenmesine izin verdi.

Yogendrarajah ve ark. (2013), çoklu pigmentli ve kompleks baharat matrikslerinde, örneğin kırmızı biber (*Capsicum annum ssp*), siyah ve beyaz biber (*Piper nigrumssp.*) için QuEChERS (hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli) bazlı bir ekstraksiyon prosedürü kullanılarak çoklu mikotoksinlerin belirlenmesi için güvenilir ve hızlı bir yöntem geliştirilmiştir. Kimyasal olarak çeşitlendirilmiş 17 mikotoksinin nicelemesi ve doğrulanması için yüksek performanslı sıvı kromatografisi tandem kütle spektrometresi (HPLC-MS / MS) kullanılmıştır. Daha iyi geri kazanımlar elde etmek için farklı ekstraksiyon prosedürleri incelenmiş ve optimize edilmiştir. Dispersif-katı faz ekstraksiyonunun kullanımı hariç, mikotoksinler, hidratlanmış baharatlardan, asitleştirilmiş asetonitril (% 1 formik asit) kullanılarak ekstre edilmiştir. Tüm mikotoksinleri 20 dakikalık tek bir çalışma zamanında eşzamanlı olarak tespit etmek için uygulanmıştır. Analit başına en az iki bol miktarda fragman iyonu seçilerek çoklu reaksiyon izleme modu uygulanmıştır. Elde edilen tespit katsayıları 0,9844-0,9997'dir. Geri kazanımlar (% 75 ile % 117 arasında değişen), Avrupa Komisyonu tarafından istenen performans kriterlerine uygun olarak gerçekleştirildi. Gün içi tekrarlanabilirlik mikotoksinlerin çoğu için % 4 ile % 22 arasında değişmiştir. Ölçüm limiti 2,3 ile 146 g kg⁻¹ arasında değişmiştir. Doğrulanmış yöntem nihayet her baharat matrisinin on tanesinde mikotoksinleri taramak için uygulanmıştır.

Tespit edilen analitler arasında aflatoksinler, okratoksin, fumonisin, sterigmatosistin ve sitrinin vardı. 2002/657 / EC sayılı Komisyon Kararına göre doğrulama amacıyla kullanılacak yöntemin potansiyeli değerlendirilmiştir.

Do ve ark. (2015), DuPont Corporation tarafından geliştirilen anantranilik diamid bir insektisit olan Cyantraniliprole, 2012 yılında Kore Cumhuriyeti'nde tescil edildiğini rapor etmiştir. Çok çeşitli Lepidopera, Coleoptera, Diptera ve Isoptera'da olağanüstü böcek öldürücü aktivite sunmaktadır. Maksimum kalıntı limitleri biber, şeftali, elma, tatlı biber, kuru soğan vb. (0,2 ~ 2,0 mg / kg) olarak belirlenmiştir. Bu nedenle, gıda güvenliğini sağlamak için tarımsal ürünlerdeki cyantraniliprole tortusunun belirlenmesi için analitik bir yöntem geliştirilmiştir. Önceki çalışmalarda, kuru soğan, sülfür organik bileşiklerle temsili bir bitki olan allium türlerinde yer alan sebzeler arasındaydı. Bu çalışmada, pestisit kalıntı analizi sırasında allium türlerinin test çözeltisinden kükürt bileşiklerinin elimine edilmesi için analitik metot geliştirilmiş ve değerlendirilmiştir. Enzim allinazın etkisiz hale getirilmesi ve kükürt bileşikleri üretilmesi için, enzim

aktivitesinin azaltılmasıyla pH 10 baz durumunda numune ekstraksiyonu yapılmıştır. Geliştirilen yöntemin geri kazanımları % 81,9 ile % 83,2 arasında değişmiştir ve bağlı standart sapmalar % 10'dan daha az olmuştur. Bu nedenle, sonuçlara dayanarak, bu çalışmada geliştirilen yöntem, cyantraniliprol tayininde kullanım için doğru ve uygundur. Tarım ürünlerinde cyantraniliprole kalıntılarının güvenliğini yönetmek için resmi yöntem olarak kullanılacaktır.

Zhang ve ark. (2014), sebze ve meyvelerdeki mandipropamid tayini için etkili bir enantiyoselektif yöntem, MS / MS ile birleştirilmiş LC yöntemi geliştirmişlerdir. Numunelerdeki mandipropamid kalıntıları (patates, biber, üzüm ve karpuz) % 1 asetik asit içeren asetonitril ile ekstre edilmiştir. Bir kısım, birincil ve ikincil amin ve C18 sorbent ile temizlenmiştir. Mandipropamid enantiyomerlerinin < 4 dakika içinde tam enantiyos ayrılması, mobil faz olarak % 0,1 formik asit / % 0,1 sulu formik asit çözeltisi (85:15) ile metanol kullanılarak 25 ° C'de bir Lux Selüloz-2 kolonunda elde edilmiştir. Standart çözelti ve numune matris kalibrasyon eğrilerindeki her enantiyomer için 0.5-250 g / L konsantrasyon aralığında iyi doğrusallık elde edilmiştir. Matris eşleşmeli standart kalibrasyon eğrileri kullanılarak miktar belirleme yapılmıştır. Gün içi ortalama geri kazanımlar, gün içi tekrarlanabilirlik ve gün içi yeniden üretilebilirlik sırasıyla % 76,4 ile 97,1, % 3,4 ile 9,4 ve % 3,5 ile 11,4 arasında değişmiştir. Sebze ve meyvelerdeki mandipropamid enantiyomerlerinin miktar tayini sınırları 1 g / kg idi. Ayrıca, mandipropamid enantiyomerlerin mutlak konfigürasyonu, deneysel ve öngörülen elektronik dairesel dikroizm spektrumlarının kombinasyonu ile belirlenmiş ve ilk sıyrılan enantiyomer, beş kiral kolon üzerinde (R) -mandipropamid olarak doğrulanmıştır.

Shim ve ark. (2011), tarafından yapılan çalışmada Fenhexamid (% 25, SC), 20 g / 20 L su önerilen doz oranında, sera koşulları altında yetiştirilen biber meyvelerine püskürtülmüştür. Meyve örnekleri rastgele 0 (uygulamadan 2 saat sonra), uygulamadan 1, 2, 4, 6, 8, 11 ve 14 gün sonra toplanmıştır. Numuneler asetonitril ile ekstre edildi, su ile ayrılmış, bir temizleme prosedüründen geçirilmiş ve HPLC ile analiz edilmiştir. Kalıntılar pozitif-iyon elektrosprey iyonizasyon (ESI +) modunda LC-tandem kütle spektrometresi (LC-MS / MS) ile doğrulanmıştır.

Biber meyvelerinde fenheksamidin kaybolma oranı, yarı ömrü 4,7 gün olan birinci mertebe kinetik ($r^2 = 0,992$) olarak tanımlanmıştır. Mantar ilacı kalıntılarının, tahmini maksimum kalıntı limitlerine (MRL=5 mg/kg) bağlı olarak düşme modeline dayanarak, önerilen dozajda biberler için 1 günlük bir güvenlik öncesi hasat aralığı

önerilmiştir.

Lee ve ark. (2012), çeşitli mahsullerde fungusit cyazofamid için kesin bir tek tortu analitik metodu geliştirilmiştir. Temsili ürünler olarak elma, mandalina, Kore lahanası, yeşil biber, patates ve soya fasulyesi seçildi ve temizleme sistemi, ayırma çözücüsü ve özütleme çözücüsü optimize edilmiştir. Cyazofamid kantitatif sınırı (LOQ) 2 ng idi ($S / N > 10$) ve küçük değişkenlik katsayısı ile iyi tekrarlanabilirlik gözlenmiştir ($< \% 4$). 1.000 ile katsayıları arasında 0.05 - 20 mg / kg cyazofamid standart çözeltileri arasında mükemmel doğrusallık elde edilmiştir. Nicelleştirme metodu limiti (MLOQ) 0,02 mg / kg idi. Geri kazanım testleri için, mahsul numuneleri toplanmış ve üç zenginleştirme seviyesinde (MLOQ, 10 MLOQ ve 100 MLOQ) cyazofamid standart çözeltisi ile takviye edilmiştir. Ve sonra bunlar aseton ile ekstre edilmiş, konsantre edilmiş ve diklorometan ile bölümlenmiştir. Daha sonra özler tekrar konsantre edilmiş ve HPLC ile konsantrasyon ve analizden önce Florisil® kolonundan etil asetat: n-heksan (30:70, hac / hac) ile temizlenmiştir. KFDA kriterlerini karşılayan numune tipine bakılmaksızın % 10'dan daha az değişkenlik katsayısı ile % 75,3'ten % 98,5'e kadar iyi geri kazanımlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar LC-MS / MS ile teyit edilmiştir. Bu çalışmada oluşturulan yöntem, cyazofamidin kalıntı analizi için resmi ve genel bir yöntem olarak mahsullerin çoğuna uygulanabilir.

Lee ve ark. (2013), herbisit klorpropham için çeşitli mahsullerde tek bir artık analitik yöntem geliştirilmiştir. Temsili ürünler olarak kahverengi pirinç, elma, mandalina, Kimchi lahanası, yeşil biber, patates ve soya fasulyesi seçildi ve temizleme sistemi, ayırma çözücüsü ve özütleme çözücüsü optimize edilmiştir. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) için, su ve asetonitril elüsyon çözücülerinde C18 kolonu kullanılmıştır.

Klorpropham miktar tayini (LOQ) 2 ng idi ($S / N > 20$) ve mükemmel doğrusallık ($R^2 = 1.000$) elde edilmiştir. Nicelleştirme metodu limiti (MLOQ) 0,02 mg / kg idi. Geri kazanım testleri için, mahsul numuneleri topraklandı ve üç güçlendirme seviyesinde (MLOQ, 10 MLOQ ve 100 MLOQ) klorpropham standart çözeltisiyle güçlendirilmiştir.

Sonra bunlar asetonitril ile ekstre edildi, konsantre edildi ve n-heksan ile ayrıldı. Daha sonra n-heksan katmanı konsantre edildi, HPLC ile konsantre edilmeden ve analiz edilmeden önce etil asetat: n-heksan (5:95) ile Florisil® kolonundan temizlendi. Kore Gıda ve İlaç İdaresi kriterlerini karşılayan numune türünden bağımsız olarak, % 10'dan daha az değişkenlik katsayısı ile % 76,8'den % 107,9'a kadar iyi geri kazanımlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar, sıvı kromatografi-kütle spektrometresi (LC-MS) ile

doğrulanmıştır. Bu çalışmada oluşturulan yöntem, klorpropham kalıntısının analizinde resmi ve genel bir yöntem olarak mahsullerin çoğuna uygulanabilir olduğu belirlenmiştir.

Shim ve ark. (2010), istenmeyen geniş yapraklı yabancı otların kontrolü için oksin benzeri aktiviteye sahip 2,4-D, dicamba ve 4-CPA yoğun olarak kullanılmıştır. Çin lahanası, elma ve biber meyvelerinde (yağsız temsili numuneler) ve kahverengi pirinç ve soya fasulyesinde (temsili yağ numuneleri) sıvı-sıvı bölümlenme ve kolon kullanılarak eşzamanlı analiz için UVD ile birleştirilmiş HPLC'yi içeren analitik bir yöntem geliştirilmiştir.

Kalıntılar, iyon elektrosprey iyonizasyon (ESI) modunda tandem kütle spektrometresi (MS / MS) ile doğrulandı. Standart eğriler, 0,9999 (r²) 'den fazla belirgin bir doğrusallık ile gösterildiği gibi, test edilen konsantrasyonların aralığında (0,25-10 mg / mL) doğrulandı. Ortalama geri kazanımlar (ortalama n = 3) Çin lahanasında 94,30 ile 102,63, elmada 94,76 ile 108,47, biberde 97,52 ile 102,27, kahverengi pirinçte 76,19 ile 101,90 ve soya fasulyesinde 74,60 ile 107,39 arasında değişmiştir. Göreceli standart sapmalar (RSD'ler) tüm test edilen matrislerde < % 9 idi. Tespit ve kantitatif sınırları sırasıyla 0,006 ve 0,02 mg / kg idi. Yerel pazarlardan satın alınan örnekler, burada geliştirilen yöntemlerin uygulanabilirliğini değerlendirmek için analiz edildi. 2,4-D tortusunun konsantrasyonu, soya fasulyesi numunesinde 0,102 mg / kg'da ölçülmüştür.

Romero-González ve ark. (2014), sebze ve meyvelerde çoğunlukla organik tarımda uygulanan 14 biyopestisit ve piporonil bütoksitin (PBO) belirlenmesi için bir yöntem geliştirilmişlerdir. Ekstraksiyon Hızlı, Kolay, Ucuz, Etkili, Sağlam ve Güvenli yöntem kullanılarak yapıldı ve tespit 9 dakika içinde ultra performanslı LC / MS / MS ile yapılmıştır. Birkaç farklı gıda ürünü, salatalık, domates, biber (yüksek su içeriği) ve çilek ve portakal (yüksek asit ve su içeriği) gibi temsili matrisler olarak değerlendirilmiştir. Biyopestisitler, matris uyumlu kalibrasyon kullanılarak ölçüldü ve optimize edilmiş yöntem, % 70-112, % 71-112 aralığındaki geri kazanımları veren bütün bileşikler için üç konsantrasyon seviyesinde, yani 10, 50 ve 100 ug / kg olarak doğrulandı. RSD'ler < % 28 iken, sırasıyla% ve% 70-109 idi. LOQ'lar tüm biyopestisitler için <3 µg / kg bulunmuştur. Doğrulanmış prosedür, organik tarım ürünleri de dahil olmak üzere sebze ve meyvelerin analizine uygulanmış ; Bir örnekte PBO 8 µg / kg olarak tespit edilmiştir.

Valera-Tarifa ve ark. (2020), Tandem kütle spektrometresine (UHPLC-MS / MS) bağlı ultra performanslı sıvı kromatografisi kullanılarak işlenmiş meyvede 250 pestisit eşzamanlı olarak belirlenmesi için 16 dakikalık güvenilir bir analitik yöntem

geliştirdiler ve SANTE 11813/2017 yönergelerine göre onaylanmış ve ISO 17025'e göre başarıyla akredite edilmiştir. Ekstraksiyon modifiye edilmiş bir QuEChERS yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Pestisitler matriks uyumlu kalibrasyon kullanılarak ölçülmüş ve yöntem bağıl tutma süresi penceresi, doğruluk (6-167 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ve 0,6-16,7 $\mu\text{g kg}^{-1}$, katsayı $R_2 \geq 0,98$), doğruluk (geri kazanım) açısından doğrulanmıştır. Son olarak yöntem, fluopyram, spinosad veya siprodinil (0,006-0,22 mg kg^{-1}) gibi çeşitli pestisit kalıntılarının varlığını saptayarak 103 işlenmiş meyvenin rutin analizine uygulanmıştır.

Saito-Shida ve ark. (2020) tarafından, GC-MS/MS kullanılarak toplam etofumesat (ET) herbisit kalıntısının belirlenmesi için analitik yöntem geliştirilmiştir. ET tortuları, ET, 2-keto-etofumesat (KET) ve açık halka-2-ketoetofumesat (OKET) ve bunun konjugatının bir toplamı olarak analiz edilmiş. Ekstrakte edilen numuneler heksan ve NaOH çözeltisi ile bölünmüştür. ET analizi için, heksan fazı GC-MS/MS analizinden önce bir silika jel kartuşu ile temizlendi. Metabolitlerin analizi için, sulu tabaka konjugatları hidrolize etmek üzere HCl ile ısıtılmış, daha sonra OKET'i KET'e dönüştürmek için asetik anhidrit içinde ısıtılmış ve GC-MS/MS analizinden önce bir silika jel kartuşu ile temizlenmiştir. Yöntem, sarımsak, soğan ve şeker pancarı içinde 0,3 ve 0,01 mg/kg 'da ET, KET ve OKET için valide edilmiştir. Geri kazanımlar % 94-113 olarak belirlenmiştir ve standart sapmalar < % 6 olarak bulunmuştur. Tüm analitler için saptama sınırları 0,0005 mg/kg 'dir. Önerilen yöntem, düzenleyici analiz için uygun olduğu belirlenmiştir.

Cheng ve ark. (2020) tarafından, ortam hazırlığı ve tandem kütle spektrometrik bir yaklaşım, numune hazırlama ve kromatografik ayırma olmadan meyveler ve sebzeler üzerinde çok yönlü pestisitlerin hızla taranması için geliştirilmiştir. Meyve ve sebzeler üzerinde kalan pestisitler, örnek yüzeyi boyunca 2 cm boyunca metalik bir sonda süpürülerek toplanmıştır. Prob üzerinde toplanan analitler desorbe edilmiş ve bir termal desorpsiyon elektrosprey iyonizasyon (TD-ESI) kaynağında iyonize edilmiş, ardından analit iyonları çoklu reaksiyon izleme (MRM) modunda çalıştırılan üçlü dördü kütle analiz cihazı (QqQ) ile tespit edilmiştir. Bu TDESI / MS / MS yaklaşımıyla, 308 pestisit izlenmiş, burada 15 pestisit standardı içeren bir karışım, bu yaklaşımın multiresidue pestisitleri tarama yeteneğini göstermek için başarıyla tanımlanmıştır. Yaklaşım, bir benthiazol standart çözeltisinin analizinden makul saptama limitlerine (<50 ppb) ve tekrarlanabilirliğe (RSD: % 8,43, n = 9) sahip olduğu belirlenmiştir. Domates ve biber içeren gerçek numuneler bu TD-ESI/MS/MS yaklaşımı kullanılarak analiz edilmiştir.

TD-ESI/MS/MS analizinden sonra, aynı numunelerden elde edilen organik çözücü ekstraktları TD-ESI/MS/MS'ye, gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC-MS) tabii tutulmuş ve validasyon için sıvı kromatografisi ve tandem kütle spektrometresi (LC-MS/MS) analizleri yapılmıştır.

Ramadan ve ark. (2020) tarafından, Suudi Arabistan'ın Asir bölgesinden gelen 10 farklı sebze ürünündeki pestisit kalıntıları belirlenmiştir. Mart 2018 ve Eylül 2018 arasında süpermarketlerden toplanan 211 sebze örneğini, ultra yüksek performanslı sıvı kromatografisi-tandem kütle spektrometresi (UHPLC-MS/MS) ve gaz kromatografisi-tandem kütle spektrometresi (GC) kullanarak toplam 80 farklı pestisit için değerlendirilmiştir. Çoklu kalıntı yöntemiyle (QuEChERS yöntemi) ekstraksiyondan sonra gaz kromatografisi-tandem kütle spektrometresi (GC-MS/MS) ile analiz yapılmıştır.

Sonuçlar, her hammadedeki her böcek ilacı için Avrupa düzenlemeleri tarafından sağlanan maksimum kalıntı limitine (MRL) göre değerlendirilmiştir. Tüm marul, karnabahar ve havuç örneklerinde pestisit kalıntısı bulunmadığı belirlenmiştir. Toplam 145 numune (% 68,7) MRL'lerde veya altında saptanabilir pestisit kalıntıları ve 44 numune (% 20,9) MRL'lerin üzerinde saptanabilir böcek ilacı kalıntıları içermiştir. MRL değerleri en çok acı biber (14 örnek) ve salatalıkta (10 örnek) aşılmıştır. Metolil, imidakloprid, metalaktil ve siprokonazol en sık saptanan pestisitler olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonuçlarına dayanarak, tüketicilerin sağlığını geliştirmek ve sürdürülebilir tarım sistemlerine ulaşmak için sebzelerdeki pestisit kalıntılarının izlenmesi için devlet destekli bir programın kurulmasını önermektedir.

Goon ve ark. (2020), pestisit kalıntıları ticari uyum için baharatlarda rutin olarak test edilmiştir. Bu, gıda test laboratuvarları için büyük bir numune yükü ile sonuçlanır ve numune hazırlamada otomasyon gerektirir. Mini-katı faz ekstraksiyon (mini-SPE) tekniği ile otomatik numune temizliği kullanılarak meyvelerdeki pestisitlerin analizi için bir yöntem olmasına rağmen, baharatlar üzerinde bugüne kadar herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışma, biber tozu, zerdeçal, karabiber, kimyon, kişniş ve kakule gibi çeşitli baharatlarda mini-SPE tekniği kullanılarak otomatik bir örnek temizleme yöntemi geliştirmeyi amaçlamaktadır. Bu otomatik numune hazırlama iş akışı, bir X-Y-Z enstrüman otomatik örnekleyicisini ve temizleme sorbentlerini içeren bir dizi mini SPE kartuşunu içermektedir. Baharat numuneleri asetonitril ile ekstre edildi ve ekstrakt GC tandem MS tarafından analiz edilmeden önce otomatik mini-SPE temizliği için bir otomatik örnekleme şişesine konulmuştur. Verimli bir temizlik için üç farklı sorbent

kompozisyonu, çeşitli otomatik iş akışlarıyla karşılaştırılmıştır. Nispeten basit matrisler (örn. Kişniş, kimyon ve kakule) için, hedef pestisitlerin LOQ değeri kabul edilebilir geri kazanım ve hassasiyetle 10 ng/g olarak belirlendi. Yöntem, nispeten karmaşık matrislerdeki bileşiklerin (örn., Zerdeçal, biber tozu ve karabiber) yaklaşık % 77'si için 10 ng / g'lık bir LOQ sağladı. Bileşiklerin geri kalanı, 20 ng / g ve daha yüksek seviyelerde tatmin edici geri kazanımlara sahip olduğu tespit edilmiştir. Zaman etkinliği ve etkin analitik performansı göz önüne alındığında, bu yöntem ticari gıda test laboratuvarlarında çok sayıda numunenin zamana bağlı analizi için benimsenebilir. Çalışma, bir dizi baharat matrisindeki pestisitlerin çoklu analiz analizinde otomatik mini SPE temizlemesinin etkinliğini açıklamaktadır. Yöntem, hassasiyet ve yöntem performansının düzenleyici gerekliliklerine uygun olarak yüksek verimli kalıntı analizini kolaylaştırır.

Gao ve ark. (2019), ultra-performans sıvı kromatografisi-tandem kütle spektrometresi ile birleştirilmiş modifiye QuEChERS ön muamelesi kullanılarak, praklostrobin, pikoksstrobin ve metaboliti BF-500-3 kalıntısını eş zamanlı olarak analiz etmek için yeni, yüksek verimli ve hassas bir yöntem belirlenmiştir. QuEChERS prosedürünün temizleme adımları, kemometrik aletler kullanılarak optimize edilmiştir. Kademeli regresyon ve yüzey tepkisi modelleri, optimal sorbent karışımlarının piraklostrobin ve pikoksistrobin için 40 mg nano-zirkonya + 10 mg C18 ve BF-500-3 için 30 mg nano-zirkonya + 20 mg C18 olduğunu göstermiştir. Optimize edilmiş saflaştırma prosedürleri, test edilen tüm fungusitler için % 91 ile % 107 arasında oranlarda ve % 3,7 ile % 9,6 arasında nispi standart sapmalarda tatmin edici geri kazanımlar sağladı. Tespit ve miktar belirleme sınırları 0,0360-0,272 µg / kg ve 0,120-0,910 µg /kg arasında olduğu tespit edilmiştir. Bu yöntemle dayanarak, pyraclostrobin'in dağıtılması, karabiber meyvesindeki pikoksistrobin ve metaboliti tarla koşulları altında belirlenmiştir. Pyraclostrobin ve picoxystrobin, 2016 ve 2017 yıllarında sırasıyla 5,53–7,02 ve 5,97-7,82 gün ve 5,09 ve 5,68 gün yarılanma ömürleri ile hızla bozulmuştur. BF-500-3'ün kalıntı seviyeleri önce arttı ve sonra azalmıştır. Tüm fungusitlerin terminal kalıntıları maksimum kalıntı limitlerinin (MRL) altındaydı. Bu araştırma sadece pyraclostrobin ve picoxystrobin'in tarımda makul kullanımı için rehberlik sağlamakla kalmaz, aynı zamanda Çin hükümetine biberde pyraclostrobin için MRL kurması için bir referans vermektedir.

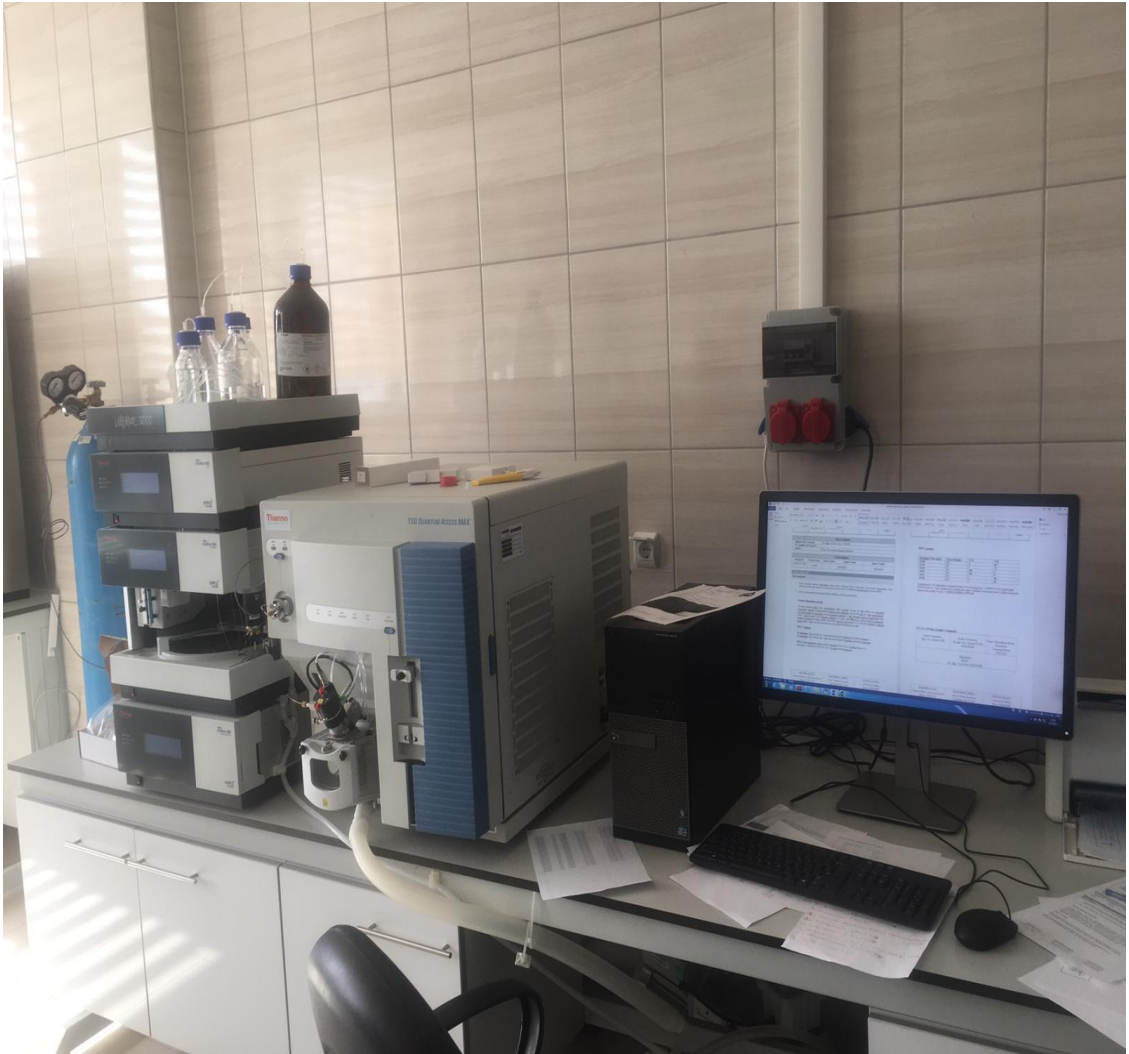
Liu ve ark. (2016), yeşil, kırmızı ve susuz kırmızı biberlerde 29 pestisit kalıntısını belirlemek için kütle spektrometresi ile gaz kromatografisi ile birleştirilmiş modifiye edilmiş hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli (QuEChERS) bir yöntemin

geliştirilmesi ve kullanımını açıklamaktadır. Pestisitlerin asetonitril (% 1 asetik asit) ile ekstrakte edilerek, sodyum klorür ile yıkandı ve aseton içinde birincil sekonder amino ve oktadesil silan ile saflaştırıldı. QuEChERS ekstraksiyon koşulları optimize edildi ve geri kazanımları etkileyebilecek matris etkileri matris uyumlu kalibrasyon eğrileri kullanılarak değerlendirildi ve minimize edildi. Optimize edilmiş koşullar altında, 29 pestisit için kalibrasyon eğrileri, $R^2 > 0,998$ tayin katsayısı ile 0,1-10 µg/mL konsantrasyon aralığında iyi doğrusallık göstermiştir. 29 pestisit miktar tayini sınırları yeşil biber için 0,006-0,06 mg / kg, kırmızı biber için 0,005-0,039 mg/kg ve susuz kırmızı biber için 0,014-0,25 mg/kg olarak belirlendi. Bu değerler, önerilen yasal maksimum kalıntı limitlerinin altındadır. Ortalama geri kazanım % 70,1 ile 110 arasında değişiyordu ve nispi standart sapmalar < % 13 olarak tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntem ticari numunelere başarıyla uygulanmıştır. Bazı numunelerin, yasal sınırların altında olan 29 pestisidi içerdiği bulunmuştur.

3.MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Cihazlar

Numunelerdeki pestisit düzeyleri Thermo Scientific marka Ultimate 3000 model HPLC cihazı ile yapılmıştır. Cihaza ait görünüm Şekil 3.1 de verilmiştir. Numunelerin tartımları Radwag marka As 220.R2 modeli cihazı ile yapılmıştır. Cihaza ait görünüm Şekil 3.2 de verilmiştir. Çalkalamalı su banyosu GFL marka 1083 modeli ile yapılmıştır. Cihaza ait görünüm Şekil 3.3 de verilmiştir. Santrifüj işlemi ise Thermo Scientific marka Megafuge 16R modeli ile yapılmıştır. Cihaza ait görünüm Şekil 3.4 de verilmiştir.



Şekil 3. 1 HPLC cihazı



Şekil 3. 2. Terazi



Şekil 3. 3. Çalkalamalı su banyosu



Şekil 3. 4. Santrifüj

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Pestisit analizleri için kullanılan kimyasallar saflık derecesi % 99,9 Sigma-Aldrich markalı metanol, saflık derecesi % 98,0 Sigma-Aldrich markalı formik asit, saflık derecesi % 99,0 Sigma-Aldrich markalı ammonyum format, Ultra safsu, saflık derecesi % 99,9 Carlo-Erba markalı HPLC gradient asetonitril, saflık derecesi % 99,9 Carlo-Erba markalı asetik asit, % 98'lik saflık derecesine sahip Sigma-Aldrich markalı pirimiphos-methyl, dinoseb, pyrimethanil, diazinon, diclofop-methyl, bupirimate, pyridaphention, pestisitler standart çözeltileri olarak kullanılmıştır.

3.3. Analize hazırlık

3.3.1. Numunelerin toplanılması

Toplamda 48 numune çalışılmıştır. Numuneler iki grup şeklinde toplanmıştır. İlk 16 numune Siirt ilindeki Pazar ve manavda rastgele toplanmıştır. İkinci grupta ise 32 numune Siirt, Mardin, Diyarbakır ve Batman ilinden rastgele toplanmıştır.

3.3.2. Numunelerin analize hazırlanması

Her bir biber numunesinden 10 gram numune alındı. Numuneler iyice öğütüldükten sonra, üzerine 10 mL %1'lik asetik asit asetonitril içerisinde, yaklaşık 10 dakika otomatik çalkalayıcıda çalkalandı. Sonra 3500 rpm'de 5 dakika santrifüjlendikten sonra sıvı kısmı başka bir tüpe alındı, bu sıvı kısmından yaklaşık 0,3 mL alınarak SPE kolununa (supelco SupelClean Ultra 2400 3mL'lik tüpten) yüklendi ve 8 mL 2 mM amonyum format (80:20 Asetonitril-metanol içerisinde) ile elüve edildi. Elde edilen elüvent vialerle alındı ve LC-MS/MS cihazına verilerek analiz edildi.

3.3.3. HPLC analiz koşulları

Biberlerdeki pestisit miktarlarının tayini Thermo marka Hypersil GOLD model HPLC cihazı ile yapılmıştır. HPLC analiz koşulları aşağıda sunulmuştur.

Dedektör : MS/MS

HPLC Kolon : Markası Thermo Scientific Hypersil GOLD, kolon uzunluğu 50 mm, kolon yarıçapı 2.1 mm , Kolon ID 3µm

Hareketli faz : A ve B çözücü

A Çözücüsü: % 0.1 formik asit 5 mM amonyum format, Metanol içerisinde çözülmüş.

B Çözücüsü: % 0.1 formik asit 5 mM amonyum format, Ultra saf su içerisinde çözülmüş.

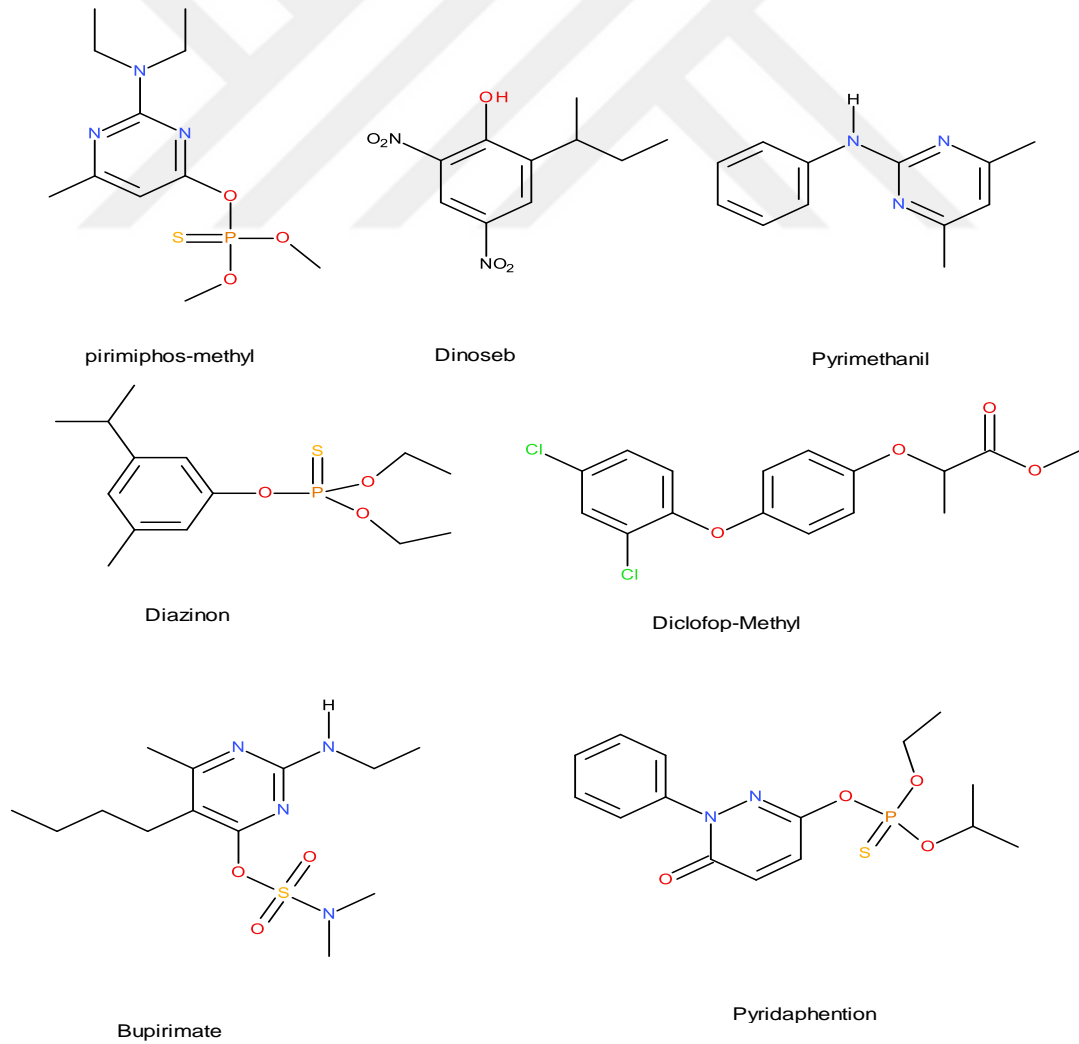
HPLC Gradient metodu aşağıdaki Tablo 3.1’de verilmiştir:

Tablo 3. 1. HPLC Gradient metodu

Retention Time (min)	Flow (ml/min)	% B	%D
0,000	0,3	2	98
0,250	0,3	2	70
35,00	0,3	100	0
40,00	0,3	100	0
40,01	0,3	2	98
45,00	0,3	2	98

3.4. Çalışma Kapsamında Analizleri Yapılan Pestisitlerin Moleköl Yapıları

Bu alışma kapsamında analizleri yapılan pestisitlerin moleköl yapıları Şekil 3.5’te verilmiştir.

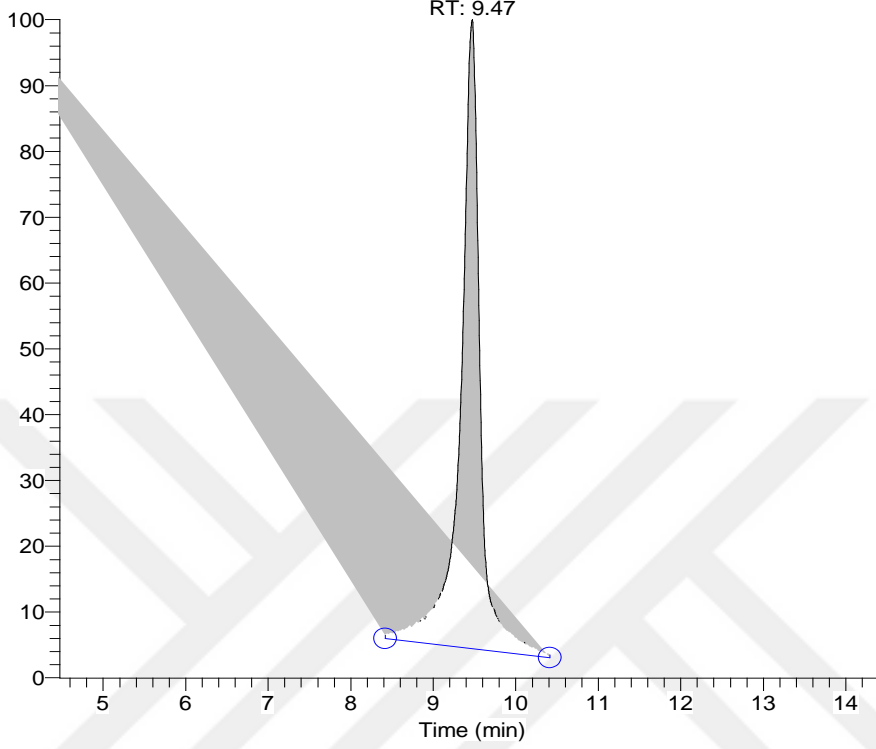


Şekil 3. 5. Pestisitlerin moleköl yapıları

3.5. Çalışma Kapsamında Analizleri Yapılan Pestisitlerin Kromatogram Eğrileri

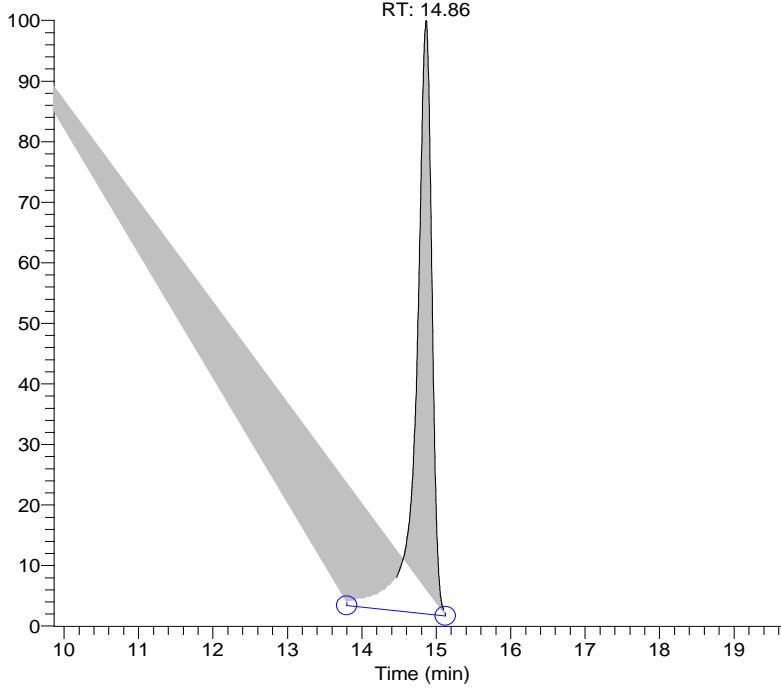
Analizleri yapılan pestisitlerin kromatogramları Şekil 3.7-3.12 'de verilmiştir.

RT: 4.47 - 14.47 SM: 15G



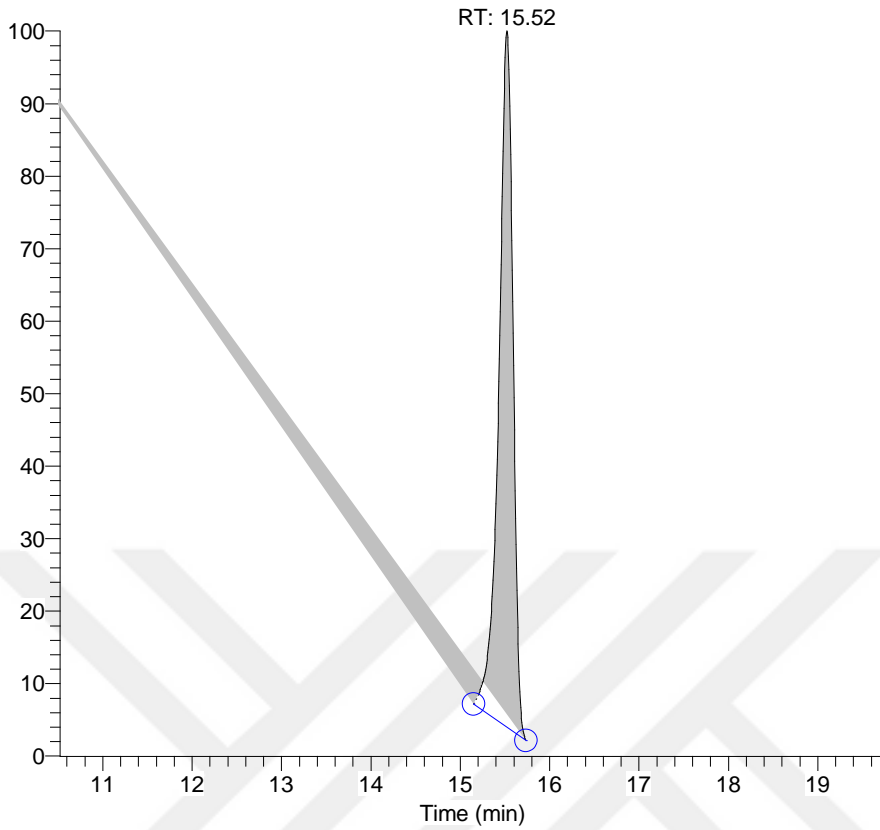
Şekil 3. 6. Pyrimethanil

RT: 9.86 - 19.76 SM: 15G



Şekil 3. 7. Buprimate

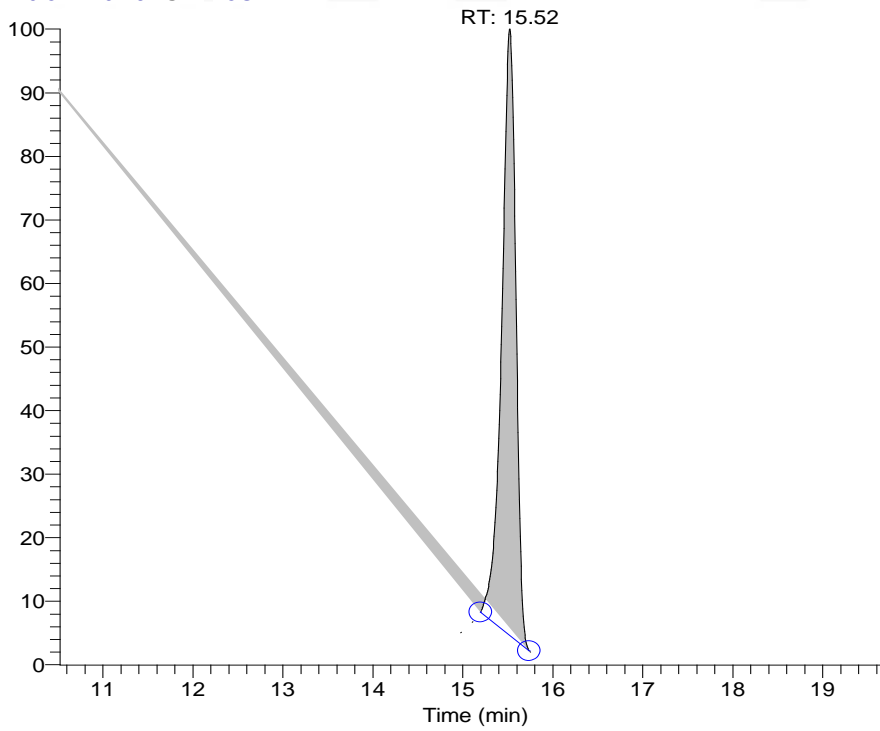
RT: 10.52 - 19.76 SM: 15G



NL:
2.56E7
TIC F: + c ESI
SRM ms2
341.460
[189.289-
189.291] MS
ICIS 400

Şekil 3. 8. Pyridaphention

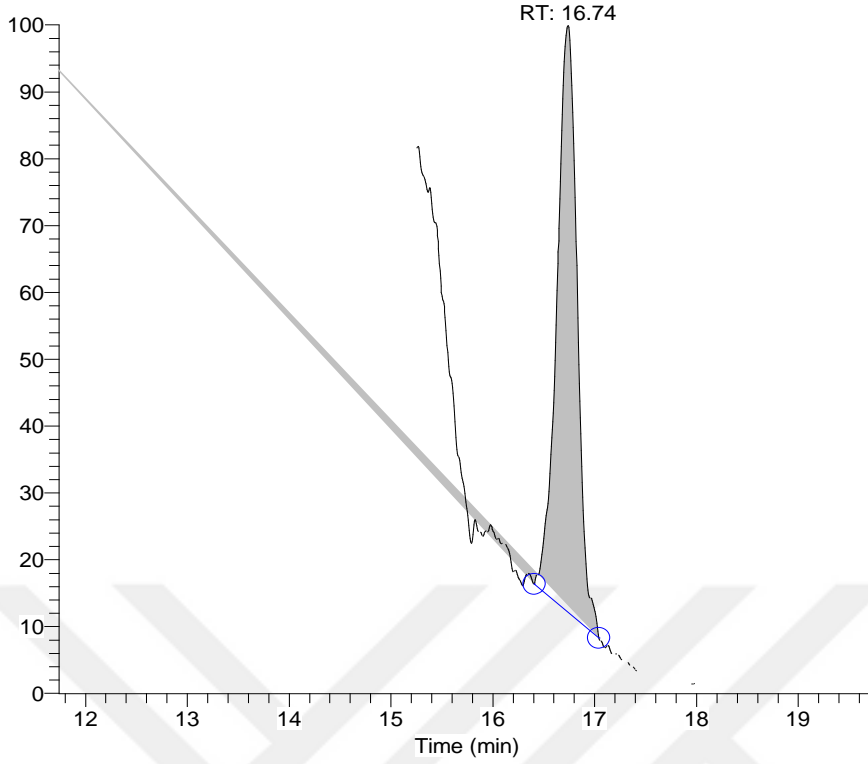
RT: 10.52 - 19.76 SM: 15G



NL:
4.91E6
TIC F: + c ESI
SRM ms2
341.500
[91.239-91.241]
MS ICIS 400

Şekil 3. 9. Diclofop-methyl

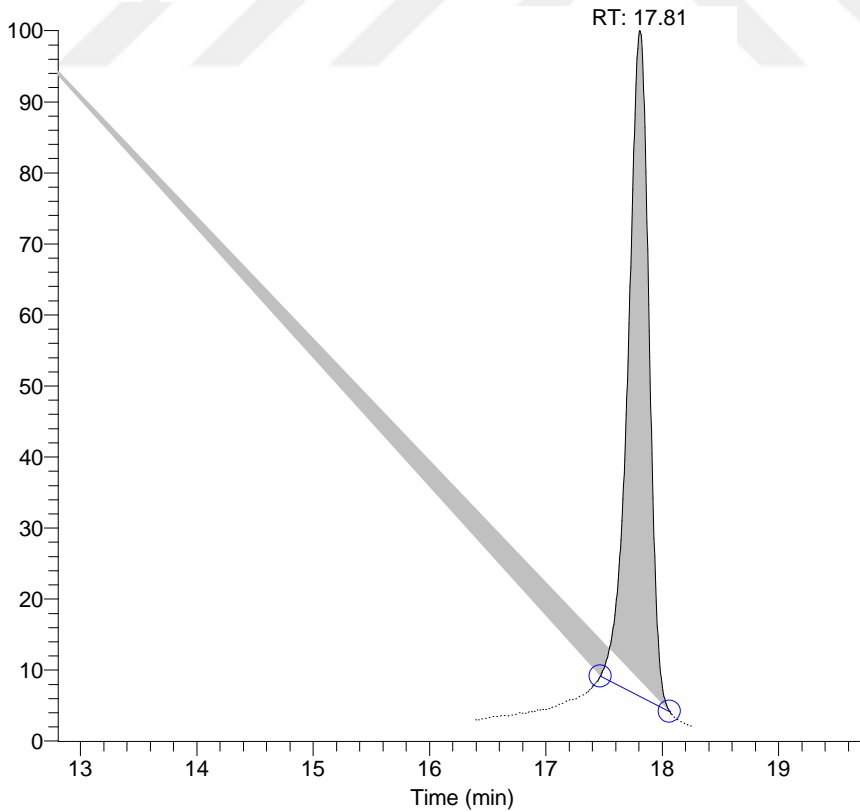
RT: 11.74 - 19.76 SM: 15G



NL:
1.78E5
TIC F: - c ESI
SRM ms2
240.101
[195.299-
195.301] MS
ICIS 400

Şekil 3. 10. Dinoseb

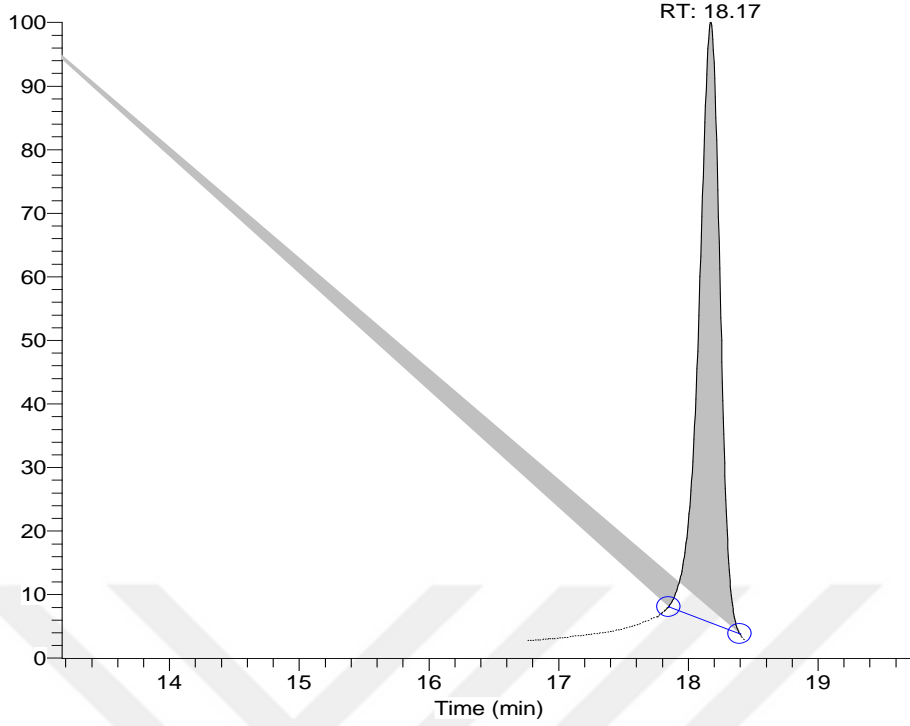
RT: 12.81 - 19.76 SM: 15G



NL:
1.47E7
TIC F: + c ESI
SRM ms2
306.301
[164.239-
164.241] MS
ICIS 400

Şekil 3. 11. Pirimiphos-methyl

RT: 13.17 - 19.76 SM: 15G



NL:
4.19E7
TIC F: + c ESI
SRM ms2
305.401
[169.329-
169.331] MS
ICIS 400

Şekil 3. 12. Diazinon

3.6. Analizi Yapılan Birberlerin Görselleri

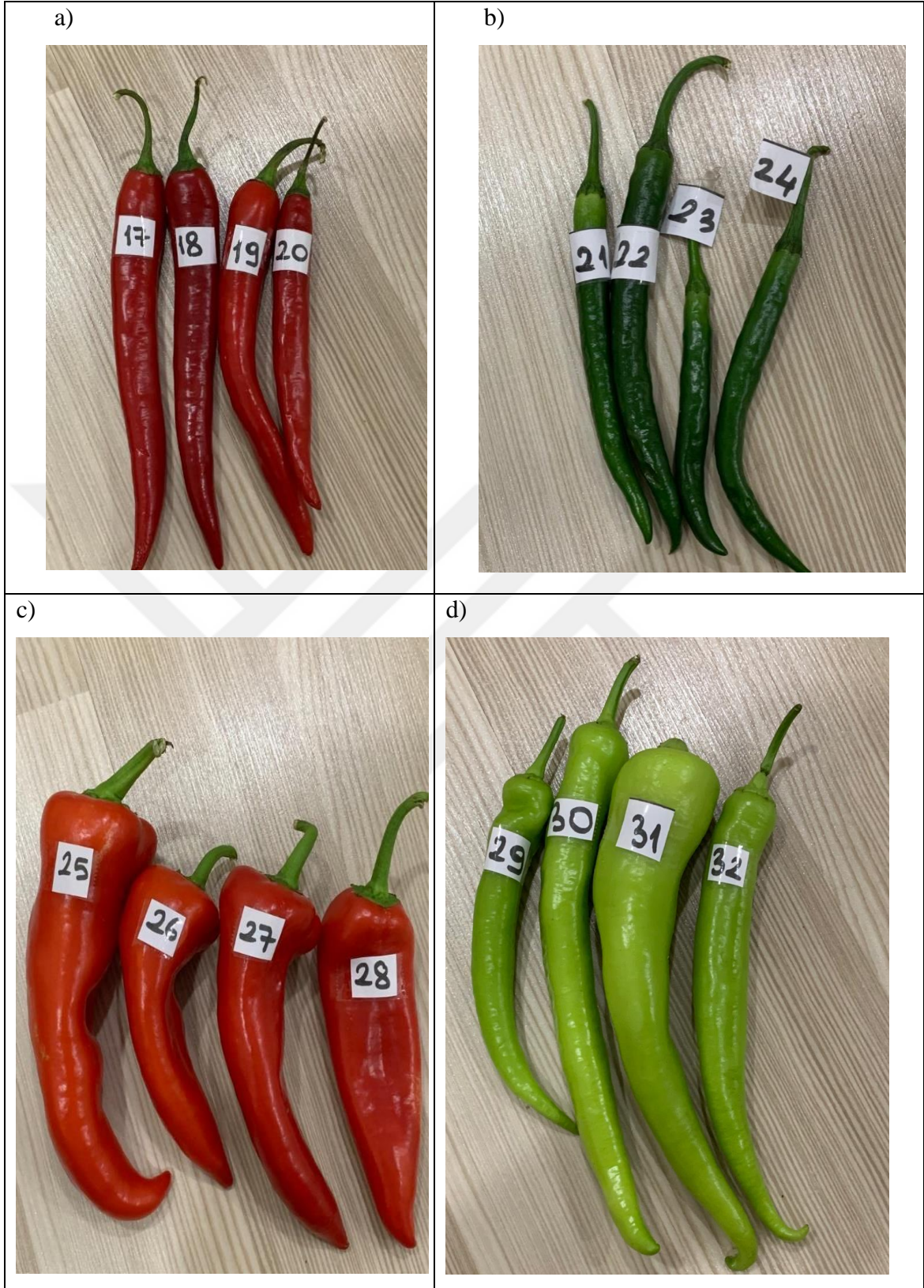
Analizleri yapılan biberlere ait görseller Şekil 3.13 -3.16'da verilmiştir.



Şekil 3. 13. a)Yeşil kapy biberi, b) Çarliston biberi, c) Sivri biber, d) Kırmızı kapy biberi



Şekil 3. 14. a) Yeşil Urfa biberi, b) Ürdün biberi, c) Süs biberi, d) Kırmızı urfa biberi



Şekil 3. 15. a) Ürdün biberi, b) Süs Biberi, c) Kırmızı kapyra biberi, d) Çarliston biberi



Şekil 3. 16. a) Yeşil kalya biberi, b) Sivri biber, c) Kırmızı Urfa biberi, d) Yeşil Urfa biberi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

İki farklı dönemde dört ilden toplanan farklı biber çeşitlerinin pestisit analizleri yapılmış ve sonuçları Tablo 4.1 verilmiştir.

Tablo 4.1. Farklı dönemde dört ilden toplanan farklı biber çeşitlerinin pestisit analiz sonuçları

No	Örnek Alınan İl	Örnek alınan yer	Biberin adı	Alınan dönem	Pyrimethanil	Bupirimate	Diclofop-methyl	Pyridaphention	Dinoseb	Pirimiphos-methyl	Diazinon
1	Siirt	Manav	Yeşil kapy biberi	Eylül	t.e.	27,45	31,15	28,91	29,22	24,29	22,16
2	Siirt	Pazar	Yeşil kapy biberi	Eylül	t.e.	t.e.	31,35	29,02	28,08	24,04	t.e.
3	Siirt	Manav	Çarliston biberi	Eylül	28,14	27,42	30,46	28,99	29,33	t.e.	22,02
4	Siirt	Pazar	Çarliston biberi	Eylül	41,72	29,05	31,60	28,88	26,73	24,43	22,05
5	Siirt	Manav	Sivri biber	Eylül	28,11	26,98	t.e.	28,91	26,42	24,43	20,75
6	Siirt	Pazar	Sivri biber	Eylül	28,05	26,56	30,82	28,77	28,08	24,15	21,19
7	Siirt	Manav	Kırmızı kapy biberi	Eylül	28,08	26,64	31,04	29,05	26,89	24,01	22,08
8	Siirt	Pazar	Kırmızı kapy biberi	Eylül	28,08	26,67	31,57	28,94	26,70	24,21	22,96
9	Siirt	Manav	Yeşil Urfa biberi	Eylül	t.e.	27,42	31,40	29,08	28,69	24,32	22,47
10	Siirt	Pazar	Yeşil Urfa biberi	Eylül	28,11	27,17	30,63	28,94	27,36	24,07	21,25
11	Siirt	Manav	Ürdün biberi	Eylül	40,34	29,02	30,90	28,88	27,25	24,18	23,27
12	Siirt	Pazar	Ürdün biberi	Eylül	28,19	27,64	31,40	28,86	26,70	24,10	21,28
13	Siirt	Manav	Süs biberi	Eylül	t.e.	27,53	31,57	29,08	27,31	24,21	22,19
14	Siirt	Pazar	Süs biberi	Eylül	28,08	28,30	31,32	29,02	27,58	24,24	22,11
15	Siirt	Manav	Kırmızı urfa biberi	Eylül	t.e.	28,61	31,21	28,94	27,28	24,21	22,24
16	Siirt	Pazar	Kırmızı urfa biberi	Eylül	28,08	27,06	32,01	28,99	26,95	24,29	20,92
17	Diyarbakır	Manav	Ürdün biberi	Aralık	t.e.	26,39	31,26	29,02	27,39	24,26	21,25
18	Mardin	Manav	Ürdün biberi	Aralık	28,77	26,75	32,07	28,83	27,20	24,18	t.e.
19	Batman	Manav	Ürdün biberi	Aralık	28,14	27,06	31,32	28,99	27,33	24,15	21,77
20	Siirt	Manav	Ürdün biberi	Aralık	33,50	29,02	31,07	28,83	27,58	24,04	21,66
21	Diyarbakır	Pazar	Süs biberi	Aralık	28,16	26,86	31,10	29,08	27,22	24,32	22,24
22	Mardin	Pazar	Süs biberi	Aralık	28,25	27,17	31,46	28,91	27,17	24,21	22,11

23	Batman	Pazar	Süs biberi	Aralık	28,14	27,58	31,65	28,97	26,70	24,29	21,72
24	Siirt	Pazar	Süs biberi	Aralık	28,05	26,98	32,07	28,83	27,06	24,04	21,14
25	Diyarbakır	Manav	Kırmızı kapy biberi	Aralık	28,14	26,45	30,74	28,91	27,50	24,04	20,97
26	Mardin	Manav	Kırmızı kapy biberi	Aralık	29,60	28,50	31,37	28,88	27,42	t.e.	22,11
27	Batman	Manav	Kırmızı kapy biberi	Aralık	28,14	28,75	31,65	28,75	28,47	24,04	22,33
28	Siirt	Manav	Kırmızı kapy biberi	Aralık	28,19	28,36	30,41	28,94	27,78	24,18	22,16
29	Diyarbakır	Pazar	Çarliston biberi	Aralık	28,14	28,19	32,23	28,97	26,75	24,15	22,47
30	Mardin	Pazar	Çarliston biberi	Aralık	28,16	26,98	31,01	28,94	27,50	24,37	22,08
31	Batman	Pazar	Çarliston biberi	Aralık	28,19	27,25	t.e.	28,86	28,72	23,96	22,02
32	Siirt	Pazar	Çarliston biberi	Aralık	28,14	26,50	31,90	28,88	26,73	24,15	21,80
33	Diyarbakır	Manav	Yeşil kapy biberi	Aralık	23,65	23,63	t.e.	24,02	22,32	20,05	17,34
34	Mardin	Manav	Yeşil kapy biberi	Aralık	29,05	28,86	32,09	29,88	27,39	25,45	21,86
35	Batman	Manav	Yeşil kapy biberi	Aralık	28,75	27,39	31,26	29,69	27,20	24,62	21,28
36	Siirt	Manav	Yeşil kapy biberi	Aralık	28,86	28,58	31,79	29,85	27,03	23,99	21,77
37	Diyarbakır	Pazar	Sivri biber	Aralık	28,80	28,72	32,40	29,49	28,50	25,73	24,35
38	Mardin	Pazar	Sivri biber	Aralık	29,02	29,30	31,84	29,30	28,64	25,70	24,32
39	Batman	Pazar	Sivri biber	Aralık	29,13	29,08	31,35	29,35	28,47	25,81	23,68
40	Siirt	Pazar	Sivri biber	Aralık	29,08	29,16	31,51	29,60	29,19	25,98	23,35
41	Diyarbakır	Manav	Kırmızı urfa biberi	Aralık	28,75	27,64	30,68	29,08	27,64	24,93	22,08
42	Mardin	Manav	Kırmızı urfa biberi	Aralık	28,99	27,36	30,65	29,30	27,61	25,04	21,88
43	Batman	Manav	Kırmızı urfa biberi	Aralık	29,05	27,94	30,71	29,13	27,69	25,09	22,16
44	Siirt	Manav	Kırmızı urfa biberi	Aralık	28,97	27,69	30,63	29,19	27,92	25,01	22,27
45	Diyarbakır	Pazar	Yeşil Urfa biberi	Aralık	29,08	27,31	30,71	29,02	29,05	25,34	22,94
46	Mardin	Pazar	Yeşil Urfa biberi	Aralık	29,02	27,64	31,35	28,91	28,80	25,43	22,71
47	Batman	Pazar	Yeşil Urfa biberi	Aralık	29,19	27,78	31,24	28,88	28,83	25,51	22,83
48	Siirt	Pazar	Yeşil Urfa biberi	Aralık	29,35	27,94	31,40	28,80	29,02	25,81	23,05

t.e.: Tespit edilmedi.

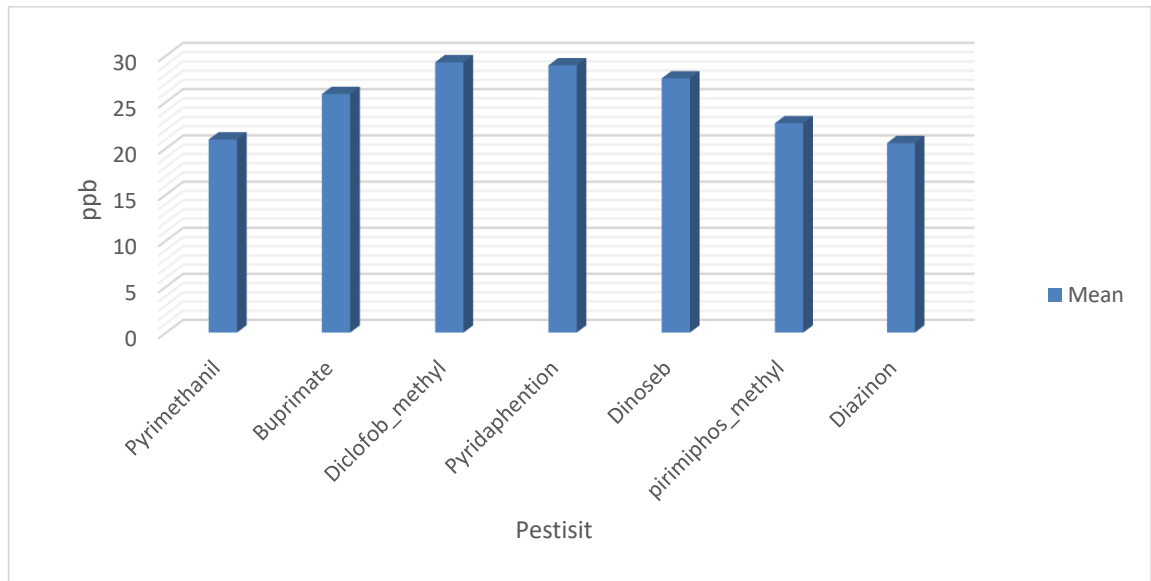
4.1. I. Dönem Toplanan Biberlerin Pestisit Analizi

Birinci dönem Eylül ayı içerisinde 16 tane örnek Siirt ilinden pazar ve manavdan rastgele toplanmıştır. Pestisit analiz ortalamaları Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4. 2. I. Dönem toplanan biberlerin pestisit analizi

Pestisitler	N	Minimum	Maximum	Ortalama	Standart sapma
Pyrimethanil	16	0,00	41,72	20,94	15,19
Bupirimate	16	0,00	29,05	25,85	6,94
Diclofop-methyl	16	0,00	32,01	29,28	7,82
Pyridaphention	16	28,77	29,08	28,95	0,09
Dinoseb	16	26,42	29,33	27,54	0,90
Pirimiphos-methyl	16	0,00	24,43	22,70	6,05
Diazinon	16	0,00	23,27	20,56	5,53

Birinci dönemde Siirt ilinde Pazar ve manavdan toplanan biber örneklerin pestisit miktarları karşılaştırıldığında en yüksek değer Diclofop-methyl $29,28 \pm 7,82$ en düşük ise Diazonin $20,56 \pm 5,53$ olarak tespit edilmiştir. Bu dönemde maksimum değer olarak bulunan Pyrimethanil 41,72 olarak tespit edilmiştir, en düşük değer ise 20,56 ile Diazinon tespit edilmiştir.



Şekil 4.1. I. Dönem toplanan biberlerin pestisit analizi

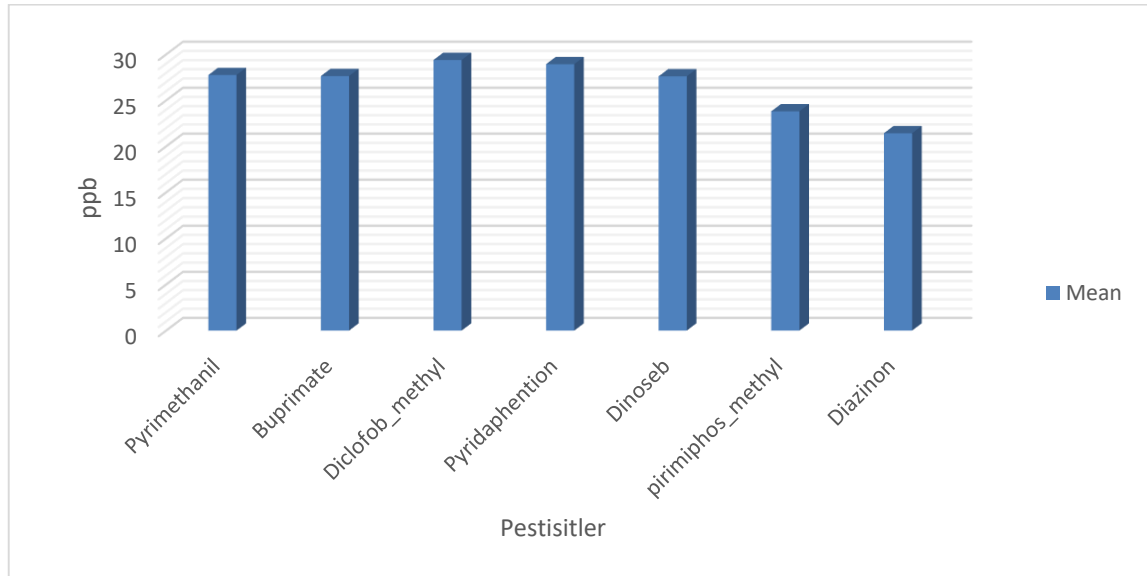
4.2. II. Dönem Toplanan Biberlerin Pestisit Analizi

İkinci dönem Aralık ayı içerisinde dört ilden 32 tane örnek pazar ve manavdan rastgele toplanmıştır. Pestisit analiz ortalamaları Tablo 4.3 de verilmiştir.

Tablo 4. 3. II. Dönem toplanan biberlerin pestisit analizi

	N	Minimum	Maximum	ortalama	Standart sapma
Pyrimethanil	32	0,00	33,50	27,76	5,24
Bupirimate	32	23,63	29,30	27,65	1,12
Diclofop-methyl	32	0,00	32,40	29,40	7,73
Pyridaphention	32	24,02	29,88	28,94	0,95
Dinoseb	32	22,32	29,19	27,62	1,22
Pirimiphos-methyl	32	0,00	25,98	23,81	4,47
Diazinon	32	0,00	24,35	21,43	4,09

II.dönem toplanan biber örneklerinden Diclofop-methyl $29,40 \pm 7,73$ en yüksek değer olarak tespit edilmiştir. Pestisit kalıntı düzeyi olarak maksimum değer ile pyrimethanil 33,50 olarak tespit edilmiştir. Minimum değer olarak da diazinon 21,43 olarak tespit edildi.



Şekil 4.2. II. Dönem toplanan biberlerin pestisit analizi

Türk gıda kodeksi pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri yönetmeliğinde kabul edilebilir maksimum kalıntı limitine göre pyrimethanil, bupirimate ve diclofop-methyl limitin altında olduğu ve pyridaphention, dinoseb ve pirimiphos-methyl pestistleri ise limitin üstünde olduğu tespit edilmiştir.

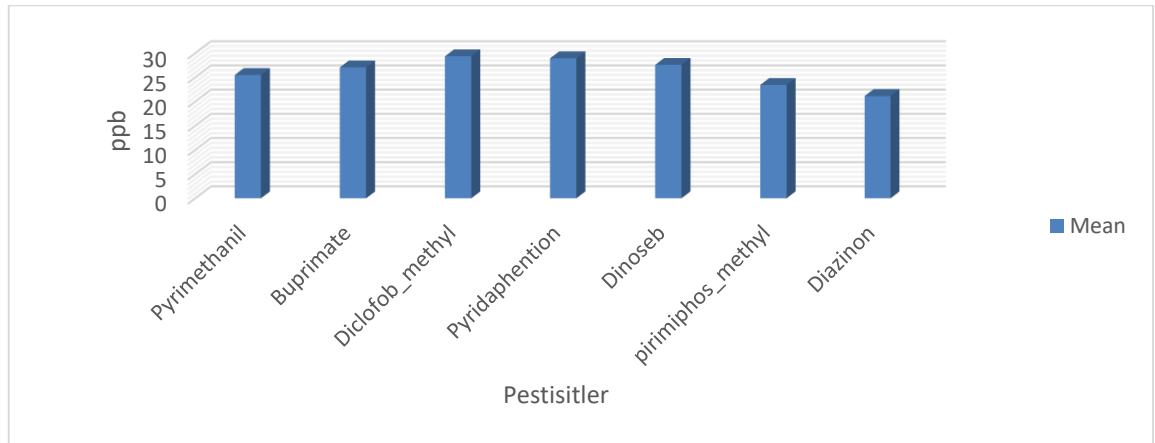
4.3. I. Dönem ve II. Dönem Toplanan Biberlerin Ortalaması

Birinci ve ikinci dönemin ortalaması Tablo 4.4 de verilmiştir.

Tablo 4. 4. I. Dönem ve II. dönem toplanan biberlerin ortalaması

	N	Minimum	Maximum	ortalama	Standart sapma
Pyrimethanil	48	0,00	41,72	25,49	10,12
Bupirimate	48	0,00	29,30	27,05	4,11
Diclofop-methyl	48	0,00	32,40	29,36	7,68
Pyridaphention	48	24,02	29,88	28,94	0,77
Dinoseb	48	22,32	29,33	27,59	1,11
Pirimiphos-methyl	48	0,00	25,98	23,44	5,02
Diazinon	48	0,00	24,35	21,14	4,58

I ve II. dönemin ortalamalarına bakıldığında en fazla Diclofop-methyl $29,36 \pm 7,73$, en düşük ise $21,14 \pm 4,58$ değeri ile Diazinon tespit edilmiştir.



Şekil 4.3. I. Dönem ve II. dönem toplanan biberlerin ortalaması

Türk gıda kodeksi pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri yönetmeliğinde kabul edilebilir maksimum kalıntı limitine göre pyrimethanil, bupirimate ve diclofop-methyl limitin altında olduğu ve pyridaphention, dinoseb, diazinon ve pirimiphos-methyl pestistleri ise limitin üstünde olduğu tespit edilmiştir.

4.4. İllere Göre Pestisit Karşılaştırılması

Pestisitler illere göre karşılaştırılması yapılmış elde edilen değerler Tablo 4.5’de verilmiştir.



Tablo 4. 5. İllere göre pestisit karşılaştırılması

		N	Ortalama	Standart Sapma	Standart Hata	95% Güven aralığı	
						En düşük değer	En yüksek değer
Pyrimethanil	Siirt	24	23,71	12,95	2,64	18,25	29,18
	Batman	8	28,59	0,49	0,17	28,18	29,00
	Diyarbakır	8	24,34	9,99	3,53	15,99	32,69
	Mardin	8	28,86	0,47	0,16	28,47	29,25
	Total	48	25,49	10,12	1,46	22,55	28,43
Bupirimate	Siirt	24	26,57	5,72	1,17	24,16	28,99
	Batman	8	27,85	0,72	0,25	27,25	28,45
	Diyarbakır	8	26,90	1,55	0,55	25,60	28,20
	Mardin	8	27,82	0,95	0,33	27,03	28,61
	Total	48	27,05	4,11	0,59	25,85	28,24
Diclofop-methyl	Siirt	24	29,97	6,40	1,31	27,26	32,67
	Batman	8	27,40	11,07	3,92	18,14	36,66
	Diyarbakır	8	27,39	11,09	3,92	18,12	36,66
	Mardin	8	31,48	0,51	0,18	31,06	31,90
	Total	48	29,36	7,68	1,11	27,13	31,59
Pyridaphention	Siirt	24	29,01	0,24	0,05	28,90	29,11
	Batman	8	29,08	0,31	0,11	28,82	29,34
	Diyarbakır	8	28,45	1,80	0,64	26,95	29,95
	Mardin	8	29,12	0,36	0,13	28,82	29,42
	Total	48	28,94	0,77	0,11	28,72	29,17
Dinoseb	Siirt	24	27,62	0,89	0,18	27,24	28,00
	Batman	8	27,93	0,80	0,28	27,26	28,60
	Diyarbakır	8	27,05	2,04	0,72	25,34	28,76
	Mardin	8	27,72	0,64	0,23	27,18	28,25
	Total	48	27,59	1,11	0,16	27,27	27,92
Pirimiphos-methyl	Siirt	24	23,35	5,00	1,02	21,24	25,46
	Batman	8	24,68	0,71	0,25	24,09	25,27
	Diyarbakır	8	24,10	1,75	0,62	22,64	25,56
	Mardin	8	21,80	8,83	3,12	14,42	29,18
	Total	48	23,44	5,02	0,72	21,98	24,90
Diazinon	Siirt	24	21,09	4,55	0,93	19,17	23,01
	Batman	8	22,22	0,75	0,26	21,60	22,85
	Diyarbakır	8	21,71	2,05	0,72	19,99	23,42
	Mardin	8	19,63	7,97	2,82	12,97	26,30
	Total	48	21,14	4,58	0,66	19,81	22,47

İllere göre toplanan örneklerin pestisit miktarlarının ortalamaları karşılaştırıldığında Mardin ilinden alınan biber örnekleri pyrimethanil miktarı $28,86 \pm 0,47$ olarak en fazla olduğu tespit edilmiştir. Pyrimethanil miktarı ise en fazla $41,72$ ile Siirt ilinden alınan numunelerde tespit edilmiştir.

Bupirimate açısından Batman ilinden alınan biber örnekleri bupirimate miktarı $27,85 \pm 0,72$ olarak en fazla olduğu tespit edilmiştir. Bupirimate miktarı ise en fazla 29,30 ile Mardin ilinden alınan numunelerde tespit edilmiştir.

Diclofop-methyl açısından Mardin ilinden alınan biber örnekleri diclofop-methyl miktarı $31,48 \pm 0,51$ olarak en fazla olduğu tespit edilmiştir. Diclofop-methyl miktarı ise en fazla 32,40 ile Diyarbakır ilinden alınan numunelerde tespit edilmiştir.

Pyridaphention açısından Mardin ilinden alınan biber örnekleri pyridaphention miktarı $29,12 \pm 0,36$ olarak en fazla olduğu tespit edilmiştir. Pyridaphention miktarı ise en fazla 29,88 ile Mardin ilinden alınan numunelerde tespit edilmiştir.

Dinoseb açısından Batman ilinden alınan biber örnekleri dinoseb miktarı $27,93 \pm 0,80$ olarak en fazla olduğu tespit edilmiştir. Dinoseb miktarı ise en fazla 29,33 ile Siirt ilinden alınan numunelerde tespit edilmiştir.

İllere göre toplanan örneklerin pestisit miktarlarının ortalamaları karşılaştırıldığında fazla $24,68 \pm 0,71$ Pirimiphos-methyl olduğu tespit edilmiştir. Pirimiphos-methyl miktarı ise en fazla 25,98 ile Siirt ilinden alınan numunelerde tespit edilmiştir.

İllere göre toplanan örneklerin pestisit miktarlarının ortalamaları karşılaştırıldığında Batman ilinden alınan biber örnekleri diazinon miktarı $22,22 \pm 0,75$ olarak en fazla olduğu tespit edilmiştir. Diazinon miktarı ise en fazla 24,35 ile Diyarbakır ilinden alınan numunelerde tespit edilmiştir.

Tablo 4. 6. İllere göre biber çeşitlerine göre Anova analizi

ANOVA						
		Karelerin toplamı	df Serbestlik derecesi	Karelerin ortalaması	F testi	Olasılık düzeyi (P değeri)
Pirimethanil	Gruplar arası	254,00	3,00	84,67	0,82	0,491
	Gruplar içi	4555,96	44,00	103,54		
	Toplam	4809,96	47,00			
Bupirimate	Gruplar arası	15,56	3,00	5,19	0,29	0,831
	Gruplar içi	780,31	44,00	17,73		
	Toplam	795,86	47,00			
Diclofop-methyl	Gruplar arası	106,66	3,00	35,55	0,59	0,626
	Gruplar içi	2662,79	44,00	60,52		
	Toplam	2769,45	47,00			
Pyridaphention	Gruplar arası	2,45	3,00	0,82	1,40	0,255
	Gruplar içi	25,58	44,00	0,58		
	Toplam	28,03	47,00			
Dinoseb	Gruplar arası	3,42	3,00	1,14	0,91	0,443
	Gruplar içi	54,96	44,00	1,25		
	Toplam	58,38	47,00			
pirimiphos-methyl	Gruplar arası	37,67	3,00	12,56	0,48	0,696
	Gruplar içi	1145,40	44,00	26,03		
	Toplam	1183,07	47,00			
Diazinon	Gruplar arası	30,16	3,00	10,05	0,46	0,709
	Gruplar içi	953,81	44,00	21,68		
	Toplam	983,97	47,00			

İllere göre karşılaştırma yapıldığında pyrimethanil açısından çıkan olasılık düzeyi (P değeri) 0,491 ($P > 0,05$) olduğundan pyrimethanil değeri fark olmadığı görülmektedir.

Bupirimate açısından çıkan olasılık düzeyi (değeri) 0,831 ($P > 0,05$) olduğundan bupirimate değeri fark olmadığı gözlemlenmiştir.

Diclofop-methyl açısından çıkan olasılık düzeyi (değeri) 0,626 ($P > 0,05$) olduğundan diclofop-methyl değeri fark olmadığı gözlemlenmiştir.

Pyridaphention açısından çıkan olasılık düzeyi (değeri) 0,255 ($P > 0,05$) olduğundan pyridaphention değeri fark olmadığı gözlemlenmiştir.

Dinoseb açısından çıkan olasılık düzeyi (değeri) 0,443 ($P>0,05$) olduğundan dinoseb değeri fark olmadığı gözlemlenmiştir.

Pirimiphos-methyl açısından çıkan olasılık düzeyi (değeri) 0,696 ($P>0,05$) olduğundan pirimiphos-methyl değeri fark olmadığı gözlemlenmiştir.

Diazinon açısından çıkan olasılık düzeyi (değeri) 0,709 ($P>0,05$) olduğundan diazinon değeri fark olmadığı gözlemlenmiştir.

4.5. Pestisitlerin İllere Göre Çoklu Karşılaştırılması (Tukey)

Pestisitlerin illere göre çoklu karşılaştırması yapılmış ve elde edilen veriler Tablo 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4. 7. Pestisitlerin illere göre çoklu karşılaştırılması

Dependent Variable	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval			
				Lower Bound	Upper Bound		
Pyrimethanil	Siirt	Batman	4,88	4,15	0,646	15,97	6,21
		Diyarbakır	0,63	4,15	0,999	11,72	10,47
		Mardin	5,14	4,15	0,606	16,24	5,95
	Batman	Siirt	4,88	4,15	0,646	6,21	15,97
		Diyarbakır	4,25	5,09	0,837	9,33	17,84
		Mardin	0,27	5,09	1,000	13,85	13,32
	Diyarbakır	Siirt	0,63	4,15	0,999	10,47	11,72
		Batman	4,25	5,09	0,837	17,84	9,33
		Mardin	4,52	5,09	0,811	18,10	9,07
	Mardin	Siirt	5,14	4,15	0,606	5,95	16,24
		Batman	0,27	5,09	1,000	13,32	13,85
		Diyarbakır	4,52	5,09	0,811	9,07	18,10
Bupirimate	Siirt	Batman	1,28	1,72	0,878	5,87	3,31
		Diyarbakır	0,33	1,72	0,998	4,92	4,26
		Mardin	1,25	1,72	0,886	5,84	3,34
	Batman	Siirt	1,28	1,72	0,878	3,31	5,87
		Diyarbakır	0,95	2,11	0,969	4,67	6,58
		Mardin	0,03	2,11	1,000	5,59	5,66
	Diyarbakır	Siirt	0,33	1,72	0,998	4,26	4,92
		Batman	0,95	2,11	0,969	6,58	4,67
		Mardin	0,92	2,11	0,972	6,54	4,70
	Mardin	Siirt	1,25	1,72	0,886	3,34	5,84
		Batman	0,03	2,11	1,000	5,66	5,59
		Diyarbakır	0,92	2,11	0,972	4,70	6,54
Diclofop-methyl	Siirt	Batman	2,57	3,18	0,850	5,91	11,05
		Diyarbakır	2,58	3,18	0,849	5,90	11,06
		Mardin	1,51	3,18	0,964	9,99	6,97
	Batman	Siirt	2,57	3,18	0,850	11,05	5,91
		Diyarbakır	0,01	3,89	1,000	10,38	10,39
		Mardin	4,08	3,89	0,721	14,47	6,30
	Diyarbakır	Siirt	2,58	3,18	0,849	11,06	5,90
		Batman	0,01	3,89	1,000	10,39	10,38
		Mardin	4,09	3,89	0,720	14,48	6,30

	Mardin	Siirt	1,51	3,18	0,964	6,97	9,99
		Batman	4,08	3,89	0,721	6,30	14,47
		Diyarbakır	4,09	3,89	0,720	6,30	14,48
Pyridaphention	Siirt	Batman	0,07	0,31	0,996	0,90	0,76
		Diyarbakır	0,56	0,31	0,289	0,27	1,39
		Mardin	0,11	0,31	0,984	0,94	0,72
	Batman	Siirt	0,07	0,31	0,996	0,76	0,90
		Diyarbakır	0,63	0,38	0,362	0,39	1,65
		Mardin	0,04	0,38	1,000	1,06	0,98
	Diyarbakır	Siirt	0,56	0,31	0,289	1,39	0,27
		Batman	0,63	0,38	0,362	1,65	0,39
		Mardin	0,67	0,38	0,307	1,69	0,35
	Mardin	Siirt	0,11	0,31	0,984	0,72	0,94
		Batman	0,04	0,38	1,000	0,98	1,06
		Diyarbakır	0,67	0,38	0,307	0,35	1,69
Dinoseb	Siirt	Batman	0,31	0,46	0,907	1,52	0,91
		Diyarbakır	0,57	0,46	0,594	0,64	1,79
		Mardin	0,10	0,46	0,997	1,31	1,12
	Batman	Siirt	0,31	0,46	0,907	0,91	1,52
		Diyarbakır	0,88	0,56	0,403	0,61	2,37
		Mardin	0,21	0,56	0,982	1,28	1,70
	Diyarbakır	Siirt	0,57	0,46	0,594	1,79	0,64
		Batman	0,88	0,56	0,403	2,37	0,61
		Mardin	0,67	0,56	0,631	2,16	0,82
	Mardin	Siirt	0,10	0,46	0,997	1,12	1,31
		Batman	0,21	0,56	0,982	1,70	1,28
		Diyarbakır	0,67	0,56	0,631	0,82	2,16
pirimiphos-methyl	Siirt	Batman	1,33	2,08	0,918	6,90	4,23
		Diyarbakır	0,75	2,08	0,984	6,31	4,81
		Mardin	1,55	2,08	0,878	4,01	7,11
	Batman	Siirt	1,33	2,08	0,918	4,23	6,90
		Diyarbakır	0,58	2,55	0,996	6,23	7,39
		Mardin	2,89	2,55	0,672	3,93	9,70
	Diyarbakır	Siirt	0,75	2,08	0,984	4,81	6,31
		Batman	0,58	2,55	0,996	7,39	6,23
		Mardin	2,31	2,55	0,803	4,51	9,12
	Mardin	Siirt	1,55	2,08	0,878	7,11	4,01
		Batman	2,89	2,55	0,672	9,70	3,93
		Diyarbakır	2,31	2,55	0,803	9,12	4,51
Diazinon	Siirt	Batman	1,13	1,90	0,932	6,21	3,94
		Diyarbakır	0,62	1,90	0,988	5,69	4,46
		Mardin	1,46	1,90	0,869	3,62	6,53
	Batman	Siirt	1,13	1,90	0,932	3,94	6,21
		Diyarbakır	0,52	2,33	0,996	5,70	6,73
		Mardin	2,59	2,33	0,684	3,63	8,81
	Diyarbakır	Siirt	0,62	1,90	0,988	4,46	5,69
		Batman	0,52	2,33	0,996	6,73	5,70
		Mardin	2,07	2,33	0,810	4,14	8,29
	Mardin	Siirt	1,46	1,90	0,869	6,53	3,62
		Batman	2,59	2,33	0,684	8,81	3,63
		Diyarbakır	2,07	2,33	0,810	8,29	4,14

4.6. Pestisitlerin Dönemlere Göre Karşılaştırılması

Farklı dönemlerde alınan biber örnekleri pestisit miktarları karşılaştırılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 4.8 'de verilmiştir.

Tablo 4.8. Pestisitlerin dönemlere göre karşılaştırılması

		N	Ortalama	Standart Sapma	Standart Hata	95% Güven Aralığı	
						En düşük değer	En yüksek değer
Pyrimethanil	Eylül Başı	16	20,94	15,19	3,80	12,84	29,03
	Aralık Sonu	32	27,76	5,24	0,93	25,88	29,65
	Total	48	25,49	10,12	1,46	22,55	28,43
Bupirimate	Eylül Başı	16	25,85	6,94	1,73	22,15	29,54
	Aralık Sonu	32	27,65	1,12	0,20	27,25	28,06
	Total	48	27,05	4,11	0,59	25,85	28,24
Diclofop-methyl	Eylül Başı	16	29,28	7,82	1,95	25,11	33,44
	Aralık Sonu	32	29,40	7,73	1,37	26,62	32,19
	Total	48	29,36	7,68	1,11	27,13	31,59
Pyridaphention	Eylül Başı	16	28,95	0,09	0,02	28,91	29,00
	Aralık Sonu	32	28,94	0,95	0,17	28,60	29,28
	Total	48	28,94	0,77	0,11	28,72	29,17
Dinoseb	Eylül Başı	16	27,54	0,90	0,23	27,05	28,02
	Aralık Sonu	32	27,62	1,22	0,22	27,18	28,06
	Total	48	27,59	1,11	0,16	27,27	27,92
Pirimiphos-methyl	Eylül Başı	16	22,70	6,05	1,51	19,47	25,92
	Aralık Sonu	32	23,81	4,47	0,79	22,20	25,42
	Total	48	23,44	5,02	0,72	21,98	24,90
Diazinon	Eylül Başı	16	20,56	5,53	1,38	17,61	23,50
	Aralık Sonu	32	21,43	4,09	0,72	19,95	22,90
	Total	48	21,14	4,58	0,66	19,81	22,47

Tablo 4. 9. Pestisitlerin dönemlere göre karşılaştırılması Anova analizi

ANOVA

		Karelerin Toplamı	df	Karelerin Ortalaması	F	Sig.
Pyrimethanil	Gruplar arası	497,27	1,00	497,27	5,30	0,026
	Gruplar içi	4312,69	46,00	93,75		
	Toplam	4809,96	47,00			
Bupirimate	Gruplar arası	34,77	1,00	34,77	2,10	0,154
	Gruplar içi	761,09	46,00	16,55		
	Toplam	795,86	47,00			
Diclofop-methyl	Gruplar arası	0,17	1,00	0,17	0,00	0,958
	Gruplar içi	2769,28	46,00	60,20		
	Toplam	2769,45	47,00			
Pyridaphention	Gruplar arası	0,00	1,00	0,00	0,00	0,954
	Gruplar içi	28,02	46,00	0,61		
	Toplam	28,03	47,00			
Dinoseb	Gruplar arası	0,07	1,00	0,07	0,06	0,809
	Gruplar içi	58,30	46,00	1,27		
	Toplam	58,38	47,00			
pirimiphos-methyl	Gruplar arası	13,14	1,00	13,14	0,52	0,476
	Gruplar içi	1169,93	46,00	25,43		
	Toplam	1183,07	47,00			
Diazinon	Gruplar arası	8,06	1,00	8,06	0,38	0,541
	Gruplar içi	975,91	46,00	21,22		
	Toplam	983,97	47,00			

Pyrimethanil olasılık düzeyi 0,026 ($P < 0,05$) olduğundan dolayı dönemler arasında bir fark olduğu görülmektedir.

Bupirimate açısından çıkan olasılık düzeyi(değeri) 0,154 ($P > 0,05$) olduğundan bupirimate değeri fark olmadığı gözlemlenmiştir.

Diclofop-methyl açısından çıkan olasılık düzeyi(değeri) 0,958 ($P > 0,05$) olduğundan diclofop-methyl değeri fark olmadığı gözlemlenmiştir.

Pyridaphention açısından çıkan olasılık düzeyi(değeri) 0,954 ($P > 0,05$) olduğundan pyridaphention değeri fark olmadığı gözlemlenmiştir.

Dinoseb açısından çıkan olasılık düzeyi(değeri) 0,809 ($P>0,05$) olduğudan dinoseb değeri fark olmadığı gözlemlenmiştir.

Pirimiphos-methyl açısından çıkan olasılık düzeyi(değeri) 0,476 ($P>0,05$) olduğudan pirimiphos-methyl değeri fark olmadığı gözlemlenmiştir.

Diazinon açısından çıkan olasılık düzeyi(değeri) 0,541 ($P>0,05$) olduğudan diazinon değeri fark olmadığı gözlemlenmiştir.



4.7. Biber Çeşitlerine Göre Pestisitlerin Karşılaştırılması

Biber çeşitlerine göre karşılaştırma aşağıdaki Tablo 4.10 de verilmiştir.

Tablo 4. 10. Biber çeşitlerine göre pestisitlerin karşılaştırılması

	N	Ortalama	Standart Sapma	Standart Hata	95% Güven Aralığı		
					En düşük değer	En yüksek değer	
Pyrimethanil	Yesil kapy biberi	6	18,39	14,38	5,87	3,29	33,48
	Çarliston biberi	6	30,42	5,54	2,26	24,60	36,23
	Sivri biber	6	28,70	0,49	0,20	28,18	29,22
	Kırmızı kapy biberi	8	24,79	10,03	3,55	16,40	33,17
	Yesil Urfa biberi	6	24,13	11,83	4,83	11,71	36,54
	Urdun biberi	6	26,49	13,81	5,64	12,00	40,98
	Sus biberi	6	23,45	11,49	4,69	11,39	35,50
	Kırmızı urfa biberi	4	28,94	0,13	0,07	28,73	29,15
	Total	48	25,49	10,12	1,46	22,55	28,43
	Bupirimate	Yesil kapy biberi	6	22,65	11,25	4,59	10,84
Çarliston biberi		6	27,57	0,92	0,37	26,60	28,53
Sivri biber		6	28,30	1,21	0,49	27,03	29,57
Kırmızı kapy biberi		8	27,63	1,01	0,36	26,79	28,47
Yesil Urfa biberi		6	27,54	0,29	0,12	27,23	27,85
Urdun biberi		6	27,65	1,14	0,47	26,45	28,84
Sus biberi		6	27,40	0,52	0,21	26,85	27,95
Kırmızı urfa biberi		4	27,66	0,24	0,12	27,28	28,04
Total		48	27,05	4,11	0,59	25,85	28,24
Diclofop-methyl		Yesil kapy biberi	6	26,27	12,88	5,26	12,76
	Çarliston biberi	6	26,20	12,85	5,25	12,71	39,69
	Sivri biber	6	26,32	12,90	5,27	12,78	39,86
	Kırmızı kapy biberi	8	31,25	0,52	0,18	30,82	31,68
	Yesil Urfa biberi	6	31,12	0,36	0,15	30,75	31,49
	Urdun biberi	6	31,34	0,40	0,16	30,91	31,76
	Sus biberi	6	31,53	0,33	0,13	31,18	31,87
	Kırmızı urfa biberi	4	30,67	0,03	0,02	30,61	30,72
	Total	48	29,36	7,68	1,11	27,13	31,59
	Pyridaphention	Yesil kapy biberi	6	28,56	2,26	0,92	26,19

	Çarliston biberi	6	28,92	0,05	0,02	28,86	28,98
	Sivri biber	6	29,24	0,33	0,13	28,89	29,58
	Kırmızı kapy biberi	8	28,93	0,09	0,03	28,85	29,00
	Yesil Urfa biberi	6	28,94	0,10	0,04	28,83	29,04
	Urdun biberi	6	28,90	0,08	0,03	28,81	28,99
	Sus biberi	6	28,98	0,10	0,04	28,88	29,09
	Kırmızı urfa biberi	4	29,18	0,09	0,05	29,02	29,33
	Total	48	28,94	0,77	0,11	28,72	29,17
Dinoseb	Yesil kapy biberi	6	26,87	2,37	0,97	24,39	29,36
	Çarliston biberi	6	27,63	1,14	0,47	26,43	28,82
	Sivri biber	6	28,22	0,95	0,39	27,22	29,21
	Kırmızı kapy biberi	8	27,37	0,57	0,20	26,90	27,85
	Yesil Urfa biberi	6	28,63	0,63	0,26	27,96	29,29
	Urdun biberi	6	27,24	0,30	0,12	26,93	27,55
	Sus biberi	6	27,17	0,29	0,12	26,87	27,48
	Kırmızı urfa biberi	4	27,72	0,14	0,07	27,49	27,94
	Total	48	27,59	1,11	0,16	27,27	27,92
Pirimiphos-methyl	Yesil kapy biberi	6	23,74	1,89	0,77	21,76	25,72
	Çarliston biberi	6	20,18	9,89	4,04	9,80	30,55
	Sivri biber	6	25,30	0,79	0,32	24,47	26,13
	Kırmızı kapy biberi	8	21,12	8,54	3,02	13,99	28,26
	Yesil Urfa biberi	6	25,08	0,71	0,29	24,34	25,82
	Urdun biberi	6	24,15	0,08	0,03	24,07	24,23
	Sus biberi	6	24,22	0,10	0,04	24,12	24,32
	Kırmızı urfa biberi	4	25,02	0,07	0,03	24,91	25,12
	Total	48	23,44	5,02	0,72	21,98	24,90
Diazinon	Yesil kapy biberi	6	17,40	8,71	3,56	8,26	26,54
	Çarliston biberi	6	22,07	0,22	0,09	21,84	22,30
	Sivri biber	6	22,94	1,58	0,64	21,28	24,60
	Kırmızı kapy biberi	8	21,97	0,69	0,24	21,39	22,55
	Yesil Urfa biberi	6	22,54	0,66	0,27	21,85	23,24
	Urdun biberi	6	18,21	8,95	3,65	8,81	27,60
	Sus biberi	6	21,92	0,42	0,17	21,47	22,36
	Kırmızı urfa biberi	4	22,10	0,16	0,08	21,84	22,36
	Total	48	21,14	4,58	0,66	19,81	22,47

Pyrimethanil düzeyi biberler arasında yeşil kapy biberinin ortalaması en düşük 18,39 olduğu, en yüksek kırmızı urfa biberi 28,94 olduğu görülmektedir. Maksimum pyrimethanil değeri 41,72 ise çarliston biberinde tespit edilmiştir.

Bupirimate düzeyi biberler arasında yeşil kapy biberinin ortalaması en düşük 22,65 olduğu, en yüksek sivri biber 28,30 olduğu görülmektedir. Maksimum bupirimate değeri 29,30 ise sivri biberde tespit edilmiştir.

Diclofop-methyl düzeyi biberler arasında çarliston biberinde ortalaması en düşük 26,20 olduğu, en yüksek süs biberi 31,53 olduğu görülmektedir. Maksimum diclofop-methyl değeri 32,40 ile sivri biberde tespit edilmiştir.

Pyridaphention düzeyi biberler arasında yeşil kapy biberinde ortalaması en düşük 28,56 olduğu, en yüksek sivri biber 29,24 olduğu görülmektedir. Maksimum Pyridaphention değeri 29,88 ile yeşil kapy biberinde tespit edilmiştir.

Dinoseb düzeyi biberler arasında yeşil kapy biberinde ortalaması en düşük 26,83 olduğu, en yüksek yeşil urfa biberi 28,63 olduğu görülmektedir. Maksimum dinoseb değeri 29,33 ile çarliston biberinde tespit edilmiştir.

Pirimiphos-methyl düzeyi biberler arasında çarliston biberinde ortalaması en düşük 20,18 olduğu, en yüksek sivri biberde 25,30 olduğu görülmektedir. Maksimum pirimiphos-methyl değeri 25,98 ile süs biberinde tespit edilmiştir.

Diazinon düzeyi biberler arasında yeşil kapy biberinde ortalaması en düşük 17,40 olduğu, en yüksek sivri biberde 22,94 olduğu görülmektedir. Maksimum diazinon değeri 24,35 ile sivri biberde tespit edilmiştir.

Tablo 4. 11. Biber çeşitlerine göre pestisitlerin karşılaştırılması Anova analizi

ANOVA						
		Kareleri Toplamı	df	Karelerin Ortalaması	F	Sig.
Pyrimethanil	Gruplar arası	603,95	7,00	86,28	0,82	0,576
	Gruplar içi	4206,00	40,00	105,15		
	Toplam	4809,96	47,00			
Bupirimate	Gruplar arası	135,55	7,00	19,36	1,17	0,340
	Gruplar içi	660,31	40,00	16,51		
	Toplam	795,86	47,00			
Diclofop-methyl	Gruplar arası	278,22	7,00	39,75	0,64	0,722
	Gruplar içi	2491,23	40,00	62,28		
	Total	2769,45	47,00			
Pyridaphention	Gruplar arası	1,63	7,00	0,23	0,35	0,924
	Gruplar içi	26,39	40,00	0,66		
	Toplam	28,03	47,00			
Dinoseb	Gruplar arası	14,08	7,00	2,01	1,82	0,111
	Gruplar içi	44,30	40,00	1,11		
	Toplam	58,38	47,00			
pirimiphos-methyl	Gruplar arası	160,93	7,00	22,99	0,90	0,516
	Gruplar içi	1022,14	40,00	25,55		
	Toplam	1183,07	47,00			
Diazinon	Gruplar arası	184,82	7,00	26,40	1,32	0,266
	Gruplar içi	799,15	40,00	19,98		
	Toplam	983,97	47,00			

Pyrimethanil olasılık düzeyi 0,576 ($P>0,05$) olduğundan dolayı dönemler arasında bir fark olmadığı görülmektedir

Bupirimate açısından çıkan olasılık düzeyi(değeri) 0,340 ($P>0,05$) olduğundan bupirimate değeri fark olmadığı gözlemlenmiştir.

Diclofop-methyl açısından çıkan olasılık düzeyi(değeri) 0,722 ($P>0,05$) olduğundan diclofop-methyl değeri fark olmadığı gözlemlenmiştir.

Pyridaphention açısından çıkan olasılık düzeyi(değeri) 0,924 ($P>0,05$) olduğundan pyridaphention değeri fark olmadığı gözlemlenmiştir.

Dinoseb açısından çıkan olasılık düzeyi(değeri) 0,111 ($P>0,05$) olduğundan dinoseb değeri fark olmadığı gözlemlenmiştir.

Pirimiphos-methyl açısından çıkan olasılık düzeyi(değeri) 0,516 ($P>0,05$) olduğundan pirimiphos-methyl değeri fark olmadığı gözlemlenmiştir.

Diazinon açısından çıkan olasılık düzeyi(değeri) 0,266 ($P>0,05$) olduğundan diazinon değeri fark olmadığı gözlemlenmiştir.

4.8. Pestisitlerin Manav ve Semt Pazarına Göre Karşılaştırılması

Tablo 4. 12. Pestisitlerin manav ve semt pazarına göre karşılaştırılması

		N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	95% Confidence Interval for Mean	
						Lower Bound	Upper Bound
Pyrimethanil	Manav	24	23,13	12,45	2,54	17,88	28,39
	Pazar	24	27,84	6,53	1,33	25,08	30,60
	Total	48	25,49	10,12	1,46	22,55	28,43
Bupirimate	Manav	24	27,56	1,17	0,24	27,07	28,05
	Pazar	24	26,54	5,72	1,17	24,12	28,95
	Total	48	27,05	4,11	0,59	25,85	28,24
Diclofop-methyl	Manav	24	28,56	8,81	1,80	24,84	32,28
	Pazar	24	30,16	6,44	1,31	27,44	32,88
	Total	48	29,36	7,68	1,11	27,13	31,59
Pyridaphention	Manav	24	28,88	1,08	0,22	28,42	29,34
	Pazar	24	29,01	0,21	0,04	28,92	29,10
	Total	48	28,94	0,77	0,11	28,72	29,17
Dinoseb	Manav	24	27,41	1,28	0,26	26,87	27,95
	Pazar	24	27,77	0,91	0,19	27,39	28,16
	Total	48	27,59	1,11	0,16	27,27	27,92
Pirimiphos-methyl	Manav	24	22,20	6,91	1,41	19,28	25,11
	Pazar	24	24,68	0,73	0,15	24,37	24,99
	Total	48	23,44	5,02	0,72	21,98	24,90
Diazinon	Manav	24	20,84	4,57	0,93	18,91	22,76
	Pazar	24	21,44	4,66	0,95	19,47	23,41
	Total	48	21,14	4,58	0,66	19,81	22,47

Tablo 4. 13. Pestisitlerin manav ve semt pazarına göre karşılaştırılması Anova analizi

ANOVA						
		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Pyrimethanil	Between Groups	265,974	1	265,97	2,69	0,108
	Within Groups	4543,983	46	98,78		
	Total	4809,956	47			
Buprimate	Between Groups	12,552	1	12,55	0,74	0,395
	Within Groups	783,309	46	17,03		
	Total	795,861	47			
Diclofob_methyl	Between Groups	30,864	1	30,86	0,52	0,475
	Within Groups	2738,583	46	59,53		
	Total	2769,448	47			
Pyridaphention	Between Groups	,198	1	0,20	0,33	0,570
	Within Groups	27,828	46	0,60		
	Total	28,025	47			
Dinoseb	Between Groups	1,566	1	1,57	1,27	0,266
	Within Groups	56,811	46	1,24		
	Total	58,377	47			
pirimiphos_methyl	Between Groups	74,028	1	74,03	3,07	0,086
	Within Groups	1109,038	46	24,11		
	Total	1183,066	47			
Diazinon	Between Groups	4,380	1	4,38	0,21	0,652
	Within Groups	979,592	46	21,30		
	Total	983,972	47			

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Farklı illerden ve farklı iki dönemden toplanan biber örnekleri üzerindeki pestisit analizleri yapıldı. Birinci dönemde Siirt ilinde Pazar ve manavdan toplanan biber örneklerin pestisit miktarları karşılaştırıldığında en yüksek değer Diclofop-methyl $29,28 \pm 7,82$ en düşük ise Diazonin $20,56 \pm 5,53$ olarak tespit edilmiştir. Bu dönemde maksimum değer olarak bulunan Pyrimethanil 41,72 olarak tespit edilmiştir, en düşük değer ise 20,56 ile Diazinon olduğu görülmüştür. İkinci dönem toplanan biber örneklerinden ise Diclofop-methyl $29,40 \pm 7,73$ en yüksek değer olarak tespit edilmiştir. Pestisit kalıntı düzeyi olarak maksimum değer ile pyrimethanil 33,50 olarak tespit edilmiştir. Minimum değer olarak da diazinon 21,43 olarak tespit edildi.

Türk gıda kodeksi pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri yönetmeliğinde kabul edilebilir maksimum kalıntı limitine göre pyrimethanil, bupirimate ve diclofop-methyl limitin altında olduğu ve pyridaphention, dinoseb, diazonin ve pirimiphos-methyl pestisitleri ise limitin üstünde olduğu tespit edilmiştir.

Türk gıda kodeksi pestisitlerin maksimum kalıntı limitleri yönetmeliğinde kabul edilebilir maksimum kalıntı limitine göre bupirimate değeri 50 ppb, dinoseb değeri 10 ppb, diazinon değeri 10 ppb, diclofop-methyl değeri 50 ppb, pirimiphos-methyl değeri 10 ppb, pyridaphention değeri 10 ppb ve pyrimethanil değeri 2000 ppb değerine kadar izin verilmektedir.

Yapılan bu çalışmada üretici ve tüketicilerin bilgilendirilmesi gerekmektedir. Yapılan tarım konulu bölgesel çalıştaylarda ilgili uzmanların dikkatine sunulması ve tarım ve orman il müdürlükleri aracılığı ile üreticilerin bilgilendirilmesi tavsiye edilir.

6. KAYNAKLAR

- Akbal, F. and Omar, N., 2000. Republic of Turkey Ministry of Agriculture and Rural Affairs Samsun Provincial Directorate. *In Proceedings Of Seminar on Agricultural Environment and Water Pollution*, (pp.125-164). Samsun
- Aksoy, H.M. and Demirci, F., 2000. Organik ve inorganik metal tuzlu pestisitlerin kalıntı düzeylerinin tespiti. *PhD Thesis, Çukurova University, Institute of Health Sciences*, Adana, pp.19-21.
- Cheng, Sy-C., Lee, R.H., Jeng J-Y., Lee, C-W., Shiea, J., 2020. Fast screening of trace multiresidue pesticides on fruit and vegetable surfaces using ambient ionization tandem mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 1102, 63-71.
- Cutillas, V., Morales M.M., Ramos, M.M.G., Taha, S.M., Alba, A.R.F., 2019. Supercritical fluid chromatography coupled to tandem mass spectrometry for the analysis of pesticide residues in dried spices. Benefits and drawbacks, *Analytica Chimica Acta*, 1059, 124-135.
- Costa, L. G., 2006. Current issues in organophosphate toxicology. *International Journal of Economic Entomology*, 39, 44-52.
- Cygler, M., Schrag, J.D., Susman J.L., Harel, M., Silman , I. And Gentry, M.K., 1993. Relationship between sequence conservation and three dimensional structure in large family of esterases, lipases and related proteins. *Protein Science*, 2(3), 366-382.
- Close, M.E.,1993. Assesment of pesticide contamination of groundwater in New Zealand. *New Zealand Journal of Freshwater Research*, 27, 257-266.
- Connell, D.W., and Miller, G. J., 1984. Chemistry and ecotoxicology of pollution. *Wiley-Interscience*, USA, 162-219.
- Çakır, Ş. ve Yamanel, Ş. 2005. Böceklerde insektisitlere direnç. *Gazi University Faculty of Educational Sciences Journal*, 6 (1), 21-29
- Dağ, S. S., Aykaç, V.T., Gündüz, A., Kantara , M., Sisman , N., 2000. Türkiye 'de Pestisit endüstrisi ve geleceği . In Proceeding of Turkey Agricultural Engeneering, 2. Technical Congress, (pp.933-958). Ankara.
- Dağlıoğlu, N., 2004. Akut organofosfatlı pestisit entoksikasyonlarının sıçanlarda deneysel olarak gösterilmesi. Master's Thesis, *Çukurova University*, Adana.
- Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C., Burçak, A. 2005. *Türkiye'de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Duyarlılık Azalışı Sorunları Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongresi*, 3-7 Ocak 2005, 629-648.
- Demirdöğen, C.B., 2010. Organofosfatlı pestisit zehirlenmeleri ve serum paraoksanaz-1 (Pon 1) enziminin organofosfat metabolizmasındaki rolü. *Turkish Journal of Hygiene and Experimental Biology*. 67(2),97-112.

- Do, J.A., Lee, M.Y., Chang, M.Ik., Hong, J.H. , Oh,J.H., 2015. Development of analytical method for cyantraniliprole residues in welsh onion (*Allium* species), *Analytical Science & Technology*, 28 (3), 175-181.
- Dökmeçi, İ. 1994., Akut Zehirlenmelerde tanı ve tedavi. *Toksikoloji, Trakya University Medical Faculty, Department of Pharmacology, Medical Nobel Bookstore*, Edirne, 547.
- Erdem, Ö., 2010. Ankara Ayaş ilçesindeki içme ve sulama sularında organoklorlu pestisitlerin kromatografik tayini. *Master's Thesis, Gazi University of Science Institute*, Ankara.
- Fong, W. G., Moye, H. A., Seiber, J. N., and Toth, J. P. 1999. *Pesticide Residues in Foods: Methods, Techniques, and Regulations*, John Wiley & Sons, New York.
- Hem, L., Choi, J.H., Park, J.H., Mamun, Md.I.R., Cho,S.K., El-Aty, A.M. A., Shim, J.H., 2011. Residual pattern of fenhexamid on pepper fruits grown under greenhouse conditions using HPLC and confirmation via tandem mass spectrometry, *Food Chemistry*, 126,1533-1538.
- Gao, Y., Yang, S., Li, X., He, L., Zhu, J., Mu, W., Liu, F., 2019. Residue determination of pyraclostrobin, picoxystrobin and its metabolite in pepper fruit via UPLC-MS/MS under open field conditions , *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 182, 109445.
- Golge, O., Hepsag, F., Kabak, B., 2018. Health risk assessment of selected pesticide residues in green pepper and cucumber, *Food and Chemical Toxicology*,121, 51-56.
- Goon, A., Khan, Z., Oulkar, D., Shinde, R., Gaikwad, S., Banerjee, K., 2018. A simultaneous screening and quantitative method for themulti-residue analysis of pesticides in spices using ultra-high-performance liquid chromatography-high resolution (Orbitrap) massspectrometry, *Journal of Chromatography A*,1532, 105-111.
- Güler, Ç., and Çobanoğlu, Z., 1997. Pestisitler. Republic of Turkey Ministry of Health, *Environmental Health Basic Resources Series*, 52, 9-43, Ankara.
- Golfinooulus , S.K., Nikolaou D.A., Kostopoulou N. M., Xilourgidis K.N., Vagi, C. M. and Lekkas, T.D., 2003. *Organachlorine pesticides in the surface waters of Northern Greece*, *Chemosphere*, 50,507-516.
- Goon, A., Shinde, R., Ghosh, B., Banerjee, K., 2020. Application of Automated Mini-Solid-Phase Extraction Cleanup for the Analysis of Pesticides in Complex Spice Matrixes by GC-MS/MS, *Journal of Aoac International*, 103 (1); 40-45.
- Haktanır, K. and Arcak S. 1998., Çevre kirliliği. *Ankara University Faculty of Agriculture*, 1503(457), Ankara.
- Jang, J., Rahman, M.M., El-Aty, A. M. A., Ko, A.Y., Park, J.H., Cho, J.M., Cho, S.K., Young, M.S., Shim, J.H., 2014. A Simple and Improved HPLC Method

for the Analysis of Dithianon in Red Pepper with Tandem Mass Spectrometry Confirmation, *Food Analytical Methods*, 7, 653-659.

- Kasiotis, K. M., Tsakirakis, A. N., Glass, C. R., Charistou, A. N., Anastassiadou, P., Ebben, R. G., Machera, K., 2017. Assessment of field re-entry exposure to pesticides: A dislodgeable foliar residue study, *Science of the Total Environment*, 596-567,178-186.
- Kaygısız, H. 2003. Tarımda ilaçlı mücadelenin temel prensipleri. *Hasad Publications*, Istanbul, (pp.67-88).
- Kırımhan, S., 1997. Sürdürülebilir tarım ve uygulamaları. Agricultural Policy and Environment of Turkey, *Turkey Environment Foundation Publication*, (pp. 33-44), Ankara.
- Klinkhardt, M., 1993. Fish chromosomes as sensitive toxicity indicators - possibilities and limits. p. 45-54. In Th. Braunbeck, W. Hanke, S. Segner (eds) *Fish in ecotoxicology and ecophysiology; proceedings of an international symposium, Heidelberg, September 1991*-Weinheim; New York; Basel; Cambridge: VCH.
- Lawal, A., Wong, R.C. S., Tan, G. H., Abdulra'uf, L. B., 2019. Determination of Pesticide Residues in Fruit and Vegetables by High-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry with Multivariate Response Surface Methodology, *Analytical Letters*, 52 (2), 231-248.
- Lee, H., Kim, E., Lee, J.H., Sung, J.H., Choi, H., Kim, J.H., 2014. Analysis of cyazofamid and its metabolite in the environmental and crop samples using LC-MS/MS, *The Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 93, 586-590.
- Lee, H., Kim, E., Moon, J.K., Zhu, Y.Z., Do, J.A., Oh, J.H., Kwon, K., Lee, Y.D., Ki, J.H., 2012. Establishment of analytical method for cyazofamid residue in apple, mandarin, Korean cabbage, green pepper, potato and soybean, *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 55, 241-247.
- Lee, H., Riu, M., Kim, E., Moon, J.K., Choi, H., Do, J.A, Oh, J. H. Kwon, K.S., Lee, Y. D, Kim, J.H., 2013, A Single residue method for the determination of chlorpropham in representative crops using high performance liquid chromatography, *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 56, 181-186.
- Liu, M., Xie, Y., Li, H., Meng, X., Zhang, Y., Hu, D., Zhang, K. and Xue, W., 2016. Multiresidue determination of 29 pesticide residues in pepper through a modified QuEChERS method and gas chromatography-mass spectrometry, *Biomedical Chromatography*, 30 (10): 1686-95.
- Menzinger, F., Schmitt-Kopplin, P., Freitag, D., Kettrup, A. 2000. Analysis of agrochemicals by capillary electrophoresis, *Journal of Chromatogr. A*, 891, 45-67.

- Meister, R.T., 1999. Farm chemicals handbook 99. Maister Publishing Company (pp.1-990), Willoughby, ABD.
- Moses, M., 1998. Pesticides. *Maxcy-Rosenau-Last Public Health and Preaveptive Medicine, 14th ed., Wallace, R.B., Appleton@Lange* , (pp. 593-607), Stamford.
- Moses, M., 1989. Pesticide-related health problems and farmworkers. *AAOHN Journal*, 37(3), 115-130.
- Öztürk , S., 1997. Tarım İlaçları. *Ak Publications*, İstanbul, (pp. 1-551).
- Özkan, B., Akçaöz, H.V. and Karadeniz, F., 2002. An economic analysis of pesticide and fertilizer application in citrus production in Turkey. *Journal of Agricultural Research, Tenta University*, 28(3/11), 1008-1019.
- Oymen, B., 2014. Pesticide residues in ground water of Northern Cyprus, *Yüksek Lisans Tezi, Near East University, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nicosia*, 19-33.
- Ramadan, M. F. A., Abdel-Hamid, M. M. A., Altorgoman, M.M. F., AlGaramah, H. A., Alawi, M. A., Shati, A. A., Shweeta, H.A. Awwad, N. S., 2020, Evaluation of Pesticide Residues in Vegetables from the Asir Region, Saudi Arabia, *Molecules*, 25, 205.
- Pimentel, D., 1986. Amounts applied and amounts reaching pests. *CRC Handbook of Pest Management Agriculture, 2nd edition, CRS Press*, 1, pp.741-750.
- Romero-González, R., Plaza-Bolaños, P., Limón-Garduza, R.I., Martínez-Vidal, J. L., Frenich, A. G., 2014. QuEChERS Approach for the determination of biopesticides in organic and nonorganic vegetables and fruits by ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry, *Journal of AOAC International*, 97(4), 1027-1033.
- Saito-Shida ,S., Kashiwabara, N., Shiono, K., Nemoto, S., Akiyama , H., 2020. Development of an analytical method for determination of total ethofumesate residues in foods by gas chromatography-tandem mass spectrometry, *Food Chemistry*, 313,126132.
- Sharmaa, D., Nagpala, A., Pakadeb, Y. B., Katnoriana, J. K, 2010., Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: A review, *Talanta* 82, 1077-1089.
- Shin, E.H., Choi, J.H., El-Aty A. M. A., Khay, S., Kim, S.J., Hyeog Im, M., Kwonf, C.H and Shima, J.H., 2011. Simultaneous determination of three acidic herbicide residues in food crops using HPLC and confirmation via LC-MS/MS,. *Biomedical Chromatography*, 25, 124-135.
- Sunding, D., and Ziving, J., 2000. Insect population Dynamics , pesticide use and farmworker health. *American Journal of Agricultural Economics*, 82(3),527-540.
- Song, L., Han, Y., Yang, J., Qin, Y., Zeng, W., Xu, S., Pan, C., 2019. Rapid single-step cleanup method for analyzing 47 pesticide residues in pepper, chili peppers

and its sauce product by high performance liquid and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 279, 237-245

- Tarakçı, Ü. and Türel, İ., 2009. Halk sağlığı amaçlı kullanılan pestisitlerin güvenilirlik standartlarının karşılaştırılması, *Yüzüncü Yıl University Veterinary Medicine Journal*, 20(1) , 11-18.
- Tuncer , C. and Akçay , İ., 2000., İnsektisitler ve çevreye etkileri. Republic of Turkey Ministry of Agriculture and Rural Affairs. *In Proceedings of Istanbul provincial directorate of Agricultural Environment and Water Pollution Seminar*, (pp.125-164), Samsun.
- Tunçbilek, Ş. A., Ayvaz, A., Saatçi, E., 1998. Pestisitlerin Çevreye Etkisi ve yayılma yolları. *Wastewater Symposium*, (pp.316-324), Kayseri.
- Tutkun, E., 1999. Türkiye Çevre sorunları. *Environmental Problems Foundation of Turkey publications*, Ankara, 449.
- Tuncer, C., and Ecevit, O., 1991. Pestisit Kullanımının dolaylı etkileri ve ekonomik önemi. Ondokuz Mayıs Universty, *Journal of The Faculty of Agriculture*, 6(1-2), 141-151, Samsun.
- Tanrıvermiş, H., 2000. Orta Sakarya Havzası'nda domates üretiminde tarımsal ilaç kullanımının ekonomik analizi. *Republic of Turkey Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Agricultural Economics Research Institute Publications*, 42, (pp.629-648), Ankara.
- Valera-Tarifa, N.M., Santiago-Valverde , R., Hernández-Torres , E., Martínez-Vidal, J. L., Garrido-Frenich, A., 2020. Development and full validation of a multiresidue method for the analysis of a wide range of pesticides in processed fruit by UHPLC-MS/MS, *Food Chemistry*, 15; 315: 126304.
- Vural, N., 2005. Toksikoloji. *Ankara Universty Faculty of Pharmacy Publication*, Ankara, 73, 342-363.
- Ware, G.M., 1991. Fundamentals of Pesticides 3rd edition, *Thomson Publication*, Tucson, 41.
- Yalvaç, M., Avcı, D.E. and Taner F.(2004). Göksu Deltası derin kuyu sularında methamidophosun araştırılması. *Mersin University, Department of Environmental Engineering*, National Water Days, İzmir.
- Yogendrarajah, Pr., Poucke, C. V., Meulenaer, B.D., Saeger, S.D., 2013. Development and validation of a QuEChERS based liquid chromatography tandem mass spectrometry method for the determination of multiple mycotoxins in spices, *Journal of Chromatography A*, 1297,1-11.
- Zhang, H., Wang, X., Wang, X., Qian, M., Xu, M., Xu, H., Qi, P., Wang, Q., Zhuang, S., 2014. Enantioselective determination of carboxyl acid amide fungicide mandipropamid in vegetables and fruits by chiral LC coupled with MS/MS, *Journal of Separation Science*, 37, 211-218.

Zeren, O., 1978. Pestisitlerin Çevreyi kirletme sorunu. *Journal of Modern Agricultural Techniques*, 3, 45-52.



7. ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Şerafettin AKTAŞ

EĞİTİM

Üniversite : Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya
Bölümü

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl
2008

Kurum
Dicle Üniversitesi

Görevi
Kimyager